

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Міністерство освіти і науки України

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ГЮК ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 541.49+546.722+544.032.4+544.228+548.55

ДИСЕРТАЦІЯ

**СПІНОВИЙ ПЕРЕХІД В МЕТАЛОЦІАНІДНИХ КОМПЛЕКСАХ Fe(II)
З БІЦИКЛІЧНИМИ АЗИНОВИМИ ЛІГАНДАМИ**

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 (В.М. Гюк)

Наукові керівники

ГОЛУБ ОЛЕКСАНДР АНДРІЙОВИЧ

доктор хімічних наук, професор

ФРИЦЬКИЙ ІГОР ОЛЕГОВИЧ

доктор хімічних наук, професор, член-кореспондент НАН України



Київ - 2022

АНОТАЦІЯ

Гіюк В.М. Спіновий перехід в металоціанідних комплексах Fe(II) з біциклічними азиновими лігандами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю «102 – Хімія» (галузь знань – «10 Природничі науки»). – Національний університет «Києво-Могилянська академія», Міністерство освіти і науки України, Київ, 2022.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню фізичних властивостей нових комплексних сполук Fe(II) зі спіновим переходом (СП) на основі біциклічних азинових лігандів та лінійних або плоскочватратних ціанометалатних ко-лігандів, встановленню їхньої кристалічної будови та дослідженню кінетичних ефектів перебігу СП.

У результаті виконання роботи було отримано 7 нових металоціанідних комплексів Fe(II) на основі біциклічних азинових лігандів, таких як фталазин (phth), піридазино[4,5-d]піридазин (pdzpdz), 2-фенілпіразин (Phpz), 1,6-нафтиридин (1,6-naphthy). Показано, що комплекси на основі phth та pdzpdz з плоскочватратними ціанометалатними ко-лігандами характеризуються одноетапним СП за низьких температур з широкою петлею термічного гістерезису. Комплекси на основі Phpz з лінійними ціанометалатними ко-лігандами характеризуються двоетапним СП за низьких температур без гістерезису, а металоціанідному комплексу на основі 1,6-naphthy властивий одноетапний СП з широкою петлею термічного гістерезису, центрованою за кімнатної температури. Таким чином, показано що варіація пари азиновий ліганд/ко-ліганд приводить до отримання комплексів Fe(II) із кардинально різним набором основних параметрів СП (температура, різкість, завершеність та гістерезис).

На основі результатів монокристалічного рентгеноструктурного аналізу показано, що всі отримані сполуки мають схожі структурні мотиви, які притаманні аналогам клатратів Гофманна: йони феруму(II) мають

псевдооктаедричне координаційне оточення $[\text{FeN}_6]$ з двома азиновими лігандами в аксіальному положенні та чотирма диціанометалатними $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ (де $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}$ або Au) або тетраціанометалатними $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ (де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}$ або Pt) фрагментами, що займають екваторіальні позиції. Вперше було отримано дві кристалічні структури у різних спінових станах за кімнатної температури для одного і того ж комплексу (комплекс на основі 1,6-naphthy).

Було показано, що 3D каркаси на основі pdzpdz з плоскоквadratними ціанометалатними ко-лігандами характеризуються високою поруватістю, маючи доступні для гостей молекул пори.

Шляхом порівняння властивостей фталазинових комплексів із сполуками на основі піридазину та фенілпіразинових комплексів із сполуками на основі піразину було показано, що структурна модифікація аксіального ліганду дозволяє отримати нові сполуки $\text{Fe}(\text{II})$ із кардинально різним набором параметрів СП.

Виявлено, що перебіг СП у всіх отриманих комплексах $\text{Fe}(\text{II})$ супроводжується різкою зміною забарвлення комплексів (термохромним ефектом) при переході між ВС та НС станами.

Показано, що ширина петлі термічного гістерезису та різкість СП у монокристалах металоціанідного комплексу $\text{Fe}(\text{II})$ на основі 1,6-naphthy залежить від швидкості зміни температури, що свідчить про наявність кінетичних ефектів перебігу СП в даній сполуці. Виявлено, що при швидкості зміни температури $0.1 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$ комплекс характеризується найнижчою швидкістю поширення фази ($3 \text{ nm}\cdot\text{с}^{-1}$) серед відомих для комплексів $\text{Fe}(\text{II})$ зі СП. Причиною цих кінетичних ефектів є наявність численних мікроструктурних дефектів у монокристалах, що є невід'ємною характеристикою даної сполуки.

Ключові слова: спіновий перехід, комплекси $\text{Fe}(\text{II})$, аналоги клатратів Гофманна, біциклічні азинові ліганди, кристалічна структура, магнітні властивості, оптичні властивості, кінетичні дослідження.

SUMMARY

Hiiuk V.M. Spin crossover in Fe(II) cyanometallic complexes with bicyclic azine ligands. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 –Chemistry (10 – Natural sciences). – National University of «Kyiv-Mohyla Academy», Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2022.

The thesis is devoted to synthesis and study of physical properties of new spin-crossover (SCO) Fe(II) complexes based on bicyclic azine ligands and linear or square-planar cyanometallate co-ligands, establishment of their crystal structure and study of kinetic effects upon SCO.

Seven new Fe(II) cyanometallic complexes based on bicyclic azine ligands, such as phthalazine (phth), pyridazino[4,5-d]pyridazine (pdzpdz), 2-phenylpyrazine (Phpz), 1,6-naphthyridine (1,6-naphthy), have been synthesized. It is shown that complexes based on phth and pdzpdz with square-planar cyanometallate co-ligands are characterized by a one-step SCO with a wide thermal hysteresis loop at low temperatures. Phpz complexes with linear cyanometallate co-ligands are characterized by a two-step SCO without hysteresis at low temperatures, and cyanometallic complex based on 1,6-naphthy is characterized by a one-step SCO with a wide thermal hysteresis loop centred at room temperature. Thus, it is shown that the variation of azine ligand/co-ligand pair leads to Fe(II) complexes with different SCO parameters (temperature, sharpness, completeness, and hysteresis).

Based on the results of single-crystal X-ray diffraction analysis, it is shown that all the obtained compounds have similar structural features, which are inherent in Hofmann clathrate analogues: Fe(II) ions have a pseudo-octahedral coordination environment $[\text{FeN}_6]$ with two azine ligands in the axial positions and four dicyanometallic $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ (where $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}, \text{Au}$) or tetracyanometallic $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ (where $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}$) fragments occupying equatorial positions. Two crystal structures of the same complex (1,6-naphthy complex) in different spin states at room temperature have been obtained for the first time.

It was shown that 3D SCO frameworks based on pdzpdz with square-planar cyanometallate co-ligands are characterized by high porosity having guest available pores.

By comparing the properties of complexes with phthalazine and with pyridazine or complexes with phenylpyrazine and with pyrazine, it was shown that the structural modification of the axial ligand allows to obtain new Fe(II) compounds with different SCO parameters.

It was found that SCO in all the obtained Fe(II) complexes is accompanied by a sharp change in the colour of the complexes (thermochromic effect) upon transition between the high-spin (HS) and the low-spin (LS) states.

It is shown that the sharpness and width of the thermal hysteresis loop of SCO in single crystals of Fe(II) cyanometallic complex based on 1,6-naphthy depends on the temperature sweep rate, which indicates the existence of kinetic effects of the SCO in this compound. It was found that at a temperature change rate of 0.1 K min^{-1} the complex is characterized by the lowest phase-boundary propagation velocity ($3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) among those known for SCO Fe(II) complexes. The reason for these kinetic effects is the presence of numerous microstructural defects in single crystals, which is an intrinsic characteristic of this compound.

Key-words: spin crossover, Fe(II) complexes, Hofmann clathrate analogues, bicyclic azine ligands, crystal structure, magnetic properties, optical properties, kinetic studies.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у журналах, що входять до Scopus та Web of Science:

1. Two-step spin crossover in Hofmann-type coordination polymers [Fe(2-phenylpyrazine)₂{M(CN)₂}]₂ (M = Ag, Au) / **Hiuk V.M.**, Shylin S.I., Barakhtii D.D., Korytko D.M., Kotsyubynsky V.O., Rotaru A., Shova S., Gural'skiy I.A. // Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 61, No. 4. – P. 5302–5311. (*Особистий внесок: синтез та дослідження комплексів, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q1).

2. Influence of the ultra-slow nucleation and growth dynamics on the room-temperature hysteresis of spin-crossover single crystals / **Hiuk V.M.**, Ridier K., Gural'skiy I.A., Golub A.A., Fritsky I.O., Molnár G., Nicolazzi W., Bousseksou A. // Chemical Physics Letters. – 2021. – Vol. 770 – P. 138442. (*Особистий внесок: дослідження монокристалів комплексу, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q3).

3. Spin crossover in 2D iron(II) phthalazine cyanometallic complexes / **Hiuk V.M.**, Shova S., Rotaru A., Golub A.A., Fritsky I.O., Gural'skiy I.A. // Dalton Transactions. – 2020. – Vol. 49, No. 16. – P. 5302–5311. (*Особистий внесок: синтез та дослідження комплексів, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q1).

4. Room temperature hysteretic spin crossover in a new cyanoheterometallic framework / **Hiuk V.M.**, Shova S., Rotaru A., Ksenofontov V., Fritsky I.O., Gural'skiy I.A. // Chemical Communications. – 2019. – Vol. 55, No. 23. – P. 3359–3362. (*Особистий внесок: синтез та дослідження комплексу, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q1).

5. Crystal structure of *catena*-poly[[[tetraaquairon(II)]-*trans*- μ -1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene- κ^2 N:N'] bis(*p*-toluenesulfonate) methanol disolvate] / **Hiuk, V.M.**, Barakhty, D.D., Shova, S., Polunin, R.A., Gural'skiy I.A. // Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. – 2017. – Vol. E73, Part 12. – P. 1977–1980. (*Особистий внесок: синтез та дослідження комплексу, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q4)

Статті у періодичних наукових фахових виданнях України:

6. Координаційні сполуки феруму(II) зі спіновим переходом: створення функціональних матеріалів та їхня інтеграція у мікро- та наноконструкції / **Гіюк В.М.**, Сулейманов Ю.М., Фрицький І.О. // Український хімічний журнал. – 2021. – Том 87, № 11. – С. 3–20. (*Особистий внесок: огляд літератури та написання статті*) (категорія «Б»).

Тези доповідей конференцій

1. Повільний спіновий перехід у монокристалах ціанометального комплексу / **Гіюк В.М.**, Рідьєр К., Мольнар Г., Ніколацці В., Буссексу А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – 19-21 травня 2021 р. Київ. – С. 147.

2. Кінетичні дослідження спінового переходу у монокристалах гетерометального комплексу / **Гіюк В.М.**, Рідьєр К., Мольнар Г., Буссексу А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – 20-22 травня 2020 р. Київ. – С. 203.

3. Spin crossover in cyanometallic frameworks with phthalazine / **Hiuk V.M.**, Shova S., Rotaru A., Fritsky I.O., Guralyski I.A. // 10th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev. – 3-5 June 2019 Toulouse. – CO24.

4. Спінові переходи в ціанометалічних каркасах на основі фталазину / **Гіюк В.М.**, Шова С., Ротару А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 15-17 травня 2019 р. Київ. – С. 145.

5. Ферумвмісні ціаногетерометалічні каркаси зі спіновим переходом / **Гіюк В.М.**, Голуб О.А., Шова С., Ротару А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України. – 17-20 вересня 2018 р. Дніпро. – С. 20.

6. Кооперативний спіновий перехід в ціаногетерометалічних каркасах на основі азинових лігандів / **Гіюк В.М.**, Голуб О.А., Шова С., Ротару А.,

Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XIX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 22-24 травня 2018 р. Київ. – С. 112.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ..... | 12 |
| ПЕРЕЛІК СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК ТА ЇХНІ ПОЗНАЧЕННЯ..... | 13 |
| ВСТУП..... | 14 |
| РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ | 20 |
| 1.1 Явище спінового переходу..... | 20 |
| 1.2 Бістабільність та гістерезис у сполуках зі СП | 23 |
| 1.3 Металоціанідні комплекси Fe(II) зі СП..... | 24 |
| 1.3.1 Комплекси Fe(II) зі СП з диціанометалатними ко-лігандами..... | 24 |
| 1.3.2. Комплекси Fe(II) зі СП з тетраціанометалатними ко-лігандами..... | 38 |
| 1.3.3 Комплекси Fe(II) з гекса- та октаціанометалатними ко-лігандами | 50 |
| 1.4 Практичне застосування комплексів Fe(II) зі СП..... | 53 |
| 1.5 Короткі висновки до огляду літератури..... | 58 |
| 1.6 Постановка задачі дослідження..... | 60 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА..... | 62 |
| 2.1 Реагенти | 62 |
| 2.2 Синтез полікристалічних зразків комплексів Fe(II) зі СП | 62 |
| 2.3 Синтез монокристалічних зразків комплексів Fe(II) зі СП..... | 63 |
| 2.4 Методи дослідження перебігу СП..... | 64 |
| 2.4.1 Рентгенівська дифракція | 64 |
| 2.4.2 Магнітометрія | 66 |
| 2.4.3 Оптична мікроскопія..... | 66 |
| 2.4.4 Інші методи дослідження..... | 67 |
| 2.5 Експериментальні умови проведення кінетичних досліджень..... | 68 |
| РОЗДІЛ 3. КОМПЛЕКСИ Fe(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ З ПЛОСКОКВАДРАТНИМИ ЦІАНОМЕТАЛАТНИМИ КО-ЛІГАНДАМИ | 70 |
| 3.1 Металоціанідні комплекси Fe(II) на основі фталазину..... | 70 |
| 3.1.1 Структурні дослідження комплексів Fe(II) на основі фталазину | 70 |
| 3.1.2 Магнітні дослідження комплексів Fe(II) на основі фталазину | 75 |
| 3.1.3 Оптичні дослідження комплексів Fe(II) на основі фталазину | 78 |

| | |
|--|-----|
| 3.1.4 Фазовий аналіз, спектроскопічні та калориметричні дослідження комплексів Fe(II) на основі фталазину | 79 |
| 3.2 Металоціанідні комплекси Fe(II) на основі піридазино[4,5- <i>d</i>]піридазину | 85 |
| 3.2.1 Структурні дослідження комплексів Fe(II) на основі піридазино[4,5- <i>d</i>]піридазину..... | 85 |
| 3.2.2 Оптичні дослідження комплексів Fe(II) на основі піридазино[4,5- <i>d</i>]піридазину..... | 92 |
| 3.3 Короткі висновки до розділу 3 | 93 |
| РОЗДІЛ 4. КОМПЛЕКСИ Fe(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ З ЛІНІЙНИМИ ЦІАНОМЕТАЛАТНИМИ КО-ЛІГАНДАМИ..... | 95 |
| 4.1 Металоціанідні комплекси Fe(II) на основі 2-фенілпіразину..... | 95 |
| 4.1.1 Структурні дослідження комплексів Fe(II) на основі 2-фенілпіразину | 95 |
| 4.1.2 Магнітні дослідження комплексів Fe(II) на основі 2-фенілпіразину. | 103 |
| 4.1.3 Оптичні дослідження комплексів Fe(II) на основі 2-фенілпіразину.. | 105 |
| 4.1.4 Фазовий аналіз та спектроскопічні дослідження комплексів Fe(II) на основі 2-фенілпіразину | 107 |
| 4.2 Металоціанідний комплекс Fe(II) на основі 1,6-нафтиридину..... | 111 |
| 4.2.1 Структурні дослідження комплексу Fe(II) на основі 1,6-нафтиридину | 111 |
| 4.2.2 Магнітні дослідження комплексу Fe(II) на основі 1,6-нафтиридину | 114 |
| 4.2.3 Оптичні дослідження комплексу Fe(II) на основі 1,6-нафтиридину. | 116 |
| 4.2.4 Фазовий аналіз та спектроскопічні дослідження комплексу Fe(II) на основі 1,6-нафтиридину | 120 |
| 4.3 Короткі висновки до розділу 4 | 124 |
| РОЗДІЛ 5. КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ У МОНОКРИСТАЛАХ МЕТАЛОЦІАНІДНОГО КОМПЛЕКСУ Fe(II) НА ОСНОВІ 1,6-НАФТИРИДИНУ | 126 |
| 5.1 Дослідження впливу швидкості зміни температури на СП | 127 |
| 5.2 Дослідження ізотермічної релаксації..... | 129 |
| 5.3 Просторово-часові дослідження..... | 131 |

| | |
|---|-----|
| | 11 |
| 5.4 Короткі висновки до розділу 5 | 133 |
| ВИСНОВКИ | 135 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 137 |
| ДОДАТКИ..... | 156 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

| | |
|-------------------|--|
| СП | спіновий перехід |
| НС | низькоспіновий |
| ВС | високоспіновий |
| T_c | температура спінового переходу |
| $T_{c\downarrow}$ | температура спінового переходу в режимі охолодження |
| $T_{c\uparrow}$ | температура спінового переходу в режимі нагрівання |
| T_{c1} | температура першого етапу переходу при двоетапному СП |
| T_{c2} | температура другого етапу переходу при двоетапному СП |
| ΔT | ширина термічного гістерезису |
| G | гостьова молекула |
| П | енергія спарювання електронів |
| Δ | енергія розщеплення <i>d</i> -орбіталей кристалічним полем |
| L | ліганд |
| Г | параметр кооперативності спінового переходу |
| Σ | параметр октаедричного спотворення |
| χ_M | молярна магнітна сприйнятливість |
| γ_{VC} | молярна частка високоспінової фракції |
| γ_{NC} | молярна частка низькоспінової фракції |
| ΔH | зміна ентальпії |
| ΔS | зміна ентропії |
| ΔE_Q | квадрупольне розщеплення |
| δ | ізомерний зсув |
| ДСК | диференціальна скануюча калориметрія |
| ІЧ | інфрачервоний |
| pdzpdz | піридазино[4,5- <i>d</i>]піридазин |
| phth | фталазин |
| Phpz | 2-фенілпіразин |
| 1,6-naphthy | 1,6-нафтиридин |

ПЕРЕЛІК СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК ТА ЇХНІ ПОЗНАЧЕННЯ

| | |
|----------------------|---|
| Pdphth | $[\text{Fe}(\text{phth})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ |
| Ptphth | $[\text{Fe}(\text{phth})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ |
| Pdpdzpdz·G | $[\text{Fe}(\text{pdzpdz})\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{G}$ |
| Ptpdzpdz·G | $[\text{Fe}(\text{pdzpdz})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{G}$ |
| AgPhpz | $[\text{Fe}(\text{Phpz})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ |
| AuPhpz | $[\text{Fe}(\text{Phpz})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ |
| Ag1,6-naphthy | $[\text{Fe}(1,6\text{-naphthy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ |

ВСТУП

Актуальність дослідження: Комплекси Fe(II) зі СП утворюють один з найбільш відомих, добре вивчених і перспективних для практичних застосувань клас матеріалів-перемикачів. Високий інтерес до таких матеріалів пов'язаний з існуванням двох спінових станів у сполуках $3d^4-3d^7$ металів та можливістю оборотного переходу з одного стану до іншого під дією зовнішніх факторів.

Особливу ж увагу привертають комплекси зі СП, що характеризуються широкою петлею термічного гістерезису, центрованою за кімнатної температури. Бістабільність, висока відтворюваність СП у послідовних циклах та перехід за практично важливих температур робить їх перспективними для практичного застосування (наприклад, як активні елементи пристроїв зберігання та відображення даних завдяки притаманному їм ефекту пам'яті). Однак, треба зазначити, що прикладів матеріалів з такими параметрами СП небагато, а саме тому їхнє розроблення є актуальною задачею сучасної координаційної та фізичної хімії, а також матеріалознавства.

З іншого боку, термічний гістерезис є частково кінетичним явищем. Саме тому дослідження кінетичних параметрів переходу має важливе значення для повного розуміння явища СП з метою подальшого отримання матеріалів із цільовими властивостями.

Разом з тим, деякі відомі 3D аналоги клатратів Гофманна (особливо на основі місткових лігандів) характеризуються поруватістю каркасу, що дозволяє їм сорбувати як маленькі (вода, CS_2), так і великі за розміром гостьові молекули (бензен, толуен, нафтален). При цьому включення молекул гостя до каркасу зазвичай суттєво впливає на основні параметри СП (температура, різкість, завершеність, гістерезис). Зважаючи на це, дизайн та отримання таких систем є важливим кроком для дослідження впливу гостьового ефекту на СП.

Таким чином, отримання нових комплексів із різними структурними та функціональними особливостями є актуальним завданням сьогодення. Дослідження фундаментальних характеристик СП (таких як кінетичні) є

важливим кроком до розроблення нових функціональних матеріалів із цільовими параметрами СП.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами: Дисертаційна робота виконана в рамках тематичного плану наукової роботи кафедри хімії факультету природничих наук Національного університету «Києво-Могилянська академія» («Розробка методів одержання чутливих нанополімерних систем та нанополімерів» – № держреєстрації 0116U004701, «Нано та мікро матеріали для сорбції, каталізу і медико-біологічного застосування» – № держреєстрації 0121U100174, «Мембранні та сорбційні процеси і технології. Функціональні полімери та полімерні мембрани» – № держреєстрації 0121U100422, «Нанокompозити на основі бісфосфонатів паладію та фулеренвмісних кремнеземів для розробки протипухлинних препаратів цілеспрямованої дії» – № держреєстрації: 0117U005395с), а також в рамках д/б тем «Матеріали на основі каркасних сполук перехідних елементів з функціональними флуоресцентними, магнітними, надпровідними та оптичними властивостями» (№ держреєстрації 0116U007405) та «Гетерометальні комплекси зі спіновим переходом та їх композити як мультифункціональні матеріали-перемикачі» (№ держреєстрації 0119U100342).

Мета та завдання дослідження: Метою даної роботи є отримання нових комплексних сполук Fe(II) на основі біциклічних азинових лігандів та лінійних або плоскочватратних ціанометалатних ко-лігандів з кардинально різними параметрами СП, а також дослідження кінетичних ефектів перебігу термічно індукованого СП.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- отримати нові комплекси Fe(II) зі спіновим переходом на основі біциклічних азинових лігандів (фталазин, піридазино[4,5-*d*]піридазин, 2-фенілпіразин, 1,6-нафтиридин) з лінійними або плоскочватратними ціанометалатними ко-лігандами та встановити їхні кристалічні будови;
- дослідити перебіг термічно індукованого СП в отриманих комплексах різними фізико-хімічними методами;

- провести аналіз впливу структурної модифікації азинового ліганду на основні параметри СП (температура, різкість, завершеність, гістерезис);
- дослідити кінетичні ефекти перебігу СП у металоціанідних комплексах Fe(II) зі СП.

Об’єкт дослідження: Металоціанідні комплекси Fe(II) на основі біциклічних азинових лігандів, що характеризуються кардинально різними параметрами СП (температура, різкість, завершеність, гістерезис).

Предмет дослідження: Спінові переходи у комплексах Fe(II) на основі біциклічних азинових лігандів; синтез, кристалічна будова та фізичні властивості отриманих сполук.

Методи дослідження: Монокристална та порошкова рентгенівські дифракції, магнітометрія, оптична мікроскопія, ^{57}Fe Мессбауерівська спектроскопія, Раманівська спектроскопія, диференційна скануюча калориметрія, інфрачервона спектроскопія, елементний аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів: Синтезовано та досліджено серію нових комплексних сполук Fe(II) на основі біциклічних азинових лігандів (фталазин, піридазино[4,5-*d*]піридазин, 2-фенілпіразин, 1,6-нафтиридин) та лінійних або плоскоквадратних ціанометалатних ко-лігандів з кардинально різними параметрами СП. Зокрема, за результатами магнітних та оптичних вимірювань було показано, що комплекси на основі піридазино[4,5-*d*]піридазину та фталазину з плоскоквадратними ціанометалатними ко-лігандами характеризуються одноетапним СП за низьких температур з широкою петлею термічного гістерезису. Комплекси на основі 2-фенілпіразину з лінійними ціанометалатними ко-лігандами демонструють двохетапний СП за низьких температур без гістерезису, а металоціанідному комплексу на основі 1,6-naphthy властивий одноетапний СП з широкою петлею термічного гістерезису, центрованою за кімнатної температури. Крім того, методом монокристалної рентгенівської дифракції досліджено кристалічну будову отриманих комплексів. Вперше було отримано дві кристалічні структури у різних спінових станах за кімнатної температури для одного і того ж комплексу (для **Ag1,6-naphthy**).

Використання оптичної мікроскопії дозволило прослідкувати перебіг СП в одиничному монокристалі. Як результат, було показано, що ширина петлі термічного гістерезису та різкість СП у монокристалах металоціанідного комплексу **Ag1,6-naphthy** залежить від швидкості зміни температури, що свідчить про наявність кінетичних ефектів перебігу СП в даній сполуці. Виявлено, що монокристали **Ag1,6-naphthy** при швидкості зміни температури $0.1 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$ характеризуються найнижчою швидкістю поширення фази ($3 \text{ nm}\cdot\text{с}^{-1}$) серед відомих для комплексів зі СП. Причиною цих кінетичних ефектів є наявність численних мікроструктурних дефектів у монокристалах, що є невід'ємною характеристикою даної сполуки.

За допомогою рентгеноструктурного аналізу показано, що 3D комплекси на основі піридазино[4,5-*d*]піридазину характеризуються високою поруватістю, маючи за кімнатної температури доступні для гостьових молекул пори об'ємом 159.1 \AA^3 для **Pdpdzpdz·G** та 160.0 \AA^3 для **Ptpdzpdz·G**, що складають 36.8% та 37.1% від об'ємів елементарних комірок, відповідно.

Шляхом порівняння комплексів на основі фталазину із комплексами на основі піридазину показано, що модифікація азинового ліганду (включення додаткового бензольного кільця) безпосередньо впливає на характер СП: спостерігається зниження температур СП та зменшення ширини петлі термічного гістерезису.

Практичне значення отриманих результатів: Результати досліджень демонструють, що використання біциклічних азинових лігандів у комбінації з лінійними або плоскочватратними ціанометалатними ко-лігандами дозволяє отримати нові комплекси Fe(II) з кардинально різним набором параметрів СП. Це показує перспективу використання подібних біциклічних лігандних систем для дизайну нових матеріалів-перемикачів. Також, результати досліджень доповнюють інформацію про явище СП у комплексах Fe(II). Бістабільність, висока відтворюваність СП в послідовних термічних циклах та перехід за практично важливих температур робить **Ag1,6-naphthy** потенційним компонентом для інтеграції його у пристрої для зберігання та відображення

даних як активного матеріалу. Наявність поруватої структури у комплексах на основі піридазино[4,5-*d*]піридазину та висока чутливість параметрів СП до впливу гостьових молекул дозволить їхнє використання як активних матеріалів хімічних сенсорів для детекції гостьових молекул. Наявність термохромного ефекту в отриманих комплексах дозволить їхнє використання як компонентів термохромних барвників та захисних елементів.

Особистий внесок здобувача: Основний обсяг експериментальних досліджень, інтерпретація, систематизація, узагальнення та оформлення отриманих результатів виконані автором особисто. Постановка задачі, планування шляхів синтезу та обговорення отриманих результатів здійснювалися спільно з науковими керівниками д.х.н., проф. Голубом О.А. та член-кор. НАН України, д.х.н., проф. Фрицьким І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка), а також з д.х.н., с.н.с. Гуральським І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Рентгеноструктурні дослідження монокристалів, розв'язок та уточнення структур проводилися спільно з Др. Шовою С. (Інститут макромолекулярної хімії імені Петру Поні, м. Яси) та д.х.н., с.н.с. Гуральським І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження магнітних, оптичних та спектроскопічних властивостей отриманих комплексів виконано у співробітництві з Др. Ротару А. (Сучавський університет імені Штефана чел Маре, м. Сучава). ^{57}Fe Мессбауерівські експерименти проведено спільно з к.х.н. Шиліним С.І. (Упсальський університет, м. Уппсала), Др. Ксенофоновим В. (Університет Йоханнеса Гутенберга, м. Майнц) та д.фіз-мат.н., проф. Коцюбинським В.О. (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ). Синтез піридазино[4,5-*d*]піридазину виконано у співробітництві з д.х.н., с.н.с. Домасевичем К.В. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Робота з синтезу та дослідження комплексів Fe(II) на основі 2-феніліпіразину виконана у співробітництві зі студенткою Барахтій Д.Д. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Кінетичні дослідження монокристалів

комплексу на основі 1,6-нафтиридину проведено у співробітництві з Др. Рід'єром К., Др. Мольнаром Г., Др. Ніколацці В. та Др. Буссексу А. (Лабораторія координаційної хімії, м. Тулуза).

Апробація результатів дисертації: Результати роботи були представлені на наступних наукових конференціях: XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2021), XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2020), 10th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Тулуза, 2019), XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2019), XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України (Дніпро, 2018), XIX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2018).

Публікації: За матеріалами дисертаційного дослідження було опубліковано 6 статей та 6 тез доповідей.

Структура і обсяг роботи: Дисертація складається з анотації, переліку умовних скорочень та позначень, переліку синтезованих сполук та їхніх позначень, вступу, огляду літератури (розділ 1), обговорення отриманих результатів (розділ 2, 3, 4 та 5), висновків, списку використаних джерел (160 посилань) та двох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 252 сторінки, основний зміст представлений на 136 сторінках. Робота містить 67 рисунків та 17 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Високий інтерес до явища спінового переходу (СП) пов'язаний з існуванням двох спінових станів у сполуках $3d^4-3d^7$ йонів з октаедричним оточенням та можливістю оборотного переходу з одного стану до іншого під дією зовнішніх факторів, таких як зміна температури¹, тиску², магнітного поля³, світлового випромінювання⁴ або впливу гостьових молекул⁵. Реорганізація електронної будови при спіновому переході зумовлює різку зміну фізичних та хімічних властивостей комплексів перехідних елементів. Найбільш яскраво проявляється модифікація магнітних, оптичних та механічних властивостей¹.

Завдяки таким унікальним властивостям сполуки зі СП мають потенціал практичного застосування⁶. Так, зміна механічних властивостей може бути використана для отримання молекулярних машин⁷; зміна забарвлення – для розробки термохромних елементів та дисплеїв⁸; вплив гостьових молекул – в хімічних сенсорах⁹.

1.1 Явище спінового переходу

Явище СП було вперше виявлено Камбі та Сзего в 1930-х роках. Під час своїх досліджень аномальних магнітних властивостей в дітіокарбаматних комплексах Fe(III) вони спостерігали різні електронні стани Fe(III) залежно від температури^{10,11}. А першою описаною сполукою Fe(II) зі СП став комплекс складу $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^{12,13}. Через три десятиліття Уайт та інші дали перші теоретичні пояснення цього явища на основі теорії поля лігандів¹⁴. Важливим кроком для інтенсивного вивчення явища спінового переходу стало розроблення методу Мессбауерівської спектроскопії, який дозволив підтвердити, що саме СП є джерелом незвичних температурозалежних магнітних властивостей зазначених сполук¹⁵.

Було отримано багато сполук зі СП, серед яких переважна більшість – це комплекси Fe(II) з координаційним оточенням $[\text{FeN}_6]$ ^{16,17}. Причиною цьому є відносна простота отримання азинових лігандів та комплексів Fe(II) на їхній основі, різкість СП, а також простота детекції СП за допомогою широкого набору

фізико-хімічних методів (магнітометрія, оптична мікроскопія, Мессбауерівська спектроскопія, калориметрія тощо). Крім того, СП також спостерігали у сполуках інших перехідних металів, таких як кобальт, манган, хром та нікель^{1,18}. Більше того, приклади сполук зі СП існують і в природних системах, наприклад, в похідних гема^{19,20}.

Згідно теорії поля лігандів, для йонів перехідних металів в октаедричному оточенні з електронними конфігураціями $[Ar]3d^n$ ($4 \leq n \leq 7$) можливі два різні електронні стани, оскільки d орбіталі можуть розщеплюватися на два різні за енергією підрівні: e_g (антизв'язуючі) та t_{2g} (незв'язуючі)²¹. Так, для йону Fe(II) з електронною конфігурацією d^6 можливі два граничні випадки заповнення t_{2g} та e_g орбіталей d -електронами (Рис. 1.1а). Якщо різниця в енергії між рівнями (енергія розщеплення d -орбіталей кристалічним полем, Δ) більша за енергію спарювання електронів (Π), то, відповідно до першого правила Гунда, електрони мають тенденцію заселяти лише орбіталі з нижчою енергією (t_{2g} орбіталі). За такої умови стабілізується діамагнітний НС стан $^1A_{1g}$ (t_{2g}^6). Якщо $\Delta < \Pi$, то електрони заповнюють всі п'ять d -орбіталей з утворенням парамагнітного ВС стану $^5T_{2g}$ ($t_{2g}^4e_g^2$). Діаграма Танабе-Сугано ілюструє зміну енергій електронних станів йону Fe(II) з електронною конфігурацією d^6 (Рис. 1.1б).

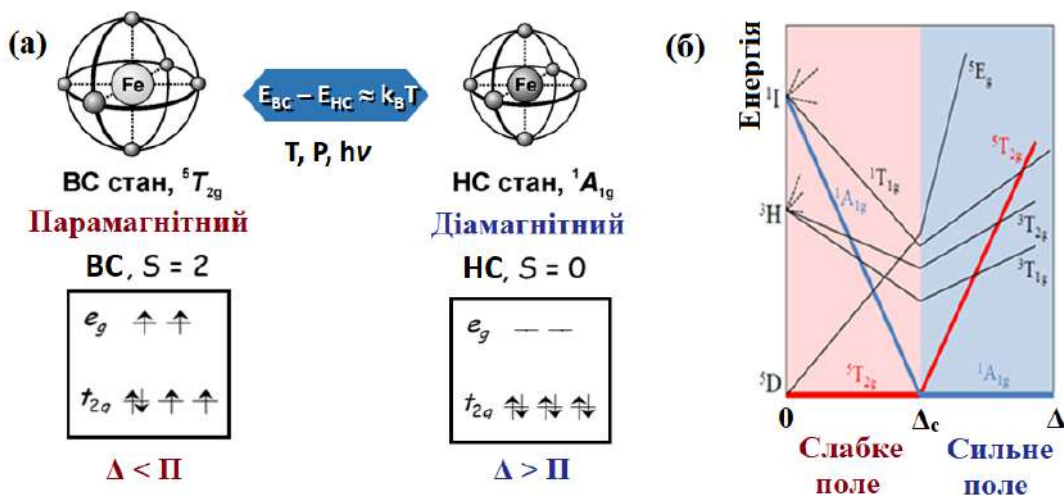


Рис. 1.1. (а) Можливі електронні конфігурації Fe(II) в октаедричному оточенні. (б) Спрощена діаграма Танабе-Сугано для йону Fe(II) з електронною конфігурацією d^6 .

Як правило, Δ залежить як від металу-комплексотворювача, так і від типу лігандів. При цьому ${}^5T_{2g}$ є основним станом лише до певного критичного значення сили поля ліганду ($\Pi = 10Dq$), після цього основним стає ${}^1A_{1g}$ стан. Класичними прикладами комплексів із різною електронною структурою є $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ та $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, які приймають ВС та НС конфігурації, відповідно. Тобто СП можливий за умови $10Dq^{\text{BC}} < \Pi < 10Dq^{\text{HC}}$. Водночас $\text{HC} \rightarrow \text{BC}$ та зворотний $\text{BC} \rightarrow \text{HC}$ переходи супроводжуються електронною реорганізацією, яка провокує суттєві структурні зміни. Так, при $\text{HC} \rightarrow \text{BC}$ переході відбувається заселення антизв'язуючих e_g орбіталей, що приводить до послаблення кратності зв'язку метал-ліганд. За такої умови зменшується і заселеність t_{2g} орбіталей, що приводить до послаблення π -дативної взаємодії між йоном металу та вакантними π^* -орбіталями ліганду. Як результат, обидва чинники приводять до збільшення довжини зв'язку метал-ліганд приблизно на 0.2 \AA , викликаючи помітні структурні зміни у комплексах $\text{Fe}(\text{II})$ зі СП. Це можна представити у вигляді зсуву мінімуму потенційних кривих НС та ВС станів (Рис. 1.2).

