

УДК 541.49+538.214

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ В РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ© 2010 **О.Г. Шакирова¹, М. Грюнерт², Д.Ю. Наумов¹, Ф. Гютлих², Л.Г. Лавренова^{1*}**¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт неорганической и аналитической химии, университет им. Й. Гутенберга, Майнц, Германия

Статья поступила 20 января 2009 г.

Разработаны методики синтеза разнолигандных комплексов состава $Fe(Htrz)_{3(1-x)} \cdot (NH_2trz)_{3x} \cdot SiF_6 \cdot mH_2O$, $0 \leq x \leq 1$, $m = 1, 2$. Твердые фазы выделены из водно-этанольных растворов и исследованы методами РФА, статической магнитной восприимчивости (диапазон температур 100—400 К), ИК и мессбауэровской спектроскопии (при 200 К и 298 К). Показано, что температуры прямого и обратного переходов зависят от состава комплексов.

Ключевые слова: комплексы, железо(II), 1,2,4-триазолы, статическая магнитная восприимчивость, спиновый переход.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование спинового перехода в комплексах железа(II) с полиазотсодержащими лигандами вызывает большой интерес исследователей [1—6]. Среди различных классов лигандов, образующих комплексы железа(II), которые обладают спиновым переходом (СП), особое место занимают соединения с 1,2,4-триазолом (Htrz) и его 4-замещенными производными (4-Rtrz). Этот уникальный класс лигандов вследствие своего строения образует полиядерные комплексы с металлами, имеющие цепочечное строение за счет бидентатно-мостиковой N(1), N(2) координации к соседним ионам металла. Образующиеся комплексы могут иметь би-, три- или полиядерное строение.

Первая группа соединений состава $Fe(4-Rtrz)_3A_2 \cdot mH_2O$ ($R = H, NH_2$; A — однозарядный анион; $m = 0, 1$) получена новосибирской группой исследователей (Л.Г. Лавренова, С.В. Ларионов и коллеги) [4, 7—9]. Показано, что соединения имеют полиядерное цепочечное строение и большинство из них обладают резким СП с гистерезисом на кривых зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}$) от температуры. Такой характер СП объясняется тем, что полиядерное строение способствует проявлению сильных кооперативных взаимодействий в твердой фазе комплексов [10]. Температуры прямого ($T_c \uparrow$) и обратного ($T_c \downarrow$) переходов зависят от состава соединений — заместителя в положении 4 триазольного цикла, природы аниона и присутствия и числа молекул воды. Найдено, что наиболее существенно на величину T_c и характер зависимости $\mu_{эфф}(T)$ влияет замена аниона в составе комплекса [11].

Отметим, что СП в соединениях Fe(II) с 1,2,4-триазолами сопровождается термохромизмом, что имеет самостоятельный научный интерес и расширяет возможности их практического применения [12].

* E-mail: ludm@niic.nsc.ru

Работа над дизайном координационных соединений железа(II) с 1,2,4-триазолами продолжена как новосибирской группой [13—16], так и исследователями под руководством проф. Ф. Гютлиха (г. Майнц), проф. О. Кана (г. Бордо), проф. Я. Дж. Хаснута (г. Лейден) и др. [17—25]. Синтезирован представительный ряд соединений, содержащих различные заместители в положении 4 триазольного цикла и внешнесферные анионы различной природы [6]. Полученные данные подтвердили приведенный в обзоре [25] перечень факторов, оказывающих наибольшее влияние на характер СП: замена R и внешнесферного аниона в составе соединений $\text{Fe}(4\text{-Rtrz})_3\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$; $m = 0—2$), присутствие и число молекул воды (за счет водородного связывания).

В работе [26] О. Кан с сотрудниками сообщили о первом практическом применении СП комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами в качестве материалов для дисплея. Отмечено, что наиболее перспективны в качестве материалов для дисплеев и систем памяти комплексы, имеющие резкий СП, широкую петлю гистерезиса по форме, близкой к квадратной, и температуру перехода, близкую к комнатной. Одним из способов влияния на температуру и характер спинового перехода является введение второго лиганда в состав комплекса.

В литературе имеется несколько примеров синтеза и исследования разнолигандных соединений, содержащих во внутренней координационной сфере 1,2,4-триазол и 4-амино-1,2,4-триазол: $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [27, 28], $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [29]. В данной работе синтезированы разнолигандные комплексы гексафторсиликата железа(II) с Htrz и NH_2trz .

