

УДК 541.49:538.214:548.736

**СПИН-КРОССОВЕР В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА(II)  
С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ И КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ****О.Г. Шакирова<sup>1</sup>, Л.Г. Лавренова<sup>2,3</sup>, Е.В. Коротаев<sup>2</sup>, Л.А. Шелудякова<sup>2,3</sup>,  
В.А. Варнек<sup>2</sup>, М.А. Шестопапов<sup>2,3</sup>, Ю.В. Миронов<sup>2,3</sup>**<sup>1</sup>Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, Россия  
E-mail: Shakirova\_Olga@mail.ru<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: ludm@niic.nsc.ru<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 21 марта 2015 г.

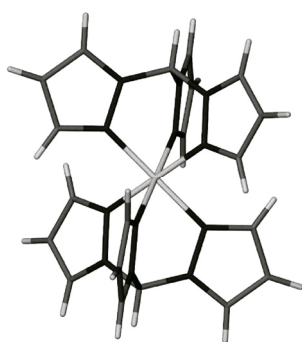
Разработаны методики синтеза новых координационных соединений железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном (HC(pz)<sub>3</sub>), содержащих кластерные анионы во внешней сфере, состава [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>][Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>]·2H<sub>2</sub>O (I), [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>][Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>]·H<sub>2</sub>O (II) и [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>][Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O (III). Соединения изучены с помощью методов статической магнитной восприимчивости, электронной, ИК и мессбауэровской спектроскопии. Магнетохимическое исследование показало, что в поликристаллических фазах всех соединений наблюдается спин-кроссовер (СКО) <sup>1</sup>A<sub>1</sub> ↔ <sup>5</sup>T<sub>2</sub>, который сопровождается термохромизмом.

DOI: 10.15372/JSC20150809

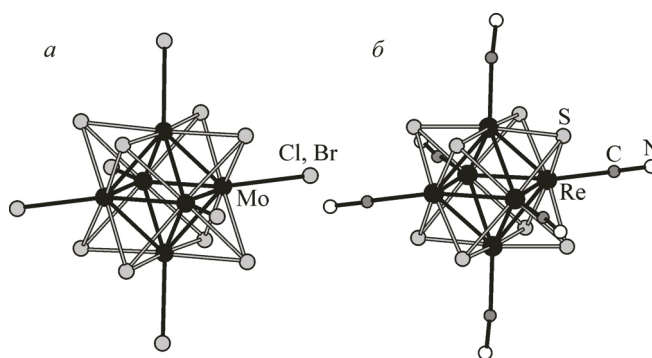
**Ключевые слова:** координационные соединения, железо(II), *трис*(пиразол-1-ил)метан, октаэдрические кластерные комплексы, спин-кроссовер, термохромизм.

Спин-кроссовер (СКО) в координационных соединениях 3*d*-металлов с электронной конфигурацией *d*<sup>4</sup>—*d*<sup>7</sup> привлекает неизменное внимание исследователей. Этой теме посвящены монографии [1, 2] и ряд обзоров [3—5]. Спин-кроссовер (спиновый переход) наблюдается в октаэдрических или псевдооктаэдрических комплексах с лигандами, имеющими определенную силу поля. Изменение спиновой мультиплетности происходит под влиянием температуры, давления или облучения светом определенной длины волны. Такие комплексы представляют интерес для практического применения, в частности, как материалы для создания дисплеев и систем памяти [6—11]. Особый интерес представляют комплексы железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, в которых СКО сопровождается термохромизмом, так как это явление имеет самостоятельное практическое значение. Такие соединения могут применяться в качестве термоиндикаторов, термохромных меток, температурно-чувствительных материалов в магнитно-резонансной томографии [12, 13] и т.д.

*Трис*(пиразол-1-ил)метаны представляют собой класс лигандов, перспективный для синтеза комплексов, обладающих СКО [5, 14—17]. Показано, что *трис*(пиразол-1-ил)метан координируется к ионам металла тремя атомами N(2) трех пиразольных колец по тридентатно-циклическому типу [16] (см. схему).