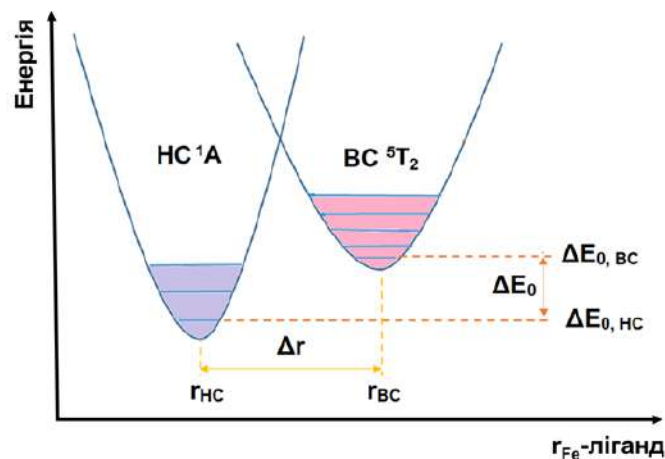


Рис. 1.2. Схематичне зображення адиабатичних потенціалів ВС та НС станів як функцій довжини зв'язку метал-ліганд. Умова спостереження СП: $\Delta E_0 \approx k_B T$.

Тобто, щоб відбувся СП, значення різниці енергії між ВС та НС станами ($\Delta E_0 = \Delta E_0^{\text{BC}} - \Delta E_0^{\text{HC}}$) повинно знаходитися в межах термічно доступних енергій $k_B T$. У цьому випадку за низьких температур комплекси будуть стабілізуватися у

НС стані. З підвищенням температури теплова енергія перетворюється на коливальну енергію, а в точці перетину потенційних кривих відбувається перехід НС \rightarrow ВС за принципом Франка-Кондона. Ця конкретна точка перетину відповідає Δ_c на діаграмі Танабе-Сугано, що представляє нестабільну область перетворення між різними станами. Отже, у сполуках, яким притаманний СП, завжди реалізується залежність $\Delta_{BC} < \Delta_c < \Delta_{НС}$.

З термодинамічної точки зору, термічно індукований СП є ентропійно викликаним процесом, оскільки ВС стан має більш високу щільність внутрішньомолекулярних коливань та більше ступеней свободи системи ($S = 2$). Для квантової механіки НС стан – це основний стан при будь-якій температурі, ВС стан – це термодинамічно сприятлива конфігурація, коли температура досить висока.

1.2 Бістабільність та гістерезис у сполуках зі СП

Бістабільність є здатністю систем знаходитись у двох різних станах за однакових умов (температури, тиску тощо), що обумовлює виникнення гістерезису. Це одна з найбільш значущих особливостей, що може супроводжувати явище СП, і яка спонукає дослідників до вивчення її природи та механізму виникнення. Однак, причину появи гістерезису у сполуках все ще важко передбачити та пояснити. У зв'язку з цим пошук та отримання нових сполук із петлею гістерезису СП носить більшою мірою емпіричний характер²². Припускається, що причиною появи гістерезису може бути як викликані СП структурні фазові зміни ґратки, так і ефективне поширення внутрішньомолекулярних структурних змін між сусідніми молекулами в сильно кооперативній ґратці. Саме електронно-фононна взаємодія між молекулами під час СП обумовлює кооперативність. Коли СП відбувається в одному конкретному центрі, тоді суттєва зміна довжини зв'язку метал-ліганд створює так званий «хімічний тиск», який передається сусіднім структурним фрагментам фононними взаємодіями.

Є декілька підходів для дизайну систем з високою вірогідністю спостереження петлі термічного гістерезису:

1) розроблення систем, що характеризуються зв'язуванням металічних центрів (центрів СП) через систему ковалентних зв'язків²³;

2) розроблення систем, що характеризуються взаємодією між центрами СП за рахунок водневих зв'язків через аніони або молекули розчинника²⁴;

3) використання при синтезі ароматичних лігандів та кон'югованих систем, між якими відбуваються $\pi \cdots \pi$ взаємодії^{25,26}.

Проте, структурні риси, що відповідальні за кооперативність системи, не є однозначними, у зв'язку з чим ймовірність виникнення гістерезису СП сильно залежить від складу системи, особливо коли в структурі присутні протийони або молекули розчинника.

1.3 Металоціанідні комплекси Fe(II) зі СП

1.3.1 Комплекси Fe(II) зі СП з диціанометалатними ко-лігандами

Загальною формулою комплексів зі СП з лінійними металоціанідними аніонами $[M^I(CN)_2]^-$ є $[Fe(L)_n\{M^I(CN)_2\}_2]$, де $n = 1-2$; $M^I = Cu, Ag, Au$; L – азиновий ліганд. Однак, через схильність атомів Cu(I) та Ag(I) мати викривлене тригональне або тетраедричне координаційне оточення існують і приклади комплексів складу $[Fe(L)_2\{M^I(L)_n(CN)_2\}]$, де $M^I = Cu, Ag$ ¹⁶.

Структурні мотиви комплексів $[Fe(L)_2\{M^I(CN)_2\}_2]$ майже завжди однакові: йони феруму(II) мають псевдооктаедричне координаційне оточення $[FeN_6]$ з двома азиновими лігандами в аксіальному положенні та чотирма металоціанідними фрагментами $[M^I(CN)_2]^-$, що займають екваторіальні позиції (Рис. 1.3). При цьому значна кількість відомих на сьогодні комплексів з лінійними металоціанідними ланцюгами отримана з використанням похідних піридину (починаючи від простих монозаміщених і закінчуючи більш складними лігандними системами з піридиновим фрагментом).

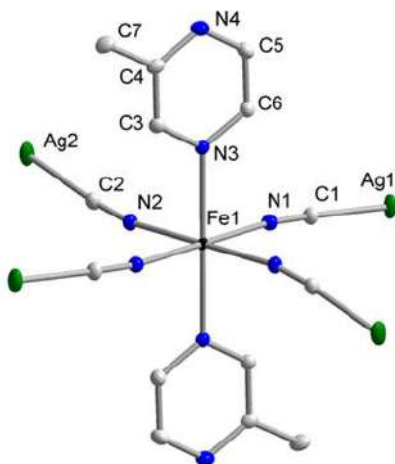


Рис. 1.3. Ключовий структурний фрагмент каркасів зі СП з лінійними металоціанідними ланцюгами $[M^I(CN)_2]^-$ на прикладі комплексу $[\text{Fe}(\text{Merz})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]^{27}$.

Наприклад, самозбірка йонів Fe^{2+} , $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ та органічних азинових лігандів, таких як 3-ціанопіридин (3CNpy)²⁸, 3-галогенпіридин (3Xpy , $\text{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)²⁹ або піримідин (pmd)^{30,31}, приводить до утворення координаційних полімерів зі СП, які представляють собою різноманітні одно- (1D), дво- (2D) та тривимірні (3D) каркаси. Характерною рисою цієї серії комплексів є схильність йону $\text{Cu}(\text{I})$ до розширення координаційної сфери. Як наслідок, координаційне оточення йону $\text{Cu}(\text{I})$ приймає викривлену тригональну $[\text{CuL}(\text{CN})_2]^-$ або тетраедричну $[\text{CuL}_2(\text{CN})_2]^-$ геометрію.

Всі сполуки ряду $[\text{Fe}(3\text{Xpy})_2\{\text{Cu}(3\text{Xpy})_n(\text{CN})_2\}_2]$ (**Cu3Xpy**) демонструють типові для СП зміни довжини зв'язку $\text{Fe}-\text{N}$ (приблизно 0.2 Å). Комплекси **Cu3Fpy**, **Cu3Clpy** та **Cu3CNpy** характеризуються низькотемпературними СП та низькою кооперативністю, що пов'язано з гнучкістю координаційної сфери $\text{Cu}(\text{I})$ (Рис. 1.4а). **Cu3Clpy** демонструє двохетапний СП ($T_{c1} = 210 \text{ K}$ та $T_{c2} = 169 \text{ K}$), що є наслідком наявності двох різних центрів $\text{Fe}(\text{II})$ у структурі.

Іншим прикладом комплексу з ланцюгом $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ є комплекс на основі піримідину складу $[\text{Fe}(\text{pmd})_2\{\text{Cu}(\text{CN})_2\}_2]$ (**Cupmd**), для якого також зберігається тенденція йону $\text{Cu}(\text{I})$ до збільшення свого координаційного числа^{30,31}. Проте в даному випадку реалізується трохи інша геометрія каркаса: якщо координаційне

оточення йону Fe(II) залишається аналогічним до вищезгаданих комплексів **Cu3Xpy**, то для йону Cu(I) спостерігається місткове з'єднання з Fe(II) через піримідиновий ліганд (Рис. 1.4б). Пов'язані таким чином лінійні ланцюги формують 2D каркас, а між металоціанідними шарами виникають купрофільні взаємодії Cu...Cu. Завдяки цьому **Cupmd** має більш жорстку структуру ніж **Cu3Xpy** та характеризується низькотемпературним СП з петлею термічного гістерезису шириною 10 К. Дослідження впливу тиску на СП для даної сполуки показало, що прикладання тиску приводить до підвищення температур переходу, зменшуючи одночасно різкість СП та ширину петлі гістерезису³¹.

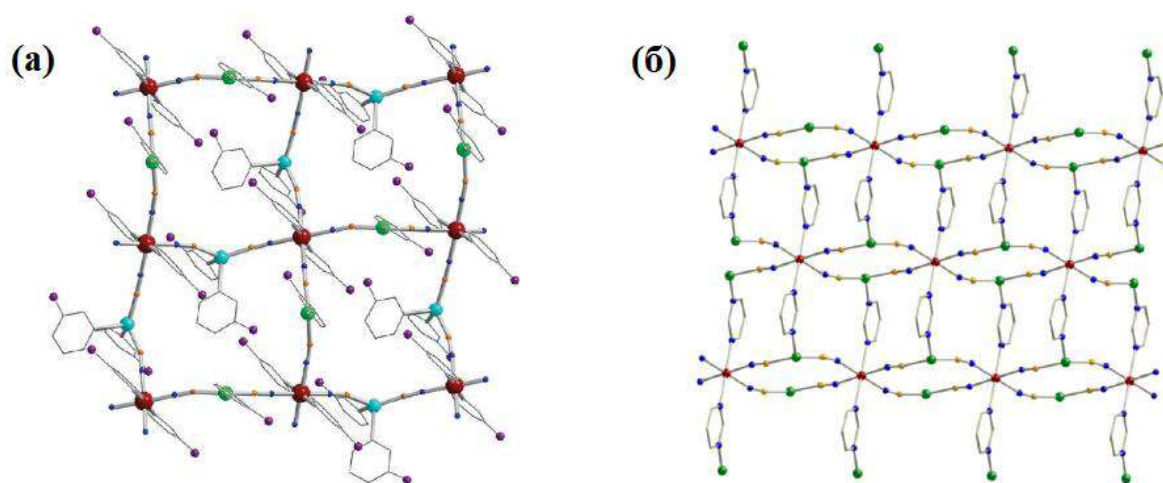


Рис. 1.4. Кристалічні структури **Cu3Fpy** (а) та **Cupmd** (б).

Подібно до комплексів на основі диціанокупрату, аналоги з диціаноаргентатом $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ та диціаноауратом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ мають той самий структурний мотив: екваторіальні положення псевдооктаедру $[\text{FeN}_6]$ займають чотири ціанідні ліганди $[\text{M}^I(\text{CN})_2]^-$, тоді як аксіальні позиції зайняті азиновими лігандами.

Було показано, що для йонів Fe(II) характерне утворення комплексів з лінійними аніонами $[\text{M}^I(\text{CN})_2]^-$ (де $\text{M}^I = \text{Ag}$ або Au) та 3-галогенпіридинами (3Xpy). Ця серія комплексів має загальну формулу $[\text{Fe}(\text{3Xpy})_2\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2]$ (**M^I3Xpy**) (X = F, Cl, Br та I), а їхні структури схожі між собою^{32,33}. Практично лінійні ланцюги $[\text{M}^I(\text{CN})_2]^-$ з'єднують між собою йони Fe(II), утворюючи

металоціанідні 2D шари зі структурним мотивом $\{\text{Fe}[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]\}_4$. При цьому металоціанідні шари організовані таким чином, що йони феруму одного шару знаходяться нижче або вище центру вікон $\{\text{Fe}[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]\}_4$ іншого шару. Більш того, металоціанідні шари розташовані попарно з міжшаровою відстанню приблизно 3.0–3.2 Å, що вказує на наявність сильних аргентофільних/аурофільних взаємодій. Якщо **Ag₃Fpy**, **Ag₃Clpy** та **Au₃Fpy** властивий СП, то інші комплекси **M^I₃Xpy** (де M^I = Ag; X = Br, I та M^I = Au; X = Cl, Br, I) залишаються високоспіновими у всьому діапазоні досліджуваних температур. Комплекс **Ag₃Fpy** характеризується двоетапним СП за низьких температур (T_{c1} = 146, T_{c2} = 91 К, відповідно), що пояснюється наявністю двох кристалографічно різних центрів Fe(II) в структурі. Для **Ag₃Clpy** СП є незавершеним (Рис. 1.5а). У той же час, для **Au₃Fpy** можливі дві магнітні поведінки. У першому випадку спостерігається незавершений одноетапний СП з асиметричною петлею термічного гістерезису шириною 5 К. У другому випадку це завершений двоетапний СП. Хоча така магнітна поведінка комплексу свідчить про існування двох поліморфів, проте цього не вдалося підтвердити кристалографічно. Більш того, прикладання тиску 0.26 ГПа до комплексу з незавершеним одноетапним СП індукує ідентичний другому випадку завершений двоетапний СП (Рис. 1.5б).

До того ж, Кітазава зі співробітниками повідомили про успішне використання 4-галогенпіридинів (4Xpy) для отримання комплексів $[\text{Fe}(4\text{Xpy})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ (де X = Cl, Br, I), яким властиве явище СП. Комплекси на основі 4Xpy характеризуються вищими значеннями температур СП, ніж їхні аналоги на основі 3Xpy³⁴.

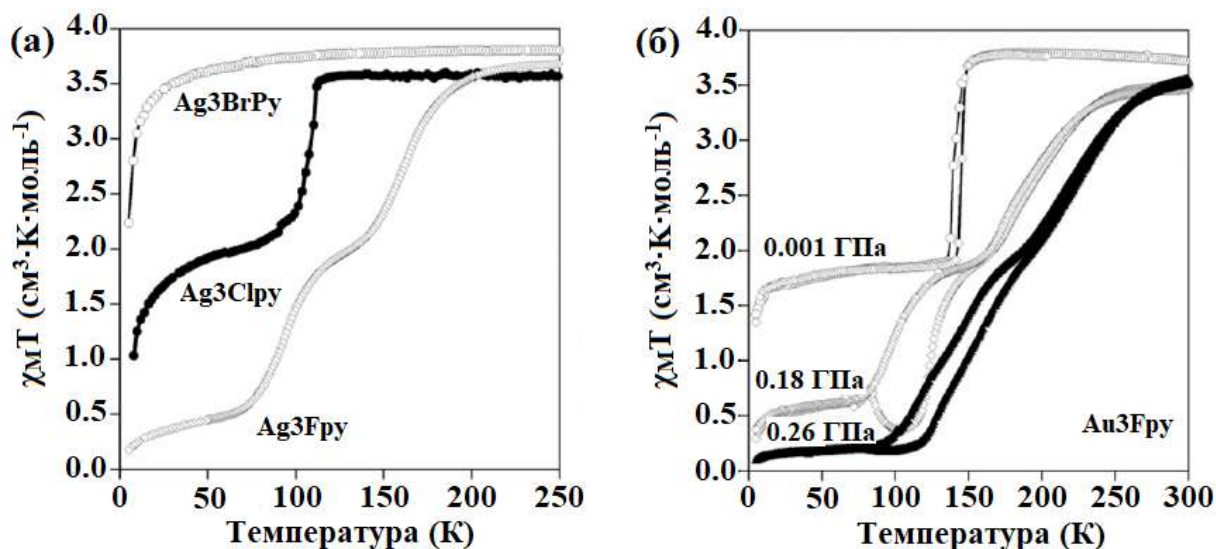


Рис. 1.5. Магнітні властивості Ag_3Xpy ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) (а). Магнітні властивості Au_3Fpy при 0.0001, 0.18 та 0.26 ГПа (б).

На відміну $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, схильність до розширення координаційної сфери комплексів з фрагментом $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ (де $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}$ або Au) значно зменшується. Тим не менше, формування *in situ* аніонів $[\text{Ag}(\text{L})_n(\text{CN})_2]^-$ у розчині все ж таки спостерігається, особливо в присутності надлишку ліганду. Так, використання надлишку 3Vrpy або 3Ipy приводить до утворення комплексів складу $[\text{Fe}(3\text{Xpy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}\{\text{Ag}(3\text{Xpy})(\text{CN})_2\}] \cdot 3\text{Xpy}$ (Ag_3Xpy^*) (де $\text{X} = \text{Br}$ або I), які є ізоструктурними між собою³². Ці сполуки містять одразу два різні ціанідні фрагменти: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ та $[\text{Ag}(3\text{Xpy})(\text{CN})_2]^-$ (Рис. 1.6а). На відміну від Ag_3Xpy , металоціанідні шари в Ag_3Xpy^* поширюються більш рівномірно з міжшаровою відстанню приблизно 8 Å (Рис. 1.6б). Вільний простір між шарами частково зайнятий гостьовими молекулами 3-Vrpy або 3-Ipy . Через відмінність в організації структури ці комплекси не характеризуються наявністю аргентофільних взаємодій. У результаті основні параметри СП комплексів Ag_3Xpy^* (де $\text{X} = \text{Br}$ або I) сильно відрізняються від параметрів СП комплексів Ag_3Xpy (де $\text{X} = \text{Br}$ або I), що є парамагнітними у всьому діапазоні досліджуваних температур.

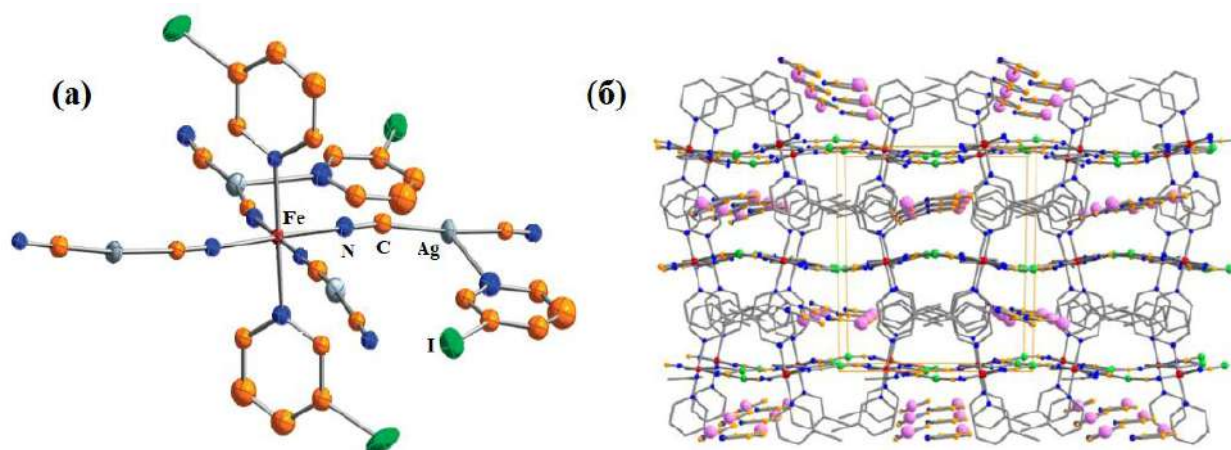


Рис. 1.6. Ключовий структурний фрагмент (а) та кристалічне пакування (б) комплексу Ag_3Ipy^* , що містить як аніони $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, так і $[\text{Ag}(3\text{Xpy})(\text{CN})_2]^-$.

Треба зазначити, що комплексів із фрагментами $[\text{Au}(3\text{Xpy})(\text{CN})_2]^-$ не було отримано, що можна пояснити більш інертною природою йонів $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ та наявністю стійких ауорофільних взаємодій. Використання надлишку ліганду приводить до отримання сполук, каркаси яких містять молекули ліганду як гостьові молекули. Прикладом такого комплексу є $\text{Au}_3\text{Ipy} \cdot (3\text{Ipy})_{0.5}$, що характеризується двохетапним СП за низьких температур, тоді як Au_3Ipy залишається парамагнітним у всьому діапазоні досліджуваних температур³³. Цей приклад свідчить про те, що включення гостьових молекул у каркас (у даному випадку молекул 3Ipy) має значний вплив на СП.

Використання 3-ціанопіридину (3CNpy) як ліганду дозволяє отримати два ізоструктурних координаційних полімери Fe(II) зі СП складу $[\text{Fe}(3\text{CNpy})_2\{\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (де $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}$ або Au) ($\text{M}^{\text{I}}3\text{CNpy} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$)^{35,36}. Завдяки поруватості каркасів та особливостям розташування координованих лігандів 3CNpy, структурною особливістю обох комплексів є потрійне взаємопереплетення каркасів $\{\text{Fe}[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\}_\infty$, які утримуються між собою за рахунок аргентофільних/ауорофільних взаємодій. При цьому $\text{Ag}_33\text{CNpy} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ характеризується завершеним одноетапним СП без гістерезису з $T_c = 187$ К. Тоді як його ізоструктурний аналог $\text{Au}_33\text{CNpy} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ зазнає незавершеного одноетапного СП (лише 30% йонів Fe(II) зазнає СП) з

петлею термічного гістерезису шириною 6 К. Водночас залежно від умов синтезу можна отримати два інші супрамолекулярні ізомери $\text{Au}_3\text{CNpy}\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, що характеризуються кардинально різними параметрами СП (Рис. 1.7).

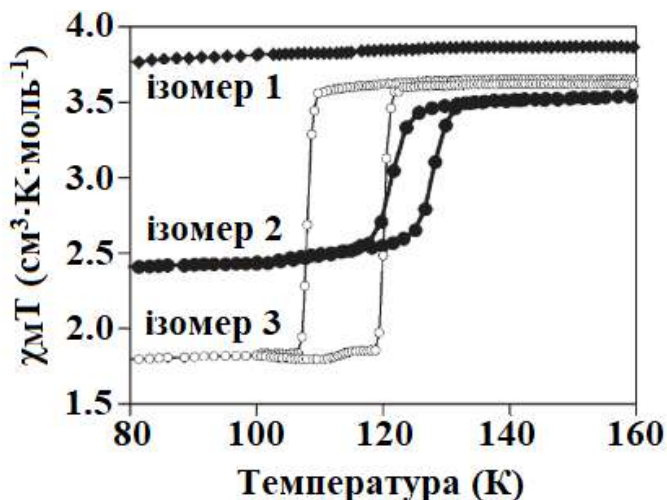


Рис. 1.7. Магнітні властивості супрамолекулярних ізомерів $\text{Au}_3\text{CNpy}\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$.

Введення аліфатичних замісників у піридинове кільце також сильно впливає на параметри СП^{37–40}. Наприклад, заміщення атома водню в Ag_3Npy на метильну групу приводить до отримання комплексу Ag_3Mepy , який залишається в ВС стані у всьому діапазоні досліджуваних температур. На відміну від цього, Ag_4Mepy зазнає поступового СП. Хоча кристалічних структур Ag_3Mepy та Ag_4Mepy отримано не було, очікується, що вони будуть подібними до структури гомологічної сполуки Au_4Mepy , для якої успішно було проведено структурні дослідження. Au_4Mepy має типову для даного класу сполук двошарову структуру, що утримується сильними ауофільними взаємодіями (як і в випадку комплексів на основі 3-галогенпіридинів), та характеризується рідкісним трьохетапним СП³⁸. Іншим представником цієї серії є комплекс $[\text{Fe}(\text{3,5Mepy})_2\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$ ($\text{Ag}_3,5\text{Me}_2\text{py}$) на основі 3,5-диметилпіридину (3,5Mepy), що характеризується одноетапним СП за низьких температур ($T_c = 235 \text{ K}$)³⁹. Ця сполука є нетиповою, оскільки під час процесу кристалізації аніон $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ частково перетворюється в лінійний фрагмент $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$. Як результат, структура комплексу являє собою систему

трьох переплетених 3D каркасів. За такої умови спостерігається сильна залежність супрамолекулярних аргентофільних взаємодій від спінового стану Fe(II). Так, відстань Ag \cdots Ag у ВС стані комплексу становить 3.224 Å, а у НС стані це значення зменшується до 3.073 Å.

Введення до піридинового кільця більш об'ємних замісників також дозволяє отримати комплекси Fe(II) зі СП^{41,42}. Так, наприклад, науковою групою проф. Гютліха було отримано та охарактеризовано комплекси складу [Fe(4Phpy)₂{M^I(CN)₂}]₂·nH₂O (де 4Phpy = 4-фенілпіридин; M^I = Ag, n = 1; M^I = Au, n = 0.5), які зазнають СП з T_{c1} = 213 К і T_{c2} = 162 К для **Ag4Phpy·H₂O** та T_c = 225 К для **Au4Phpy·1/2H₂O**.

У той же час, самозбірка металоціанідного аніону [M^I(CN)₂]⁻ (M^I = Ag, Au), піримідину (pmd) та йонів Fe(II) дозволяє отримувати широке різноманіття координаційних полімерів з цікавими властивостями. Зокрема, [Fe(pmd){Ag₃(CN)₂}{Ag(CN)₂}] (**Agpmd***)⁴³; структурні ізомери [Fe(pmd)₂{Ag(CN)₂}]₂ (**α-Agpmd₂**, **β-Agpmd₂**)⁴⁴; [Fe(pmd)(H₂O){M^I(CN)₂}]₂·H₂O (**M^IpmdH₂O**) (M^I = Ag, Au)⁴⁵; [Fe(pmd){M^I(CN)₂}]₂ (**M^Ipmd**) (M^I = Ag, Au)⁴⁵. Кристалізація таких комплексів дуже сильно залежить від умов синтезу (в тому числі від температурного контролю при синтезі). Наприклад, отримання монокристалів **Agpmd*** та **AgpmdH₂O** відбувається в процесі дифузії за температури нижче 288 К. Монокристали **α-Agpmd₂** та **β-Agpmd₂** утворюються за температури близько 303 К разом з невеликою кількістю кристалів **AgpmdH₂O**.

Комплекси **α-Agpmd₂** та **β-Agpmd₂** є структурними ізомерами. Ізомерія пов'язана з конформаційними змінами, що відбуваються в лігандах [Ag(CN)₂]⁻. Так, α-ізомер являє собою систему двох однакових сіток, що взаємопереплітаються, тоді як у β-ізомері взаємопроникнення не відбувається (Рис. 1.8). Відмінність у кристалічному пакуванні безпосередньо впливає на параметри СП. Так, α-ізомер є ВС у всьому діапазоні досліджуваних температур, тоді як β-ізомер зазнає одноетапного СП з петлею гістерезису шириною 5 К⁴⁴.

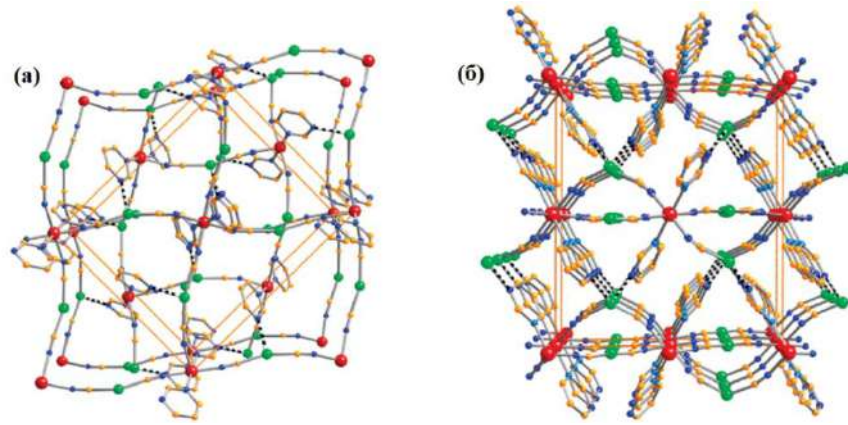


Рис. 1.8. Кристалічні структури двох структурних ізомерів: α - Agpmd_2 (а) та β - Agpmd_2 (б).

Іншим цікавим прикладом є комплекси $\text{M}^{\text{I}}\text{pmdH}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}, \text{Au}$). Незважаючи на їхню ізоструктурність, вони характеризуються різною поведінкою термічно індукованого СП під тиском⁴⁶. Хоча температури СП зростають зі збільшенням тиску в обох випадках, проте AgpmdH_2O є більш чутливим до тиску: спостерігається більш помітне зміщення температур переходу (приблизно на 100 К) при збільшенні тиску від 0.0001 до 0.34 ГПа. Тоді як для AupmdH_2O спостерігається зсув лише на 20 К за тих же експериментальних умов. До того ж, збільшення тиску для AgpmdH_2O приводить не тільки до зміщення петлі термічного гістерезису в діапазон кімнатної температури, але й до збільшення його ширини (Рис. 1.9).

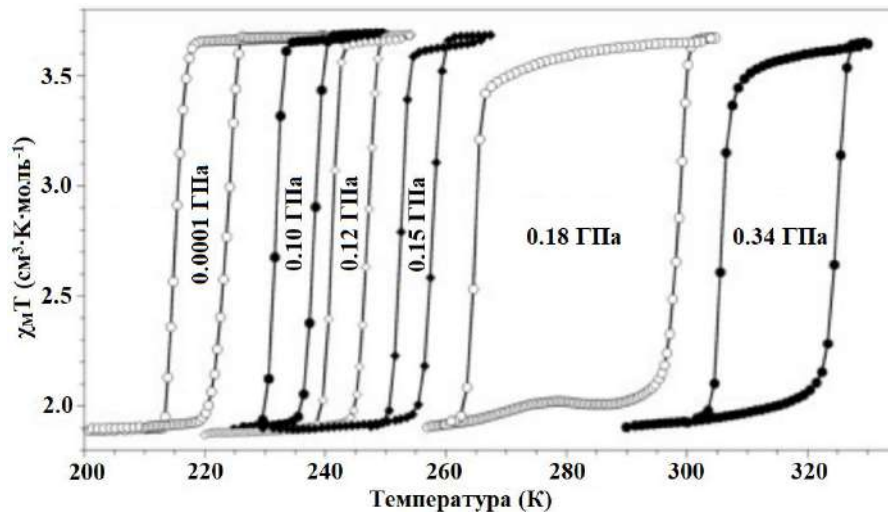


Рис. 1.9. Магнітні властивості AgpmdH_2O при різних значеннях прикладеного до системи тиску.

Використання 5Brpmd (5-бромпіримідин) або 4Merpmd (4-метилпіримідин) замість pmd дозволило отримати комплекси **Ag5Brpmd** та **Au4Merpmd**, які характеризуються СП^{47,48}.

Іншою вдалою стратегією є отримання 3D координаційних полімерів зі СП на основі місткових лігандів (Рис. 1.11), оскільки важливою характеристикою більшості 3D каркасів є їхня висока поруватість, що дозволяє їм сорбувати гостьові молекули різного розміру. Перші сполуки даної серії було отримано у 2002 році групою проф. Реалія, яка використовувала 4,4'-біпіридин (4,4'-bipy) та біспіридилетилен (bpe) як місткові ліганди⁴⁹. Загальна формула згаданих комплексів – $[\text{Fe}(\text{L})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]_n$, а головною структурною особливістю є те, що місткові азинові ліганди пов'язують між собою атом Fe(II) одного металоціанідного шару та атом Ag(I), що належить сусідньому 2D шару $\{\text{Fe}_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\}_\infty$ (Рис. 1.10а). Результати магнітних вимірювань вказують на те, що комплекс на основі 4,4'-bipy є ВС у всьому діапазоні досліджуваних температур за стандартних умов. Прикладання до сполуки тиску (щонайменше 0.46 ГПа) ініціює незавершений одноетапний СП. У той же час, використання біциклічного азинового ліганду bpe дозволяє отримати як комплекс, що характеризується незавершеним одноетапним СП із широкою петлею термічного гістерезису (95 К) за стандартних умов, так і комплекс Fe(II) з координаційним оточенням $[\text{FeN}_2\text{O}_4]$, що не містить металоціанідні фрагменти та залишається високоспіною у всьому діапазоні досліджуваних температур через екваторіально координовані молекули води⁵⁰.

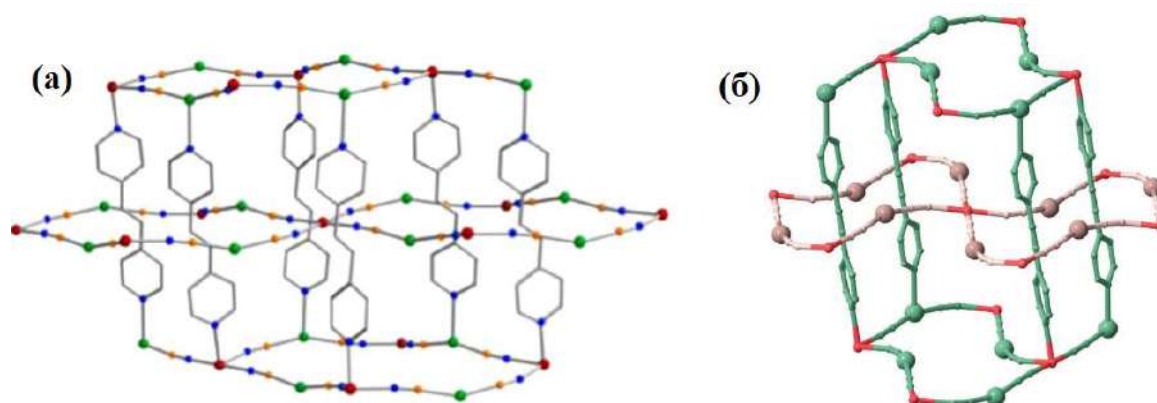


Рис. 1.10. Зображення двох взаємопроникних каркасів **Agbpe** (а) та **Agbpac** (б).

Таку ж саму структурну особливість має й комплекс зі СП на основі 4,4'-біс(піридил)ацетилену (bpac) (**Agbpac**) (Рис. 1.10б). Він є ізоструктурним до комплексів на основі 4,4'-bipy та bpe, але на відміну від них, **Agbpac** зазнає незавершеного багатоетапного СП, який змінюється при наступних термічних циклах⁵¹.