Использование гексафторсиликат-иона для синтеза разнолигандных комплексов с Htrz и NH_2trz целесообразно по двум причинам. Во-первых, температуры прямого СП исходных соединений $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$ и $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$ [13] отличаются весьма значительно, разность $T_c \uparrow$ для них составляет ~ 150 К (для комплексов $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ClO}_4)_2$ разность $T_c \uparrow \sim 56$ К [8], для комплексов $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ — всего 17 К [7]). Кроме того, $T_c \uparrow$ для $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$ близка к температуре разложения комплекса, и в этом случае введение второго лиганда позволяет избежать разложения соединения путем понижения температуры перехода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ "ч", перекристаллизованный из азотнокислого раствора ($c_{\text{HNO}_3} = 0,1$ моль/л); $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ квалификации "х.ч.", аскорбиновую кислоту квалификации "мед"; 1,2,4-триазол "ч", перекристаллизованный из изопропилового спирта, $T_{\text{пл}} = 121$ °С, по данным [30] $T_{\text{пл}} = 121$ °С; 4-амино-1,2,4-триазол синтезировали по методике [31], $T_{\text{пл}} = 82—83$ °С, по данным [32] $T_{\text{пл}} = 83$ °С.

Синтез $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$, $m = 1, 2$). 1 ммоль (0,278 г) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2 ммоль (0,356 г) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и 0,1 г аскорбиновой кислоты растворяли в 10 мл дистиллированной воды (раствор FeSiF_6).

Раствор $3(1-x)$ ммоль (0,207(1-x) г) Htrz и $3x$ ммоль (0,252x г) NH_2trz в 10 мл горячего этанола прибавляли к полученному раствору FeSiF_6 . После удаления избытка растворителя и охлаждения раствора образовывались осадки комплексов.

Раствор с выпавшим осадком перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 ч при комнатной температуре. Осадки отфильтровывали, промывали несколько раз водой и этанолом, высушивали на воздухе и анализировали. Выходы фаз составляли 70—95 %.

Вследствие близости молярных масс Htrz и NH_2trz элементный анализ малоинформативен, поэтому состав разнолигандных комплексов определен двумя методами по содержанию аминогруппы. Первый метод — окислительно-восстановительное титрование растворов твердых фаз II—VII раствором нитрита натрия. Титрование проводили на ледяной бане при температуре растворов 0—5 °С. В качестве индикатора использовали "Тропеолин 00", переход окраски индикатора из красной в желтую. Второй метод — анализ содержания аминогруппы по определе-

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа фаз $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Фаза	Введено x	Найдено x	Разнолигандный комплекс, формула	Цвет	x	
					1 метод	2 метод
I	0	0	$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Фиолетовый	0	0
II	0,3	0,2	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,4}(\text{NH}_2\text{trz})_{0,6}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	»	0,2	0,2
III	0,4	0,4	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,8}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,2}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Темно-розовый	0,4	0,4
IV	0,5	0,6	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Розовый	0,6	0,5
V	0,6	0,8	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0,6}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,4}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Светло-розовый	0,8	0,8
VI	0,7	0,9	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0,3}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,7}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Розовато-белый	0,9	0,9
VII	1	1	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Белый	1	1

нию площади полосы валентного колебания экзоциклической связи азота аминогруппы с атомом N(4) триазольного цикла ($\nu(\text{N}—\text{N})$) при 1220 см^{-1} в сравнении с площадью полосы SiF_6^{2-} -иона при 730 см^{-1} в ИК спектрах комплексов.

Результаты определения значений x приведены в табл. 1, погрешность определения составляет $\pm 0,05$. Видно, что результаты анализа комплексов двумя методами хорошо совпадают между собой. Данные анализа по двум методам отличаются лишь для фазы IV, в этом случае была взята величина x , полученная методом титриметрии, вследствие его меньшей погрешности.

Методики исследований. Статическую магнитную восприимчивость поликристаллических образцов измеряли на Quantum Design MPMS2 SQUID магнетометре (рабочая магнитная индукция 1 Тл) в интервале температур 10—400 К. Скорость нагрева (охлаждения) в области СП 2 К/мин. Образцы, содержащие кристаллизационную воду, были дегидратированы. Молярная магнитная восприимчивость χ'_M исправлена на диамагнетизм атомов.