Схема

Рис. 1. Структуры кластерных анионных комплексов  $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$  (а) и  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  (б)

Такой способ координации лиганда приводит к образованию октаэдрического полиэдра с координационным узлом  $\text{FeN}_6$ . Для комплексов железа это является предпосылкой реализации СКО. Спин-кроссовер в комплексах железа(II) с *tris*(пиразол-1-ил)метаном наблюдается, как правило, при высоких температурах в интервале 310—470 К [5]. В ряде случаев это препятствует выходу кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  на плато. Известно, что температура СКО ( $T_c$ ) существенно зависит от состава соединения, природы лиганда и внешнесферного аниона, присутствия и числа молекул кристаллизационной воды. Нами получен представительный ряд комплексов железа(II) с *tris*(пиразол-1-ил)метаном, в том числе с рядом клозо-боратов и карборанов в качестве внешнесферных анионов [5, 18—20]. Большинство из них обладают СКО, который сопровождается термохромизмом: изменение цвета малиновый (розовый)  $\Leftrightarrow$  белый. Представлялось целесообразным продолжить исследование соединений железа(II) с  $\text{HC}(\text{Pz})_3$ , расширить группу комплексов Fe(II), синтезированных с данным лигандом, путем введения во внешнюю сферу новых анионов, в частности, кластерных анионов  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$  и  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Данные анионы являются типичными представителями семейства кластерных комплексов  $[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8\}\text{L}_6]$  с октаэдрическим кластерным ядром  $\{\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8\}^{n+}$ , где  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $n = 4+$  или  $\text{M} = \text{Re}$ ,  $\text{X} = \text{S}$ ,  $n = 2+$ . Такие комплексы представляют собой октаэдр из шести атомов металла, вписанный в куб из восьми атомов X таким образом, что каждый атом X находится над треугольными гранями октаэдра  $\text{M}_6$ . Каждый атом металла дополнительно координирован терминальным лигандом L — атомом Cl или Br для  $\text{M} = \text{Mo}$ , или CN лигандом в случае  $\text{M} = \text{Re}$  (рис. 1).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  "ч", перекристаллизованный из подкисленного водного раствора; аскорбиновую кислоту квалификации "мед". *Tris*(пиразол-1-ил)метан синтезировали по методике, приведенной в [16].  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ ,  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$  получали по методикам, приведенным в [21—23].

**Синтез  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II).** Навеску 28,7 мг, 0,1 ммоль соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 0,5 мл дистиллированной воды, подкисленной 0,01 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору медленно, при перемешивании прибавляли раствор 42,8 мг, 0,2 ммоль  $\text{HC}(\text{pz})_3$  в 0,5 мл воды, а затем раствор 0,1 ммоль, 155,7 мг  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$  или 217,9 мг  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$  в 2 мл ацетона. Сразу после смешивания из темно-малинового раствора выпадал светло-желтый (I) или желтый (II) осадок, который выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение получаса. Осадки отфильтровывали, промывали 3 раза по 1 мл ацетона, высушивали на воздухе.

Для I найдено, %: C 15,2, H 1,5, N 10,1. Для  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_{14}\text{FeMo}_6\text{N}_{12}\text{O}_2$  вычислено, %: C 15,1, H 1,5, N 10,6.

Для **II** найдено, %: С 11,2, Н 1,1, N 7,3.  $C_{20}H_{22}Br_{14}FeMo_6N_{12}O$  вычислено, %: С 10,9, Н 1,0, N 7,7.