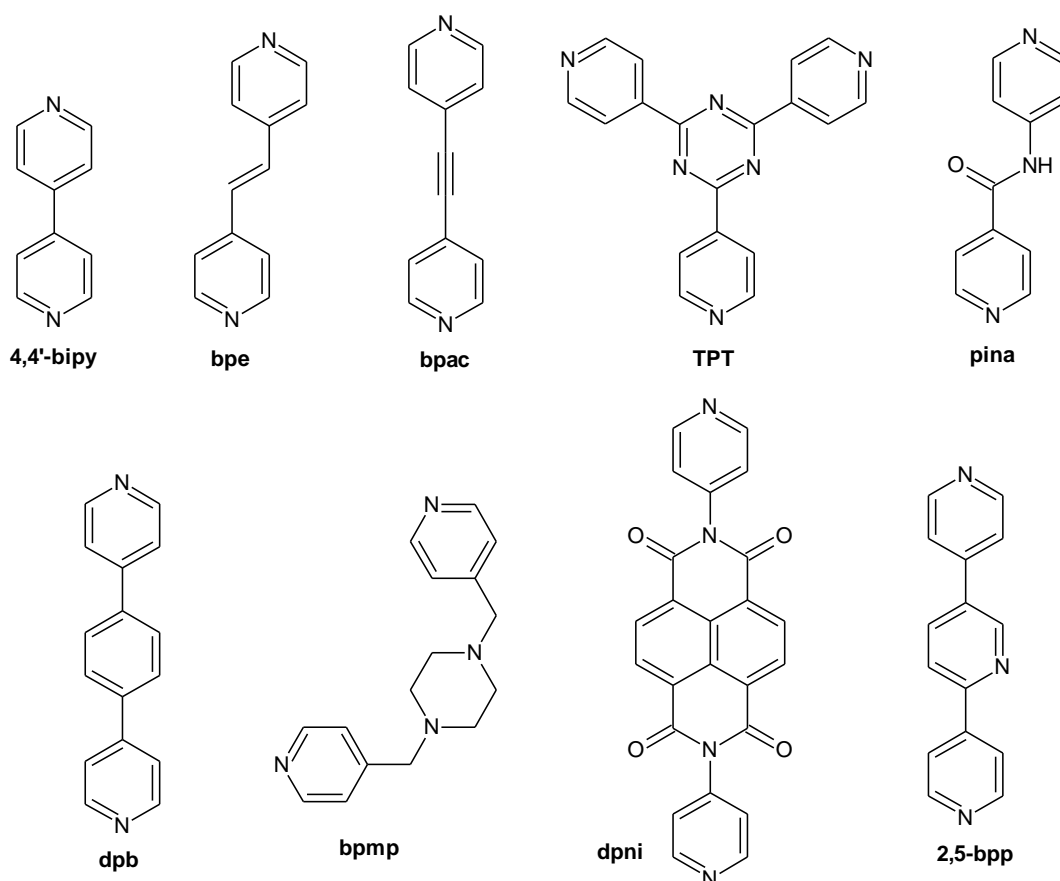


Рис. 1.11. Місткові азинові ліганди, що використовуються для отримання поруватих 3D аналогів клатратів Гофманна.

Іншими прикладами комплексів з лінійними ланцюгами $[M^I(CN)_2]^-$ ($M^I = Ag, Au$) та містковими лігандами є координаційні полімери на основі (2,4,6-трис(4-піридил)-1,3,5-триазину (ТРТ)⁵², 1,4-ди(піридин-4-іл)бензену (dpb)^{53,54}, 1,4-біс-(піридин-4-ілметил)піперазину (bpmp)⁵⁵, *N,N'*-ді-(4-піридил)-1,4,5,8-нафталантетракарбоксіміду (dpni)⁵⁶, 2,5-біс(піридин-4-іл)піридину (2,5-bpp)⁵⁷ та *N*-(піридин-4-іл)-ізонікотінамід (pina)⁵⁸. Для комплексів на основі цих лігандних систем реалізується трохи інша координація на відміну від сполук

на основі 4,4'-біру, бре та брас. А саме: азинові ліганди пов'язують між собою виключно атоми Fe(II) сусідніх металоціанідних шарів. Крім того, важливою особливістю всіх цих комплексів є залежність основних параметрів СП (температура, різкість, завершеність, гістерезис) від наявності/відсутності молекул розчинника у доступних порах каркаса. З точки зору магнітної поведінки, особливу увагу привертають сольватовані комплекси складу $\{\text{Fe}(\text{pina})[\text{M}(\text{CN})_2]_2\} \cdot x\text{MeOH}$ ($x = 0-5$; **Agpina**·xMeOH та **Aupina**·xMeOH), які демонструють двох- та чотирьохетапні спінові переходи, відповідно⁵⁸. Однак, коли ці сполуки втрачають молекули розчинника, магнітна поведінка різко змінюється та СП у сполуках стає незавершеним, що свідчить про відповідний вплив гостей молекул на перебіг СП (Рис. 1.12).

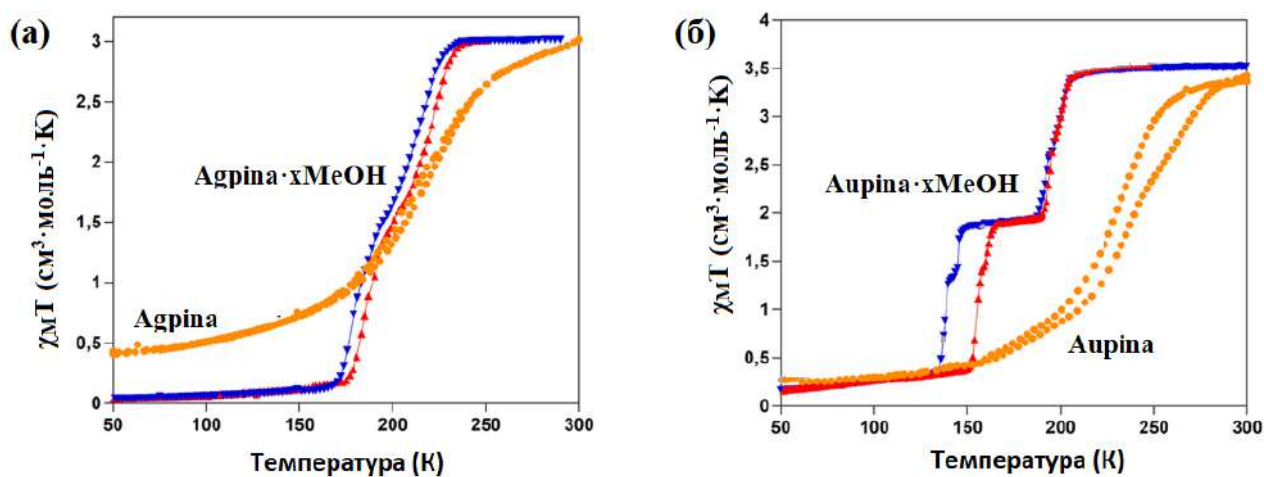


Рис. 1.12. Температурні залежності магнітної сприйнятливості (χ_{MT}) для сольватованої та десольватованої форм комплексів **Agpina** (а) та **Aupina** (б).

Іншим цікавим прикладом є координаційний полімер на основі dnpni (**Agdnpni**·4CH₃CN), який здатен зворотньо змінювати характер СП з плавного незавершеного на різкий завершений за рахунок процесу десорбції/сорбції молекул розчинника (CH₃CN)⁵⁸ (Рис. 1.13).

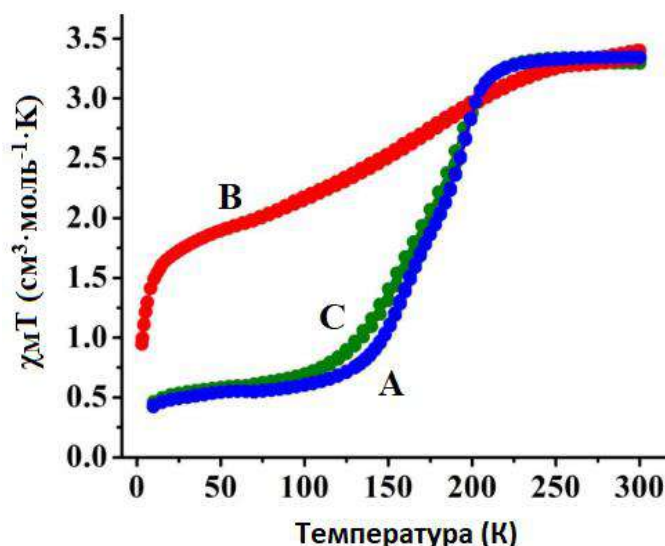


Рис. 1.13. Температурна залежність χ_{MT} для $\text{Agdpni} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$: свіжеотриманий зразок (A); десольватований зразок (B); сольватований зразок, отриманий після десорбції (C).

Значного прогресу в отриманні 3D координаційних каркасів з багатоетапними СП було досягнуто групою проф. Тонга. Вони показали, що використання різноманітних місткових лігандних систем (таких як 4-abpt або dpoda), а також введення різних гостьових молекул (ДМФА, метанол, нафтален тощо), приводить до деяких спотворень у каркасі (у тому числі через різні взаємодії «хазяїн-гість»), що викликає порушення симетрії, необхідної для появи багатоетапного СП. Особливу увагу заслуговує комплекс $[\text{Fe}(4\text{-abpt})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{EtOH}$ ($\text{Ag}4\text{abpt} \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{EtOH}$) (де 4-abpt = 4-аміно-3,5-біс(4-піридил)-1,2,4-триазол), який демонструє рідкісний чотирьохетапний СП. Більше того, змінюючи в цьому каркасі гостьові молекули, можна досягти гістерезисного двох- (ДМФА + ацетонітрил) та одноетапного (етанол або ацетонітрил) СП⁵⁹ (Рис. 1.14). Таким чином, ці дослідження демонструють, що введення кількох розчинників, здатних до сильних водневих взаємодій, є дієвою стратегією для дизайну сполук із багатоетапним СП.

На відміну від піридину, незаміщений піразин (pz) виступає як містковий ліганд. Саме тому його використання приводить до утворення 3D каркасів, які характеризуються високооперативними СП за більш високих температур, ніж

піридинові комплекси. З погляду практичного застосування цікавими є комплекси $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{MeCN}$ (**Agpz·MeCN**) та $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ (**Aupz**), які характеризуються рідкісними високотемпературними СП ($T_{c\downarrow} = 356 \text{ K}$ та $T_{c\uparrow} = 370 \text{ K}$ для **Agpz**, $T_{c\downarrow} = 349 \text{ K}$ та $T_{c\uparrow} = 367 \text{ K}$ для **Aupz**)^{60,61}.

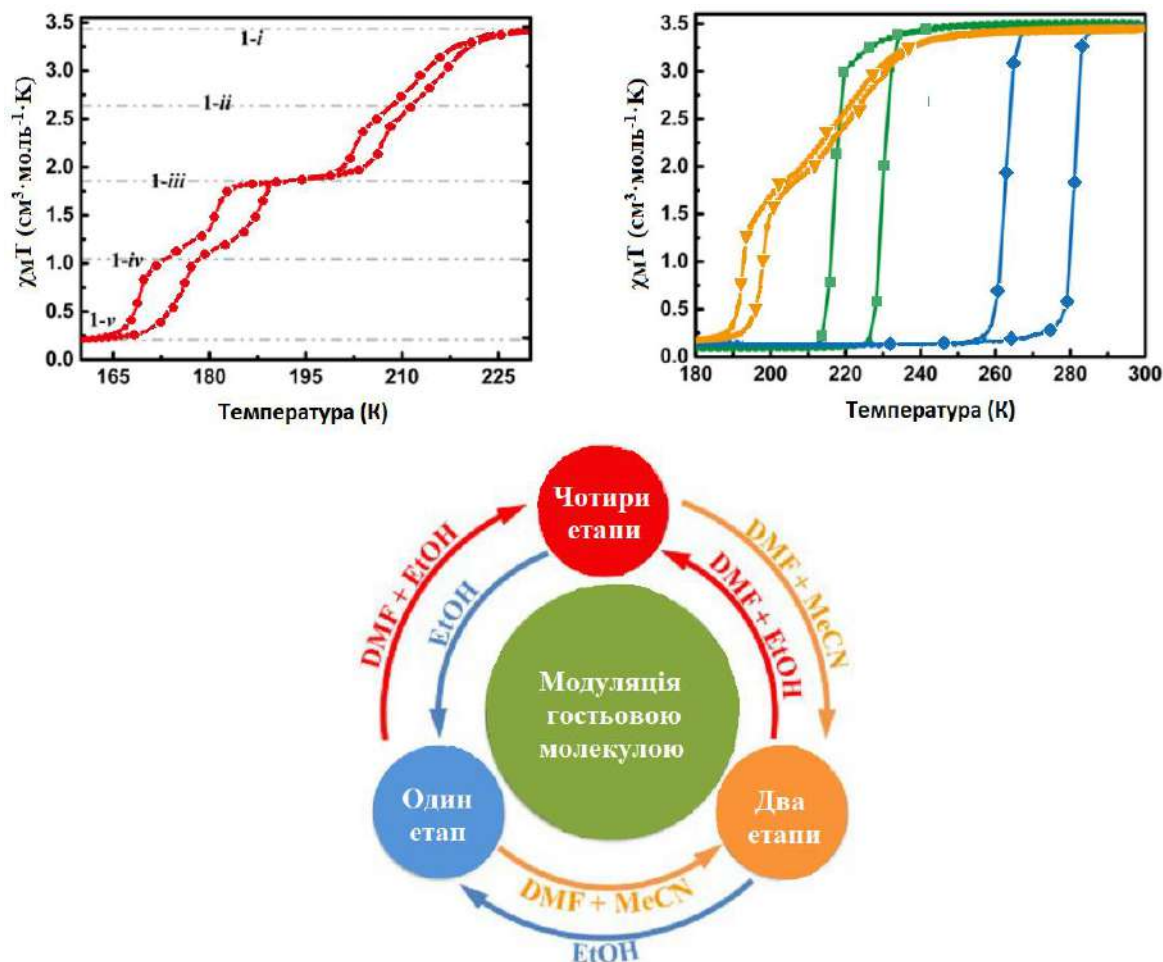


Рис. 1.14. Температурні залежності χ_{MT} для **Ag4abpt·2DMF·EtOH** (●), **Ag4abpt·2DMF·MeCN** (▼), **Ag4abpt·xEtOH** (◆) та **Ag4abpt·yMeCN** (■).

Функціоналізація піразинового ліганду та його похідних також приводить до цікавих результатів. Наприклад, використання 2-фторпіразину (Fpz) дозволяє отримати сполуку складу $[\text{Fe}(\text{Fpz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ (**AuFpz**), яка демонструє гістерезисний СП, проте за більш низьких температур ($T_{c\downarrow} = 196 \text{ K}$ та $T_{c\uparrow} = 262 \text{ K}$) ніж для **Aupz**. Крім того, **AuFpz** характеризується невеликими плато при $\text{BC} \rightarrow \text{HC}$ (при 91% завершеності) та $\text{HC} \rightarrow \text{BC}$ (при 23% завершеності) переходах⁶². Іншим прикладом є комплекс $[\text{Fe}(\text{Merpz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$

(Merz = метилпіразин), який зазнає незавершеного двохетапного СП з $T_{c1} = 308$ К та $T_{c2} = 170$ К. Тоді як «срібний» аналог залишається ВС у всьому діапазоні досліджуваних температур²⁷.

Використання біциклічних азинових лігандів також дає позитивні результати. Проте на сьогоднішній день прикладів комплексів Fe(II) зі СП на їхній основі не так вже і багато. Одним з таких є 2D комплекс на основі ізохіноліну (isoq) складу $[\text{Fe}(\text{isoq})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$, який характеризується двохетапним СП з $T_{c1} = 143$ К та $T_{c2} = 132$ К⁶³. А використовуючи 2,6-нафтиридин (2,6-naphthy) як ліганд, можна отримати як сполуку з завершеним двохетапним СП в діапазоні температур 150–215 К, $[\text{Fe}(2,6\text{-naphthy})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}]$, так і сполуку з незавершеним одноетапним СП, $[\text{Fe}(2,6\text{-naphthy})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0.5\text{PhNO}_2$. Водночас слід зауважити, що до складу Ag-вмісного аналогу входить $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ аніон⁶⁴.

1.3.2. Комплекси Fe(II) зі СП з тетраціанометалатними ко-лігандами

Координаційні полімери Fe(II) зі СП на основі тетраціанометалатів $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ (де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) є аналогами 2D клатрату Гофманна складу $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, синтезованого ще у 1897 р. шляхом змішування водного розчину аміаку з ціанідом нікелю та бенzenом. Пізніше, шляхом заміни Ni(II) на Fe(II), а також використовуючи різні азинові та плококвдратні ціанометалатні ліганди, вдалось отримати клас сполук загальної формули $[\text{Fe}(\text{L})_n\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (де $n = 1-2$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; L – азиновий ліганд). У цих сполуках структурні особливості формування псевдооктаедру $[\text{FeN}_6]$ залишаються незмінними щодо тих, які вже обговорювались для комплексів на основі аніонів $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$. Деяка різниця виникає внаслідок структурних відмінностей у формуванні зв'язків та їхньої геометрії, спровокованих містковими плококвдратними металоціанідними аніонами $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$. А саме: заміна диціанометалатних йонів на тетраціанометалатні зменшує розмір сіток $\{\text{Fe}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]_2\}$ в 2D шарах майже в чотири рази порівняно з сітками $\{\text{Fe}_4[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_4\}$. Як результат, на основі плоскоквдратних аніонів $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$

формуються більш щільні та жорсткі каркаси зі СП. Це так само забезпечує більш ефективну передачу структурних змін викликаних СП, а, отже, і більш кооперативний СП.

Наприклад, самозбірка йонів Fe(II), металоціанідного аніону $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ ($M^{II} = Ni, Pd, Pt$), піридину (py) ($M^{II}Py$)⁶⁵⁻⁶⁷ та його похідних (наприклад, 2-, 3- або 4-Меру ($M^{II}Meru$)⁶⁸, 3-Хру ($X = F, Cl, Br, I$) ($M^{II}3Xru$)^{69,70} або 4-фенілпіридин ($M^{II}4Phpy$)^{41,71-73}) приводить до утворення 2D координаційних полімерів загальної формули $[Fe(L)_2M^{II}(CN)_4]$, що характеризуються кардинально різними параметрами СП. При цьому $Nipy$, $M^{II}3Fru$, $M^{II}3Iru$ та $Pt3Clpy$ є ізоструктурними між собою та кристалізуються у моноклінній просторовій групі $C2/m$. Тоді як $M^{II}3Clpy$ ($M^{II} = Ni, Pd$) та $M^{II}3Brpy$ при кімнатній температурі кристалізуються у орторомбічній просторовій групі $Pnc2$. Практично всі сполуки цієї серії характеризуються висококооперативними СП (Табл. 1.1). Як результат, це відображається суттєвими змінами термодинамічних параметрів при СП. Зокрема, для серії комплексів $M^{II}3Fru$, значення зміни ентропії (ΔS) наближаються до $90 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, що приблизно на 10–30% більше, ніж аналогічні значення для схожих 2D ($M^{II}py$, $M^{II}4Phpy$) та 3D ($M^{II}pz$) каркасів.

Табл. 1.1. Параметри СП у 2D аналогах клатратів Гофманна на основі піридину та його похідних.

| Сполука | Формула | СП | $T_{c\uparrow} / \text{K}$ | $T_{c\downarrow} / \text{K}$ | $\Delta T / \text{K}$ |
|----------------|--------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Nipy | $[Fe(py)_2Ni(CN)_4]$ | незавершений | 186 | 195 | 9 |
| Pdpy | $[Fe(py)_2Pd(CN)_4]$ | завершений | 208 | 213 | 5 |
| Ptpy | $[Fe(py)_2Pt(CN)_4]$ | завершений | 208 | 216 | 8 |
| Ni3Fpy | $[Fe(3-Fpy)_2Ni(CN)_4]$ | завершений | 206 | 234 | 28 |
| Pd3Fpy | $[Fe(3-Fpy)_2Pd(CN)_4]$ | завершений | 214 | 248 | 34 |
| Pt3Fpy | $[Fe(3-Fpy)_2Pt(CN)_4]$ | завершений | 214 | 240 | 26 |
| Ni3Clpy | $[Fe(3-Clpy)_2Ni(CN)_4]$ | незавершений (50%) | 106 | 123 | 17 |
| Pd3Clpy | $[Fe(3-Clpy)_2Pd(CN)_4]$ | завершений | 170/141 | 165/148 | 5/7 |

| Сполука | Формула | СП | $T_c \uparrow / K$ | $T_c \downarrow / K$ | $\Delta T / K$ |
|-----------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|----------------|
| Pt3Clpy | $[Fe(3-Clpy)_2Pt(CN)_4]$ | завершений | 141 | 161 | 20 |
| Ni3Merpy | $[Fe(3-Merpy)_2Ni(CN)_4]$ | незавершений (50%) | 88 | 105 | 17 |
| Ni4Phpy | $[Fe(4-phpy)_2Ni(CN)_4]$ | незавершений | 135 | 158 | 23 |
| Pd4Phpy | $[Fe(4-phpy)_2Pd(CN)_4]$ | завершений | 163 | 203 | 40 |
| Pt4Phpy | $[Fe(4-phpy)_2Pt(CN)_4]$ | завершений | 185 | 225 | 40 |

Треба зазначити, що значну роль у кооперативності систем відіграє природа замісника в аксіальному ліганді. Яскравим прикладом цього є серія комплексів $M^{II}3Npy$ та $M^{II}3Fpy$, для яких реалізується практично однакові структурні особливості, проте кооперативність виявляється більшою для $M^{II}3Fpy$. Це пов'язано з більш ефективним заповненням пустот каркасу атомами фтору у порівнянні з атомами гідрогену. Як результат, спостерігається легше поширення лігандами 3-Fpy ряду вібраційних мод в порівнянні з ру. Ця ж гіпотеза працює для пояснення відмінностей у кооперативності для іншої серії піридинових комплексів: при переході від $M^{II}3Fpy$ до $M^{II}3Clpy$. У даному випадку $M^{II}3Clpy$ комплекси характеризуються СП за більш низьких температур та з вузькою петлею термічного гістерезису, тобто меншою кооперативністю. Це пов'язано з тим, що атоми хлору є більш поляризованими в порівнянні з атомами фтору. Завдяки цьому атоми хлору більш ефективно діють як «амортизатор» ніж як «передавач» структурних змін, уповільнюючи при цьому поширення вібраційних мод, викликаних СП. Таким чином, загальним спостереженням для цієї серії комплексів є те, що незалежно від M^{II} (Ni, Pd або Pt), значення температур СП змінюються наступним чином: $3Merpy \leq 3Clpy \ll 4Phpy \leq Npy < 3Fpy$ (Табл. 1.1).

Більш того, вплив металоціанідного аніона $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ також є вагомим. Підтвердженням цього є помітна дестабілізація НС стану при переході від похідних Npy до 3Merpy та від Pt до Ni. Якщо **Ni3Merpy** та **Ni3Clpy** характеризуються незавершеним СП (лише у 50% йонів Fe(II)), то їхні аналоги

на основі Pd та Pt – завершеним СП. При цьому для **Pd3Clpy** СП є двохетапним, а для **Pt3Clpy** – одноетапним.

Іншим яскравим прикладом є 2D аналоги клатратів Гофманна на основі 3-амінопіридину (3NH₂py) загальної формули [Fe(3NH₂py)₂M^{II}(CN)₄](M^{II}3NH₂py)⁷⁴. Завдяки численному набору міжмолекулярних взаємодій (π···π контакти, водневі зв'язки тощо), всі комплекси цієї серії характеризуються висококооперативними СП з широкою петлею термічного гістерезису (25, 37 та 30 К відповідно для **Ni3NH₂py**, **Pd3NH₂py** та **Pt3NH₂py**), проте значення температур переходу дещо відрізняються один від одного (T_{c↓} = 148 К та T_{c↑} = 173 К для **Ni3NH₂py**; T_{c↓} = 169 К та T_{c↑} = 206 К для **Pd3NH₂py**; T_{c↓} = 183 К та T_{c↑} = 213 К для **Pt3NH₂py**). Тобто спостерігається тенденція щодо збільшення значень температур СП від Ni до Pt: **Ni3NH₂py** < **Pd3NH₂py** < **Pt3NH₂py**.

Використання більш довгих за розміром похідних піридину (Рис. 1.15), таких як 4-стірилпіридин (stpy)⁷⁵, 4-(2-фенілетил)піридин (per)⁷⁵, 4-(1H-піразол-3-іл)піридин (Hppy)⁷⁶ та 1-(2-піридил)-2-(4-піридил)етилен (ppe)⁷⁷, дозволяє отримати поруваті 2D аналоги клатратів Гофманна зі СП.

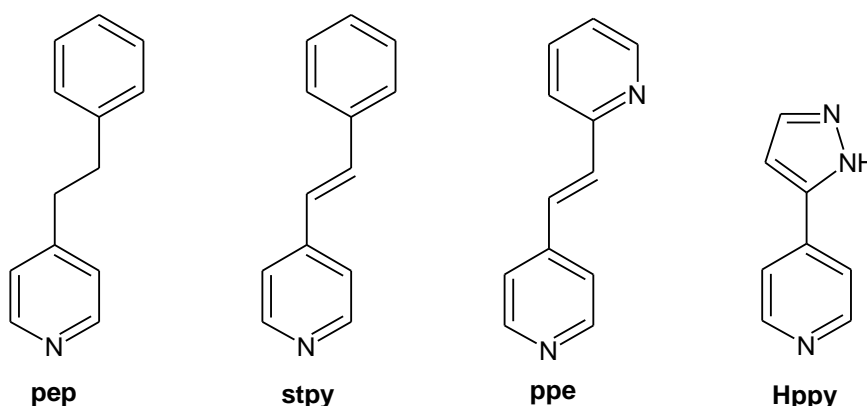


Рис. 1.15. Лігандні системи на основі піридину, які використовуються для отримання поруватих 2D аналогів клатратів Гофманна.

Слід зазначити, що їхня магнітна поведінка сильно залежить від гнучкості лігандної системи, яка так само впливає на міжшарове кристалічне пакування (у

тому числі за рахунок різних міжмолекулярних взаємодій). Так, наприклад, внаслідок різниці в порядку зв'язку між піридиновим та фенільним кільцями, ліганд *per* має більш гнучку структуру ніж *stry*. Таким чином, гнучкий C–C зв'язок *per* забезпечує перпендикулярне розташування піридинового та фенільного фрагмента, що приводить до більш щільного кристалічного пакування **Ptper** за рахунок двох наборів $\pi \cdots \pi$ контактів. Крім того, за рахунок гнучкості *per*, **Ptper** має меншу міжшарову відстань (13.922 Å) якщо порівняти з **Ptstry·0.5MeOH** (14.346 Å). При цьому **Ptstry·0.5MeOH** характеризується незавершеним одноетапний СП з $T_{c\downarrow} = 106$ К та $T_{c\uparrow} = 110$ К, тоді як **Ptper** демонструє завершений двоетапний СП в інтервалі температур 184–236 К (Рис. 1.16)⁷⁵. Каркаси на основі *pre* (**Pdpre·3H₂O** та **Ptpre·3H₂O**) також характеризуються незавершеним двоетапним СП⁷⁷. Таким чином, дана серія сполук вказує на те, що навіть дуже незначна модифікація аксіального ліганду (*pre*, *per* та *stry*) може привести до абсолютно іншої поведінки СП у аналогах клатратів Гофманна, що може бути корисним інструментом для дизайну матеріалів-перемикачів із цільовими параметрами СП.

Іншою стратегією отримання сполук зі СП з плоскочватратними металоціанідними аніонами є використання діазинових лігандних систем. Наприклад, використання піридазину (*pdz*) як ліганду приводить до утворення сполук зі СП складу $[\text{Fe}(\text{pdz})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) (**M^{II}pdz·H₂O**)⁷⁸. Було показано, що СП у комплексах цієї серії є чутливими до включення молекул води. При цьому нагрівання **M^{II}pdz·H₂O** приводить до їх дегідратації. Отримані таким чином безводні форми комплексів (**M^{II}pdz**) характеризуються завершеними та більш різкими спіновими переходами у порівнянні з відповідними гідратованими формами, але з вузькою шириною петлі термічного гістерезису. Більш того, слід відзначити, що безводна форма комплексу **Ptpdz** характеризується СП поблизу кімнатної температури ($T_{c\downarrow} = 269$ К та $T_{c\uparrow} = 283$ К, $\Delta T = 14$ К).

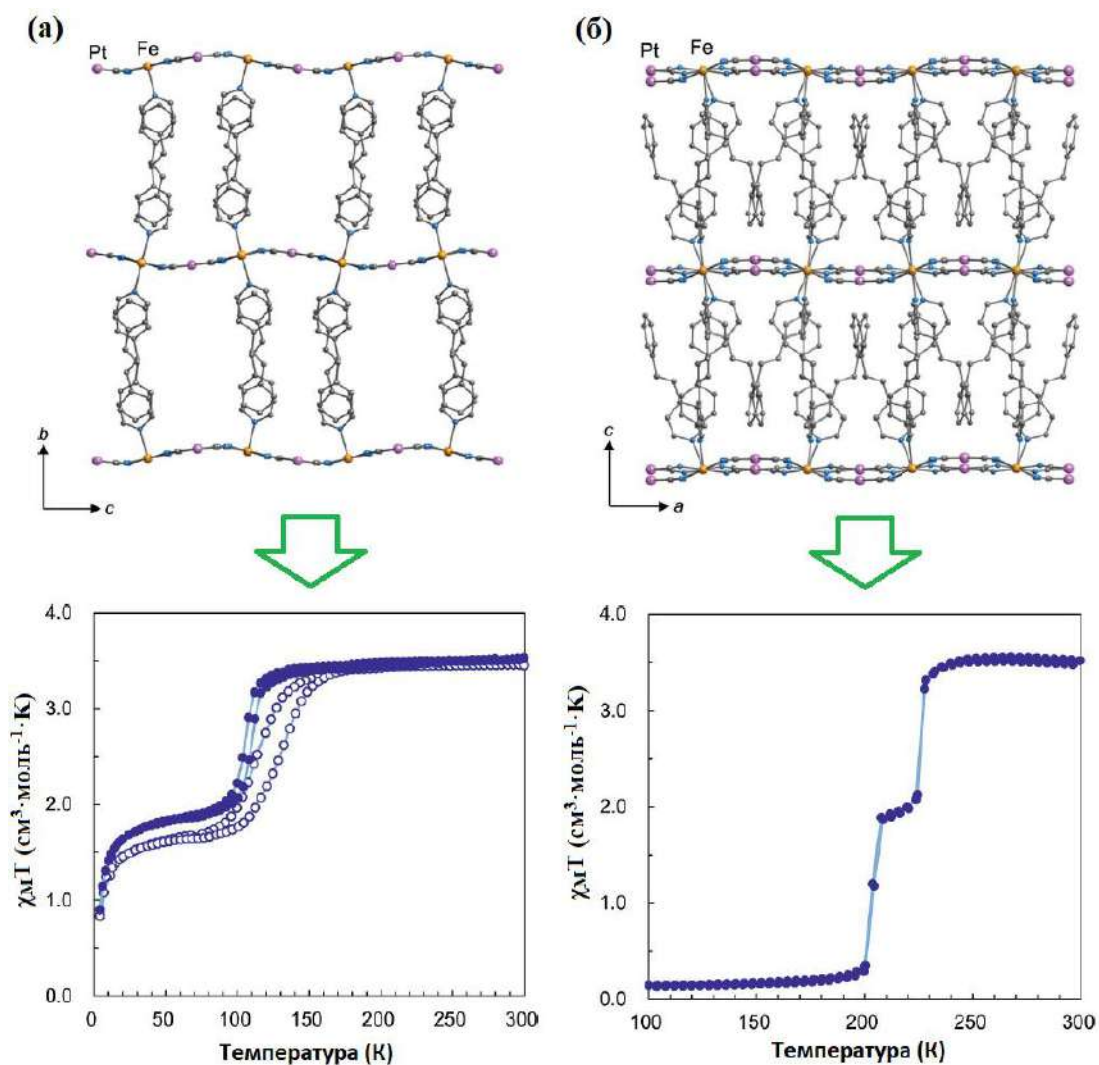


Рис. 1.16. Кристалічне пакування та магнітні властивості $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{II}}$ комплексів зі СП на основі stry (а) та per (б).

Проте більш важливою синтетичною стратегією є використання місткових азинових лігандів. Оскільки такий підхід дозволяє отримати 3D координаційні полімери зі СП загальної формули $[\text{Fe}(\text{L})\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot \text{G}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}$; L = містковий азиновий ліганд; G = гостьова молекула), які здатні сорбувати гостьові молекули різного розміру.

Найбільш відомими та добре вивченими представниками цієї серії сполук є комплекси $\text{Fe}(\text{II})$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{pz}$) на основі піразину (pz). Ці координаційні полімери утворюють жорсткі поруваті 3D каркаси, що складаються з металоціанідних шарів $\{\text{FeM}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}_\infty$ поєднаних між собою містковими піразиновими лігандами (Рис. 1.17)^{9,66,79-87}. Більш того, важливою характеристикою 3D каркасів на основі

pz є те, що параметри СП зберігаються навіть на нанорівні (у вигляді наночастинок тощо)^{88–90}.

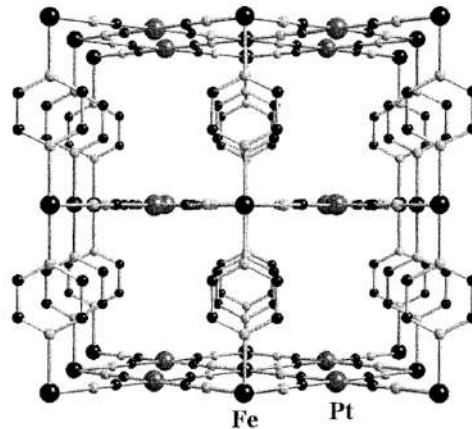


Рис. 1.17. Фрагмент кристалічної структури комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Гідратовані форми $\text{M}^{\text{II}}\text{pz} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характеризуються СП за більш високих температур в порівнянні з їхніми піридиновими аналогами ($T_{c\downarrow} = 280$ К та $T_{c\uparrow} = 305$ К для $\text{Ni}(\text{pz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $T_{c\downarrow} = 233$ К та $T_{c\uparrow} = 266$ К для $\text{Pd}(\text{pz}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$; $T_{c\downarrow} = 220$ К та $T_{c\uparrow} = 240$ К для $\text{Pt}(\text{pz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Згодом групою Буссексу було отримано безводну форму $\text{Pt}(\text{pz})$, яка демонструє завершений СП з шириною петлі термічного гістерезису близько 25 К, центрованою за кімнатної температури (Рис. 1.18)⁸⁰.

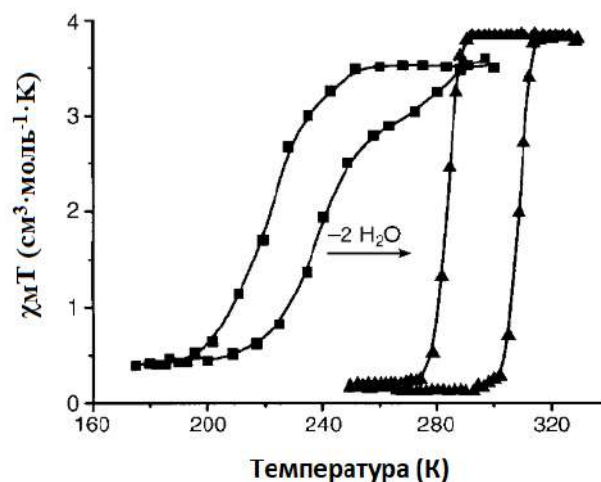


Рис. 1.18. Магнітні властивості 3D каркасу зі СП складу $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ до та після дегідратації.

Водночас треба відзначити критичну роль наявності в порах каркаса **Ptpz** молекул води: наявність 0–2 молекул H_2O не має явного впливу на СП. На відміну від цього, СП стає незавершеним і температури переходу знижуються при поступовому збільшенню вмісту молекул води; нарешті, коли каркас містить 5 молекул води, система парамагнітна у всьому діапазоні досліджуваних температур (Рис. 1.19)¹⁶.