Спектры Мессбауэра измеряли на спектрометре постоянного ускорения с азотным криостатом, в качестве источника использовали $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Величины химических сдвигов определяли относительно $\alpha\text{-Fe}$. Для обработки экспериментальных спектров использовали программное обеспечение "The Recoil 1.03a Mössbauer Analysis Software".

ИК спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Brooker Tensor 27 в области $400—4000 \text{ см}^{-1}$ в матрице KBr.

Анализ на содержание железа выполняли после разложения комплексов трилонометрически с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора по стандартной методике. Элементный анализ твердых фаз на содержание C, H, N выполнен на автомате Perkin Elmer 5100 ZL.

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили на дифрактометре Seifert XRD 3000 TT. Использовано CuK_α -излучение с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке, фокус 0,2 мм, ширина образца 10 мм, шаг 0,03, область анализируемых углов 2θ составляла 5—40°, комнатная температура, внешний стандарт — порошок кремния ($a = 5,4309 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разнолигандные комплексы гексафторсиликата железа(II) получены из водно-этанольных растворов ($c_{\text{Fe}} \cong 0,1$ моль/л) при мольном соотношении $\text{Fe}:\Sigma\text{L}_i:\text{A} = 1:3:2$. Избыток аниона необходим, чтобы избежать образования $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для предотвращения окисления Fe(II) до Fe(III) синтезы вели с добавлением аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. При хранении на воздухе при комнатной температуре разнолигандные комплексы, как и исходные монолигандные соединения, синтезированные ранее, устойчивы длительное время. Данные ИК спектроскопии в области $3400—3600 \text{ см}^{-1}$ и элементного анализа доказывают наличие молекул кристаллизационной воды в структурах всех твердых фаз.

На рис. 1 приведена зависимость найденных (x_n) от взятых для синтеза значений x (x_b). Видно, что эта зависимость прямолинейна при $0,2 \leq x \leq 0,9$. Полученные данные показывают,

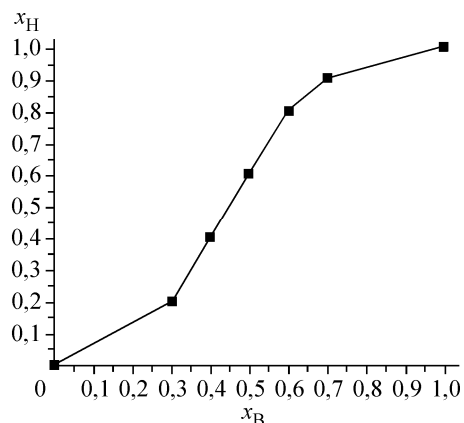


Рис. 1. Зависимость $x_{\text{найде}}но$ от $x_{\text{в}}$ для $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

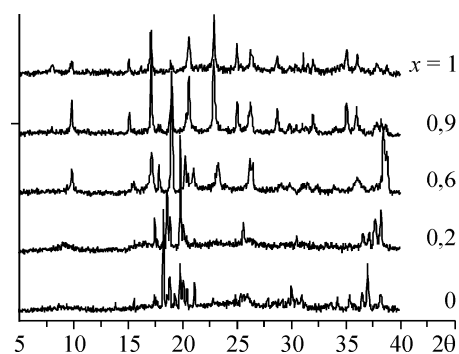


Рис. 2. Рентгенограммы $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ при 298 К

что при небольшом содержании NH_2trz $x_{\text{H}} < x_{\text{B}}$, при $x = 0,4$ они равны, а при $x > 0,4$ $x_{\text{H}} > x_{\text{B}}$. Следовательно, состав разнолигандных комплексов стремится к составу того монолигандного соединения, доля лиганда которого при синтезе больше.

Полосы валентно-деформационных колебаний триазольного цикла в ИК спектрах лигандов, чувствительные к координации к металлу, проявляются при $1540, 1530 \text{ см}^{-1}$ в спектре Htrz и при $1530, 1520 \text{ см}^{-1}$ в спектре NH_2trz . Данные полосы сдвинуты на $10\text{—}15 \text{ см}^{-1}$ в область низких частот для комплекса с Htrz или в область высоких частот — для комплекса с NH_2trz по сравнению с их положением в ИК спектрах лигандов. В твердых фазах I—VII наблюдается постепенное смещение высокочастотной полосы от 1527 см^{-1} в спектре фазы $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к 1553 см^{-1} в спектре фазы $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Положение низкочастотной полосы постепенно изменяется от 1510 см^{-1} в спектре I до 1500 см^{-1} в спектре VII. Это указывает на координацию атомов азота триазольного кольца лигандов Htrz и NH_2trz к металлу.