**Синтез  $[Fe(HC(pz)_3)_2][Re_6S_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$  (III).** Навеску 0,14 г, 0,5 ммоль  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  растворяли в 2 мл дистиллированной воды, подкисленной 0,05 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору медленно прибавляли раствор 0,22 г, 1 ммоль  $HC(pz)_3$  в 3 мл воды, раствор приобретал малиновый цвет вследствие образования комплекса  $[Fe(HC(pz)_3)_2]SO_4$ . К этому раствору прибавляли 0,42 г, 0,25 ммоль  $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$  в 10 мл воды. Сразу после смешивания из темно-малинового раствора выпадал розово-бежевый осадок, который выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение получаса. Осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой и горячим гексаном, высушивали на воздухе.

Для **III** найдено, %: С 21,7, Н 1,8, N 16,1, Fe 10,1. Для  $C_{46}H_{44}Fe_2N_{30}O_2Re_6S_8$  вычислено, %: С 21,8, Н 1,8, N 16,6, Fe 10,1.

Выход соединений **I**, **II** и **III** составлял 97, 89 и 63 % соответственно.

При охлаждении в жидком азоте соединения проявляют термохромизм, изменение окраски желтый  $\leftrightarrow$  розовый (**I**), желтый  $\leftrightarrow$  оранжевый (**II**), бежевый  $\leftrightarrow$  оранжевый (**III**).

Элементный анализ на С, Н, N выполнен в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия). Анализ на содержание железа в комплексе **III** проводили трилометрически после разложения проб комплексов при нагревании в смеси концентрированной  $H_2SO_4$  и  $HClO_4$  (1:2).

Дифрактометрическое исследование поликристаллов соединений выполнено на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 при комнатной температуре с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения.

Статическую магнитную восприимчивость поликристаллических образцов измеряли методом Фарадея в интервале температур 80—500 К при напряженности внешнего магнитного поля до 9 кЭ. Скорость нагрева (охлаждения) в области СКО составляла 0,5 град./мин. Температуры прямого ( $T_c \uparrow$ ) и обратного ( $T_c \downarrow$ ) переходов определяли исходя из условия  $d^2(\chi T)/dT^2 = 0$ .

ИК спектры поглощения снимали на ИК—Фурье спектрометрах Scimitar FTS 2000 в области 400—4000  $cm^{-1}$  и Vertex 80 в области 100—400  $cm^{-1}$  при комнатной температуре. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах. Основные характеристические частоты в ИК спектрах лиганда, солей анионов и комплексов представлены в табл. 1. Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на сканирующем спектрометре UV-3101 РС фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Мессбауэровские спектры комплексов измеряли при 78 К на спектрометре NP-610 с источником  $^{57}Co$  (Rh). Из-за тяжелой матрицы образцов данные комплексы оказались исключительно сложными объектами исследований, в результате чего время измерения одного спектра составило примерно двое суток. При этом величина эффекта резонансного поглощения для отдельных линий спектров не превышала 1 % (это обстоятельство затруднило съемку спектров при 295 К и более высоких температурах). Обработку спектров проводили путем их разложения на два квадрупольных дублета, один из которых относился к низкоспиновому  $^1A_1$  состоянию (НС), а другой — к высокоспиновому  $^5T_2$  состоянию (ВС). В результате обработки спектров находили изомерный сдвиг  $\delta$  (относительно  $\alpha$ -Fe), квадрупольное расщепление  $\epsilon$  и ширину линий дублетов  $\Gamma_{1,2}$ . Из отношения площадей линий дублетов к суммарной площади спектров определяли также относительное содержание атомов железа в низко- и высокоспиновом состоянии (%), в предположении равенства вероятностей эффекта Мессбауэра для атомов железа в НС и ВС состояниях, что является вполне удовлетворительным предположением для спектров, измеренных при 78 К.