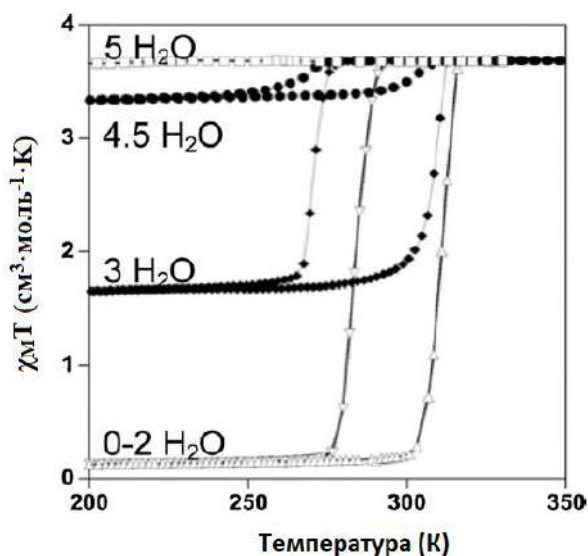


Рис. 1.19. Вплив наявності молекул води в порах каркаса на СП у **Ptpz**.

Ізоморфне заміщення феруму(II) нікелем(II) або кобальтом(II) у $[\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (де $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ або $\text{Co}(\text{II})$) надає цікаву інформацію про кооперативний характер СП у серії сполук **M^{II}pz**. Ізоморфне заміщення (збільшення x) "вимикає" зв'язок між центрами СП (кооперативність) і, отже, спостерігається тенденція щодо зниження температур переходу та зменшення петлі термічного гістерезису, яка зникає при $x \approx 0,5$ (Рис. 1.20)⁹¹.

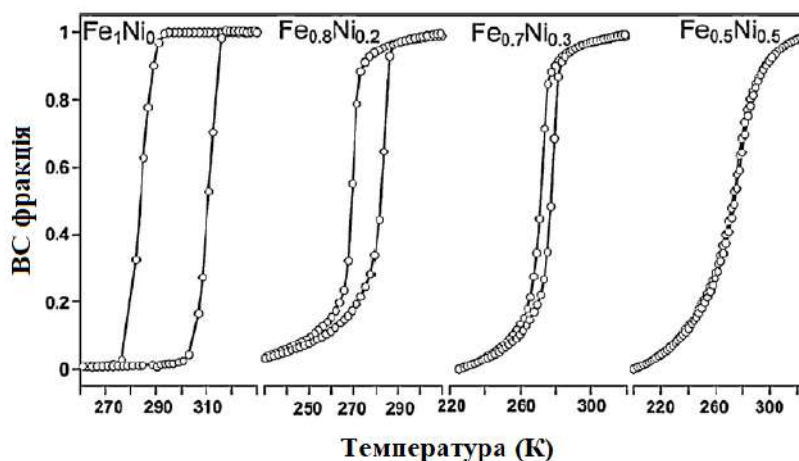


Рис. 1.20. Вплив ізоморфного заміщення Fe(II) на Ni(II) у $[\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Маючи високу поруватість, комплекси $\text{M}^{\text{II}}\text{pz}$ здатні сорбувати різні гостьові молекули, в тому числі галогени^{81,83}, органічні молекули⁸⁶ та гази^{79,82,85}. Це дозволяє отримувати матеріали, що характеризуються різними параметрами СП залежно від молекул гостя та різних типів взаємодій «хазяїн-гість». Яскравим прикладом впливу гостьових молекул на СП є те, що наявність в порах каркаса молекул CS_2 стабілізує HS стан йонів Fe(II) в **Ptpz**, тоді як молекули бензену стабілизують ВС стан. Сорбція малих за розміром молекул, таких як CO_2 та N_2 , не впливає на СП⁹. Таким чином, зворотні модифікації, викликані включенням гостьових молекул в доступні пори каркаса, можуть бути використані як внутрішній стимул для точного регулювання параметрів СП у матеріалах.

Функціоналізація піразинового ліганду та його похідних також приводить до цікавих результатів. Наприклад, використання 2-заміщених піразинів (2Xpz) (де $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Et}, \text{OMe}$) дозволяє отримати серію сполук загальної формули $[\text{Fe}(2\text{Xpz})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), що характеризуються різними параметрами СП (завершені та незавершені, різкі та плавні, одно- та багатоетапні)^{62,92,93}. Ці дослідження демонструють те, що структурно різні лігандні системи мають значний вплив як на параметри СП, так і на кристалічну будову комплексів.

Більше того, наявність у **Ptpz** кооперативного СП поблизу кімнатної температури викликало високий інтерес до отримання схожих 3D каркасів з

більшою поруватістю та шириною петлі термічного гістерезису. Як результат, використовуючи 4,4'-азопіридин (azpy), наукові групи проф. Буссексу та проф. Реаля спільно отримали серію комплексів загальної формули $[\text{Fe}(\text{azpy})\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{azpy} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)⁹⁴. Ці комплекси мають ту саму структурну будову, що й $\text{M}^{\text{II}}\text{pz}$, за винятком азинового ліганду – azpy, який розділяє шари $\{\text{FeM}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}_\infty$ приблизно на 13.5 Å. Як наслідок, при цьому збільшується доступний для гостей молекул об'єм пор: від 131 Å³ для **Ptpz** до 286 Å³ для **Ptazpy**. Незважаючи на це, лише одна молекула розчинника припадає на одну формульну одиницю в **Ptazpy**. Крім того, порівняно з комплексами $\text{M}^{\text{II}}\text{pz}$, моногідратні похідні $\text{M}^{\text{II}}\text{azpy}$ демонструють значно меншу кооперативну поведінку СП із середніми значеннями температур переходу 245 К (**Niazpy**), 291 К (**Pdazpy**) та 280 К (**Ptazpy**). При цьому дві останні сполуки характеризуються шириною петлі гістерезису 9 К та 10 К відповідно. Хоча молекула H₂O, що входить до пор $\text{M}^{\text{II}}\text{azpy}$, помітно не взаємодіє з каркасом, середня температура переходу при дегідратації зменшується приблизно на 100 К (191 К для **Pdazpy** та 182 для **Ptazpy**) із відповідним збільшенням петлі термічного гістерезису приблизно до 20 К.

Іншим цікавим результатом стратегії використання місткових лігандів є комплекси складу $[\text{Fe}(\text{bpac})\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot \text{G}$ (де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}$; bpac = біс(4-піридил)ацетилен; G = гостьова молекула) ($\text{M}^{\text{II}}\text{bpac} \cdot \text{G}$) (Рис. 1.21а)⁹⁵⁻⁹⁷. На відміну від azpy, bpac є більш жорстким та довшим містковим лігандом. Як результат, комплекси на його основі демонструють кооперативну поведінку СП із значно ширшою петлею термічного гістерезису (до 49 К). До того ж ці сполуки виявляють високу чутливість до присутності молекул води⁹⁶ та чутливі до сорбції інших аналітів, що провокує значні зміни у перебігу СП (Рис. 1.21б). Як результат, для $\text{M}^{\text{II}}\text{bpac}$ було проведено серію досліджень щодо впливу гостьових молекул на СП. Було показано, що використання **Ptbpac** дозволяє детектувати такі леткі органічні сполуки як галогенбензоли⁹⁷.

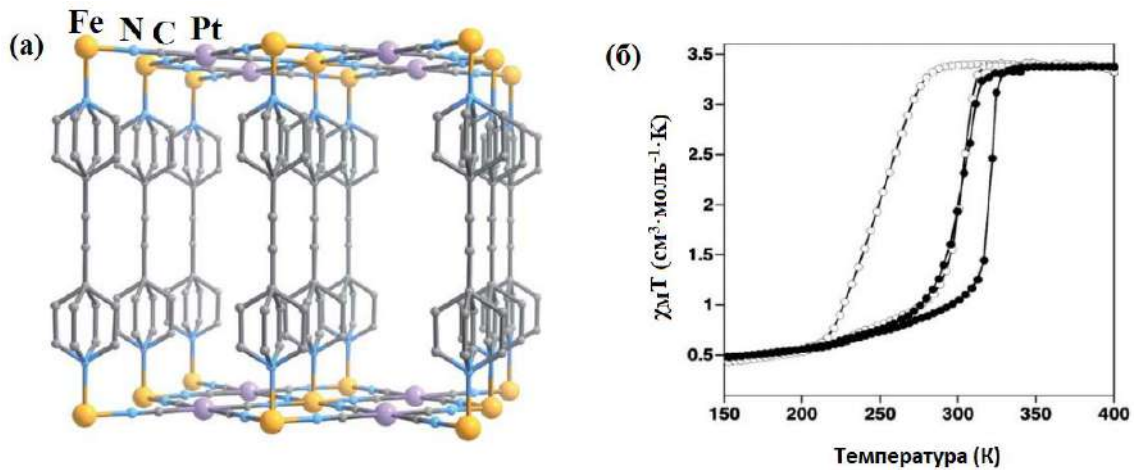


Рис. 1.21. (а) Зображення кристалічної структури комплексу **Ptbras**. (б) Магнітні властивості монокристалів комплексу $[\text{Fe}(\text{bras})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot (1/2\text{bras}, n\text{H}_2\text{O})$ (де $n = 1$ (●) та $n = 0$ (○)).

Групою проф. Реаля було показано, що використання більш довгих ніж bras лігандних систем, таких як 1,4-біс(4-піридилетініл)бензену (bpeben), дозволяє отримати каркаси з доступним для гостьових молекул об'ємом пор 511 \AA^3 на елементарну комірку. Що стосується кристалічної будови, то вона повністю відповідає спорідненим координаційним полімерам на основі pz, azru та bras. Відмінність же виникає у магнітній поведінці: відсутність гістерезису при СП. Це вказує на те, що ефективність кооперативної передачі СП втрачається при використанні дуже довгих лінійних лігандних систем (Рис. 1.22)⁹⁸.

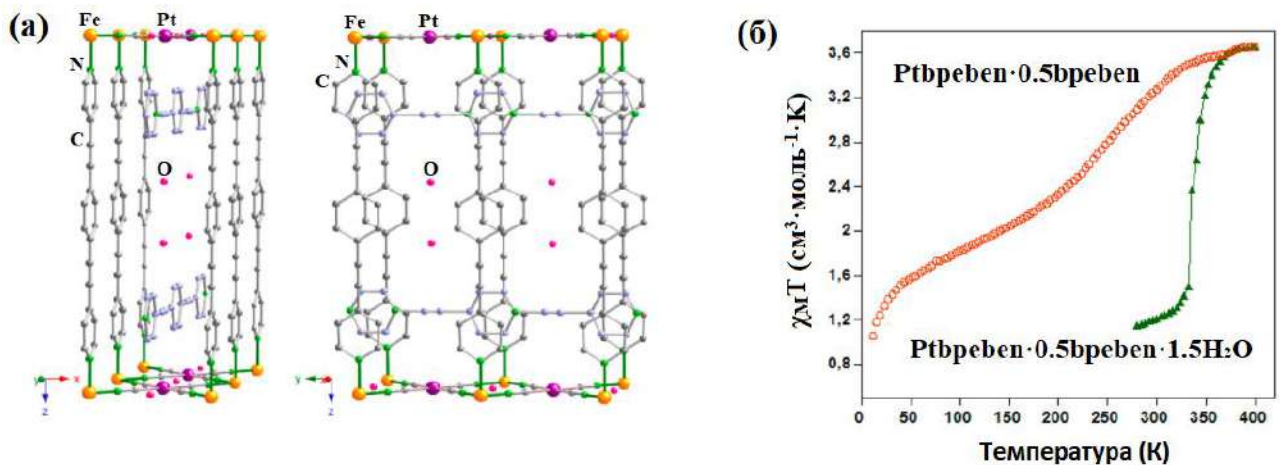


Рис. 1.22. (а) Кристалічна структура комплексу **Pt bpeben·0.5bpeben·1.5H₂O**. (б) Температурні залежності χ_{MT} для комплексів **Pt bpeben·0.5bpeben·1.5H₂O** та **Pt bpeben·0.5bpeben**.

Ще одним яскравим та нетиповим для цієї серії сполук є приклад трьохетапного СП у комплексі $[\text{Fe}(\text{dpsme})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2/3\text{dpsme} \cdot x\text{EtOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, де $\text{dpsme} = 4,4'$ -бі(піридилтіо)метан⁹⁹ (Рис. 1.23). Така поведінка пояснюється різним упорядкуванням НС та ВС ділянок, що дають три кристалографічно нееквівалентні центри Fe(II). Трьохетапний СП також демонструє й комплекс складу $[\text{Fe}(\text{Hbpt})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 1/2\text{Hbpt} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$, де $\text{Hbpt} = 4,4'$ -(1*H*-1,2,4-триазол-3,5-дііл)дипіридин¹⁰⁰.

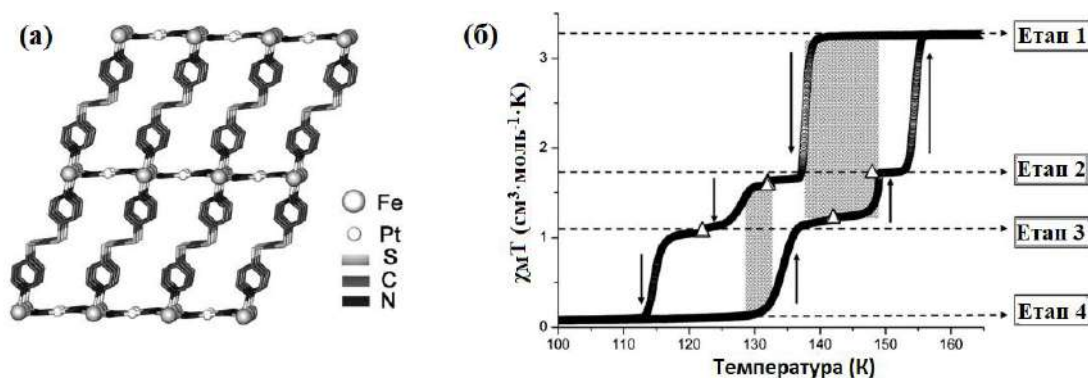


Рис. 1.23. (а) Кристалічна структура комплексу $\text{Pt}\text{dpsme} \cdot 2/3\text{dpsme} \cdot x\text{EtOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ вздовж напрямку $[010]$. (б) Температурна залежність $\chi_{\text{M}}T$ комплексу, що відображає трьохетапний СП із гістерезисом.

Іншими прикладами місткових азинових лігандів, що використовуються для дизайну 3D аналогів клатратів Гофманна з плоскоквadratними ланцюгами $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$, є 1,4-біс(4-піридил-бутадиін) (brb)^{101–103} та 1,2-ди(4-піридил)етилен (dpe)¹⁰⁴. Поруваті координаційні полімери на їхній основі також здатні сорбувати гостьові молекули різних розмірів (наприклад, нафтаден, нітробензол тощо).

Крім того, плоскоквadratні аніони $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ у комбінації з лігандами на основі похідних 1,2,4- та 1,2,3-триазолів також здатні утворювати 2D каркаси зі СП^{105–108}. Серед них найбільш цікавими є комплекси $[\text{Fe}_3(\text{saltrz})_6(\text{Pt}(\text{CN})_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**Ptsaltrz**) (де $\text{saltrz} = (\text{E})$ -2-(((4*H*-1,2,4-триазол-4-іл)іміно)метил)фенол та $[\text{Fe}(\text{thtrz})_2\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot (\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})$ (**Pdthtrz**) (де $\text{thtrz} = N$ -тіофеніліден-4*H*-1,2,4-триазол-4-амін). Перший з них характеризується рідкісним чотирьохетапним СП¹⁰⁷, а другий демонструє різкий та гістерезисний двохетапний СП з рекордною

областю проміжного плато (120 К), стабілізованого за рахунок антикооперативних взаємодій (Рис. 1.24)¹⁰⁵.

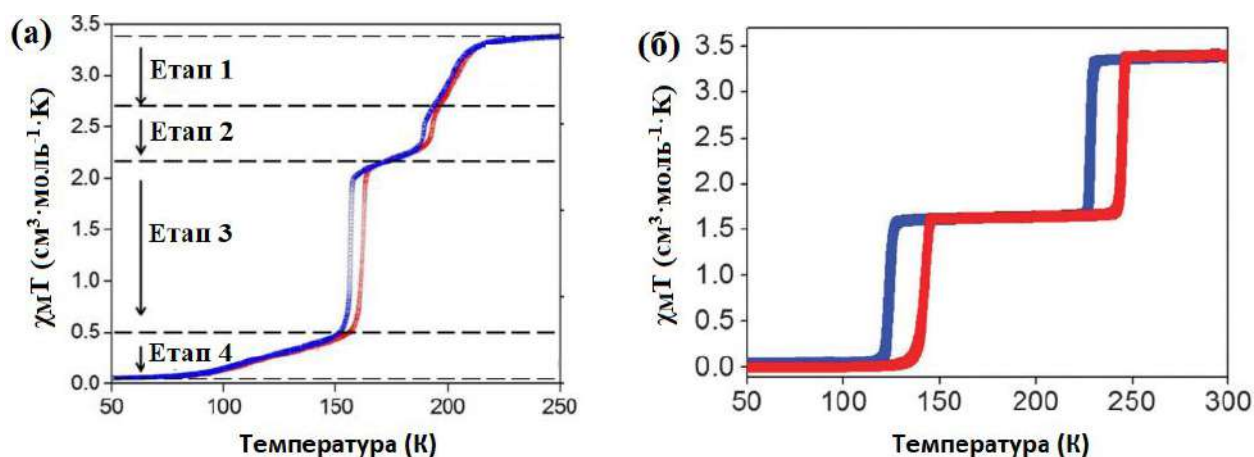


Рис. 1.24. Температурні залежності $\chi_M T$ для **Ptsaltrz** (а) та **Pdthtrz** (б).

1.3.3 Комплекси Fe(II) з гекса- та октаціанометалатними ко-лігандами

Гекса- та октаціанометалати також може бути використані як будівельні блоки для дизайну координаційних полімерів зі СП. Проте тільки невелика їхня частина зазнає індукованого температурою, тиском або світлом СП. При цьому більшість таких систем зазвичай характеризуються низькокооперативним незавершеним СП. Більше того, аніон $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ разом з $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})$ (де L = похідні піридину або піразолу) може утворювати 3D металоціанідні каркаси $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Nb}^{\text{IV}}$, які характеризуються такими фізичними явищами, як індукований світлом ферромагнетизм чи індукований тиском фотоманетизм. Комбінація Fe(II) з $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ (де $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Nb}, \text{Mo}$) аніонами дозволяє отримувати кластери $\{\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{M}^{\text{IV}}_2\}$ зі СП, для яких можливе селективне фотоперемикання спінового стану.

Прикладом гексаціанометалатного координаційного полімеру є аналог берлінської лазури складу $[\text{CsFe}\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}]$, що кристалізується в кубічній просторовій групі $F-43m$. Зі структурної точки зору, він являє собою гексаціанометалатний фрагмент $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, з'єднаний шістьма йонами феруму(II), які координовані з шістьма $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ лігандами (Рис. 1.25а). Ця

сполука зазнає кооперативного СП з температурами переходу $T_{c\downarrow} = 211$ К та $T_{c\uparrow} = 238$ К і петлею термічного гістерезису шириною $\Delta T = 27$ К (Рис. 1.25б). Завдяки тому, що низькотемпературна фаза містить ВС домішки, тверда речовина виявляє спонтанне намагнічування¹⁰⁹. Наступні дослідження виявили, що для даного комплексу характерний різкий ізосиметричний фазовий перехід, що супроводжується різким падінням значення об'єму елементарної комірки в діапазоні 245–265 К.¹¹⁰

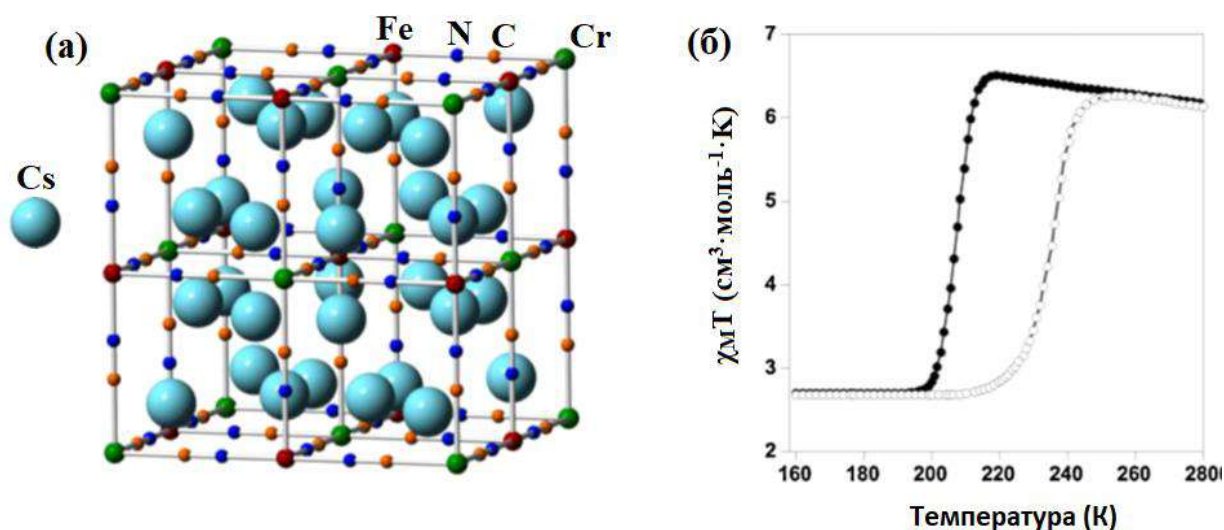


Рис. 1.25. Кристалічна структура (а) та магнітні властивості (б) $[\text{CsFe}\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}]$.

Прикладом октаціанометального комплексу є біметальний каркас $\text{Nb}^{\text{IV}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ складу $[\text{Fe}_2\{\text{Nb}(\text{CN})_8\}\{3\text{-CH}_2\text{OHpy}\}_8] \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$, де $3\text{-CH}_2\text{OHpy} =$ (3-піридил)метанол, у якому дві аксіальні позиції йону $\text{Fe}(\text{II})$ займають атоми нітрогену ціанідного фрагменту $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{4-}$, тоді як екваторіальні позиції зайняті чотирма атомами нітрогену (3-піридил)метанольних лігандів. Чотири екваторіальні ціанідні групи аніону $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{4-}$ з'єднують чотири центри $\text{Fe}(\text{II})$, тоді як чотири аксіальні ціанідні групи залишаються вільними (Рис. 1.26). Цей координаційний полімер зазнає низькокооперативного СП в діапазоні температур 350–150 К. Як і у випадку з описаним вище гексаціанометальним комплексом, спонтанне намагнічування при $T_c = 12$ К виявляє антиферромагнітні взаємодії між залишковими високоспіновими йонами Fe^{II} ($S = 2$) та Nb^{IV} ($S = 1/2$)¹¹¹. Заміна Nb^{IV} на Mo^{IV} також дозволяє отримати каркас зі СП, який

характеризується незавершеним СП (тільки 21% ВС Fe(II) переходить у НС при зниженні температури з 200 до 50 К)¹¹².

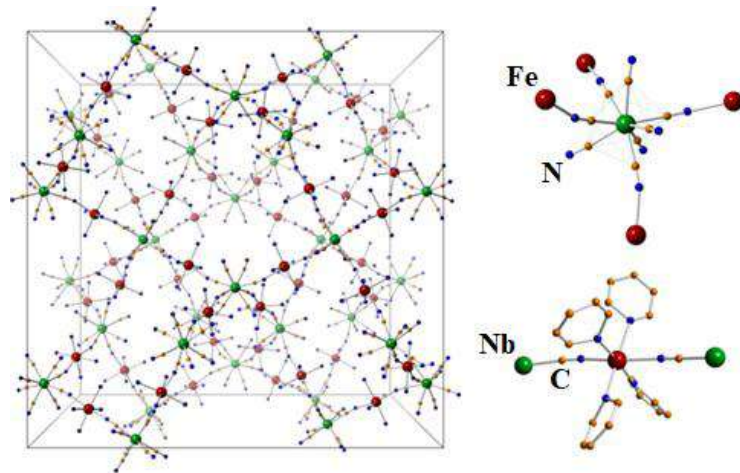


Рис. 1.26. Кристалічна структура $[\text{Fe}_2\{\text{Nb}(\text{CN})_8\}\{3\text{-CH}_2\text{OHpy}\}_8]\cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$.

Іншим яскравим прикладом є двохетапний СП в координаційному полімері складу $[\text{Cs}\{\text{Fe}(\text{3CNpy})_2\}\{\text{Re}(\text{CN})_8\}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (де 3CNpy = 3-ціанопіридин), який складається з місткових ціаногетерометальних $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Re}^{\text{V}}$ квадратних сіток, поєднаних йонами Cs(I) (Рис. 1.27). Причиною виникнення двохетапного СП є наявність двох нееквівалентних центрів Fe(II) та нековалентних міжшарових взаємодій в 2D біметальному координаційному каркасі. При цьому температури спінового переходу можуть бути налаштовані прикладанням зовнішнього тиску до системи. Наприклад, прикладання тиску 0.62 ГПа дозволяє змістити СП вище 300 К¹¹³.

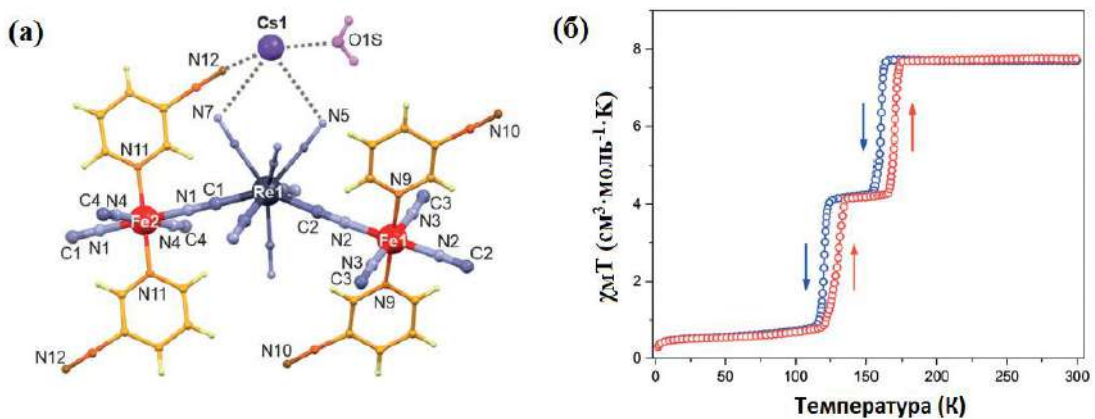


Рис. 1.27. Ключовий структурний фрагмент (а) та магнітні властивості (б) $[\text{Cs}\{\text{Fe}(\text{3CNpy})_2\}\{\text{Re}(\text{CN})_8\}]\cdot \text{H}_2\text{O}$.

1.4 Практичне застосування комплексів Fe(II) зі СП

Спіновий перехід завжди супроводжується різкою зміною забарвлення сполуки (термохромним ефектом), що робить комплекси зі СП потенційними об'єктами для технології зондування температури. Яскравим прикладом цього є розроблені групою проф. Лапреста-Фернандеша термохромні тонкі плівки на основі комплексу зі СП $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{BF}_4$ з різними за природою органічними полімерами¹¹⁴. Було показано, що залежно від обраної полімерної матриці, композит містить або дисперсні нанокристали комплексу (з гідрофільними полімерами), або його великі частинки (з гідрофобними полімерами). Якщо композити з нанокристалами комплексу характеризується СП поблизу кімнатної, то композити з великими частинками комплексу – за більш низьких температур. При цьому відмінність у властивостях між гібридними композитами обумовлена не лише різницею у розмірі та формі кристалів комплексу, але й характером взаємодії полімеру та розчинника, що використовуються при синтезі. Все це безпосередньо впливає на параметри СП (на температуру переходу та забарвлення комплексу). Як результат, СП в даному матеріалі може бути налаштований та розпізнаний в доволі широкому діапазоні температур (248–298 К). Отриманий таким чином набір температурних датчиків може бути використаний у харчовій промисловості як маркери температури.

Велика кількість отриманих на сьогодні комплексів зі СП (особливо 3D аналогів клатратів Гофманна) характеризуються поруватістю каркасів, що передбачає наявність високих сорбційних властивостей. Така характеристика сполук зі СП має важливе значення для вивчення явища гостьового ефекту на СП, а також має потенціал використання в детекції, зберіганні та транспортуванні молекул різного розміру, оскільки введення гостьових молекул у доступні пори каркасу хазяїна приводить до різких змін параметрів СП. Наприклад, поруватий каркас **Ptpz** доволі легко можна перевести в ВС або НС форму за допомогою молекул гостя. Так, включення в доступні пори каркаса **Ptpz** молекул CS_2 стабілізує НС стан Fe(II), а включення бензену стабілізує ВС стан Fe(II) в усьому діапазоні досліджуваних температур (Рис. 1.28)⁹. До того ж,

науковою групою проф. Кеперта продемонстровано здатність каркасу $[\text{Fe}(\text{ptz})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ до зв'язування молекул газів (N_2 , O_2 , CO_2) та розчинників (вода, спирти, ацетон, ацетонітрил та толуол)⁸². Але найкращі результати в сорбції демонструють комплекси $\text{Fe}(\text{II})$ на основі довгих місткових азинових лігандів, оскільки вони характеризуються більшими доступними для гостей молекул об'ємами пор. Яскравим прикладом такої сполуки є комплекс складу $[\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ^{95–97,115}.

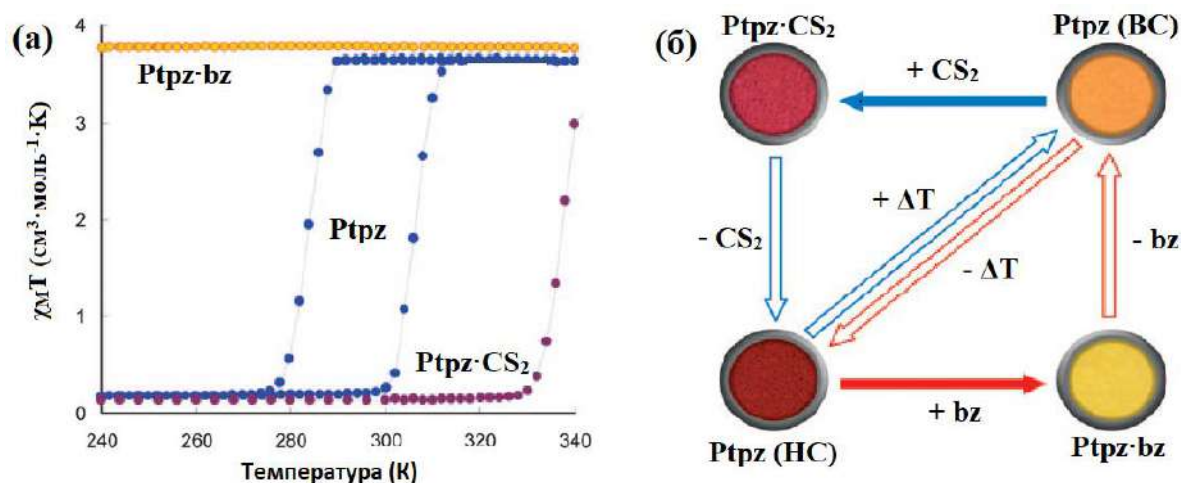


Рис. 1.28. (а) Вплив гостей молекул на магнітні властивості Ptpz (синій): включення в доступні пори каркаса бензену ($\text{Ptpz} \cdot \text{bz}$) та сірковуглецю ($\text{Ptpz} \cdot \text{CS}_2$). (б) Схематичне зображення хімічної та теплової пам'яті у каркасах $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{II}}$ з піразином.

Проте треба зазначити, що, незважаючи на багаточисленні дослідження гостьового ефекту, розроблення надійного, кількісного та чутливого методу перетворення сигналу, який є вирішальним кроком на шляху застосування сполук зі СП як активних елементів хімічних сенсорів, досі залишається проблемою. Для вирішення цієї проблеми Бартуаль-Мургуї та його колеги, поєднавши пошарову техніку та фотолітографічний метод, створили мікрОВізерункові ґратки на основі металоорганічного каркасу зі СП складу $[\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]]$ ¹¹⁶. Моніторинг *in situ* зміни спінового стану та зміни показника заломлення, викликаного поглинанням гостей молекул на ґратці,

здійснювався за допомогою оптичної дифракції. Як результат, такий сенсор продемонстрував високу чутливість при лінійному динамічному діапазоні 300–1500 ppm та низьку межу виявлення (близько 30 ppm для молекули йодобензолу). Серед інших переваг такої конструкції є добра реверсивність, експлуатація при кімнатній температурі, а також висока селективність.

Крім того, велика кількість 3D каркасів зі СП характеризуються петлею гістерезису, завдяки чому даним матеріалам притаманний так званий «ефект пам'яті» форми. При цьому, порівняно з ефектом пам'яті, викликаним термічно або дією зовнішнього тиску, використання електричного поля та/або струму для управління спіновим станом системи має кілька переваг, а саме: швидша динаміка та краща сумісність з сучасними технологіями. Саме тому Дугеєм та його колегами було проведено серію експериментів щодо дослідження транспортних властивостей двовимірних систем зі СП на основі різних за морфологією наночастинок $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)^{117}$. Як результат, було показано залежний від електропровідності СП із петлею гістерезису поблизу кімнатної температури, що є перспективним у молекулярній електроніці та спінтроніці.

Викликане СП перемикання Fe(II) між ВС та НС станами завжди супроводжується зміною об'єму елементарної комірки приблизно на 5–6%^{7,16,118}. Хоча треба зазначити, що на сьогодні вже існують приклади сполук зі СП з набагато більшими значеннями зміни об'єму елементарної комірки (на 10.5–13%^{78,119} та навіть 22%¹²⁰). Все це робить комплекси зі СП перспективними кандидатами для розробки мікро- та макроскопічних молекулярних машин завдяки регульованим механічним властивостям матеріалу. Наприклад, Гуральському та іншим вдалось сконструювати двошаровий кантилевер, що здатен генерувати механічний рух при зміні температури або під дією електричного струму¹²¹. Кантилевер являє собою двошарова конструкцію. Одним з шарів якого є плівка, що складається з композиту на основі комплексу зі СП, $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$, та поліметилметакрилату (ПММА). Іншим шаром виступає полімерний композит легований наночастинами срібла. Як результат, така конструкція та склад

пристрою дозволяє перетворювати електричну енергію в механічний рух завдяки явищу СП. Прототип пристрою демонструє викликану зміною температури, частоти або силою струму здатність до повторюваних та регульованих рухів як з великою силою (кілька мН), так і з великим зміщенням (кілька мм). Іншим цікавим прикладом є двошаровий кантилевер на основі монокристалу координаційного полімеру зі СП $[\text{Fe}(\text{3CNpy})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, оборотний рух в якому також відбувається внаслідок явища СП⁷.

В іншому підході Чену та його колегам вдалось отримати двошаровий гібридний пристрій шляхом поєднання композиту зі СП ($[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$ /полікарбонат) із чутливим до деформації провідником константаном. Як результат, такий пристрій дозволяє досягти синергічного ефекту між СП та провідністю¹²². Більш того, Манріке-Хуарес з колегами сконструювали бістабільний силіцієвий мікроелектромеханічний пристрій на основі комплексу зі СП $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ (де $\text{tz} = 1,2,4$ -триазол-1-іл), що приводиться в дію спіновим переходом за температури вище кімнатної (338 К). При цьому комплекс зі СП відповідає не тільки за механічні властивості пристрою, але й виконує контрольовану та оборотну макроскопічну роботу. Зсув частоти, пов'язаний зі СП, є дуже високим (66 Гц) через зменшені розміри пристрою¹²³.