ИК спектр Htrz в области $600\text{—}700 \text{ см}^{-1}$ содержит две полосы торсионных колебаний кольца — τ_1 при 680 см^{-1} и τ_2 при 650 см^{-1} . В спектрах твердых фаз наблюдается одна линия при 630 см^{-1} (τ_2), что свидетельствует о бидентатно-мостиковой координации Htrz атомами N_1, N_2 триазольного кольца (симметрия C_{2v}) [33].

Анализ положения полосы $\nu(\text{N—N})$ лиганда более информативен для заключения о способе координации NH_2trz . Эти полосы присутствуют в спектрах фаз I—VII при 1220 см^{-1} , причем они сдвинуты в высокочастотную область по сравнению со спектром некоординированного NH_2trz (дублет $1190, 1205 \text{ см}^{-1}$). Такое смещение также указывает на бидентатно-мостиковую координацию NH_2trz атомами N_1, N_2 гетероцикла [34]. В спектрах фаз I—VII наблюдается полоса поглощения $\nu_3 (730 \text{ см}^{-1}) \text{SiF}_6^{2-}$ -иона, что характерно для внешнесферного положения аниона.

По данным РФА соединения I—VII являются кристаллическими, но слабо окристаллизованными. Дифрактограммы разнолигандных комплексов не являются суперпозицией дифрактограмм монолигандных комплексов, кристаллические структуры фаз II—VI выглядят "промежуточными" между структурами комплексов I и VII (рис. 2).

На рис. 3, а приведены кривые зависимости $\chi'_M T$ от T прямого СП исходных дегидратированных комплексов $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$ и $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$, а на рис. 3, б — для твердых фаз $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)} \cdot (\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6$. Рисунки разделены, а также опущены кривые зависимости $\chi'_M T$ от T обратного СП для ясности, во избежание наложения кривых. Полученные данные показывают, что все разнолигандные комплексы, как и исходные, обладают СП, который сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый \leftrightarrow белый). При введении NH_2trz в состав исходного комплекса $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$ (увеличение x) наблюдается постепенное уменьшение $T_c \uparrow$ и $T_c \downarrow$ (табл. 2). При этом характер СП изменяется незначительно. Особый интерес представляет фаза $\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}\text{SiF}_6$, для которой температура перехода незначительно выше комнатной.

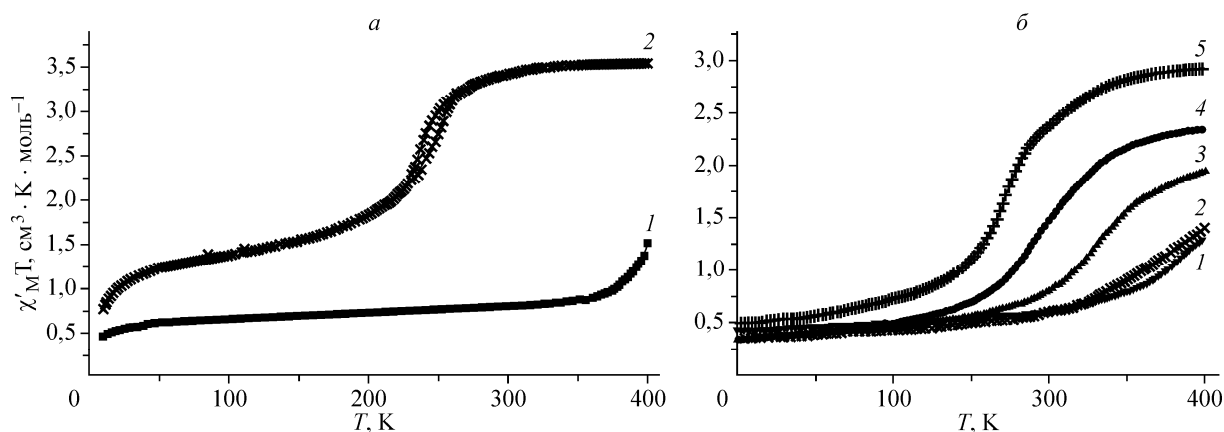


Рис. 3. Зависимость $\chi_M' T$ от T для $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6$, ($x = 0; 1$) — а, ($x = 0,2—0,9$) — б