Т а б л и ц а 1

Основные колебательные частоты ( $cm^{-1}$ ) в спектрах  $HC(Pz)_3$  и комплексов **I—III**

Отнесение	$HC(Pz)_3$	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
$\nu(O-H)$		3553	3429	3401
$\nu(C-H)$	3117	3129	3126	3118
	2983	2959	2955	2969
		2932	2930	2926
R(Pz)	1604	1618	1619	1567
	1574	1520	1518	1518
	1517			
$\nu(Fe-N)$		270	296	285
$\nu(Mo-Hal)$		331	243	

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и кластерными внешнесферными анионами выделены при мольном соотношении  $\text{Fe}:\text{HC}(\text{Pz})_3 = 1:2$  из водно-ацетоновых (**I**, **II**) или водных (**III**) растворов. Во избежание окисления Fe(II) к растворам прибавляли аскорбиновую кислоту в качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента.

Данные РФА указывают на кристалличность полученных соединений, однако нам не удалось вырастить монокристалл, пригодный для РСА. Дифрактограммы **I** и **II** практически совпадают, что свидетельствует об изоструктурности этих комплексов.

В табл. 1 представлены основные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах  $\text{HC}(\text{pz})_3$  и комплексов **I—III**. В высокочастотной области спектров наблюдаются широкие полосы ( $3560\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ ), которые относятся к валентным колебаниям связи O—H кристаллизационной воды. В области колебаний  $\nu(\text{C—N})$  наблюдается смещение полос по сравнению со спектром  $\text{HC}(\text{Pz})_3$ , что, по-видимому, связано с изменением геометрии алканового фрагмента лиганда при комплексообразовании. В спектре лиганда в интервале  $1600\text{—}1400\text{ см}^{-1}$  расположены полосы валентно-деформационных колебаний пиразольных колец, которые чувствительны к координации. В спектрах комплексов **I—III** эти полосы заметно смещены по сравнению со спектром лиганда, что свидетельствует о координации атомов азота пиразольных циклов лиганда к иону железа(II). Этот вывод подтверждается характером ИК спектров комплексов в низкочастотной области ( $600\text{—}100\text{ см}^{-1}$ ). В спектрах **I—III** при  $270, 296, 285\text{ см}^{-1}$  соответственно проявляются полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям Fe—N. Полосы в спектрах **I** и **II** при  $331$  и  $243\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям Mo—Cl и Mo—Br соответственно.

В СДО комплексов **I—III** наблюдается по две широких полосы поглощения в видимой и ближней инфракрасной области. Полосы с максимумами при  $835$  (**I**),  $840$  (**II**) и  $860$  нм (**III**) можно отнести к  $d\text{—}d$ -переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этих полос типично для спектров ВС октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами [19]. Из этих данных легко рассчитать значения  $\nu = \Delta_{\text{BC}}$ , где  $\Delta_{\text{BC}}$  — параметр расщепления в кристаллическом поле высокоспиновых комплексов Fe(II) (табл. 2). Значения параметров расщепления указывают на то, что в комплексах **I—III** теоретически возможен СКО при охлаждении, так как  $11000 \leq \Delta_{\text{BC}} \leq 12500\text{ см}^{-1}$  [24].

В области  $450\text{—}550$  нм в СДО **I—III** наблюдается полоса поглощения с максимумами при  $570$  (**I**, **II**) или  $560$  нм (**III**), которые можно отнести к  $d\text{—}d$ -переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, хромофор FeN<sub>6</sub>. Используя приближения  $\nu = \Delta_{\text{HC}} - C + 86B^2/\Delta_{\text{HC}}$  [25];  $\Delta_{\text{BC}} \approx 19B$  [24];  $C = 4,41B$  [26], мы рассчитали значения параметров расщепления для **I—III** (см. табл. 2). Отметим, что условие появления СКО при нагревании  $19000 \leq \Delta_{\text{HC}} \leq 22000\text{ см}^{-1}$  [24] не является, по-видимому, строгим, в нашем случае оно выполняется в рамках 3 % относительной погрешности.