Цікавим та перспективним напрямком останніх років є створення гібридних матеріалів, що поєднують декілька практично важливих властивостей (наприклад, люмінесценції та СП). Зазвичай такі матеріали створюються з метою досягнення модуляції сигналу люмінесценції в результаті перемикання спінового стану. Водночас люмінофор можна також використовувати як селективний маркер спінового стану сполуки. Дійсно, у багатьох випадках виявлення СП за допомогою сигналу люмінесценції є більш ефективним або легшим у реалізації, ніж інші методи, які зазвичай для цього використовуються (магнітометрія, оптична мікроскопія тощо). Більше того, люмінесценція забезпечує чудову контрастність та чутливість для безконтактного виявлення сигналу з досить високою просторовою та часовою роздільною здатністю. Таке поєднання дає можливість для налаштування сигналу люмінесценції або

виявлення фізико-хімічних змін у координаційному оточенні центру СП. Як результат, функціональні матеріали з синергією між СП та люмінесценцією мають перспективу використання як активні елементи різних фотонних додатків, термометрів, датчиків тиску та температури. Однак треба зазначити, що через високу чутливість до навколишнього середовища як СП, так і люмінесцентних центрів, їхнє поєднання в одному матеріалі є складним завданням і в більшості випадків призводить до втрати однієї або навіть обох властивостей.

Прикладом гібридного матеріалу є розроблений Мацудою та його колегами органічний світлодіод (OLED-пристрій), у якому електролюмінесцентне випромінювання з тонкої плівки хлорофілу *a* гаситься за допомогою НС стану комплексу $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)$. Такий ефект пов'язаний з тим, що збуджений стан люмінофору, який відповідає за електролюмінесценцію, не утворюється в присутності НС форми комплексу через різницю в ефективності процесу інжекції заряду^{124,125}. Таким чином, електролюмінесценція пристрою може бути зворотно ввімкнута/вимкнута залежно від температури. Іншим цікавим прикладом є одноядерний комплекс Fe(II) складу $[\text{Fe}(\text{naph-trz})_6](\text{tcsme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (де *naph-trz* = *N*-(1,2,4-триазол-4-іл)-1,8-нафталімід; *tcsme* = 1,1,3,3-тетраціано-2-тіометилпропенід аніон), який поєднує СП та сильну флуоресценцію навіть при температурі навколишнього середовища¹²⁶. Вдала кореляція між флуоресценцією та магнітними властивостями вказує на надзвичайну чутливість оптичної активності ліганду до спінового стану Fe(II). Ця особливість має велике значення, зокрема при дослідженні наночастинок зі СП, для яких магнітний сигнал занадто низький для вивчення в окремих одиничних об'єктах, тоді як спектри випромінювання все ще можуть бути виявлені для малих об'єктів.

Особливий інтерес до сполук зі СП пов'язаний з фундаментальним дослідженням ефектів зменшення розміру у поєднанні з можливістю виявлення змін у люмінесцентному сигналі в масштабі однієї молекули. Такий підхід поєднання люмінесценції з наномасштабними матеріалами зі СП, що базується на створенні наночастинок зі СП типу «ядро–оболонка», був представлений Еррерою та іншими¹²⁷. Для цього комплекс зі СП $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ було

отримано в матриці наночастинок діоксиду силіцію, використовуючи техніку зворотної міцели, а люмінофор (3-(дансиламід)пропілтриметоксисилан) прищепляли на поверхню частинок. Приєднання люмінофора до поверхні наночастинок суттєво не впливає на їхню морфологію або магнітні властивості, але приводить до їх агрегації. У цьому випадку люмінесценція дансилу гаситься НС формою Fe(II) комплексу за допомогою механізму передачі енергії, що виникає внаслідок спектрального перекриття між дансильною люмінесценцією та смугою поглинання НС Fe(II).

Нарешті треба відзначити ще один цікавий напрямок використання комплексів зі СП, а саме мікрохвильове перемикання за допомогою явища СП^{128,129}. Це стало можливим завдяки тому, що в результаті електронної реорганізації властивості мікрохвильового поглинання для ВС та НС форм комплексу відрізняються. Таким чином, матеріали зі СП мають потенціал впровадження в різні елементи мікрохвильової комутації сигналів та бездротового зв'язку. Більше того, велика різноманітність матеріалів зі СП дозволяє отримувати мікрохвильові перемикачі з різними характеристиками (температурою, гістерезисом тощо).

1.5 Короткі висновки до огляду літератури

1. Високий інтерес до матеріалів зі СП пов'язаний з існуванням двох спінових станів у даних сполуках та можливістю оборотного переходу з одного стану до іншого під дією зовнішніх факторів (температури, тиску, впливу гостьових молекул тощо). Огляд літератури показує, що аналоги клатратів Гофманна є одним з найбільш відомих, добре вивчених і перспективних для практичних застосувань класів сполук зі СП.

2. Аналіз літератури показав, що різноманіття аналогів клатратів Гофманна виникає за рахунок різних можливих комбінацій азинового ліганду, металоціанідного фрагменту та йону перехідного металу. При цьому більшість отриманих на сьогодні аналогів клатратів Гофманна є комплексами Fe(II) на основі азинових лігандів піридинового типу та плоскочватратного $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$

(де $M^{II} = Ni, Pd, Pt$) або лінійного $[M^I(CN)_2]^-$ (де $M^I = Cu, Ag, Au$) металоціанідного аніону.

3. Використання азинових лігандів піридинового типу або заміщених піразинів в більшості випадків приводить до утворення 2D аналогів клатратів Гофманна. Використання місткових азинових лігандів дозволяє отримати 3D аналоги клатратів Гофманна, більшість з яких характеризується поруватою структурою. Така властивість сполук зі СП з 3D полімерною структурою має важливе значення для вивчення явища гостьового ефекту на СП, а також має потенціал використання в детекції, зберіганні та транспортуванні гостьових молекул різного розміру.

4. Використання біциклічних азинових лігандів (наприклад, таких як 2,6-нафтиридин або ізохінолін) дозволяє отримати нові комплекси зі СП. Однак аналіз літератури показав, що прикладів сполук з біциклічними азиновими лігандами небагато. Саме тому використання подібних біциклічних лігандних систем є надзвичайно перспективним для дизайну нових матеріалів-перемикачів з цільовими параметрами СП.

5. Введення замісника в азиновий ліганд сильно впливає на основні параметри СП. Яскравим підтвердженням цього є комплекси Fe(II) на основі заміщених піридинів. Для них показано, що значення температур СП змінюються наступним чином незалежно від M^{II} (Ni, Pd або Pt): $3Me_{py} \leq 3Cl_{py} \ll 4Ph_{py} \leq H_{py} < 3F_{py}$. Іншим прикладом є координаційні полімери Fe(II) на основі 2-заміщених піразинів, що характеризуються кардинально різним набором параметрів СП (температура, різкість, завершеність, гістерезис) в залежності від замісника.

6. Вибір металоціанідного аніону сильно впливає на основні параметри СП. Яскравим підтвердженням цього є комплекси Fe(II) на основі 3-хлорпіридину. Якщо **Ni3Cl_{py}** характеризуються незавершеним СП (лише у 50% йонів Fe(II)), то їхні аналоги на основі Pd та Pt – завершеним СП. При цьому для **Pd3Cl_{py}** СП є двохетапним, а для **Pt3Cl_{py}** – одноетапним. Іншим прикладом є координаційні полімери Fe(II) на основі 3-амінопіридину. Всі комплекси цієї серії

характеризуються висококооперативним СП з широкою петлею термічного гістерезису, проте спостерігається тенденція щодо збільшення значень температур СП від Ni до Pt: $\text{Ni}_3\text{NH}_2\text{py} < \text{Pd}_3\text{NH}_2\text{py} < \text{Pt}_3\text{NH}_2\text{py}$.

7. Введення/видалення гостьових молекул до/з каркасу сильно впливає на основні параметри СП. Яскравим підтвердження цього є комплекси Fe(II) на основі піридазину або піразину, СП яких є чутливим до включення гостьових молекул води. Безводні форми цих комплексів характеризуються завершеними і більш різкими СП у порівнянні з відповідними гідратованими формами, що характеризуються незавершеними і плавними СП.

8. Введення кількох розчинників, здатних до сильних водневих взаємодій, є дієвою стратегією для дизайну сполук із багатоетапним СП. Яскравим прикладом цього є координаційні полімери Fe(II) на основі 4-аміно-3,5-біс(4-піридил)-1,2,4-триазолу. Змінюючи в цьому каркасі гостьові молекули, можна досягти гістерезисного чотирьох- (ДМФА + етанол), двох- (ДМФА + ацетонітрил) або одноетапного (етанол або ацетонітрил) СП.

Таким чином, змінюючи два структурні фрагменти (металоціанідний аніон та азиновий ліганд), а також вводячи різні гостьові молекули при синтезі, можна отримати нові комплекси Fe(II) з кардинально різними параметрами СП.

1.6 Постановка задачі дослідження

1. Зважаючи на необхідність розроблення нових сполук зі СП, була поставлена задача отримати нові металоціанідні комплекси Fe(II) на основі біциклічних азинових лігандів (фталазину, піридазино[4,5-*d*]піридазину, 2-фенілпіразину та 1,6-нафтиридиону) з кардинально різними параметрами СП (температура, різкість, завершеність, гістерезис). Також поставлено задачу пошуку комплексу зі СП, що може характеризуватися петлею термічного гістерезису, центрованою за кімнатної температури.

2. Була поставлена задача всебічно дослідити магнітні, оптичні та спектроскопічні властивості отриманих сполук зі СП та визначити їхні кристалічні структури.

3. Всі обрані для досліджень біциклічні азинові ліганди є аналогами більш простих лігандних систем (фталазин є аналогом піридазину, 2-фенілпіразин – піразину тощо). Крім того, серед обраних біциклічних азинових лігандів є як ізольовані (2-фенілпіразину), так і анельовані (фталазину, піридазино[4,5-*d*]піридазину та 1,6-нафтиридину) системи. Саме тому була поставлена задача провести аналіз як структурна модифікація азинового ліганду впливає на кристалічну структуру комплексу, та як структура впливає на параметри СП.

4. Для кращого розуміння явища СП та з метою отримання сполук із цільовими параметрами СП, було вирішено провести дослідження кінетичних ефектів перебігу СП та їхній вплив на основні параметри СП.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Реагенти

Як вихідні реагенти та розчинники для синтезу цільових сполук використовували порошок металічного заліза, тозилатну кислоту, 1,6-нафтиридин, фталазин, 2-фенілпіразин, калію тетраціанопалладат(II), калію тетраціано платинат(II), калію диціаноаргентат(I), калію диціаноаурат(I), метанол та етанол. Всі реагенти та розчинники було отримано від комерційних джерел та використано без попередньої очистки. Піридазино[4,5-*d*]піридазин було синтезовано відповідно методики, описаної раніше¹³⁰.

Для отримання феруму(II) тозилату гексагідрату ($\text{Fe}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) у круглодонну колбу на 250 мл з порошком металічного заліза (4.07 г, 72.9 ммоль) додавали воду (20 мл) та тозилатну кислоту (13.45 г, 70.7 ммоль). Суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 5 год. Блідо-зелений розчин відфільтровували гарячим. Осад тричі промивали водою (3×10 мл). Через дві години в охолодженому фільтраті утворювалися блідо-зелені кристали цільової сполуки, які потім фільтрували та сушили під вакуумом. Вихід: 13.92 г (77.8 %) ¹³¹.

2.2 Синтез полікристалічних зразків комплексів Fe(II) зі СП

Полікристалічні зразки **Pdphth** та **Ptphth** було отримано шляхом змішування водного розчину $\text{K}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}$) (0.05 ммоль) та фталазину (0.10 ммоль) з метанольним розчином $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 ммоль). Отриманий жовтий осад відділяли центрифугуванням, послідовно промивали водою та метанолом і сушили на повітрі протягом 1 години. Вихід складав 70.5% (для **Pdphth**) та 67% (для **Ptphth**). Елементний аналіз для **Pdphth** ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{PdFeN}_8$): розраховано С 45.61; Н 2.30; N 21.28; знайдено С 45.49; Н 2.35; N 21.14. Елементний аналіз для **Ptphth** ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{PtFeN}_8$): розраховано С 39.04; Н 1.97; N 18.21; знайдено С 39.48; Н 2.07; N 18.17.

Полікристалічні зразки **AgPhpz** та **AuPhpz** було отримано шляхом змішування метанольних розчинів $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 ммоль) та Phpz

(0.20 ммоль) з водним розчином $K[M^I(CN)_2]$ (де $M^I = Ag, Au$) (0.10 ммоль). Отриманий жовтий осад відділяли центрифугуванням, послідовно промивали водою та метанолом і сушили на повітрі протягом 1 години. Вихід складав 86.9% (для **AgPhpz**) та 47.8% (для **AuPhpz**). Елементний аналіз для **AgPhpz** ($C_{24}H_{16}Ag_2FeN_8$): розраховано С 41.90; Н 2.34; N 16.29; знайдено С 42.00; Н 2.29; N 16.18. Елементний аналіз для **AuPhpz** ($C_{24}H_{16}Au_2FeN_8$): розраховано С 33.28; Н 1.86; N 12.94; знайдено С 33.43; Н 2.04; N 12.91.

Полікристалічний зразок **Ag1,6-naphthy** було отримано шляхом змішування водного розчину $K[Ag(CN)_2]$ (0.1 ммоль) та 1,6-нафтиридину (0.1 ммоль) з етанольним розчином $Fe(OTs)_2 \cdot 6H_2O$ (0.05 ммоль). Отриманий помаранчевий осад відділяли центрифугуванням, послідовно промивали водою та етанолом і сушили на повітрі протягом 1 години. Вихід складав 44.7%. Елементний аналіз для **Ag1,6-naphthy** ($C_{20}H_{12}Ag_2FeN_8$): розраховано С 37.77; Н 1.90; N 17.62; знайдено С 37.90; Н 1.85; N 17.74.

2.3 Синтез монокристалічних зразків комплексів Fe(II) зі СП

Усі монокристали (**$M^{II}phth$** , **$M^{II}pdzpdz \cdot G$** , **$M^I Phpz$** та **Ag1,6-naphthy**) (де $M^{II} = Pd, Pt$; $M^I = Ag, Au$) було отримано методом повільної дифузії між трьома шарами в пробірці об'ємом 5 мл.

При отриманні монокристалів **Pdphth** та **Ptphth** першим шаром виступав водний розчин (1 мл) калію ціанометалату $K_2[M^{II}(CN)_4]$ (де $M^{II} = Pd, Pt$) (0.05 ммоль) та фталазину (0.10 ммоль). Другим (проміжним) шаром була суміш вода-метанол (1:1, 2 мл), а третім – метанольний розчин $Fe(OTs)_2 \cdot 6H_2O$ (0.05 ммоль) (1 мл). Помаранчеві монокристали **$M^{II}phth$** росли на стінках пробірки протягом 3 тижнів у проміжному шарі.

При отриманні монокристалів **Pdpdzpdz · G** та **Ptpdzpdz · G** першим шаром виступав водний розчин (1 мл) калію ціанометалату $K_2[M^{II}(CN)_4]$ (де $M^{II} = Pd, Pt$) (0.010 ммоль) та pdzpdz (0.025 ммоль). Другим (проміжним) шаром була суміш вода-метанол (1:1, 2 мл), а третім – метанольний розчин $Fe(OTs)_2 \cdot 6H_2O$

(0.010 ммоль) (1 мл). Червоні монокристали **M^{II}pdzpdz** росли на стінках пробірки протягом 3 тижнів у проміжному шарі.

Для отримання монокристалів **AgPhpz** та **AuPhpz** 0.25 мл водного розчину, що містив 0.05 ммоль калію ціанометалату $K[M^I(CN)_2]$ (де $M^I = Ag, Au$), обережно наливали на дно пробірки. Потім зверху обережно нашаровували 2.5 мл суміші вода-метанол (1:1). Третім шаром виступав метанольний розчин (0.5 мл) $Fe(OTs)_2 \cdot 6H_2O$ (0.025 ммоль) та Phpz (0.10 ммоль). Через 2 тижні в другому шарі утворювались жовті монокристали **M^IPhpz**. Водночас слід зазначити, що в даному випадку пропорції та порядок змішування має критичне значення, оскільки для **AuPhpz** існує ймовірність утворення монокристалів комплексу складу $[Fe(CN)_2(Phpz)_2(H_2O)_2][Au(CN)_2]$, що залишається високоспіновим у всьому температурному діапазоні через координовані молекули води¹³².

Для отримання монокристалів **Ag1,6-naphthy** 1 мл водного розчину, що містив $K[Ag(CN)_2]$ (0.1 ммоль) та 1,6-нафтиридину (0.1 ммоль), обережно наливали на дно пробірки. Потім зверху обережно нашаровували 2 мл суміші вода-етанол (1:1). Третім шаром виступав етанольний розчин (1 мл) $Fe(OTs)_2 \cdot 6H_2O$ (0.05 ммоль). Через 3 тижні в другому шарі утворювались червоні монокристали **Ag1,6-naphthy**.

2.4 Методи дослідження перебігу СП

2.4.1 Рентгенівська дифракція

Монокристална рентгенівська дифракція. Структурні дослідження всіх отриманих монокристалічних зразків комплексів (**M^{II}phth**, **M^{II}pdzpdz·G**, **M^IPhpz** та **Ag1,6-naphthy**) було проведено за допомогою методу монокристалної рентгенівської дифракції на дифрактометрі Oxford-Diffraction XCALIBUR E CCD (графітовий монохроматор, випромінення $Mo-K_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Рентгеноструктурні дані для **Pdphth** та **Ptphth** було отримано при 260 та 200 К; для **Pdpdzpdz·G** та **Ptpdzpdz·G** – при 293 та 123 К; для **AgPhpz** –

при 293, 147 та 110 К; для **AuPhpz** – при 296, 200 та 112 К; для **Ag1,6-naphthy** – при 293 К в обох спінових станах.

Визначення елементарної комірки та інтеграцію даних було проведено за допомогою програмного пакета CrysAlisPro від Oxford Diffraction¹³³. Всі структури було вирішено за допомогою методу внутрішнього фазування, використовуючи програму SHELXT, та уточнено за допомогою методу найменших квадратів, використовуючи програму SHELXL^{134,135}. Olex2 було використано як графічний інтерфейс для програмного пакету SHELX¹³⁶. Всі неводневі атоми було уточнено анізотропно. Ароматичні атоми гідрогену було розміщено на розрахованих позиціях та уточнено за допомогою моделі «наїзника» (riding model). Для візуалізації кристалічних структур було використано програмний пакет Diamond 3.1. Основні кристалографічні параметри та умови проведення рентгеноструктурних експериментів наведено в таблицях, розміщених в Додатку А.

Температурозалежні вимірювання параметрів елементарної комірки для **Pdpdzpdz·G** та **Ptpdzpdz·G** було проведено на дифрактометрі Oxford-Diffraction XCALIBUR E CCD (графітовий монохроматор, випромінення Mo-K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), оснащеному Оксфордською кріосистемою, що дозволило провести експерименти в діапазоні температур від 300 до 110 К.

Порошкова рентгенівська дифракція. Порошкові дифрактограми полікристалічних зразків **M^{II}phth** (де $M^{\text{II}} = \text{Pd, Pt}$) були записані за кімнатної температури на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) з використанням випромінювання Cu-K_α в інтервалі 2θ між 5° та 60° з кроком сканування 0.02° .

Порошкові дифрактограми полікристалічних зразків **M^IPhpz** (де $M^{\text{I}} = \text{Ag, Au}$) були записані за кімнатної температури на дифрактометрі Benchtop Rigaku Miniflex 600 в інтервалі 2θ між 2° та 50° з кроком сканування 0.01° .

Порошкову дифрактограму полікристалічного зразка **Ag1,6-naphthy** було записано за кімнатної температури на дифрактометрі Siemens D5000 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) з використанням випромінювання Cu-K_α в інтервалі 2θ між 5° та 61° з кроком сканування 0.013° .

Всі експериментальні порошкограми ВС форм (НС форми для **Ag_{1,6}-naphthy**) полікристалічних зразків отриманих комплексів було порівняно з теоретичними порошкограмами, розрахованими за допомогою програмного пакета Diamond 3.1 на основі даних монокристалічної дифракції.

2.4.2 Магнітометрія

Температурозалежні вимірювання магнітної сприйнятливості було проведено за допомогою магнітометра MPMS3 SQUID (Quantum Design Inc., San Diego, CA, USA), обладнаного магнітом 7 Т, що працює в діапазоні температур 1.8–400 К. Магнітні дослідження для всіх отриманих комплексів проводилися при швидкості зміни температури 2 або 3 К хв⁻¹ в режимах охолодження та нагрівання при постійній напруженості магнітного поля 0.1 або 0.5 Т. Експериментальні дані було відкориговано на діаманетизм складових атомів за допомогою констант Паскаля¹³⁷.

2.4.3 Оптична мікроскопія

Система для спостереження СП за зміною інтенсивності відбитого світла складалася з оптичного мікроскопу Optica SZM-1, оснащеного камерою Sigeta UCMOS 1300. Система для спостереження СП за зміною інтенсивності пропущеного світла складалася з оптичного мікроскопу MICROmed XS-8530, оснащеного довгофокусним об'єктивом $\times 10$ (числова апертура, NA = 0.25) та камерою CCD MICROmed 5.0 mPix. Температура зразка контролювалась за допомогою азотного проточного кріостату Linkam DSC600 (Linkam Scientific Instruments), що дозволив проводити вимірювання у широкому температурному інтервалі (78–373 К). Перед початком проведення оптичних експериментів було проведено процедуру продувки повітря з камери кріостату сухим азотом. Мікрофотографії було зроблено автоматично за допомогою програмних пакетів TourView (для полікристалічних зразків) та Plugable Digital Viewer v3.1.07 (для монокристалів). Обробку зображень було проведено за допомогою програмного пакета ImageJ.

2.4.4 Інші методи дослідження

Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК). ДСК вимірювання для полікристалічних зразків комплексів **M^{II}phth** (де M^{II} = Pd, Pt) були проведені на калориметрі PerkinElmer DSC 8500. Вимірювання проводились в температурному інтервалі 97–303 К у режимах нагрівання та охолодження при швидкості зміни температури 50 К хв⁻¹. ДСК вимірювання для полікристалічного зразка комплексу **Ag1,6-naphthy** було проведено з використанням азотного проточного кріостату Linkam DSC600 (Linkam Scientific Instruments). Вимірювання проводились в температурному інтервалі 220–370 К в режимах нагрівання та охолодження при швидкості зміни температури 10 К хв⁻¹. Перед початком проведення калориметричних експериментів було проведено процедуру продувки повітря з камери кріостату сухим азотом.

Мессбауерівська спектроскопія. ⁵⁷Fe Мессбауерівські спектри для полікристалічного зразка комплексу **AgPphz** реєструвалися при 290, 147 та 90 К за допомогою спектрометра MS1104Em, оснащеного азотним кріостатом. Як джерело γ -квантів був використаний ⁵⁷Co у хромовій матриці.

⁵⁷Fe Мессбауерівські спектри для полікристалічного зразка комплексу **AuPphz** реєструвалися при 293, 200 та 90 К за допомогою спектрометра MS-1104E, оснащеного азотним кріостатом. Як джерело γ -квантів був використаний ⁵⁷Co у родієвій матриці.

⁵⁷Fe Мессбауерівські спектри для полікристалічного зразка комплексу **Ag1,6-naphthy** реєструвалися при 307 та 87 К за допомогою спектрометра WissEl, оснащеного азотним кріостатом. Як джерело γ -квантів був використаний ⁵⁷Co у родієвій матриці.

Обробку експериментальних даних всіх Мессбауерівських досліджень було проведено за допомогою програмного пакета OriginPro 2015. Шкала швидкості була відкалібрована відносно високочистої фольги з α -Fe за кімнатної температури. Похибка стабілізації температури зразка не перевищувала ± 1 К.

Раманівська спектроскопія. Раманівські спектри для полікристалічних зразків комплексів реєструвалися в діапазоні частот 25–1650 см⁻¹ за різних

температур використовуючи спектрометр LabRam HR Evolution (Horiba Scientific). Для Раманівського збудження використовувався зелений лазер (532 нм) з 1%-ним нейтральним світлофільтром (ND). Температура зразка контролювалася за допомогою азотного проточного кріостату Linkam HFS600-P (Linkam Scientific Instruments). Інші експериментальні умови: час накопичення спектру – 100 с; кількість накопичень – 3; ґратка – 600 мм⁻¹.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ). ІЧ спектри полікристалічних зразків отриманих комплексів були записані за кімнатної температури в діапазоні частот 400–4000 см⁻¹ за допомогою спектрометра Spectrum Two™ FT-IR (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA), оснащеного приставкою ATR. Спектри записувалися з роздільною здатністю 4 см⁻¹.

Елементний аналіз (CHN) проводився за допомогою елементного аналізатора Vario Micro Cube Elementar (CHNOS).

2.5 Експериментальні умови проведення кінетичних досліджень

Кінетичні дослідження проводилися на монокристалах **Ag1,6-naphthy**, які було отримано методом повільної дифузії за методикою описаною вище. Температура зразка контролювалася за допомогою азотного проточного кріостату Linkam THMS350V (Linkam Scientific Instruments). Перед початком проведення експерименту було проведено процедуру продувки повітря з камери кріостату сухим азотом протягом 3 хвилин при 373 К. Мікрофотографії було зроблено автоматично в режимі пропускання за допомогою вертикального мікроскопа Olympus BX51, оснащеного довгофокусним об'єктивом ×50 та CCD камерою Clara (Andor Technology). Мікрофотографії було зроблено автоматично при фіксованій швидкості зміни температури (від 0.1 до 10 К·хв⁻¹). Для отримання максимального оптичного контрасту між НС та ВС фазами використовувався смуговий фільтр з $\lambda = 532$ нм. Обробку зображень було проведено за допомогою програмного пакета ImageJ.

Режим охолодження. Монокристал **Ag1,6-naphthy** охолоджували зі швидкістю зміни температури $1 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$ від 318 К (ВС стан) до різних заданих температур у межах петлі термічного гістерезису (307.5 К, 300.3 К, 295.5 К, 291.8 К, 291.0 К та 289.0 К) та витримували протягом 45 хвилин, а оптичне пропускання контролювали як функцію часу при постійній температурі. Перед кожним новим експериментом зразок охолоджували до 273 К (НС стан), а потім нагрівали до 318 К (ВС стан).

Режим нагрівання. Монокристал **Ag1,6-naphthy** нагрівали зі швидкістю зміни температури $1 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$ від 288 К (НС стан) до різних заданих температур у межах петлі термічного гістерезису (299.3 К, 299.8 К, 300.5 К, 301.5 К та 302.0 К) та витримували протягом 30 хвилин, а оптичне пропускання контролювали як функцію часу при постійній температурі. Перед кожним новим експериментом зразок нагрівали до 318 К (ВС стан), а потім охолоджували до 273 К (НС стан).

РОЗДІЛ 3. КОМПЛЕКСИ Fe(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ З ПЛОСКОКВАДРАТНИМИ ЦІАНОМЕТАЛАТНИМИ КО-ЛІГАНДАМИ

3.1 Металоціанідні комплекси Fe(II) на основі фталазину

У даному підрозділі описано синтез та дослідження фізичних властивостей двох нових 2D аналогів клатратів Гофманна на основі фталазину (phth) та плоскоквдратних металоціанідних аніонів $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ загальної формули $[Fe(phth)_2M^{II}(CN)_4]$ ($M^{II}phth$) (де $M^{II} = Pd$ або Pt)¹³⁸. Крім того, проводиться порівняння основних параметрів СП (температура, різкість, завершеність, гістерезис) отриманих сполук із аналогічними параметрами споріднених комплексів Fe(II) на основі незаміщених азинових лігандів (піридину, піридазину, піразину тощо).

3.1.1 Структурні дослідження комплексів Fe(II) на основі фталазину

Кристалічні структури комплексних сполук $M^{II}phth$ було встановлено в обох спінових станах при 200 К (НС) та 260 К (ВС), використовуючи метод монокристалічної рентгенівської дифракції. Структурний аналіз показав, що обидва комплекси кристалізуються в трикліній просторовій групі $P\bar{1}$ з однією формульною одиницею $[Fe(phth)_2M^{II}(CN)_4]$ на комірку. Кожен йон Fe(II) екваторіально координований чотирма ціанідними групами, що лежать у площині ab , та двома кристалографічно еквівалентними фталазиновими лігандами, що координуються аксіально. Таким чином формується псевдооктаедричне координаційне оточення феруму $[FeN_6]$ (Рис. 3.1а).

Металоціанідні шари являють собою (4,4)-сітки $\{FeM^{II}(CN)_4\}$, що лежать в площині ab (Рис. 3.1б). Привертає увагу існування двох кристалографічно різних ціанідних фрагментів ($N1\equiv C1-M1$ та $N2\equiv C2-M1$), що породжує структурну відмінність місткових ланцюгів ($Fe1-N1C1-M1-C1N1-Fe1$ та $Fe1-N2C2-M1-C2N2-Fe1$).

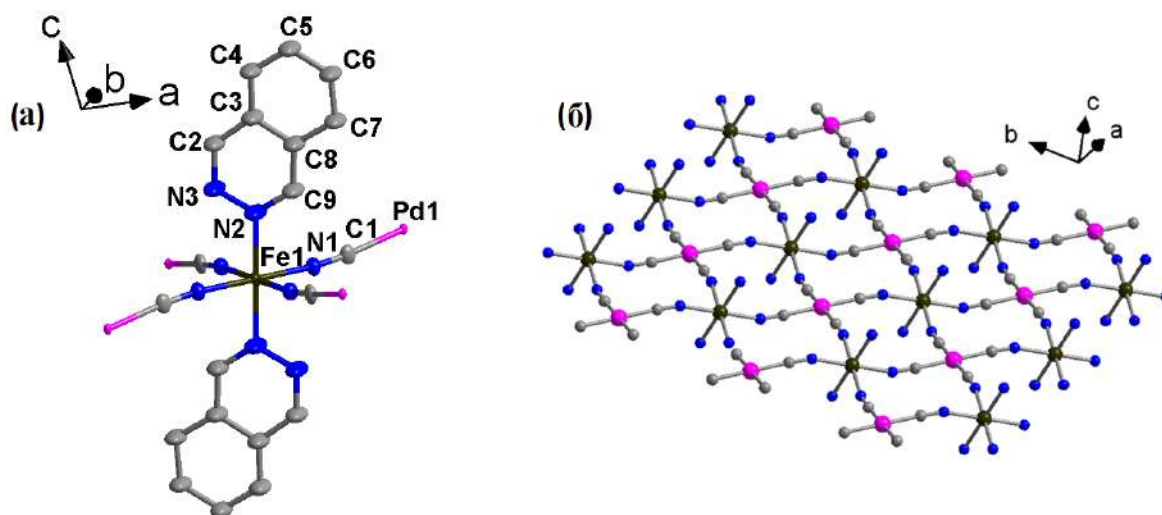


Рис. 3.1. (а) Ключовий структурний фрагмент **Pdphth**. Йон Fe(II) має псевдооктаедричне координаційне оточення $[\text{FeN}_6]$. (б) Зображення 2D шару $\{\text{FePd}(\text{CN})_4\}_\infty$ з (4,4)-топологією, що лежить у площині ab . Атоми гідрогену не показані для наочності зображення.

Довжина зв'язку $\text{Fe}-\text{N}_{\text{CN}}$ є завжди меншою, ніж довжина зв'язку $\text{Fe}-\text{N}_{\text{phth}}$. При 260 К середня довжина зв'язку $\langle\text{Fe}-\text{N}\rangle$ для **Pdphth** та **Ptphth** становить 2.171(4) Å та 2.167(8) Å, що відповідає ВС стану обох комплексів. Зниження температури до 200 К приводить до зменшення середньої довжини зв'язку $\langle\text{Fe}-\text{N}\rangle$ до 1.956(5) Å (для **Pdphth**) та 1.959(6) Å (для **Ptphth**), що пов'язано з переходом $\text{BC} \rightarrow \text{HC}$. Отже, після завершення СП середня довжина зв'язку $\langle\text{Fe}-\text{N}\rangle$ в HC стані менша на 0.215(9) Å (для **Pdphth**) та 0.208(14) Å (для **Ptphth**) порівняно з ВС станом. Значення об'єму октаедра FeN_6 зменшується при СП з 13.629 до 9.962 Å³ для **Pdphth** та з 13.535 до 10.026 Å³ для **Ptphth**. Водночас об'єм елементарної комірки змінюється на 6.1% для **Pdphth** та 5.8% для **Ptphth**. Такі структурні зміни є типовими для аналогів клатратів Гофманна. Для них, зазвичай, зміна об'єму елементарної комірки становить 5–6%^{7,16,118}. Хоча є сполуки, СП в яких супроводжується більшою зміною об'єму елементарної комірки. Наприклад, для комплексів на основі піридазину (pdz) об'єм елементарної комірки при СП змінюється на 10–13%, що пояснюється використанням меншого за розміром органічного ліганду^{78,119}. Значення

параметра октаедричного спотворення ($\Sigma = |90^\circ - \theta_{N-Fe-N}|$, де θ_{N-Fe-N} це «цис» кут N–Fe–N октаедра FeN_6) для $M^{II}phth$ вказує на те, що геометрія навколо координаційного центру є більш спотвореною для ВС стану з $\Sigma = 16.64^\circ$ (для **Pdphth**) та $\Sigma = 18.40^\circ$ (для **Ptphth**). Ці значення є меншими для НС стану: 15.78° (**Pdphth**) та 14.80° (**Ptphth**). Обрані довжини зв'язків та деякі інші структурні параметри для **Pdphth** та **Ptphth** наведено в Табл. 3.1.

Табл. 3.1. Обрані довжини зв'язків та інші структурні параметри $M^{II}phth$ в обох спінових станах.

| Спіновий стан | Pdphth | | Ptphth | |
|--|---------------|-----------|---------------|------------|
| | НС | ВС | НС | ВС |
| Температура / К | 200 К | 260 К | 200 К | 260 К |
| $\langle Fe1-N1 \rangle / \text{Å}$ | 1.937(4) | 2.164(3) | 1.947(6) | 2.144(6) |
| $\langle Fe1-N2 \rangle / \text{Å}$ | 1.944(5) | 2.140(3) | 1.944(6) | 2.144(7) |
| $\langle Fe1-N3 \rangle / \text{Å}$ | 1.987(5) | 2.209(4) | 1.987(6) | 2.212(8) |
| $\langle Fe-N \rangle_{\text{середнє}} / \text{Å}$ | 1.956(5) | 2.171(4) | 1.959(6) | 2.167(8) |
| $V_{\text{окт}}(FeN_6) / \text{Å}^3$ | 9.962 | 13.629 | 10.026 | 13.535 |
| $\Sigma / ^\circ$ | 15.78 | 16.64 | 14.80 | 18.40 |
| $Fe1-N1C1-M1-C1N1-Fe1 / \text{Å}$ | 10.156(7) | 10.580(5) | 10.166(9) | 10.566(10) |
| $Fe1-N2C2-M1-C2N2-Fe1 / \text{Å}$ | 10.132(7) | 10.528(5) | 10.156(9) | 10.532(10) |
| $\angle Fe1-N1-C1 / ^\circ$ | 171.8(5) | 160.7(3) | 171.4(6) | 161.1(7) |
| $\angle Fe1-N2-C2 / ^\circ$ | 171.1(5) | 163.8(3) | 172.3(6) | 164.3(8) |

Крім того, **Pdphth** та **Ptphth** характеризуються щільною кристалічною упаковкою, яка забезпечується різними видами міжмолекулярних взаємодій (Рис. 3.2).