Т а б л и ц а 2

$T_c \uparrow$, $T_c \downarrow$ и ΔT_c для дегидратированных комплексов

№	$T_c \uparrow$, К	$T_c \downarrow$, К	ΔT_c
I	404	Необратим	—
II	380	380	0
III	346	337	9
IV	332	324	8
V	288	287	1
VI	271	271	0
VII	256	247	9

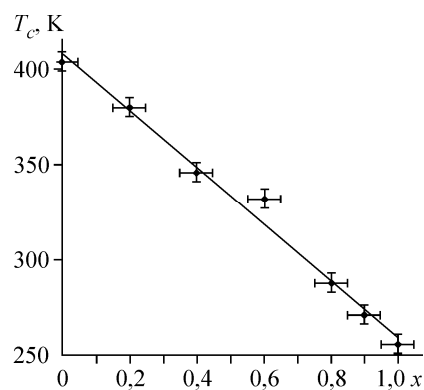


Рис. 4. Зависимость T_c от x для $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6$

На рис. 4 представлена зависимость $T_c \uparrow$ от состава комплексов (значений x). Видно, что для фаз II—VI эта зависимость близка к прямолинейной.

Характер зависимости T_c от x подобен полученной для твердых фаз состава $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)} \cdot (\text{NH}_2\text{trz})_{3x}(\text{ClO}_4)_2$ [28], но существенно отличается от наблюдаемой для фаз $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)} \cdot (\text{NH}_2\text{trz})_{3x}(\text{NO}_3)_2$ [29]. Для разнолигандных комплексов нитрата железа(II) на кривой зависимости $T_c(x)$ наблюдается минимум при $x = 0,4$.

Т а б л и ц а 3

Параметры спектров Мессбауэра для $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 200 и 298 К

x	δ , мм/с		ϵ , мм/с		Заселенность, %		x	δ , мм/с		ϵ , мм/с		Заселенность, %	
	200 К	298 К	200 К	298 К	200 К	298 К		200 К	298 К	200 К	298 К	200 К	298 К
0	0,46	0,44	0,20	0,17	77	76	0,8	0,48	0,46	0,23	0,15	85	56
	1,20	1,06	2,99	2,81	23	23		1,09	1,05	3,38	2,81	15	44
0,2	0,47	0,44	0,23	0,22	88	81	0,9	0,49	0,46	0,23	0,08	78	29
	1,16	1,06	3,21	2,81	13	19		1,10	1,04	3,43	2,80	22	71
0,4	0,47	0,45	0,22	0,21	87	81	1	0,50	—	0,21	—	48	—
	1,12	1,06	3,27	2,83	13	19		1,11	1,04	3,49	2,77	52	69
0,6	0,48	0,46	0,22	0,19	86	73			1,08		3,35		31
	1,12	1,05	3,24	2,81	14	27							