Отношение  $\Delta_{\text{HC}}/\Delta_{\text{BC}} = (r_{\text{BC}}/r_{\text{HC}})^{5/6} \approx 1,6\div 1,8$  [27] составляет  $1,54\div 1,59$ . Это указывает на 8—10% относительное удлинение связи Fe—N при СКО и хорошо согласуется с экспериментальными данными для серии комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном [5].

Изучение зависимостей  $\chi T(T)$  для комплексов **I**, **II** проведено в диапазоне температур  $80\text{—}400$  К и в диапазоне  $300\text{—}460$  К для комплекса **III**. Обнаружено, что в комплексах **I—III** на-

Т а б л и ц а 2

Параметры СДО **I—III** и рассчитанные значения  $\Delta_{\text{BC}}$ ,  $\Delta_{\text{HC}}$  и  $B$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Комплекс	$\lambda({}^1A_1 = {}^1T_1)$ , нм	$\lambda({}^5T_2 = {}^5E)$ , нм	$\Delta_{\text{BC}}$	$B$	$\Delta_{\text{HC}}$	$\Delta_{\text{HC}}/\Delta_{\text{BC}}$
<b>I</b>	570	835	11976	630	18475	1,54
<b>II</b>	570	840	11905	627	18480	1,55
<b>III</b>	560	860	11628	612	18847	1,59