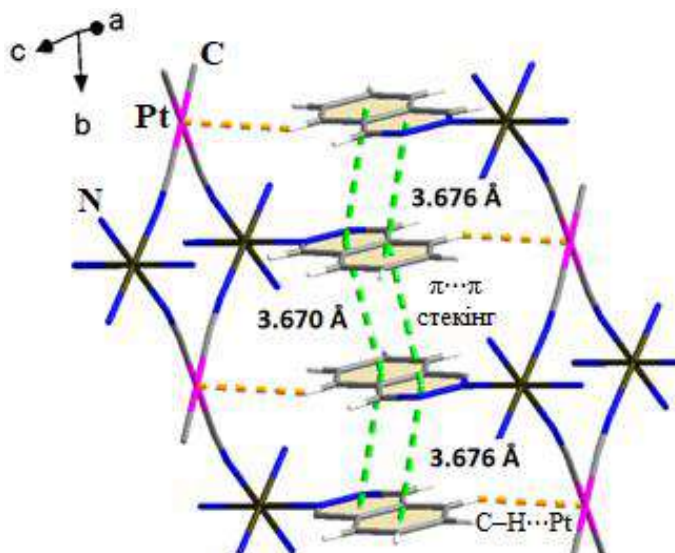


Рис. 3.2. Щільна кристалічна упаковка **Ptphth**, яка забезпечується різними видами міжмолекулярних взаємодій: C–H...Pt взаємодія та $\pi\cdots\pi$ стекінг.

При цьому найбільш цікавою структурною особливістю комплексів є наявність міжмолекулярних C5–H5...M взаємодій, що виникають за рахунок ефекту кристалічного пакування між M^{II} (де $M^{II} = Pd$ або Pt) та атомами гідрогену H5 двох кристалографічно незалежних фталазинових лігандів. Схожі міжмолекулярні C–H...M взаємодії (де $M^{II} = Pd$ або Pt) спостерігаються і в інших структурах, наприклад, деяких ксантогенатів та дитіокарбаматів^{139,140}. Більш того металоорганічні комплекси саме з таким типом взаємодій мають потенціал практичного використання у каталізі через здатність до активації C–H зв'язку^{139,141}.

Якщо аналізувати структурні параметри C–H...M взаємодій, то при 260 K відстані C5–H5...M дорівнюють 2.7632(3) Å та 2.8479(6) Å для **Pdphth** та **Ptphth**, відповідно. Зниження температури веде до збільшення відстані C5–H5...M на 0.1184(8) Å та 0.0953(9) Å. За такої умови значення відстаней C5...M при СП змінюються на 3.0% для **Pdphth** та на 2.1% для **Ptphth**. Також спостерігається зміна кута $\angle C5-H5\cdots M$: від 152.9(4)° (при 260 K) до 151.3(4)° (при 200 K) для C5–H5...Pd та від 155.3(7)° (при 260 K) до 152.1(5)° (при 200 K) для C5–H5...Pt. Крім того, фталазинові ліганди орієнтовані таким чином, щоб забезпечити псевдооктаедричну координацію з центром M^{II} (де $M^{II} = Pd$ або Pt). А значення

кутів $\text{H5}\cdots\text{M}\cdots\text{H5}' = 180^\circ$ вказує на те, що міжмолекулярні взаємодії є колінеарними.

Знайдено, що ароматичні фрагменти фталазинових лігандів сусідніх шарів утворюють між собою слабкий $\pi\cdots\pi$ стекінг (Рис. 3.2), який додатково стабілізує структуру комплексів. Середні відстані між площинами (відстань "центроїд-центроїд") знаходяться в діапазоні 3.66–3.68 Å для HC стану та 3.78–3.81 Å для BC стану комплексів. Спостерігається два типи $\pi\cdots\pi$ стекінгу з різною відстанню "центроїд-центроїд", які чергуються вздовж осі *b*. Ці значення є дещо більшими, ніж для комплексів на основі піридазину. Це можна пояснити тим фактом, що фталазин є стерично більшим лігандом, ніж піридазин⁷⁸. Обрані структурні параметри міжмолекулярних взаємодій наведені в Табл. 3.2.

Табл. 3.2. Обрані структурні параметри міжмолекулярних взаємодій для комплексів **Pdphth** та **Ptphth**.

| | Pdphth | | Ptphth | |
|--|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Спінний стан | HC | BC | HC | BC |
| Температура / К | 200 К | 260 К | 200 К | 260 К |
| | C-H\cdotsM взаємодія | | | |
| C5-H5\cdotsM / Å | 2.8816(5) | 2.7632(3) | 2.9432(3) | 2.8479(6) |
| C5\cdotsM / Å | 3.724(6) | 3.616(5) | 3.790(7) | 3.713(10) |
| \angleC5-H5\cdotsM / ° | 151.3(4) | 152.9(4) | 152.1(5) | 155.3(7) |
| | $\pi\cdots\pi$ стекінг | | | |
| C_{кільце}-C'_{кільце} / Å | 1) 3.6734(4) 2) 3.6643(4) | 1) 3.8135(2) 2) 3.7898(2) | 1) 3.6760(2) 2) 3.6704(3) | 1) 3.8073(5) 2) 3.7970(4) |
| \angleN3-C_{кільце}-C'_{кільце} / ° | 1) 102.2(2) 2) 101.3(2) | 1) 101.2(2) 2) 98.3(2) | 1) 101.6(3) 2) 101.6(3) | 1) 102.2(3) 2) 97.2(3) |
| \angleC5-C_{кільце}-C'_{кільце} / ° | 1) 89.4(3) 2) 71.9(3) | 1) 89.8(3) 2) 69.1(3) | 1) 88.8(4) 2) 71.4(4) | 1) 87.1(5) 2) 70.2(5) |
| Примітка: C _{кільце} – це центроїд ароматичного кільця фталазинового фрагменту | | | | |

Таким чином, наявність слабого $\pi \cdots \pi$ стекингу між ароматичними фрагментами фталазинового ліганду та міжмолекулярні $C-H \cdots M$ взаємодії відіграють важливу роль у кристалічному пакуванні комплексів $M^{II}phth$. Завдяки таким взаємодіям сусідні ланцюги утримуються разом, надаючи жорсткості каркасу та підвищуючи кооперативність системи. Як результат, обидва фталазинових комплекси характеризуються наявністю петлі термічного гістерезису та відсутністю пустот у каркасах.

3.1.2 Магнітні дослідження комплексів $Fe(II)$ на основі фталазину

Магнітометрія є найінформативнішим, а тому і основним методом контролю перебігу СП, оскільки електронна реорганізація йону $3d$ -металу під час СП викликає різку зміну магнітної сприйнятливості (χ_{MT}). Саме тому було проведено вимірювання χ_{MT} як функції температури (Рис. 3.3). Отримані криві переходу та чисельні значення магнітної сприйнятливості для обох спінових станів комплексів $M^{II}phth$ є типовими для сполук $Fe(II)$ зі СП.

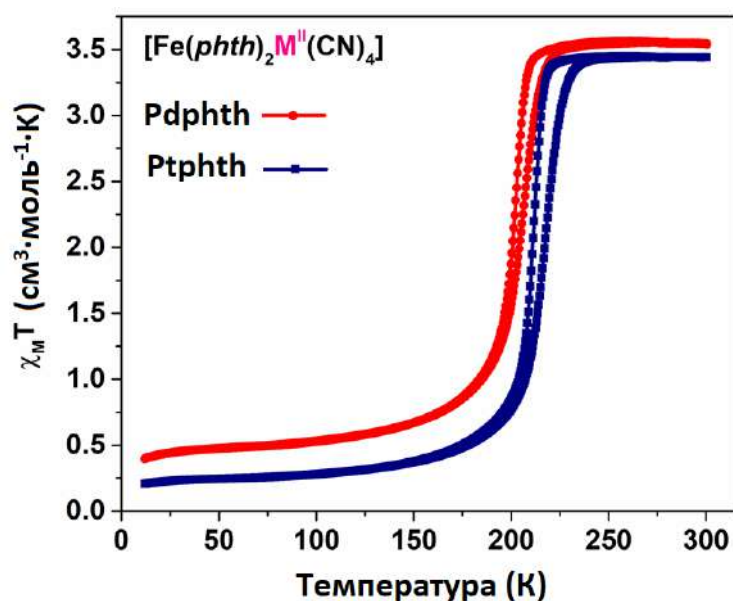


Рис. 3.3. Температурні залежності χ_{MT} для полікристалічних зразків $M^{II}phth$.

Комплекс **Pdphth** зазнає кооперативного СП з вузькою петлею термічного гістерезису шириною 5 К. За кімнатної температури значення χ_{MT} становить $3.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$, що відповідає парамагнітному ВС ($S = 2$) стану сполуки. При

цьому значення χ_{MT} залишається майже незмінним при охолодженні до 230 К. Подальше охолодження приводить до різкого переходу в діамагнітний НС ($S = 0$) стан зі значенням $\chi_{\text{MT}} = 0.40 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 12 К. Температури переходу дорівнюють $T_{\text{c}\downarrow} = 202 \text{ К}$ та $T_{\text{c}\uparrow} = 207 \text{ К}$ для циклів охолодження та нагрівання, відповідно.

Ptphth має схожу до **Pdphth** магнітну поведінку. Так, значення χ_{MT} для **Ptphth** при 300 К складає $3.44 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що відповідає ВС стану сполуки. Подальше охолодження викликає різкий перехід до НС стану зі значенням $\chi_{\text{MT}} = 0.21 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 12 К. Температури СП дорівнюють $T_{\text{c}\downarrow} = 211 \text{ К}$ та $T_{\text{c}\uparrow} = 218 \text{ К}$ для циклів охолодження та нагрівання, відповідно. Ширина петлі термічного гістерезису складає 7 К.

Порівняння отриманих сполук із спорідненими комплексами Fe(II) на основі незаміщених азинових лігандів дозволяє побачити ряд деяких тенденцій та закономірностей (Табл. 3.3).

Табл. 3.3. Температури та завершеність СП для координаційних полімерів на основі фталазину (phth), піридину (py), піридазину (pdz) та піразину (pz).

| Комплекс | Pd | | | Pt | | |
|--|----|---------------------------|-----------------------|----|---------------------------|-----------------------|
| | СП | $T_{\text{c}} / \text{К}$ | $\Delta T / \text{К}$ | СП | $T_{\text{c}} / \text{К}$ | $\Delta T / \text{К}$ |
| $[\text{Fe}(\text{phth})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ | з | 202 / 207 | 5 | з | 211 / 218 | 7 |
| $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ | нз | 208 / 213 | 5 | нз | 208 / 216 | 8 |
| $[\text{Fe}(\text{pdz})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ | з | 247 / 260 | 13 | з | 269 / 283 | 14 |
| $[\text{Fe}(\text{pdz})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | нз | 242 / 265 | 23 | нз | 235 / 255 | 20 |
| $[\text{Fe}(\text{pz})\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Pd^{II} (n = 2.5); Pt^{II} (n = 2) | з | 233 / 266 | 33 | з | 220 / 240 | 20 |
| Примітка. Завершеність СП: з – завершений; нз – незавершений. | | | | | | |

Треба відзначити, що фталазин за своєю структурою більше схожий на піридазин⁷⁸, проте основні параметри СП (температура, різкість, завершеність, гістерезис) комплексів **M^{II}phth** більш подібні до похідних піридину (py)^{65,66}, які характеризуються вузькою петлею термічного гістерезису (5–8 К) за низьких температур (в діапазоні 208–216 К). Тоді як комплекси на основі піразину (pz)⁶⁶ та піридазину (pdz)⁷⁸ – це висококооперативні системи, що характеризуються СП за більш високих температур з широкою петлею термічного гістерезису. Таку поведінку можна пояснити наявністю у піразинових та піридазинових комплексах більш коротких міжмолекулярних взаємодій та $\pi \cdots \pi$ стекінгу. Суттєва різниця в ширині петлі гістерезису пов'язана з формуванням жорсткого 3D каркасу для комплексів на основі pz. Водночас, якщо порівняти параметри СП комплексів **M^{II}phth** з параметрами СП комплексів на основі аніонів [M^I(CN)₂]⁻ та інших біциклічних азинових лігандних систем (наприклад, нафтиридиної^{64,142}, ізохінолін⁶³), то важко знайти будь-які спільні риси та закономірності з отриманими сполуками. Незначна ізомеризація біциклічних лігандів впливає на координаційне оточення навколо йону Fe(II), що приводить до утворення комплексів з кардинально різними параметрами СП та топологією каркаса. Так, комплекс з ізохіноліном (isoq)⁶³ має двохетапний низькотемпературний СП без гістерезису, комплекс з 2,6-нафтиридином (2,6-naphthy)⁶⁴ – одноетапний низькотемпературний СП з гістерезисом, комплекс з 1,6-нафтиридином (1,6-naphthy) – одноетапний СП з гістерезисом, центрований за кімнатної температури.

Отже, незважаючи на те, що найближчим аналогом фталазину є піридазин, комплекси **M^{II}phth** характеризуються СП за температур, значно нижчих, ніж для відповідних безводних форм комплексів **M^{II}pdz** (**Pdpdz**: $T_{c\downarrow} = 247$ К та $T_{c\uparrow} = 260$ К; **Ptpdz**: $T_{c\downarrow} = 269$ К та $T_{c\uparrow} = 283$ К)⁷⁸. До того ж, як показано в Табл. 3.3, для гідратованих форм комплексів **M^{II}pdz** спостерігається незавершений СП з широкою петлею термічного гістерезису (20–23 К). Для дегідратованих форм **Pdpdz** та **Ptpdz** ширина гістерезису становить 13 та 14 К, відповідно⁷⁸. У випадку комплексів **M^{II}phth**, ширина петлі гістерезису є значно вужчою: 5 та 7 К для

Pdphth та **Ptphth**, відповідно. Вужча петля термічного гістерезису для фталазинових комплексів може бути пояснена використанням більшого за розміром азинового ліганду – фталазину. Це приводить до збільшення відстані між металоціанідними шарами та зменшення кооперативності системи.

До того ж варто зазначити, що обидва комплекси **M^{II}phth** мають асиметричну форму петлі термічного гістерезису: крива переходу, що відповідає режиму охолодження, є більш різкою, ніж крива переходу в режимі нагрівання. Схожий ефект (асиметрія петлі гістерезису) вже спостерігався для схожих сполук зі СП, наприклад, для аналогів клатратів Гофманна складу $[\text{Fe}(\text{3NH}_2\text{py})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (де $\text{3NH}_2\text{py}$ = 3-амінопіридин, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)⁷⁴, а також для гідратованих форм комплексів складу $[\text{Fe}(\text{pdz})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}$) та дегідратованої форми комплексу складу $[\text{Fe}(\text{pdz})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ⁷⁸.

3.1.3 Оптичні дослідження комплексів Fe(II) на основі фталазину

Наявність термохромного ефекту є важливою особливістю комплексів зі СП, що дозволяє проводити моніторинг перебігу СП. Саме тому для **Pdphth** та **Ptphth** були проведені температурозалежні оптичні експерименти (Рис. 3.4).

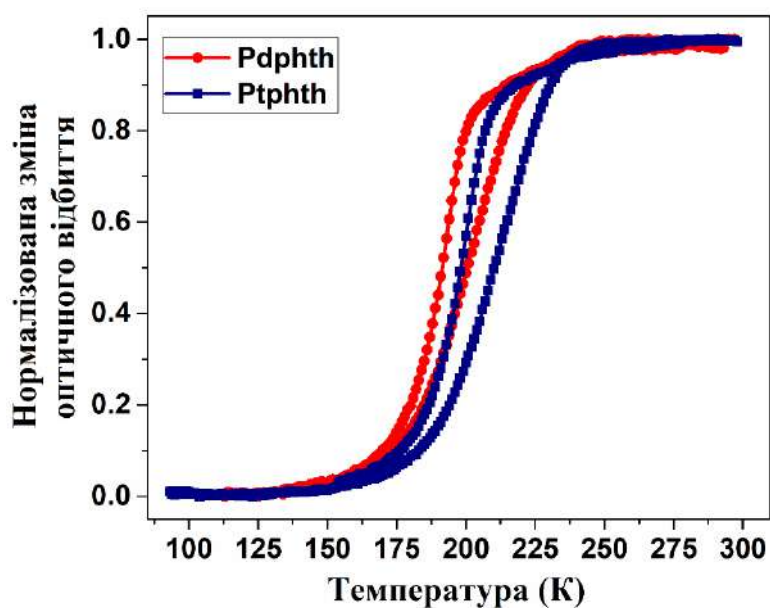


Рис. 3.4. Температурні залежності нормалізованої зміни оптичного відбиття для **Pdphth** та **Ptphth**.

Типовий вигляд експериментальних оптичних кривих підтвердив наявність СП у комплексах **M^{II}phth**. Значення температур переходу (**Pdphth**: $T_{c\downarrow} = 193$ К та $T_{c\uparrow} = 203$ К; **Ptphth**: $T_{c\downarrow} = 201$ К та $T_{c\uparrow} = 214$ К) добре узгоджуються зі значеннями, отриманими при магнітних дослідженнях (**Pdphth**: $T_{c\downarrow} = 202$ К та $T_{c\uparrow} = 207$ К; **Ptphth**: $T_{c\downarrow} = 211$ К та $T_{c\uparrow} = 218$ К). Різниця у температурах СП може бути пояснена різною термалізацією зразків у різних експериментах.

Порівняння оптичних зображень полікристалічного зразку комплексу **Ptphth**, отриманих за кімнатної температури та за температури рідкого азоту, яскраво демонструє, що СП в комплексах на основі фталазину супроводжується значним термохромним ефектом (Рис. 3.5). **Pdphth** та **Ptphth** мають помаранчевий колір у ВС стані та інтенсивно-червоний у НС стані. Треба зазначити, що такі властивості сполук можуть бути використані для створення термохромних індикаторів, захисних елементів тощо.

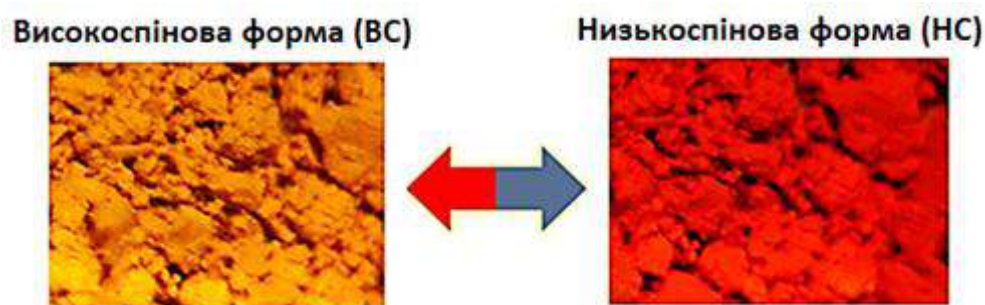


Рис. 3.5. Фотографії полікристалічного зразку комплексу **Ptphth** в обох спінових станах. Колір комплексу змінюється від інтенсивно-червоного до помаранчевого при переході з НС у ВС стан.

3.1.4 Фазовий аналіз, спектроскопічні та калориметричні дослідження комплексів Fe(II) на основі фталазину

Для того, щоб підтвердити ідентичність полікристалічного зразка та монокристалів, а також ізоструктурність сполук **Pdphth** та **Ptphth**, для отриманих комплексів було проведено додатковий аналіз з використанням ІЧ спектроскопії та методу порошкової дифракції.

Порівняння порошкових дифрактограм свідчить про збереження вихідної кристалічної структури в різних формах комплексів та ізоструктурність отриманих сполук між собою. Порівняння експериментальних та розрахованих порошкових дифрактограм комплексів наведено на Рис. 3.6.

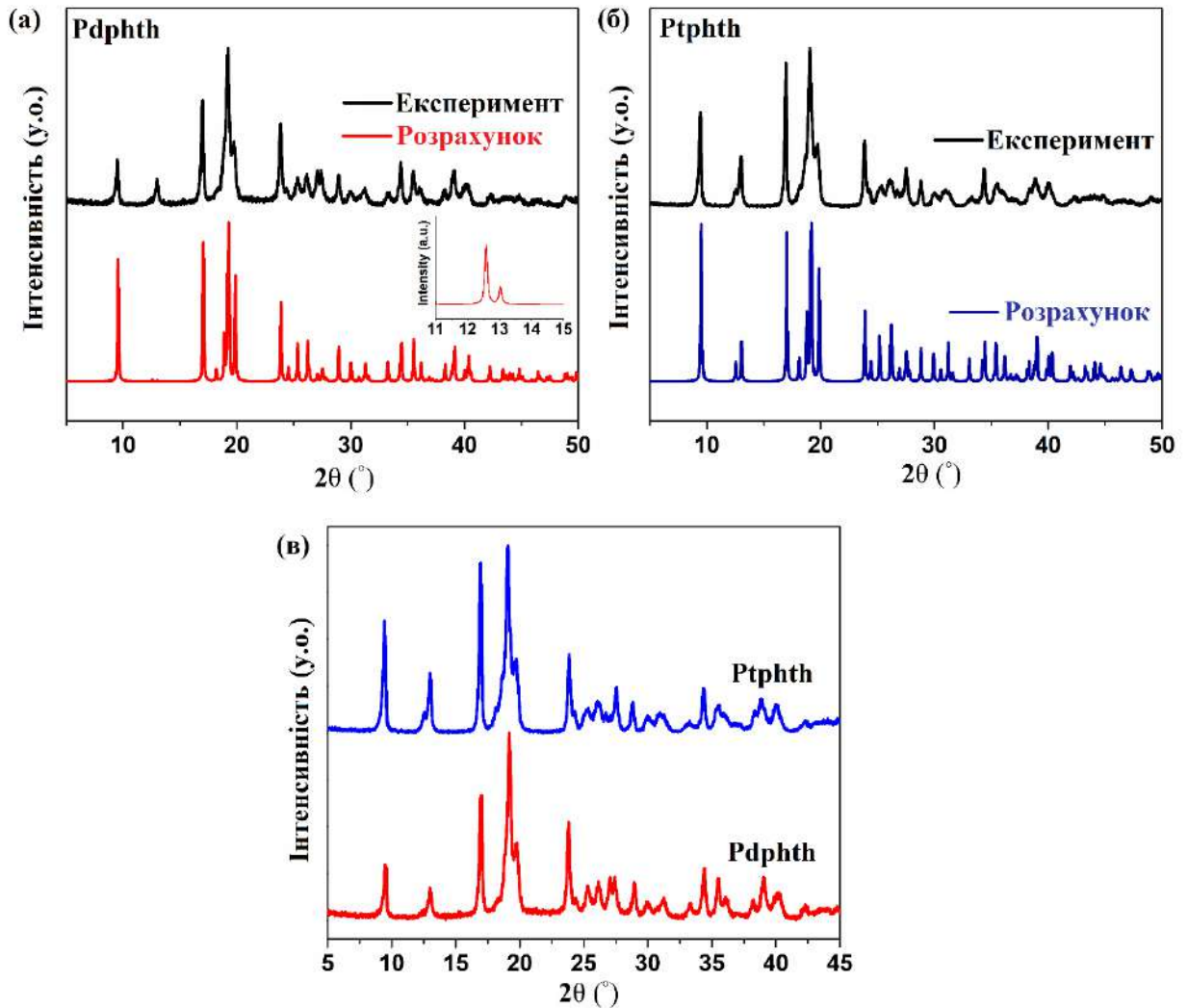


Рис. 3.6. Експериментальні та розраховані порошкові дифрактограми для комплексів **Pdphth** (а) та **Ptphth** (б). Порівняння експериментальних порошкових дифрактограм **Pdphth** та **Ptphth** (в).

Водночас, положення смуг в ІЧ спектрах сполук **Pdphth** та **Ptphth** є однаковими, спостерігаються лише незначні відмінності за інтенсивністю піків (Рис. 3.7), що дозволяє припустити про відсутність кардинальних структурних відмінностей між отриманими комплексами. Характерні смуги, що відповідають

валентним коливанням місткового ціаніду ν_{CN} , розташовані при 2167 та 2165 cm^{-1} для **Pdphth** та **Ptphth**, відповідно.

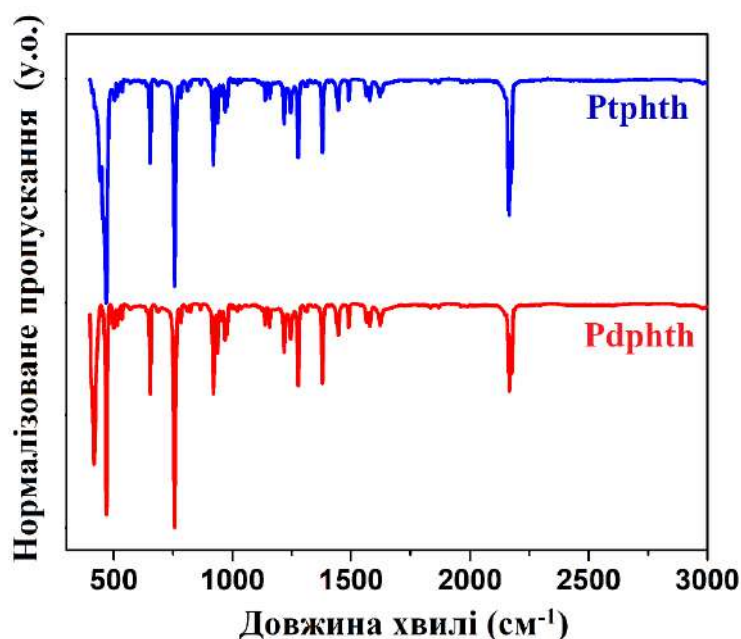


Рис. 3.7. ІЧ спектри ВС форм **Pdphth** та **Ptphth**.

Крім того, СП вносить помітні зміни в спектри комбінаційного розсіювання як НС, так і ВС станів комплексів, що пов'язано з електронною реорганізацією в процесі переходу^{143,144}. Саме тому Раманівська спектроскопія була використана для запису коливальних спектрів в низькочастотній області, де, зазвичай, розташовані частоти валентного коливання зв'язку метал–ліганд, які є маркером СП.

З Раманівських спектрів видно, що найбільш істотні зміни частот коливання відбуваються в діапазоні 250–500 cm^{-1} та в діапазоні 900–1300 cm^{-1} (Рис. 3.8). Характерні смуги, що відповідають валентним коливанням зв'язків Fe–N, розташовані при 315 та 333 cm^{-1} для **Pdphth** та **Ptphth**, відповідно. При зниженні температури до 123 К ці вібраційні смуги зміщуються в низькочастотну область на 17 cm^{-1} та 29 cm^{-1} , відповідно, вказуючи на перехід у НС стан. Зсуви смуг від 534 cm^{-1} до 550 cm^{-1} ($\Delta = 16 \text{ cm}^{-1}$) для **Pdphth** та від 538 cm^{-1} до 548 cm^{-1} ($\Delta = 10 \text{ cm}^{-1}$) для **Ptphth** також є характерними для аналогів клатратів Гофманна та відповідають коливанням зв'язків M^{II} –С. Таким чином, повне зникнення смуг

при $534\text{--}538\text{ cm}^{-1}$, що відповідають за коливання зв'язків $M^{II}\text{--C}$, та їхня поява при іншій довжині хвилі ($548\text{--}550\text{ cm}^{-1}$) додатково вказує на те, що СП є завершеним.

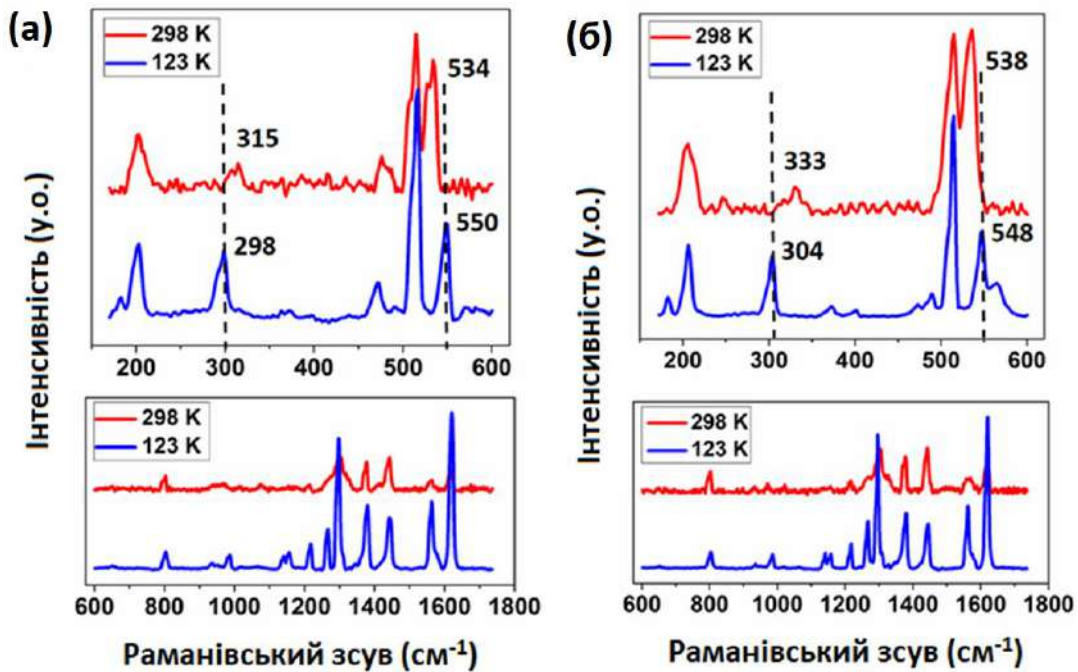


Рис. 3.8. Раманівські спектри **Pdphth** (а) та **Ptphth** (б) у низькочастотній ($200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) та високочастотній ($600\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) областях при 298 К (ВС) та 123 К (НС).

Більше того, було проведено температурозалежні експерименти, які дозволили зробити висновок про повноту перебігу СП в обох напрямках. Слід зазначити, що Раманівська спектроскопія не є кількісним методом, тому для того, щоб побудувати криву СП, проводився моніторинг співвідношення двох обраних Раманівських смуг залежно від температури. Це дозволило отримати криву СП, яка співпадає з кривими СП, отриманими в магнітних та оптичних експериментах (Рис. 3.9). Найінформативнішим виявився аналіз співвідношень інтенсивностей смуг $1443/1619\text{ cm}^{-1}$ для **Pdphth** (змінюється від 1.5 при 298 К до 0.33 при 123 К) та $1378/1619\text{ cm}^{-1}$ для **Ptphth** (від 1.30 при 298 К до 0.36 при 123 К). Значення температур переходу (**Pdphth**: $T_{c\downarrow} = 201\text{ K}$ та $T_{c\uparrow} = 206\text{ K}$; **Ptphth**: $T_{c\downarrow} = 211\text{ K}$ та $T_{c\uparrow} = 220\text{ K}$) добре узгоджуються зі значеннями, отриманими іншими методами.

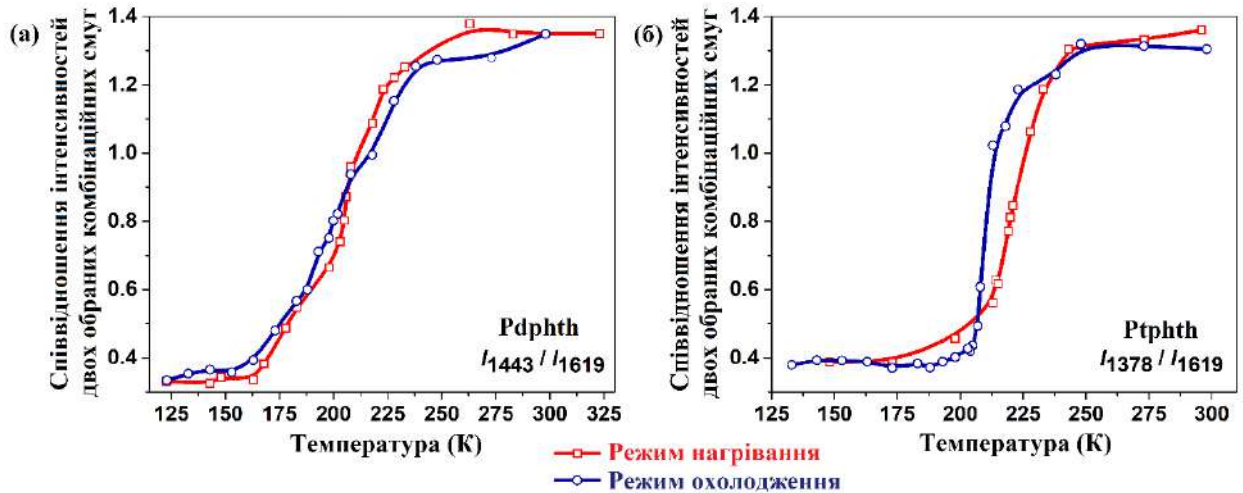


Рис. 3.9. Температурна залежність співвідношення інтенсивностей двох обраних комбінаційних смуг для **Pdphth** (а) та **Ptphth** (б).

Зміни термодинамічних параметрів системи при СП мають типові значення для аналогів клатратів Гофманна та пов'язані зі змінами частот коливання зв'язків метал–ліганд та змінами частот коливань ґратки. При цьому теплові ефекти, що супроводжують СП, добре спостерігаються на кривих калориметричних вимірювань як піки, максимуму яких відповідають значенням температур СП. Саме тому для комплексів **Pdphth** та **Ptphth** було проведено калориметричні дослідження. Криві калориметричних вимірювань **Pdphth** та **Ptphth** наведено на Рис. 3.10.

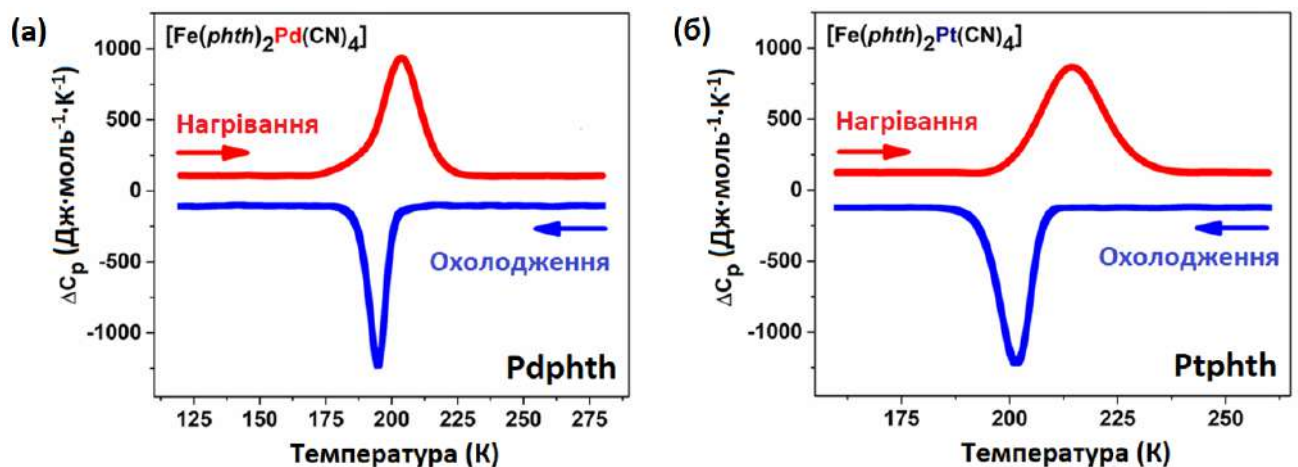


Рис. 3.10. Криві калориметричних вимірювань, що показують теплові ефекти перебігу СП у **Pdphth** (а) та **Ptphth** (б).