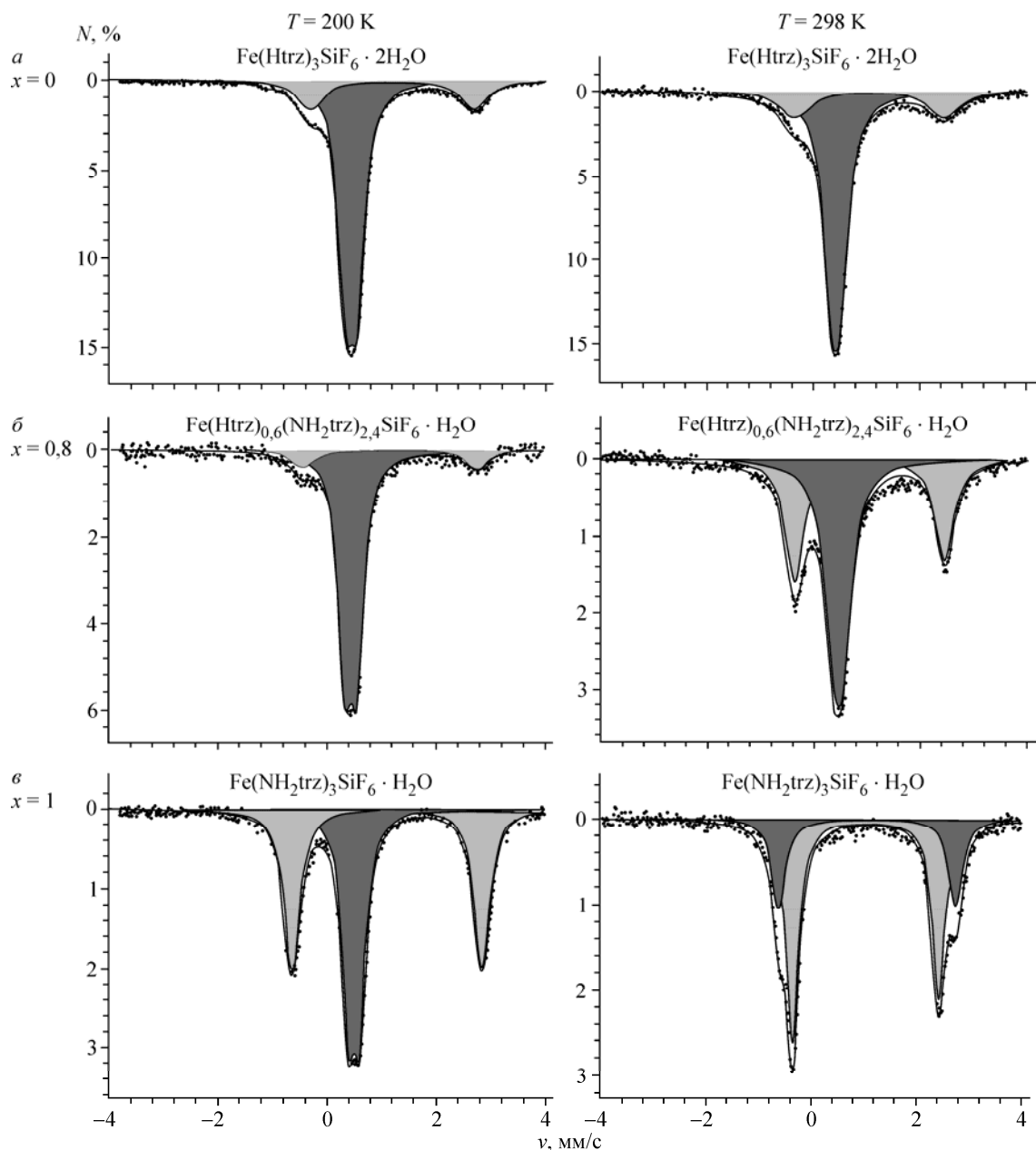


Рис. 5. Спектры Мессбауэра для $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ при 200 и 298 К

Спектры Мессбауэра исследуемых твердых фаз приведены на рис. 5, параметры спектров — химический сдвиг (δ), квадрупольное расщепление (ϵ) и относительные площади полос низко- и высокоспиновой форм (заселенность) — в табл. 3. Полученные данные показывают, что все параметры закономерно изменяются при переходе от исходных комплексов I, VII к разнолигандным II—VI. Это подтверждает выводы, сделанные на основании данных РФА, об образовании новых фаз. Спектры фаз I—VII (в отличие от зависимостей $\chi'_M T(T)$) сняты для синтезированных (не дегидратированных) соединений. Вследствие этого прямое сравнение магнетохимических данных и данных мессбауэровской спектроскопии не корректно. Вместе с тем, из рисунков видно, что тенденция к изменению соотношения высокоспиновой и низкоспиновой форм в комплексах подобна для гидратированных и дегидратированных твердых фаз, в частности в $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0$, см. рис. 5, а) железо(II) находится преимущественно в низкоспиновом состоянии как при $T = 200$ К, так и при $T = 298$ К.

Из рис. 5, *a–в* и табл. 3 видно, что с увеличением температуры при одном и том же *x* доля железа(II) в высокоспиновом состоянии увеличивается, а в низкоспиновом — уменьшается. В спектре комплекса $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 298 К регистрируются два квадрупольных дублета, относящиеся к железу(II) в высокоспиновом состоянии с несколько отличающимися параметрами. Появление двух высокоспиновых форм Fe(II) отмечали ранее в работах [7, 8, 35].

Таким образом, введение второго лиганда позволяет плавно изменять температуру СП в широких пределах (от 380 до 271 К), не изменяя существенно характер зависимости $\chi'_M T$ от температуры.