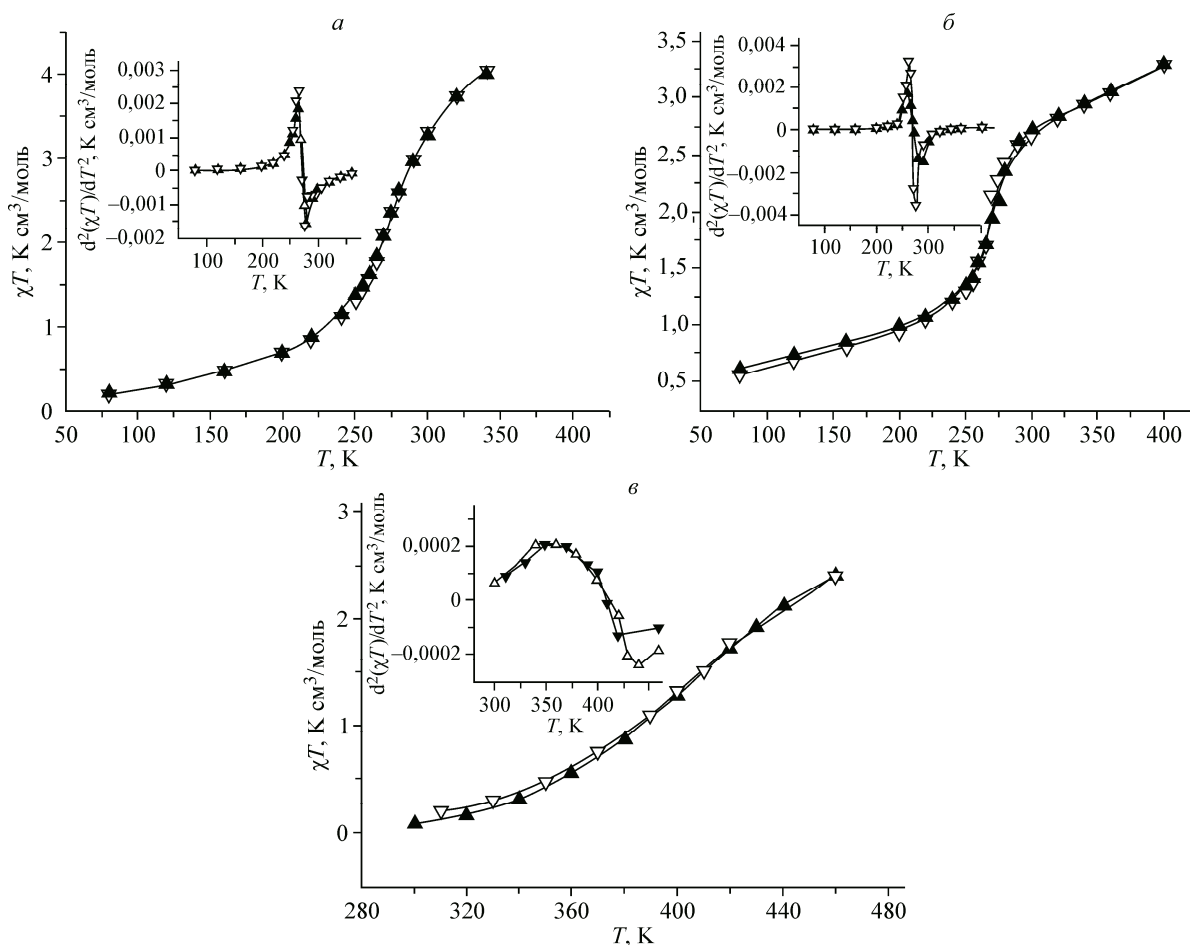


Рис. 2. Температурная зависимость  $\chi T$  для комплексов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а),  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$  (б) и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в)  
▲ — нагрев, ▽ — охлаждение

блюдается спин-кроссовер  ${}^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$  с небольшим гистерезисом (рис. 2, а–в). Исследование зависимостей  $d^2(\chi T)/dT^2$  (вставки на рис. 2, а–в) позволило оценить температуру переходов. В комплексе **I** прямой переход, при нагревании, происходит при  $T_c^\uparrow = 271$  К, обратный, при охлаждении, при  $T_c^\downarrow = 268$  К. Для комплекса **II**  $T_c^\uparrow = 270$  К,  $T_c^\downarrow = 268$  К, для комплекса **III**  $T_c^\uparrow = 383$  К,  $T_c^\downarrow = 379$  К. СКО в **I**–**III** сопровождается термохромизмом — изменением цвета желтый  $\Leftrightarrow$  розовый (**I**), желтый  $\Leftrightarrow$  оранжевый (**II**), бежевый  $\Leftrightarrow$  оранжевый (**III**).

Мессбауэровские спектры изученных комплексов приведены на рис. 3, где изображены также парциальные спектры НС и ВС форм. Параметры спектров и доля атомов железа для каждой из этих форм даны в табл. 3. Существенно то, что комплексы **I**–**III** содержат большую долю атомов железа в высокоспиновом состоянии. Доля ВС состояния в комплексах **II** и **III** представляется явно завышенной в сравнении с оценкой, полученной из анализа кривых  $\chi T(T)$ . Причину такого несоответствия мы связываем предварительно с тем, что под воздействием высокоэнергетического излучения с энергией 122 кЭв во время длительной съемки мессбауэровских спектров комплексов наблюдаются необратимые переходы из НС в ВС состояние. Такую гипотезу подтверждает то, что в комплексах **II** и **III**, которые длительное время находились под действием излучения при получении спектров в предварительных опытах при 295 К, доля ВС форм существенно выше, чем в комплексе **I**, с которым подобных опытов не проводили. Для выяснения природы обнаруженного эффекта предполагается провести дальнейшие исследования.