Криві калориметричних вимірювань характеризуються екзотермічними піками при охолодженні з $T_{\downarrow} = 195$ К (для **Pdphth**), $T_{\downarrow} = 202$ К (для **Ptphth**) та ендотермічними піками при нагріванні з $T_{\uparrow} = 204$ К (для **Pdphth**), $T_{\uparrow} = 214$ К (для **Ptphth**). Ці значення добре узгоджуються з температурами переходу отриманими при магнітних вимірюваннях (**Pdphth**: $T_{c\downarrow} = 202$ К та $T_{c\uparrow} = 207$ К; **Ptphth**: $T_{c\downarrow} = 211$ К та $T_{c\uparrow} = 218$ К). Невеликі відмінності між калориметричними та магнітними даними у значеннях температур обумовлені різною термалізацією зразків та різними швидкостями проведення експерименту. Розрахункові значення ΔH та ΔS знаходяться в діапазоні $\Delta H = 9\text{--}15$ кДж·моль⁻¹ та $\Delta S = 47\text{--}70$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (Табл. 3.4) та є типовими для аналогів клатратів Гофманна зі СП¹⁶.

Табл. 3.4. Термодинамічні параметри перебігу СП для **Pdphth** та **Ptphth**.

| | Pdphth | Ptphth |
|---|---------------|---------------|
| $T_{c\downarrow} / \text{К}$ | 195 | 202 |
| $T_{c\uparrow} / \text{К}$ | 204 | 214 |
| $\Delta T / \text{К}$ | 9 | 12 |
| $\Delta H_{\downarrow} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ | -9.2 | -10.0 |
| $\Delta H_{\uparrow} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ | 14.3 | 15.0 |
| $\langle \Delta H \rangle / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ | 11.7 | 12.5 |
| $\Delta S_{\downarrow} / \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ | -47.0 | -49.6 |
| $\Delta S_{\uparrow} / \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ | 70.0 | 69.9 |
| $\langle \Delta S \rangle / \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ | 58.5 | 59.7 |

Різна ширина та висота піків як для **Pdphth**, так і для **Ptphth** у режимах нагрівання та охолодження пояснюється різною різкістю СП та добре узгоджується з кривими переходу, отриманими в магнітних та оптичних експериментах. В режимі охолодження спіновий перехід є більш різким, що відповідає вузькому та вищому піку. У той же час переходи в режимі нагрівання для **Pdphth** та **Ptphth** є більш поступовими, що приводить до більш широких

пиків. Ці особливості СП відтворюються протягом багатьох послідовних термічних циклів та для незалежних калориметричних експериментів.

3.2 Металоціанідні комплекси Fe(II) на основі піридазино[4,5-*d*]піридазину

У даному підрозділі описано синтез та дослідження структурних і оптичних властивостей двох нових 3D аналогів клатратів Гофманна на основі піридазино[4,5-*d*]піридазину (pdzpdz) та плоскочватратних металоціанідних аніонів $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ загальної формули $[Fe(pdzpdz)_2M^{II}(CN)_4] \cdot G$ ($M^{II}pdzpdz \cdot G$) (де $M^{II} = Pd$ або Pt ; G – гостьові молекули розчинника). Використовуваний ліганд pdzpdz є структурним аналогом піразину, який є прекурсором для отримання високопоруватих каркасів зі СП. Отже, збільшення відстані між двома йонами феруму сусідніх шарів за рахунок довшого ліганду pdzpdz дозволило отримати каркаси з більшим об'ємом пор, доступних для гостьових молекул.

3.2.1 Структурні дослідження комплексів Fe(II) на основі піридазино[4,5-*d*]піридазину

Встановлення взаємозв'язку між властивостями комплексів зі СП та їхньою структурою має важливе значення для розробки більш досконалих керованих матеріалів-перемикачів. Саме тому для $Pdpdzpdz \cdot G$ та $Ptpdzpdz \cdot G$ був проведений рентгеноструктурний аналіз в обох спінових станах. Обрані кристалографічні дані для комплексів $M^{II}pdzpdz \cdot G$ наведено в Табл. 3.5.

Було встановлено, що обидва $M^{II}pdzpdz \cdot G$ комплекси кристалізуються в моноклінній просторовій групі $P2/m$ з однією формульною одиницею $[Fe(pdzpdz)M^{II}(CN)_4]$ на комірку. Водночас слід відзначити, що більшість відомих на сьогодні кристалічних структур комплексів Fe(II) на основі місткових лігандів (таких як pz, bpeben, dre, azru, bras тощо) було вирішено в тетрагональній просторовій групі $P4/mmm$ ^{52,81,84,86,94–96,98,104}. Хоча й існує невелика кількість комплексів з просторовою групою $P2/m$. Наприклад, аналоги клатратів Гофманна загальної формули $[Fe(bpb)M^{II}(CN)_4] \cdot xG$ (де $M^{II} = Ni, Pt$; G = гостьова молекула – (трифторметил)бензен), що характеризуються завершеним одноетапним СП¹⁰³. Іншим прикладом є ВС форма комплексу $[Fe(pz)Pt(CN)_4] \cdot pz$ ^{9,87}.

Табл. 3.5. Обрані кристалографічні дані для $M^{II}pdzpdz \cdot G$ комплексів.

| | $Pdpdzpdz \cdot G$ | | $Ptpdzpdz \cdot G$ | |
|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Спіновий стан | BC | HC | BC | HC |
| Температура / К | 293 | 125 | 293 | 123 |
| Емпірична формула | $C_{10}H_4FeN_8Pd$ | $C_{10}H_4FeN_8Pd$ | $C_{10}H_4FeN_8Pt$ | $C_{10}H_4FeN_8Pt$ |
| M_r | 398.46 | 398.46 | 487.15 | 487.15 |
| Сингонія | моноклінна | моноклінна | моноклінна | моноклінна |
| Просторова група | $P2/m$ | $P2/m$ | $P2/m$ | $P2/m$ |
| $a / \text{Å}$ | 7.1903(3) | 7.0619(6) | 7.1806(5) | 7.0971(6) |
| $b / \text{Å}$ | 7.4599(2) | 7.1811(5) | 7.4575(5) | 7.2163(4) |
| $c / \text{Å}$ | 8.4271(4) | 8.6859(7) | 8.4389(8) | 8.7642(8) |
| $\beta / ^\circ$ | 107.071(5) | 112.392(10) | 107.185(9) | 112.610(10) |
| Об'єм комірки / Å^3 | 432.11(3) | 407.27(6) | 431.72(6) | 414.36(6) |
| Z | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\rho_{\text{розрах}} / \text{г см}^{-3}$ | 1.531 | 1.625 | 1.874 | 1.952 |
| GoF | 1.065 | 1.058 | 0.863 | 1.017 |
| R [$I \geq 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0252,$ $wR_2 = 0.0588$ | $R_1 = 0.0425,$ $wR_2 = 0.0886$ | $R_1 = 0.0402,$ $wR_2 = 0.0601$ | $R_1 = 0.0359,$ $wR_2 = 0.0737$ |
| R [усі дані] | $R_1 = 0.0310,$ $wR_2 = 0.0606$ | $R_1 = 0.0470,$ $wR_2 = 0.0904$ | $R_1 = 0.0430,$ $wR_2 = 0.0624$ | $R_1 = 0.0367,$ $wR_2 = 0.0744$ |
| Примітка: $R_1 = \Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o ,$ $^b wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ | | | | |

У комплексах $M^{II}pdzpdz \cdot G$ кожен іон $Fe(II)$ екваторіально координується з чотирма атомами нітрогену ціанідних аніонів $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ (де $M^{II} = Pt, Pd$), формуючи гофровані полімерні 2D шари $\{FeM^{II}(CN)_4\}_\infty$, що лежать у площині ab . Водночас такі металоціанідні шари аксіально з'єднуються між собою містковими лігандами $pdzpdz$, утворюючи 3D поруватий каркас (Рис. 3.11б).

Таким чином, навколо йону Fe(II) формується координаційне оточення у вигляді витягнутого псевдооктаедра $[\text{FeN}_6]$ (Рис. 3.11а).

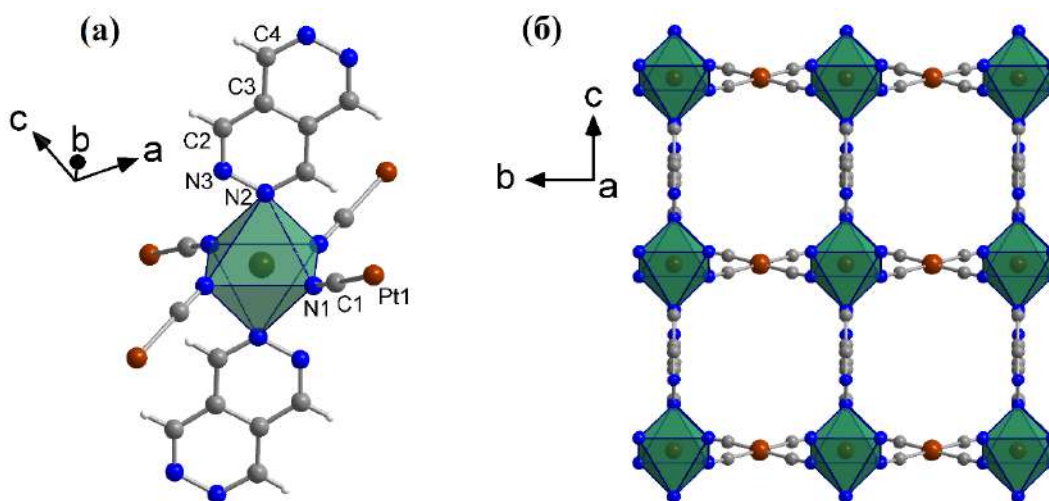


Рис. 3.11. (а) Ключовий структурний фрагмент **Ptpdzpdz·G**. Йон Fe(II) має псевдооктаедричне координаційне оточення $[\text{FeN}_6]$. (б) Зображення 3D поруватого каркаса **Ptpdzpdz·G**.

Загалом, кристалічні структури комплексів $\text{M}^{\text{II}}\text{pdzpdz}\cdot\text{G}$ не мають істотних відмінностей. Параметри елементарної комірки мають майже однакові значення при 293 К (**Pdpdzpdz·G**: $a = 7.1903(3) \text{ \AA}$, $b = 7.4599(2) \text{ \AA}$, $c = 8.4271(4) \text{ \AA}$; **Ptpdzpdz·G**: $a = 7.1806(5) \text{ \AA}$, $b = 7.457(5) \text{ \AA}$, $c = 8.4389(8) \text{ \AA}$). При переході ВС \rightarrow НС ці параметри зазнають змін, викликаних зменшенням довжин зв'язків Fe–N приблизно на 0.2 \AA (**Pdpdzpdz·G**: $\Delta a = -1.82\%$, $\Delta b = -3.88\%$, $\Delta c = +3.07\%$; **Ptpdzpdz·G**: $\Delta a = -1.18\%$, $\Delta b = -3.34\%$, $\Delta c = +3.85\%$). При 293 К середня довжина зв'язку $\langle\text{Fe}-\text{N}\rangle$ становить $2.168(2) \text{ \AA}$ (для **Pdpdzpdz·G**) та $2.165(5) \text{ \AA}$ (для **Ptpdzpdz·G**), що відповідає ВС стану обох комплексів. При цьому в обох комплексах довжини зв'язків Fe–N_{CN} є дещо коротшими за Fe–N_{pdzpdz}. Зниження температури до 123 К супроводжується зменшенням середньої довжини зв'язку $\langle\text{Fe}-\text{N}\rangle$ до $1.953(3) \text{ \AA}$ (для **Pdpdzpdz·G**) та $1.961(5) \text{ \AA}$ (для **Ptpdzpdz·G**), що відповідає повному переходу комплексів у НС стан. Значення об'єму октаедра FeN_6 при СП зменшується з 13.539 до 9.916 \AA^3 для **Pdpdzpdz·G** та з 13.499 до 10.028 \AA^3 для **Ptpdzpdz·G**. Водночас об'єм елементарної комірки змінюються на

6.1% для **Pdpdzpdz·G** та 4.2% для **Ptpdzpdz·G**. Параметр октаедричного спотворення (Σ) дорівнює 31.9° (21.2°) та 27.4° (24.0°) для **Pdpdzpdz·G** та **Ptpdzpdz·G** при 293 К (123 К), відповідно. Такі значення вказують на те, що геометрія навколо координаційного центру в обох комплексах є більш спотвореною в ВС стані. Обрані довжини зв'язків та деякі інші структурні параметри наведено в Табл. 3.6.

Табл. 3.6. Обрані довжини зв'язків та інші структурні параметри комплексів **M^{II}pdzpdz·G** в обох спінових станах.

| Спіновий стан | Pdpdzpdz·G | | Ptpdzpdz·G | |
|--|-------------------|----------|-------------------|----------|
| | ВС | НС | ВС | НС |
| Температура / К | 293 | 125 | 293 | 123 |
| $\langle \text{Fe-N} \rangle / \text{Å}$ | 2.168(2) | 1.953(3) | 2.165(5) | 1.961(5) |
| $\langle \text{Fe-N} \rangle_{\text{pdzpdz}} / \text{Å}$ | 2.204(2) | 1.976(3) | 2.200(5) | 1.980(5) |
| $\langle \text{Fe-N} \rangle_{\text{CN}} / \text{Å}$ | 2.150(2) | 1.942(3) | 2.148(4) | 1.951(4) |
| відстань між сусідніми шарами (від Fe1 до Fe1) | 9.335(1) | 8.865(1) | 9.326(1) | 8.908(1) |
| $V_{\text{окт}}(\text{FeN}_6) / \text{Å}^3$ | 13.539 | 9.916 | 13.499 | 10.028 |
| $\Sigma / ^\circ$ | 31.9 | 21.2 | 27.4 | 24.0 |
| $\angle \text{M-C}\equiv\text{N} / ^\circ$ | 4.1 | 6.5 | 2.3 | 5.4 |
| $\angle \text{Fe-N}\equiv\text{C} / ^\circ$ | 20.8 | 12.7 | 22.9 | 13.0 |

Середні значення кутів $\text{M-C}\equiv\text{N}$ відхиляються від лінійності (від 180°) на 4.1° (293 К) та 6.5° (125 К) для $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ й на 2.3° (293 К) та 5.4° (123 К) для $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Кути C-M-C в обох комплексах не змінюються з температурою та дорівнюють 180° .

Розмір пор каркасів, доступних для гостей молекул, визначається відстанню між сусідніми металоціанідними шарами (відстань від Fe1 до Fe1) та довжиною металоціанідних містків $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$. Для **Pdpdzpdz·G** ці значення становлять 9.34×7.19 – 7.46 Å у ВС стані та 8.87×7.06 – 7.18 Å у НС стані. Для

Ptpdzpdz·G ці значення становлять $9.33 \times 7.18\text{--}7.46 \text{ \AA}$ у ВС стані та $8.91 \times 7.10\text{--}7.22 \text{ \AA}$ у НС стані. Гостьові молекули розчинника ($G = \text{H}_2\text{O}$ та CH_3OH), що було використано для кристалізації монокристалічних зразків комплексів **M^{II}pdzpdz·G**, знаходяться в доступних порах каркасів обох комплексів. При цьому молекули розчинника мають сильне структурне розупорядкування (навіть за низької температури, 124 К). Саме тому при структурному аналізі комплексів **M^{II}pdzpdz·G** внесок молекул розчинника не враховувався та був видалений за допомогою процедури SQUEEZE¹⁴⁵. Незважаючи на те, що видалення гостьових молекул виключає візуалізацію взаємодій «хазяїн-гість» та знижує якість структурної моделі, це не вплинуло на зроблені загальні висновки щодо топології отриманих каркасів, а також на інтерпретацію перебігу СП в цих комплексах.

Загальний доступний для розчинника об'єм пор (без урахування невпорядкованих молекул розчинника) для **Pdpdzpdz·G** був розрахований як 159.1 \AA^3 при 293 К та 146.5 \AA^3 при 125 К, що відповідає 36.8% та 36.0% від об'єму елементарної комірки. Для **Ptpdzpdz·G** відповідні значення становлять 160.0 \AA^3 (37.1%) при 293 К та 149.3 \AA^3 (36.0%) при 123 К. У результаті, для отриманих каркасів **M^{II}pdzpdz·G** спостерігається майже подвійне збільшення поруватості каркаса порівняно з відомим піразиновим аналогом складу $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$, для якого загальний доступний для розчинника об'єм пор складає 90.4 \AA^3 (22.4%) у ВС стані та 63.4 \AA^3 (18.1%) у НС стані, відповідно⁹. Проте слід відзначити, що на сьогодні вже існують приклади й більш поруватих систем зі СП загального складу $[\text{Fe}(\text{L})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (де L – ліганд): 849.6 \AA^3 (53.8%) для **Ptbpb**^{101,103}, 766.1 \AA^3 (49%) для **Ptdpsme**⁹⁹, 700 \AA^3 (48%) для **PtHbpt**¹⁰⁰, 511 \AA^3 (48.9%) для **Ptbpeben**¹⁰⁰, 293.6 \AA^3 (41.7%) для **Ptbpac**^{96,97}, 286 \AA^3 (43%) для **Ptazpy**¹⁰⁴, 272.7 \AA^3 (40%) для **Ptdpe**¹⁰⁴. Треба зазначити, що всі ці значення відповідають НС формі комплексів, оскільки на відміну від похідних pdzpdz монокристали зазначених матеріалів швидко псуються під час рентгеноструктурного аналізу за кімнатної температури.

Для того, щоб визначити основні параметри СП (температура, завершеність, різкість та гістерезис) для монокристалів комплексів $M^{II}PdZpdz \cdot G$ було проведено температурозалежні вимірювання параметрів елементарної комірки (Рис. 3.12-3.13). Цей підхід було використано через складність збору достатньої кількості зразка для магнітометрії, що є основним методом контролю перебігу СП.

Температурні залежності параметрів елементарної комірки та об'єму елементарної комірки демонструють, що $PdPdZpdz \cdot G$ характеризується висококооперативним одноетапним СП з $T_{c\downarrow} = 150$ К та $T_{c\uparrow} = 190$ К для циклів охолодження та нагрівання, відповідно. Ширина петлі термічного гістерезису при цьому складає 40 К.

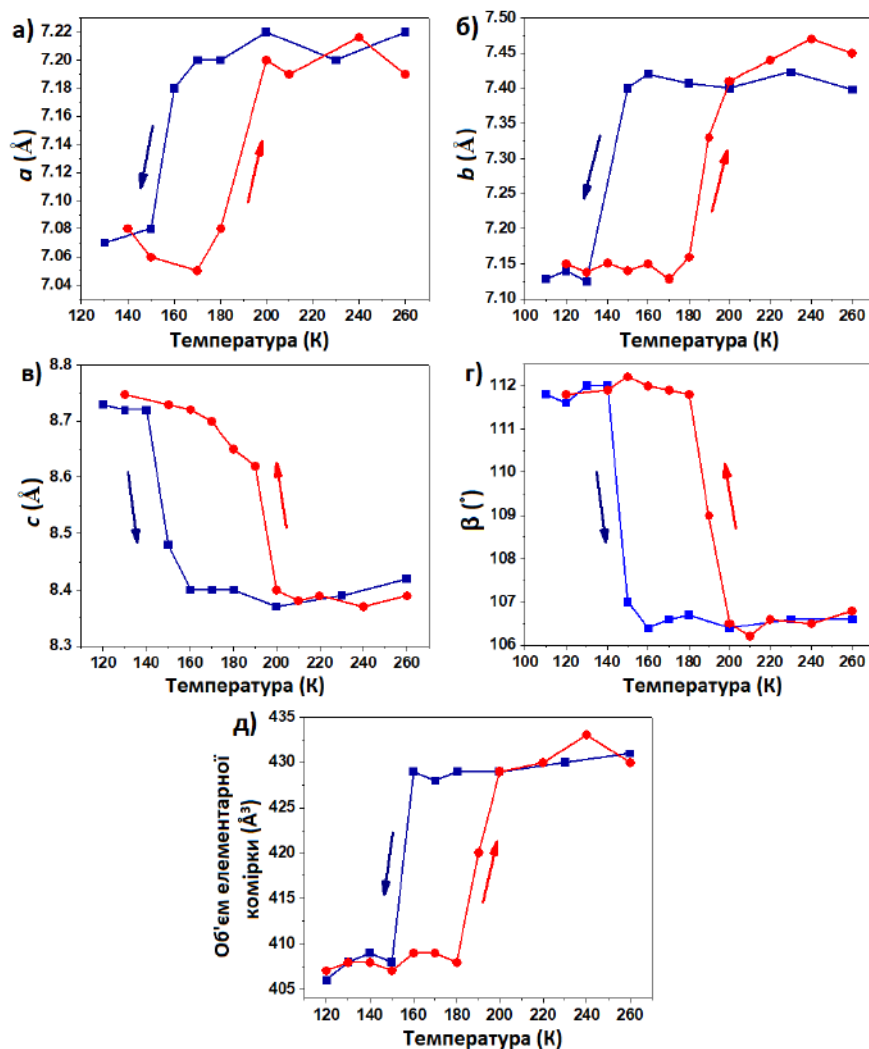


Рис. 3.12. Температурні залежності параметрів елементарної комірки (a (а), b (б), c (в), кута β (г)) та об'єму елементарної комірки (д) для $PdPdZpdz \cdot G$.

По аналогії з **Pdpdzpdz·G**, **Ptpdzpdz·G** також характеризується висококооперативним одноетапним СП за низьких температур ($T_{c\downarrow} = 135$ К та $T_{c\uparrow} = 170$ К) з петлею термічного гістерезису шириною 35 К.

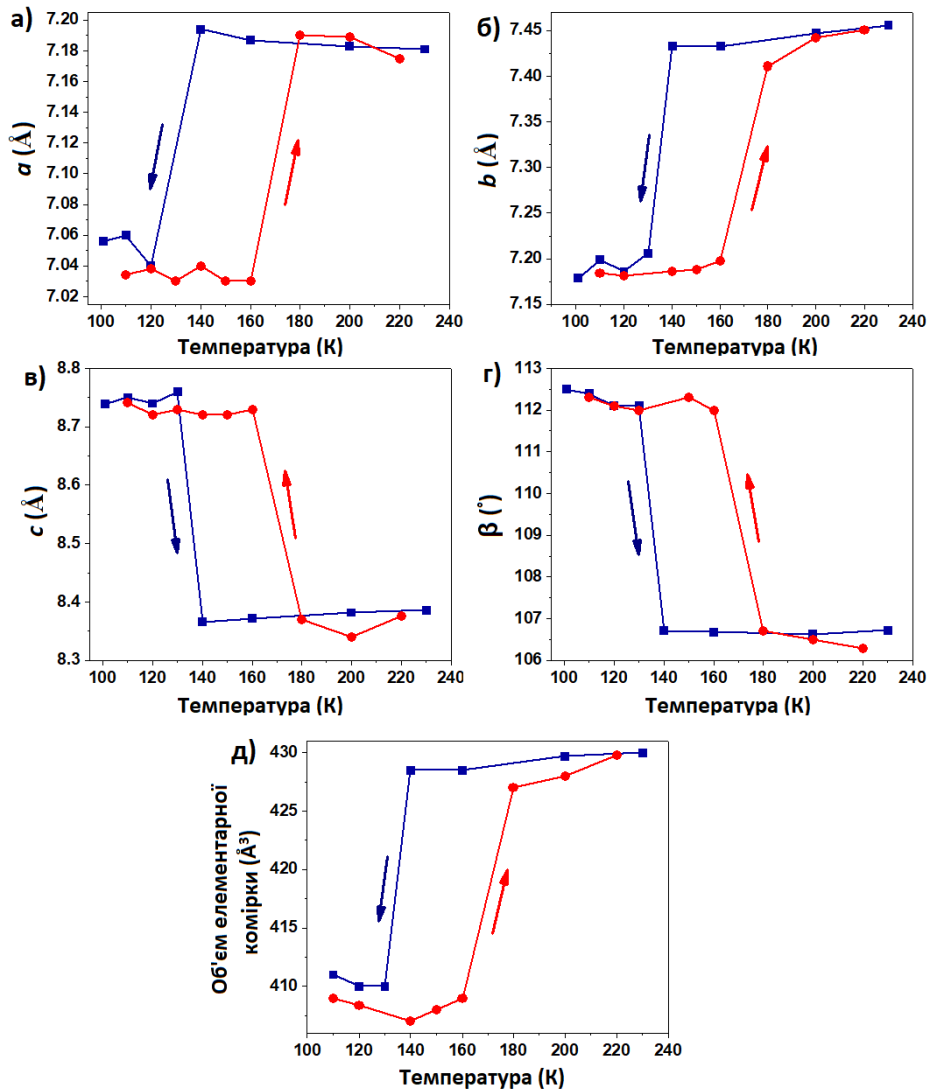


Рис. 3.13. Температурні залежності параметрів елементарної комірки (a (а), b (б), c (в), кута β (г)) та об'єму елементарної комірки (д) для **Ptpdzpdz·G**.

Температурозалежні експерименти демонструють, що СП супроводжується зворотніми змінами об'єму елементарної комірки. При СП об'єм елементарної комірки змінюється на 5.1% для **Pdpdzpdz·G** та 4.5% для **Ptpdzpdz·G**. Як результат, такі мікроскопічні структурні модифікації монокристалу провокують його суттєві макроскопічні зміни, що є важливою особливістю отриманих сполук, оскільки її можна використати для розроблення молекулярних машин¹⁴⁶.

3.2.2 Оптичні дослідження комплексів Fe(II) на основі піридазино[4,5-d]піридазину

Монокристалічні зразки комплексів $M^{II}pdzpdz \cdot G$ також були досліджені за допомогою оптичної мікроскопії. Отримані результати добре узгоджуються з даними, отриманими при температурозалежних експериментах. Температурні залежності нормалізованої зміни оптичного пропускання для $Pdpdzpdz \cdot G$ та $Ptpdzpdz \cdot G$ наведено на Рис. 3.14.

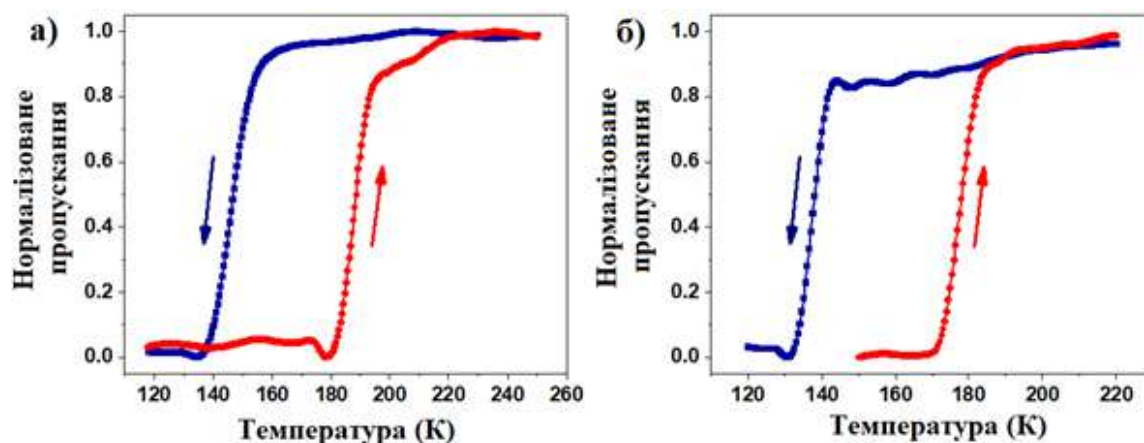


Рис. 3.14. Температурні залежності нормалізованої зміни оптичного пропускання для $Pdpdzpdz \cdot G$ (а) та $Ptpdzpdz \cdot G$ (б).

Обидва комплекси $M^{II}pdzpdz \cdot G$ демонструють висококооперативні одноетапні СП з широкою петлею термічного гістерезису за низьких температур. Температури переходу дорівнюють $T_{c\downarrow} = 147 \text{ K} / T_{c\uparrow} = 188 \text{ K}$ для $Pdpdzpdz \cdot G$ та $T_{c\downarrow} = 138 \text{ K} / T_{c\uparrow} = 178 \text{ K}$ для $Ptpdzpdz \cdot G$. Ширина петлі термічного гістерезису при цьому складає 41 K для $Pdpdzpdz \cdot G$ та 40 K для $Ptpdzpdz \cdot G$. І це майже вдвічі більше, ніж для дегідратованої форми комплексу $Ptpz$, що характеризується 24-K петлею гістерезису, центрованою за 295 K ($T_{c\downarrow} = 285 \text{ K}$ та $T_{c\uparrow} = 309 \text{ K}$)⁹. Більш того, будучи найближчими аналогами комплексів $M^{II}pz$, комплекси $M^{II}pdzpdz \cdot G$ демонструють СП за температур значно нижчих, ніж для комплексів на основі піразину. Це можна пояснити структурними відмінностями між лігандами $pdzpdz$ та pz , які приводять до формування різної топології каркасів. Чудовим прикладом, де структурна відмінність у лігандах

викликає суттєві зміни у поведінці перебігу СП, є комплекси на основі піридазину (pdz)⁷⁸ та фталазину (phth)¹³⁸. Для даного випадку введення додаткового бензольного кільця в лігандну систему призводить до зниження температур переходу та зменшення ширини петлі термічного гістерезису.

Також не треба виключати й вплив гостей молекул на відмінність у параметрах СП між комплексами $M^{II}pdzpdz \cdot G$ та $M^{II}pz$. Існують приклади, коли включення у пори каркаса зі СП протонних розчинників (таких як вода чи спирти) або органічних молекул (таких як фуран, пірол, тіофен) зміщує температури переходу в сторону нижчих значень^{66,86}. Наприклад, температури СП гідратованих форм комплексів $M^{II}pz$ є нижчими за відповідні значення для дегідратованих каркасів⁶⁶. Іншим чудовим прикладом є перебіг СП у 2D аналогах клатратів Гофманна на основі піридазину: дегідратовані комплекси характеризуються СП за температур значно вищих, ніж їхні гідратовані аналоги⁷⁸.

3.3 Короткі висновки до розділу 3

Самозбірка йону Fe(II), аніонів $[M^{II}(CN)_2]^{2-}$ (де $M^{II} = Pd$ або Pt), фталазину або піридазино[4,5-*d*]піридазину приводить до утворення нових металоціанідних комплексів Fe(II) зі СП ($M^{II}phth$ та $M^{II}pdzpdz \cdot G$).

Комплекси $M^{II}phth$ та $M^{II}pdzpdz \cdot G$ характеризуються одноетапними СП із петлею термічного гістерезису за низьких температур. Це робить отримані комплекси цікавими кандидатами для розробки нових багатофункціональних матеріалів-перемикачів на їхній основі.

Було показано, що включення додаткового бензольного кільця в органічний ліганд призводить до зниження температур переходу та зменшення ширини петлі термічного гістерезису. Такий висновок було зроблено на основі порівняння комплексів $M^{II}phth$ з комплексами на основі піридазину ($M^{II}pdz$), оскільки піридазин є найближчим структурним аналогом фталазину.

Комплекси $M^{II}pdzpdz \cdot G$ характеризуються поруватою 3D структурою, маючи за кімнатної температури доступні для гостей молекул пори об'ємом

159.1 Å³ для **Pdpdzpdz·G** та 160.0 Å³ для **Ptpdzpdz·G**, що складають 36.8% та 37.1% від об'ємів елементарних комірок, відповідно. У результаті для отриманих комплексів **M^{II}pdzpdz·G** спостерігається майже подвійне збільшення поруватості каркаса порівняно з відомим та широко використовуваним на сьогодні піразиновим аналогом складу [Fe(pz)Pt(CN)₄]. Таким чином, поруваті 3D каркаси на основі pdzpdz є цікавими об'єктами для подальшого вивчення впливу гостьового ефекту на перебіг СП, враховуючи проведення досліджень щодо виявлення та розділення гостьових молекул.

Показано, що перебіг СП у зазначених комплексах супроводжується різкою зміною забарвлення комплексів (термохромним ефектом): від помаранчевого до інтенсивно-червоного (для **M^{II}phth**) та від червоного до синє-фіолетового (для **M^{II}pdzpdz·G**) при переході з ВС у НС стан. Це робить отримані комплекси перспективними прекурсорами для виготовлення чутливих до температури термохромних матеріалів (термохромні індикатори, захисні елементи тощо).

РОЗДІЛ 4. КОМПЛЕКСИ Fe(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ З ЛІНІЙНИМИ ЦІАНОМЕТАЛАТНИМИ КО-ЛІГАНДАМИ

4.1 Металоціанідні комплекси Fe(II) на основі 2-фенілпіразину

У даному підрозділі описано синтез та дослідження двох нових 2D аналогів клатратів Гофманна на основі 2-фенілпіразину (Phpz) та лінійних металоціанідних аніонів $[M^I(CN)_2]^-$ загальної формули $[Fe(Phpz)_2\{M^I(CN)_2\}_2]$ (**M^IPhpz**) (де $M^I = Ag, Au$), а також проведено порівняльний аналіз перебігу СП між цими комплексами. Крім того, обговорюється вплив об'ємного фенільного замісника в піразиновому ліганді на перебіг СП в отриманих комплексах¹⁴⁷.

4.1.1 Структурні дослідження комплексів Fe(II) на основі 2-фенілпіразину

Для встановлення кристалічної структури **M^IPhpz** комплексів було проведено рентгеноструктурний аналіз за трьох температур, що відповідають BC, BC/HC та HC станам.

Аналіз кристалічної структури для **AgPhpz** було проведено при 293, 147 та 110 К. Встановлено, що **AgPhpz** кристалізується в моноклінній просторовій групі $P2_1/n$, яка зберігається за будь-яких температур. Кристалічні структури містять один кристалографічно незалежний центр Fe(II), оточений двома аксіальними 2-фенілпіразиновими лігандами та чотирма екваторіальними ціанідними групами двох пар кристалографічно незалежних містків $[Ag(CN)_2]^-$ (Рис. 4.1a). Лінійні металоціанідні ланцюги $[Ag(CN)_2]^-$ з'єднують йони Fe(II) паралельно площині bc , утворюючи 2D шари $[Fe\{Ag(CN)_2\}_2]_\infty$ (Рис. 4.1б). Більш того, ціанідні містки $[Ag(CN)_2]^-$ демонструють майже лінійну геометрію кутів C–Ag–C: 171.5(4)–172.5(4)° (при 293 К), 172.54(10)–172.91(10)° (при 147 К) та 171.9(4)–174.4(3)° (при 110 К).

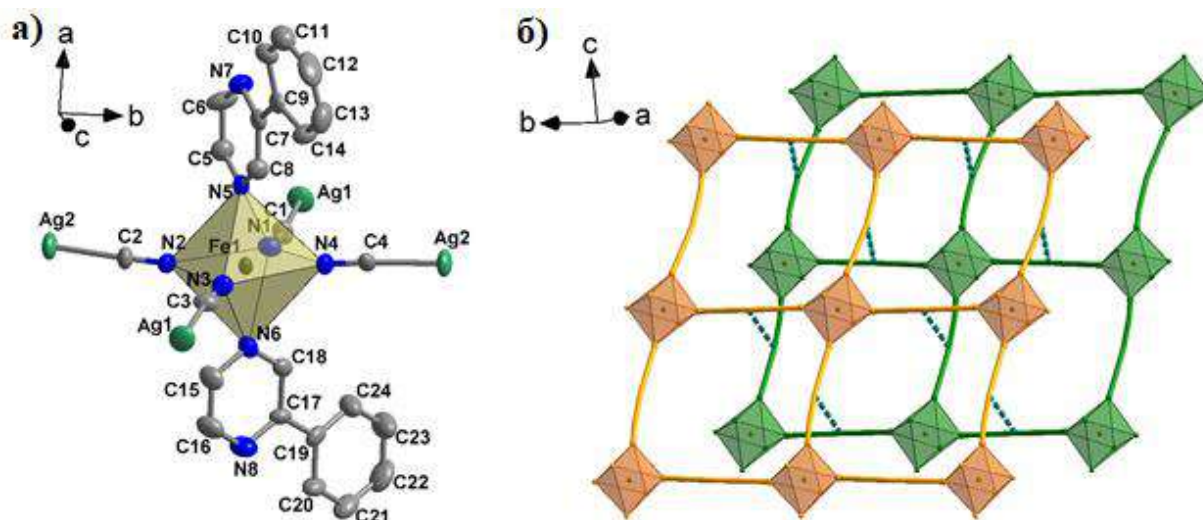


Рис. 4.1. (а) Ключовий структурний фрагмент **AgPhpz**. Йон Fe(II) має псевдооктаедричне координаційне оточення $[\text{FeN}_6]$. (б) Зображення 2D шарів $\{\text{Fe}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_\infty$, пов'язаних між собою аргентофільними $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ взаємодіями (пунктирна лінія). Атоми гідрогену не показані для наочності зображення.