О.Г. Шакирова благодарит фонд Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) за финансовую поддержку. Л.Г. Лавренова выражает признательность Российскому фонду фундаментальных исследований, грант № 05-03-32420а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. König E. // Structure and Bonding. – Berlin: Springer-Verlag, 1991. – 76. – P. 51 – 152.
2. Gülich P., Hauser A., Spiering H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1994. – 33. – P. 2024 – 2054.
3. Kahn O., Codjovi E. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. – 1996. – 354. – P. 359 – 379.
4. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Координац. химия. – 1998. – 4. – С. 403 – 420.
5. Gülich P., Goodwin H. // Top Curr. Chem. – 2004. – 233. – P. 1 – 47.
6. Koningsbruggen P.J. // Ibid. – P. 123 – 127.
7. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А. и др. // Координац. химия. – 1986. – 12. – С. 207 – 215.
8. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А. и др. // Там же. – 1990. – 16. – С. 654 – 661.
9. Lavrenova L.G., Yudina N.G., Ikorsky V.N. et al. // Polyhedron. – 1995. – 14. – P. 1333 – 1337.
10. Зеленцов В.В. // Координац. химия. – 1992. – 18, № 8. – С. 787 – 795.
11. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. // Журн. структур. химии. – 1995. – 36, № 1. – С. 120 – 127.
12. Sone K., Fukuda Y. // Inorganic Thermochromism. – Berlin: Springer-Verlag, 1987. XII.
13. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Шведенков Ю.Г. и др. // Координац. химия. – 1999. – 25. – С. 208 – 213.
14. Лавренова Л.Г., Кириллова Е.В., Икорский В.Н. и др. // Там же. – 2001. – 27. – С. 51 – 56.
15. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Икорский В.Н. и др. // Там же. – 2003. – 29. – С. 24 – 30.
16. Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г. и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – 52. – С. 51 – 56.
17. Koningsbruggen P.J., Garcia Y., Codjovi E. et al. // J. Mater. Chem. – 1997. – 7. – P. 2069 – 2075.
18. Garcia Y., Koningsbruggen P.J., Codjovi E. et al. // Ibid. – P. 857 – 858.
19. Kolnaar J.A., Dijk G., Kooijmann H. et al. // Inorg. Chem. – 1997. – 36. – P. 2433 – 2440.
20. Garcia Y., Kahn O., Rabardel L. et al. // Ibid. – 1999. – 38. – P. 4663 – 4670.
21. Albada G.A., Guijt R.C., Haasnoot J.G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2000. – P. 121 – 126.
22. Garcia Y., Koningsbruggen P.J., Kooijmann H. et al. // Ibid. – P. 307 – 314.
23. Roubeau O., Haasnoot J.G., Codjovi E. et al. // Chem. Mater. – 2002. – 14. – P. 2559 – 2566.
24. Fujigaya T., Jiang D.-L., Aida T. // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – 125. – P. 14690 – 14691.
25. Gülich P. // Structure and Bonding. – 1981. – 44. – P. 83 – 195.
26. Kahn O., Kröber J., Jay C. // Adv. Mater. – 1992. – 4. – P. 718 – 728.
27. Kröber J., Codjovi E., Kahn O. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – 115. – P. 9810 – 9811.
28. Kahn O., Sommier L., Codjovi E. // Chem. Mater. – 1997. – 9. – P. 3199 – 3205.
29. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – 41, № 5. – С. 964 – 973.
30. Potts K.T. // Chem. Rev. – 1961. – 61, N. 2. – P. 108.
31. Herbst R.M., Garrison J.A. // J. Org. Chem. – 1953. – 18. – P. 872 – 877.
32. Синтезы органических препаратов / ред. Б.А. Казанский. – Т.3. – М.: ИЛ, 1952. – С. 56 – 58.
33. Haasnoot J.G., Vos G., Groeneveld W.L. // Z. Naturforsch. – 1977. – 32b. – S. 1421 – 1430.
34. Синдицкий В.П., Сокол В.И., Фогельзанг А.Е. и др. // Журн. неорган. химии. – 1987. – 32, № 8. – С. 1950 – 1955.
35. Miller E.V., Ensling J., Spiering H., Gülich P. // Inorg. Chem. – 1983. – 22, N 14. – P. 2074 – 2078.