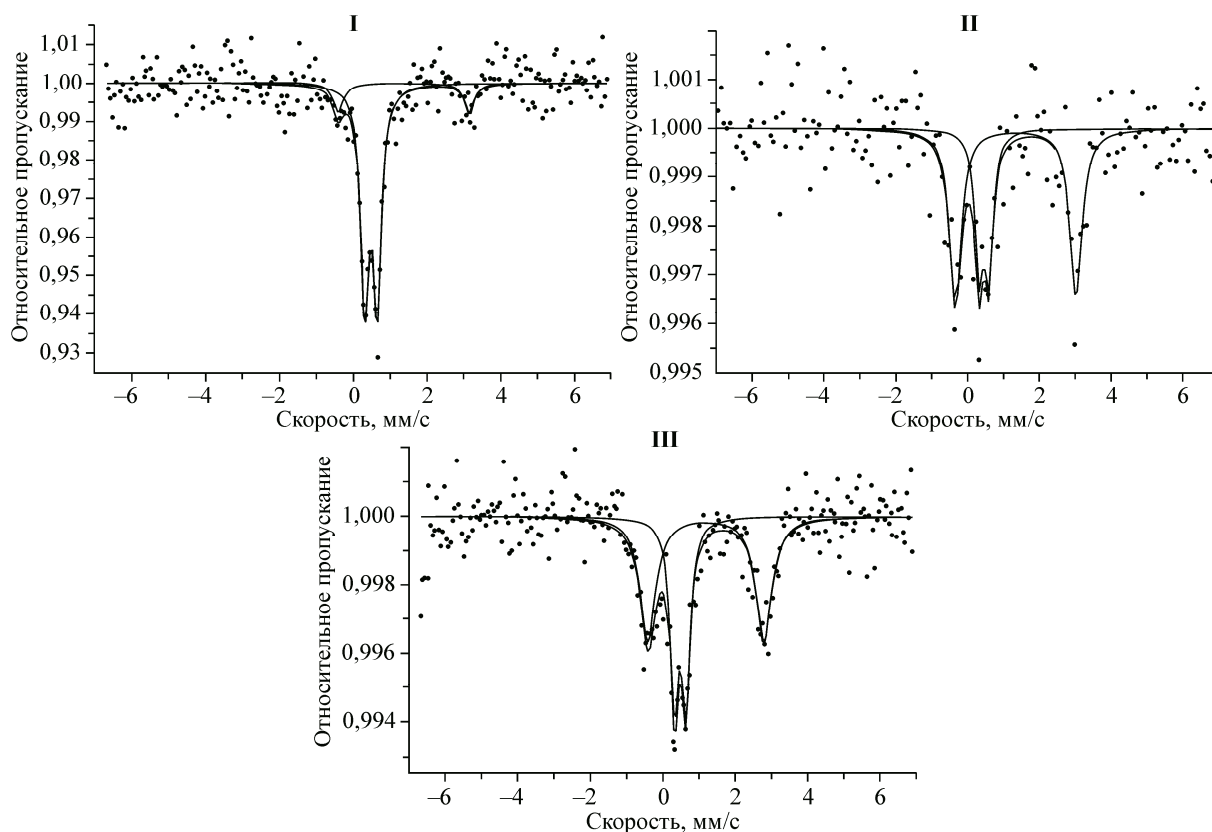


Рис. 3. Мессбауэровские спектры комплексов I—III

Т а б л и ц а 3

Параметры мессбауэровских спектров комплексов I—III

Комплекс	Форма	%*	$\delta$ , мм/с	$\epsilon$ , мм/с	$\Gamma_{1,2}$ , мм/с
[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	HC	85	0,500	0,341	0,275
	BC	15	1,395	3,570	0,340
[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> ]·H <sub>2</sub> O	HC	44	0,476	0,279	0,226
	BC	56	1,363	3,383	0,365
[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	HC	43	0,486	0,323	0,285
	BC	57	1,197	3,201	0,523
		±5	±0,010	±0,020	±0,030

\* Доля HC и BC форм в образце.

Таким образом, синтезированы и исследованы три новых комплекса железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном, содержащих во внешней сфере кластерные ионы, обладающие спин-кроссовером и термохромизмом.

Авторы выражают благодарность Н.П. Короткевич (ИНХ СО РАН) за съемку дифрактограмм, И.В. Юшиной (ИНХ СО РАН) за съемку спектров диффузного отражения и С.А. Петрову (ИХТТМ СО РАН) за измерения мессбауэровских спектров.

Исследования выполнялись в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-90006 Бел\_а. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gütlich P., Goodwin H.* // *Top Curr. Chem.* – 2004. – **233**. – P. 1 – 47.
2. *Halcrow M.A.* *Spin-crossover Materials Properties and Applications.* – U.K.: J. Wiley&Sons Ltd, 2013.
3. *Bousseksou A., Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W.* // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – **40**. – P. 3313 – 3335.
4. *Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P.* // *Coord. Chem Rev.* – 2011. – **255**. – P. 485 – 546.
5. *Lavrenova L.G., Shakirova O.G.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 670 – 682.
6. *Kahn O., Kröber J., Jay C.* // *Adv. Mater.* – 1992. – **4**. – P. 718 – 728.
7. *Gamez P., Costa J.S., Quesada M., Aromi G.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2009. – N 38. – P. 78457853.
8. *Bousseksou A., Vieu C., Letard J.-F., Demont P., Tuchagues J.-P., Malaquin L., Menegotto J., Salmon L.* Patent EU1430552, 2004.
9. *Torin K., Takehiko F., Takuzo A.* Patent JP2005187413, 2005.
10. *Hoon J.S., Il J.J.* Patent KR20070081923, 2007.
11. *Letard J.-F., Daro N., Aymonier C., Cansell F., Saint-Martin S.* Patent EP2391631, 2011.
12. *Muller R.N., Elst V., Laurent S.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – **125**. – P. 8405 – 8407.
13. *Letard J.-F., Nguyen O., Daro N.* Patent FR2894581, 2007.
14. *Reger D.L., Little C.A., Rheingold A.L., Lam M., Liable-Sands L.M., Rhagitan B., Concolino T., Mohan A., Long G.J., Briois V.* // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**. – P. 1508 – 1520.
15. *Paulsen H., Duelund L., Zimmermann A., Averseng F., Gerdan M., Winkler H., Toftlund H., Trautwein A.X.* // *Monatsh. Chemie.* – 2003. – **134**. – P. 295 – 306.
16. *Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратъева Н.В., Наумов Д.Ю., Далецкий В.А., Шелудякова Л.А., Логвиненко В.А., Василевский С.Ф.* // *Координац. химия.* – 2010. – **36**. – С. 275 – 283.
17. *Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Daletsky V.A., Shusharina E.A., Griaznova T.P., Katsyuba S.A., Syakayev V.V., Skripacheva V.V., Mustafina A.R., Soloveva S.E.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – **363**. – P. 4059 – 4064.
18. *Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г., Трубина С.В., Эренбург С.Б., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // *Журн. неорган. химии.* – 2013. – **58**, № 6. – С. 739 – 745.
19. *Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Богомяков А.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // *Журн. неорган. химии.* – 2015. – **60**, № 7. – С. 786 – 789.
20. *Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г., Варнек В.А., Рудаков Д.А., Поткин В.И.* // *Журн. неорган. химии.* – 2014. – **55**, № 1. – С. 50 – 57.
21. *Preetz W., Harder K.* // *J. Alloys Compd.* – 1992. – **183**. – P. 413 – 429.
22. *Kirakci K., Cordier S., Perrin C.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – **631**. – P. 411 – 416.
23. *Naumov N.G., Virovets A.V., Mironov Y.I., Artemkina S.B., Fedorov V.E.* // *Ukr. Khim. Zh.* – 1999. – **65**. – P. 21 – 27.
24. *Hauser A.* // *Top Curr. Chem.* – 2004. – **233**. – P. 49 – 58.
25. *Ливер Э.* *Электронная спектроскопия неорганических соединений.* – М.: Мир, 1987.
26. *Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H.* *Multiplets of transition — metal ions in crystals.* – N.Y. & London: Academic Press Pure and Applied Physics. – 1970. – **33**. – 331 p.
27. *Figgis B.N., Hitchman M.A.* *Ligand field theory and its application.* – N.Y.: Wiley-VCH, Jan. 2000.