При 293 К середня довжина зв'язку $\langle\text{Fe}-\text{N}\rangle$ для **AgPhpz** становить 2.181(8) Å, що відповідає парамагнітному ВС стану йону Fe(II). При 147 К та 110 К ці значення складають 2.071(2) та 1.970(8) Å, відповідно. У результаті, середня довжина зв'язку $\langle\text{Fe}-\text{N}\rangle$ є коротшою на 0.110 та 0.211 Å порівняно з ВС станом **AgPhpz**, що вказує на завершений СП при охолодженні зразка до 110 К. Довжини зв'язків $\text{Fe}-\text{N}_{\text{Phpz}}$ завжди є довшими за $\text{Fe}-\text{N}_{\text{CN}}$ (на 0.038 Å при 293 К та на 0.021 Å при 110 К). До того ж, СП провокує поступове зменшення об'єму октаедра FeN_6 з 13.801 Å³ (293 К) до 10.177 Å³ (110 К) з проміжним значенням 11.834 Å³ при 147 К. Водночас загальна зміна об'єму елементарної комірки при повному СП становить 9.1%. Геометрія навколо координаційного Fe(II) центру у ВС стані виявляється більш спотвореною, ніж для ВС/НС та НС станів. Параметр октаедричного спотворення (Σ , сума відхилень 12 “*cis*” кутів N–Fe–N від 90°) дорівнює 19.33° при 293 К, тоді як значення Σ для інших двох станів майже однакові: 16.91° при 147 К та 16.88° при 110 К, відповідно. Обрані кути та довжини зв'язків для **AgPhpz** наведено в Табл. 4.1.

Табл. 4.1. Обрані кути та довжини зв'язків для **AgPhpz**.

| Спіновий стан | BC | BC/HC | HC |
|---|----------|----------|----------|
| Температура / К | 293 К | 147 К | 110 К |
| $\langle \text{Fe-N} \rangle / \text{Å}$ | 2.181(8) | 2.071(2) | 1.970(8) |
| $\langle \text{Fe-N} \rangle_{\text{Phpz}} / \text{Å}$ | 2.206(9) | 2.090(2) | 1.984(8) |
| $\langle \text{Fe-N} \rangle_{\text{CN}} / \text{Å}$ | 2.168(8) | 2.062(2) | 1.963(8) |
| $V_{\text{окт}}(\text{FeN}_6) / \text{Å}^3$ | 13.801 | 11.834 | 10.177 |
| $\Sigma / ^\circ$ | 19.33 | 16.91 | 16.88 |
| $\angle \langle \text{Fe-N}\equiv\text{C} \rangle / ^\circ$ | 172.0(4) | 172.7(1) | 173.2(4) |
| $\angle \langle \text{C-M-C} \rangle / ^\circ$ | 172.8(8) | 173.4(2) | 174.4(7) |

Як і для споріднених комплексів Fe(II) зі СП з аніонами $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, в **AgPhpz** спостерігаються аргентофільні $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ взаємодії^{16,17} (Рис. 4.2а). При 293 К відстань контактів $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ становить 3.0865(13) Å. Зниження температури приводить до скорочення контактів $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$: 3.0617(3) Å (при 147 К) та 3.0361(10) Å (при 110 К). Отже, при переході BC \rightarrow HC довжина контакту $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ зменшується на 1.68%. Більш того, на 2.10% змінюється відстань між двома сусідніми невзаємодіючими шарами (відстань від Fe1 до Ag2): з 7.866(2) Å (при 293 К) до 7.704(2) Å (при 110 К). Слід також зазначити наявність слабких міжмолекулярних C–H \cdots Ag взаємодій (Рис. 4.2а).

За щільне кристалічне пакування **AgPhpz** також відповідають й інші супрамолекулярні взаємодії (Табл. 4.2). Наявність більш ніж одного ароматичного кільця в азиновому ліганді приводить до того, що між 2-фенілпіразиновими лігандами виникають різні типи $\pi\cdots\pi$ взаємодій (Рис. 4.2б). Реалізується два набори $\pi\cdots\pi$ стекінгу з паралельною зміщеною конформацією та два набори π -стекінгу з T-подібною конформацією (C–H \cdots π контакт). Як результат, це приводить до додаткової стабілізації структури та відсутності доступних для розчинника пор через щільне кристалічне пакування. Особливо

заслужують на увагу контакти $C-H \cdots \pi$, які рідко спостерігаються в аналогах клатратів Гофманна^{148,149}.

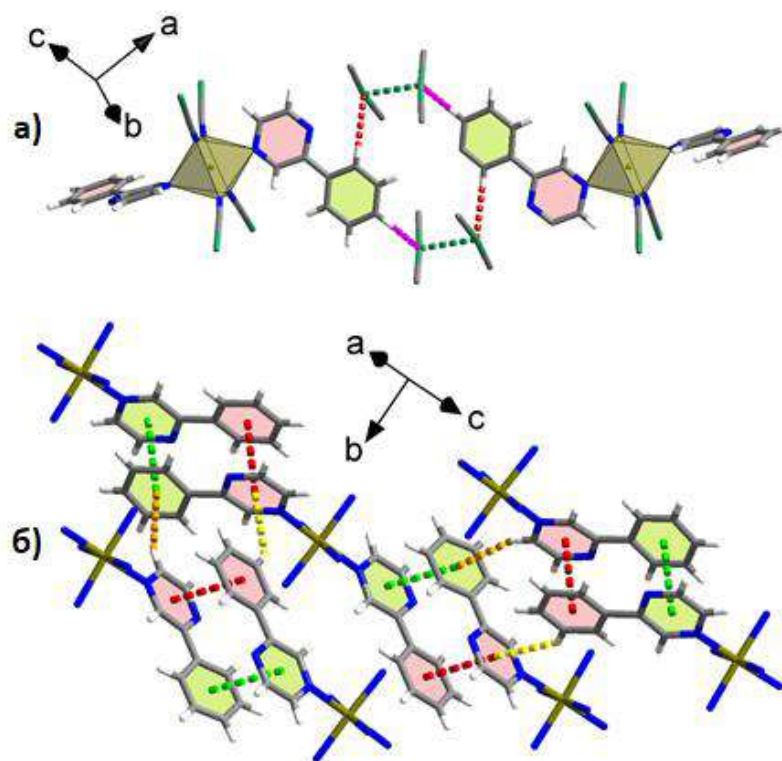


Рис. 4.2. Організація кристалічної структури **AgPhpz** через супрамолекулярні взаємодії: $Ag \cdots Ag$, $C-H \cdots M$ (а) та $\pi \cdots \pi$ стекінг (б).

При 293 К відстані контактів $C13-H13 \cdots C''_{ring} / C15-H15 \cdots C'_{ring}$ становлять 2.964(4) / 3.142(5) Å (де $C'_{кільце}$ – центроїд ароматичного кільця $C19C20C21C22C23C24$; $C''_{кільце}$ – центроїд ароматичного кільця $N6C15C16N8C17C18$). Відповідні значення сягають 2.8718(10) / 3.0587(10) Å при 147 К та 2.791(4) / 2.9522(2) Å при 110 К. Водночас, $\pi \cdots \pi$ стекінг з паралельно зміщеною конформацією характеризується наступними відстанями "центроїд–центроїд": 3.589(6)–3.610(6) Å для ВС стану, 3.5261(10)–3.5654(10) Å для ВС/НС стану та 3.509(4)–3.545(4) Å для НС стану.

Табл. 4.2. Обрані параметри супрамолекулярних взаємодій для **AgPhpz**.

| Спіновий стан | BC | BC/HC | HC |
|--|----------------------|------------|------------|
| Температура / К | 293 | 147 | 110 |
| | Ag...Ag | | |
| M...M / Å | 3.0865(13) | 3.0617(3) | 3.0361(10) |
| | π...π стекінг | | |
| C_{кільце}–C'_{кільце} / Å | 3.589(6) | 3.5261(10) | 3.509(4) |
| C''_{кільце}–C'''_{кільце} / Å | 3.610(6) | 3.5654(10) | 3.545(4) |
| | C–H...π | | |
| C13–H13...C''_{кільце} / Å | 2.964(4) | 2.8718(10) | 2.791(4) |
| ∠C13–H13...C''_{кільце} / ° | 136.3(9) | 135.7(2) | 136.0(3) |
| C15–H15...C'_{кільце} / Å | 3.142(5) | 3.0587(10) | 2.9522(2) |
| ∠C15–H15...C'_{кільце} / ° | 153.6(7) | 152.9(2) | 150.8(5) |
| | C–H...M | | |
| C22–H22...Ag1 / Å | 2.6469(10) | 2.6048(2) | 2.5023(7) |
| C22...Ag1 / Å | 3.229(13) | 3.142(2) | 3.061(6) |
| ∠C22–H22...Ag1 / ° | 121.2(8) | 117.27(13) | 117.6(4) |
| C20–H20...Ag2 / Å | 2.6697(10) | 2.6392(3) | 2.5662(7) |
| C20...Ag2 / Å | 3.486(11) | 3.460(2) | 3.415(5) |
| ∠C20–H20...Ag2 / ° | 146.9(7) | 147.49(15) | 148.8(3) |
| Примітка: C _{кільце} – це центроїд ароматичного кільця (C _{ring} : N5C5H6N7C7C8; C' _{ring} : C19C20C21C22C23C24; C'' _{ring} : N6C15C16N8C17C18; C''' _{ring} : C9C10C11C12C13C14) | | | |

На відміну від **AgPhpz**, **AuPhpz** кристалізується у триклинній просторовій групі $P\bar{1}$ з двома формульними одиницями $[\text{Fe}(\text{Phpz})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ на комірку. Кристалічна структура **AuPhpz** також містить лише один кристалографічно незалежний йон Fe(II) з координаційним оточенням $[\text{FeN}_6]$ за аналогією з

AgPhpz. Кожен центр Fe(II) координується з чотирма ціанідними групами в площині *ab*, а два кристалографічно нееквівалентні Phpz ліганди займають аксіальні положення. Крім того, два кристалографічно різних ціанідних містки $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ демонструють майже лінійну геометрію кутів C–Au–C: 178.5(6)–179.0(5)° (при 296 К), 179.2(5)–179.7(4)° (при 200 К) та 179.6(5)° (при 112 К).

Табл. 4.3. Обрані кути та довжини зв'язків для **AuPhpz**.

| Спіновий стан | BC | BC/HC | HC |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Температура / К | 296 К | 200 К | 112 К |
| $\langle \text{Fe-N} \rangle / \text{Å}$ | 2.165(12) | 2.059(10) | 1.967(14) |
| $\langle \text{Fe-N} \rangle_{\text{Phpz}} / \text{Å}$ | 2.226(12) | 2.101(9) | 1.998(14) |
| $\langle \text{Fe-N} \rangle_{\text{CN}} / \text{Å}$ | 2.135(11) | 2.038(10) | 1.952(12) |
| $V_{\text{окт}}(\text{FeN}_6) / \text{Å}^3$ | 13.508 | 11.625 | 10.140 |
| $\Sigma / ^\circ$ | 10.55 | 13.70 | 13.62 |
| $\angle \langle \text{Fe-N}\equiv\text{C} \rangle / ^\circ$ | 178.8(6) | 179.5(5) | 179.6(6) |
| $\angle \langle \text{C-M-C} \rangle / ^\circ$ | 168.7(12) | 171.4(10) | 172.2(12) |

При 296 К середня довжина зв'язку $\langle \text{Fe-N} \rangle$ для **AuPhpz** становить 2.165(12) Å, що відповідає парамагнітному BC стану Fe(II). При 200 К та 112 К ці значення складають 2.059(10) та 1.967(14) Å, відповідно. У результаті середня довжина зв'язку $\langle \text{Fe-N} \rangle$ є коротшою на 0.106 та 0.198 Å порівняно з BC станом, що вказує на завершений СП при 112 К. Як і для **AgPhpz**, довжини зв'язків Fe–N_{Phpz} в **AuPhpz** завжди є довшими за зв'язки Fe–N_{CN}. До того ж, СП провокує поступове зменшення об'єму октаедра FeN₆ з 13.508 Å³ (296 К) до 10.140 Å³ (112 К) з проміжним значенням 11.625 Å³ при 200 К. Загальна зміна об'єму елементарної комірки при повному СП становить 8.0%. Водночас слід зазначити, що значення параметра октаедричного спотворення (Σ) для **AuPhpz** зростає із охолодженням: 10.55° при 296 К (BC) → 13.70° при 200 К (BC/HC) → 13.62° при 112 К (HC). Таким чином, на відміну від **AgPhpz**, геометрія навколо

координаційного центру в **AuPhpz** виявляється більше спотвореною для НС та ВС/НС станів. Подібна поведінка зміни Σ вже спостерігалася раніше для комплексів Fe(II) зі СП та інших сполук^{56,59,63,107,150}. Обрані кути та довжини зв'язків для **AuPhpz** наведено в Табл. 4.3.

Важливою структурною особливістю **AuPhpz** є наявність сильних ауорофільних Au \cdots Au взаємодій (Рис. 4.3а). При 296 К відстань контактів Au \cdots Au становить 3.1072(8) Å. Зниження температури приводить до вкорочення контактів Au \cdots Au: 3.0701(8) Å (при 200 К) та 3.0465(10) Å (при 112 К). Отже, при переході ВС \rightarrow НС довжина контакту Au \cdots Au зменшується на 2.00%. Більш того, на 1.45% змінюється відстань між двома сусідніми невзаємодіючими шарами (відстань від Fe1 до Au2): з 9.683(2) Å (при 296 К) до 9.545(2) Å (при 112 К). Також варто відзначити відсутність в **AuPhpz** контактів С–Н \cdots Au. Завдяки цьому структура **AuPhpz** характеризується більшою ніж у **AgPhpz** відстанню між двома сусідніми невзаємодіючими шарами (відстань від Fe1 до M2) та наявністю невеликих пустот, доступних для молекул розчинника. Використання процедури SQUEEZE (програмне забезпечення Olex2) дозволило встановити загальний доступний для розчинника об'єм. Він становить 101.9 Å³ (7.6% від об'єму елементарної комірки) при 296 К, 65.9 Å³ (5.2%) при 200 К та 53.7 Å³ (4.3%) при 112 К.

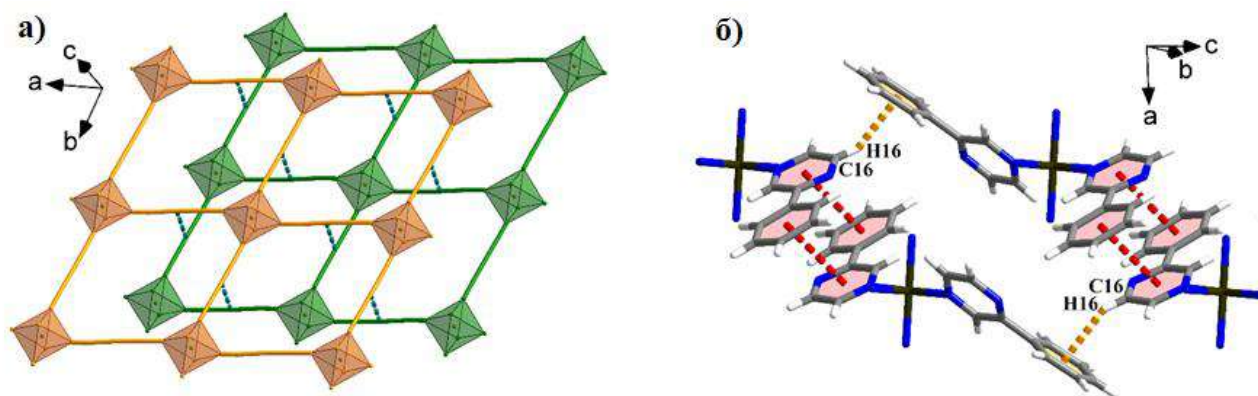


Рис. 4.3. а) Зображення 2D шарів $\{Fe[Au(CN)_2]_2\}_\infty$, пов'язаних між собою ауорофільними Au \cdots Au взаємодіями (пунктирна лінія). б) Організація кристалічної структури **AuPhpz** через супрамолекулярні взаємодії: С–Н \cdots π та π \cdots π стекінг.

Як і для **AgPhpz**, додаткова стабілізація кристалічної структури **AuPhpz** відбувається за рахунок коротких $\pi \cdots \pi$ контактів. (Рис. 4.3б). Реалізуються два типи $\pi \cdots \pi$ стекінгу: з паралельною зміщеною конформацією та з T-подібною конформацією (C–H \cdots π контакт). Слід зазначити, що перший тип $\pi \cdots \pi$ контакту спостерігається лише в одному з двох лігандів Phpz (між ароматичними кільцями N6C15C16N8C17C18 та C19C20C21C22C23C24) з відстанню "центроїд–центроїд" 3.666(11) Å для ВС стану, 3.587(4) Å для ВС/НС стану та 3.499(2) Å для НС стану. Водночас, кристалографічно інший ліганд Phpz утворює лише C–H \cdots π взаємодії (Рис. 4.3б). Обрані параметри супрамолекулярних взаємодій для **AuPhpz** наведено в Табл. 4.4.

Табл. 4.4. Обрані параметри супрамолекулярних взаємодій для **AuPhpz**.

| Спіновий стан | ВС | ВС/НС | НС |
|--|---|-----------|------------|
| Температура / К | 296 | 200 | 112 |
| | Au\cdotsAu | | |
| M \cdots M / Å | 3.1072(8) | 3.0701(8) | 3.0465(10) |
| | $\pi \cdots \pi$ стекінг | | |
| C' _{кільце} –C'' _{кільце} / Å | 3.666(11) | 3.587(4) | 3.499(2) |
| | C–H$\cdots$$\pi$ | | |
| C16–H16 \cdots C''' _{кільце} / Å | 2.650(4) | 2.6014(2) | 2.546(6) |
| \angle C16–H16 \cdots C''' _{кільце} / ° | 142.7(12) | 144.3(7) | 146.4(2) |
| Примітка: C _{кільце} – це центроїд ароматичного кільця (C _{ring} : N5C5H6N7C7C8; C' _{ring} : C19C20C21C22C23C24; C'' _{ring} : N6C15C16N8C17C18; C''' _{ring} : C9C10C11C12C13C14) | | | |

Порівнюючи структури **AgPhpz** та **AuPhpz**, варто зазначити, що обидва комплекси мають лише один кристалографічно незалежний центр Fe(II) у всьому діапазоні досліджуваних температур. Водночас всі структурні параметри (довжини зв'язків, кути тощо) за температури, що відповідає ВС/НС стану, мають

проміжні значення між ВС та НС станами. Така поведінка вже спостерігалася для подібних систем зі СП^{56,151}. Більше того, через насичену систему супрамолекулярних взаємодій обидва комплекси не містять гостьових молекул, хоча **AuPpz** й має доступні для розчинника пори. Ще однією відмінною рисою обох комплексів є різна поведінка структурних змін у координаційному оточенні йону Fe(II) (параметра октаедричного спотворення, Σ) при перебігу СП. Це, як і наявність в **AuPpz** доступних для гостьових молекул пор, можна пояснити деякою відмінністю в організації кристалічної структури між обома комплексами викликаних дещо різним набором супрамолекулярних взаємодій.

4.1.2 Магнітні дослідження комплексів Fe(II) на основі 2-фенілпіразину

Електронна реорганізація йону Fe(II) при СП викликає різку зміну молярної магнітної сприйнятливості (χ_M). Саме тому для полікристалічних зразків комплексів **M^IPpz** було проведено температурозалежні вимірювання $\chi_M T$ в циклах охолодження та нагрівання (Рис. 4.4).

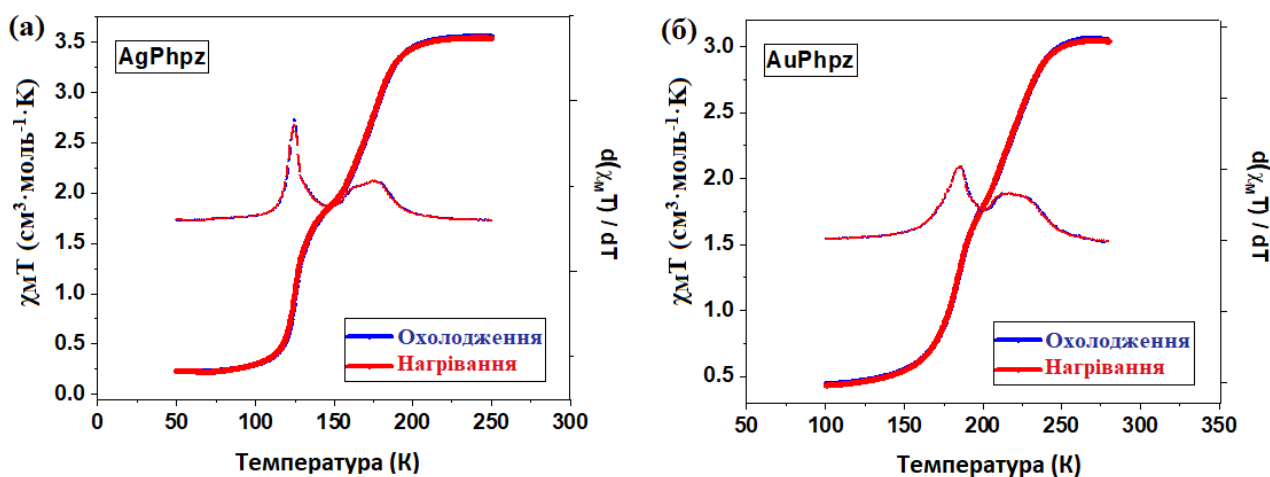


Рис. 4.4. Температурні залежності $\chi_M T$ для полікристалічних зразків **AgPpz** (а) та **AuPpz** (б).

Комплекс **AgPpz** зазнає поступового двохетапного СП в температурному інтервалі ~ 100 К (Рис. 4.4а) подібно до споріднених сполук Fe(II) зі СП на основі Ag(I)^{56,58,152}. Значення $\chi_M T$ становить $3.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$ при 273 К, $1.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$ при 147 К та $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$ при 50 К, що дозволяє приблизно

оцінити завершеність СП як 0%, 47% та 94%, відповідно. Таким чином, це підтверджує повне ступінчасте перетворенням йону Fe(II) із ВС стану ($S = 2$, парамагнітний) у НС стан ($S = 0$, діамагнітний). Температури переходу при цьому складають 175 К (T_{c1}) та 125 К (T_{c2}) з вузьким псевдоплато, що з'являється між 145 та 149 К. Оборотний процес (НС \rightarrow ВС перехід) повністю зберігає параметри переходу, а крива СП відтворює криву, що спостерігається в режимі охолодження. Порівнюючи параметри СП для **AgPhpz** з відомими на сьогодні сполуками зі СП з аніонами $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, було виявлено, що **AgPhpz** характеризується температурами переходу подібними до комплексів Fe(II) зі СП на основі лігандів піридинового типу^{32,37,58,152}.

За кімнатної температури значення χ_{MT} для **AuPhpz** становить $3.06 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що відповідає парамагнітному ВС ($S = 2$) стану сполуки. Подальше охолодження приводить до зменшення значення χ_{MT} до $0.43 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 100 К, що відповідає практично повній НС фракції. Як і срібний аналог, **AuPhpz** зазнає поступового двохетапного СП з $T_{c1} = 216 \text{ К}$ та $T_{c2} = 185 \text{ К}$ (Рис. 4.4б). Значення χ_{MT} у середині псевдоплато (при 200 К) становить $1.80 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що відповідає 41% ВС фракції. **AuPhpz** по аналогії з **AgPhpz** не характеризується термічним гістерезисом, хоча зазнає більш поступового СП (температурний інтервал переходу $\sim 110 \text{ К}$) з більш високими значеннями температур переходу.

Поступові переходи та відсутність термічного гістерезису свідчать про низьку кооперативність між центрами СП в **AgPhpz** та **AuPhpz** порівняно з високотемпературними гістерезисними комплексами **M^Ipz** ($M = \text{Ag}, \text{Au}$) на основі незаміщеного піразину^{60,61}. Таким чином, можна припустити, що введення об'ємного фенільного замісника в піразинове кільце робить 2-фенілпіразин монодентатним лігандом, оскільки фенільний фрагмент стерично блокує найближчий донорний атом нітрогену піразину. Це надає 2-фенілпіразиновому ліганду властивості, подібні до властивостей лігандів піридинового типу, яким притаманне утворенням комплексів з багатоетапними СП за низьких температур. Більше того, у попередніх дослідженнях вже було показано, що деякі комплекси

Fe(II) на основі 2-заміщених піразинів з лінійними аніонами $[M^I(CN)_2]^-$ демонструють низькотемпературні двохетапні СП^{27,62,92}.

4.1.3 Оптичні дослідження комплексів Fe(II) на основі 2-фенілпіразину

Двохетапну природу СП в обох синтезованих комплексах було додатково підтверджено за допомогою оптичної мікроскопії, оскільки СП завжди супроводжується вираженим термохромізом: як полікристалічні зразки комплексів **AgPhpz** та **AuPhpz**, так і їхні монокристали жовті за кімнатної температури (BC), світло-помаранчеві у BC/HC стані та помаранчеві за низьких температур (HC) (Рис. 4.5). Крім того, було досліджено вплив швидкості зміни температури на СП для різних форм комплексів. Температурні залежності нормалізованого відбиття (для полікристалічних зразків) та нормалізованого пропускання (для монокристалів) наведено на Рис. 4.5.

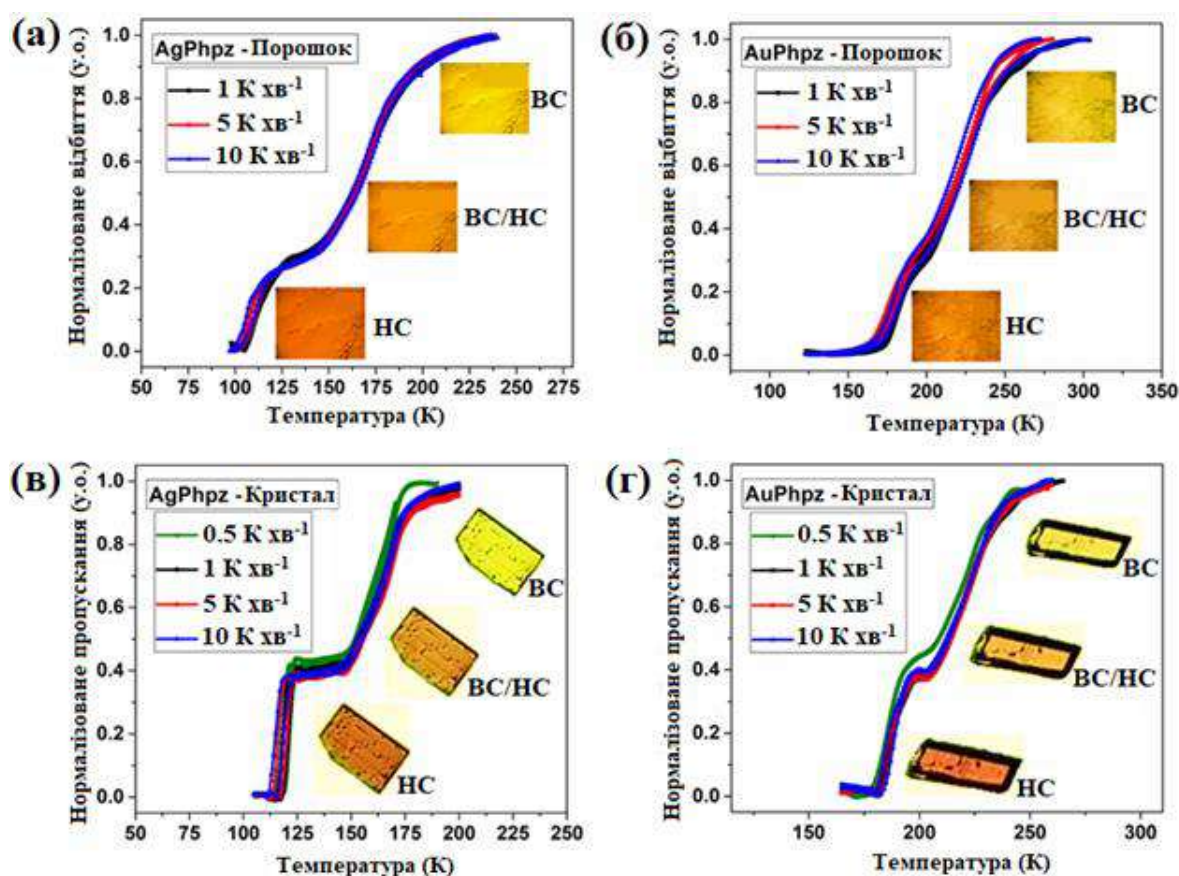


Рис. 4.5. Вплив швидкості зміни температури на СП для полікристалічних зразків (а-б) та монокристалів (в-г) комплексів $M^I Phpz$. Мікрофотографії демонструють викликану СП зміну кольору комплексів.

Було показано, що двохетапний СП в **AgPhpz** та **AuPhpz** відтворюється в багатьох послідовних термічних циклах охолодження та нагрівання. Значення температур переходу для різних форм комплексів не залежать від швидкості зміни температури в межах досліджуваного діапазону швидкостей (0.5–10 К хв⁻¹) та добре узгоджуються зі значеннями, отриманими в магнітному експерименті (Табл. 4.5). Незначна різниця у температурах СП може бути пояснена різною термалізацією зразків у різних експериментах.

Табл. 4.5. Значення температур СП різних форм комплексів **M^IPhpz** при різних швидкостях зміни температури.

| | Швидкість / К хв ⁻¹ | AgPhpz | AuPhpz |
|-------------|--------------------------------|--|--|
| Порошок | 1 | T _{c1} = 171 К T _{c2} = 111 К | T _{c1} = 216 К T _{c2} = 181 К |
| | 5 | T _{c1} = 174 К T _{c2} = 109 К | T _{c1} = 221 К T _{c2} = 178 К |
| | 10 | T _{c1} = 173 К T _{c2} = 108 К | T _{c1} = 225 К T _{c2} = 181 К |
| Монокристал | 0.5 | T _{c1} = 170 К T _{c2} = 120 К | T _{c1} = 216 К T _{c2} = 186 К |
| | 1 | T _{c1} = 170 К T _{c2} = 120 К | T _{c1} = 217 К T _{c2} = 186 К |
| | 5 | T _{c1} = 170 К T _{c2} = 118 К | T _{c1} = 218 К T _{c2} = 186 К |
| | 10 | T _{c1} = 170 К T _{c2} = 117 К | T _{c1} = 217 К T _{c2} = 186 К |

Слід відзначити, що **AgPhpz** характеризується більш широким проміжним плато в порівнянні з **AuPhpz**, що узгоджується з даними магнітних досліджень та пояснюється структурними особливостями комплексів. Особливо це видно у

випадку монокристалів: 21 К для **AgPhpz** проти 5 К для **AuPhpz**. Це можна пояснити наявністю міжмолекулярних C–H...Ag взаємодій у структурі **AgPhpz**, які додатково стабілізують ВС/НС стан. Оптична мікроскопія є напівкількісним методом, тому на відміну від магнітних кривих, проміжне плато не відповідає 50% зміни оптичного відбиття/пропускання для **AgPhpz** та **AuPhpz**.

4.1.4 Фазовий аналіз та спектроскопічні дослідження комплексів Fe(II) на основі 2-фенілпіразину

Комплекси **M^IPhpz** було охарактеризовано за допомогою методу порошкової дифракції. Це дозволило підтвердити відповідність монокристалів полікристалічним зразкам кожного комплексу окремо (Рис. 4.6а-б) та структурну відмінність між **AgPhpz** та **AuPhpz** (Рис. 4.6в), яка спостерігається у структурних дослідженнях комплексів.

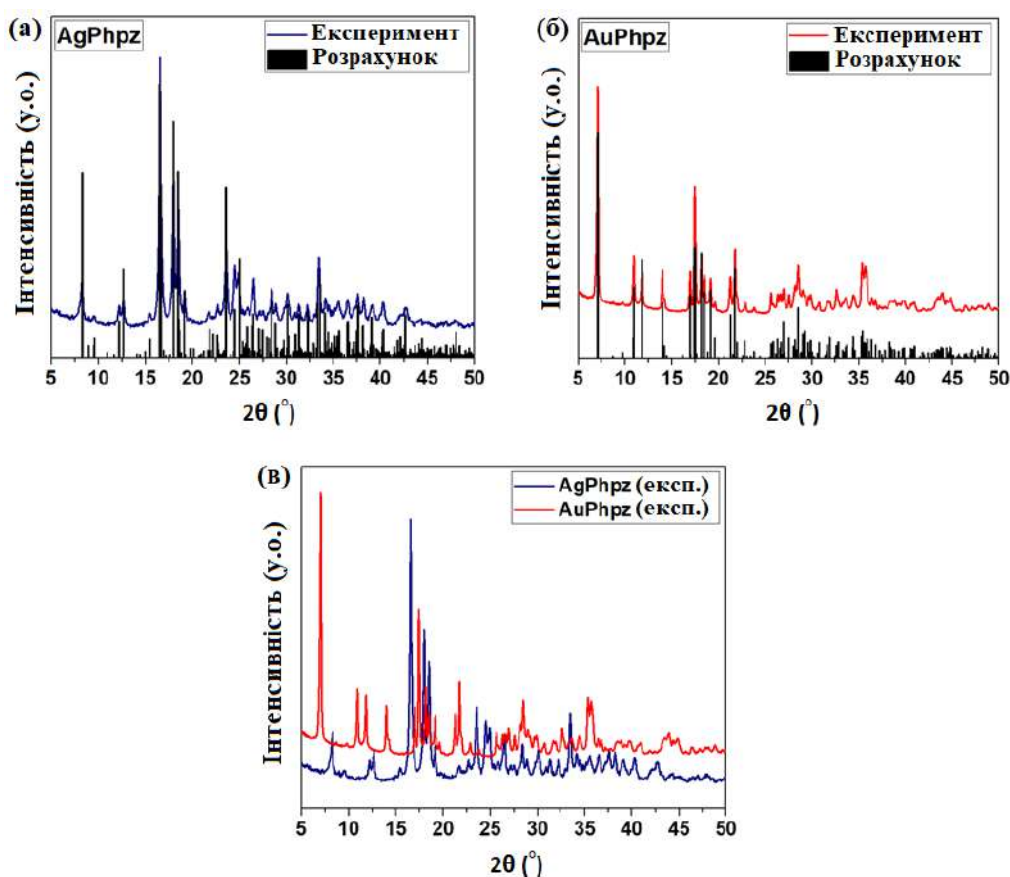


Рис. 4.6. Експериментальні та розраховані порошкові дифрактограми для полікристалічних зразків комплексів **AgPhpz** (а) та **AuPhpz** (б). Порівняння експериментальних порошкових дифрактограм **AgPhpz** та **AuPhpz** (в).

Крім того, перебіг СП в **AgPhpz** та **AuPhpz** було досліджено за допомогою ^{57}Fe Мессбауерівської спектроскопії (Рис. 4.7), оскільки цей метод дозволяє отримати точну інформацію про спіновий стан та ступінь окиснення атома феруму.

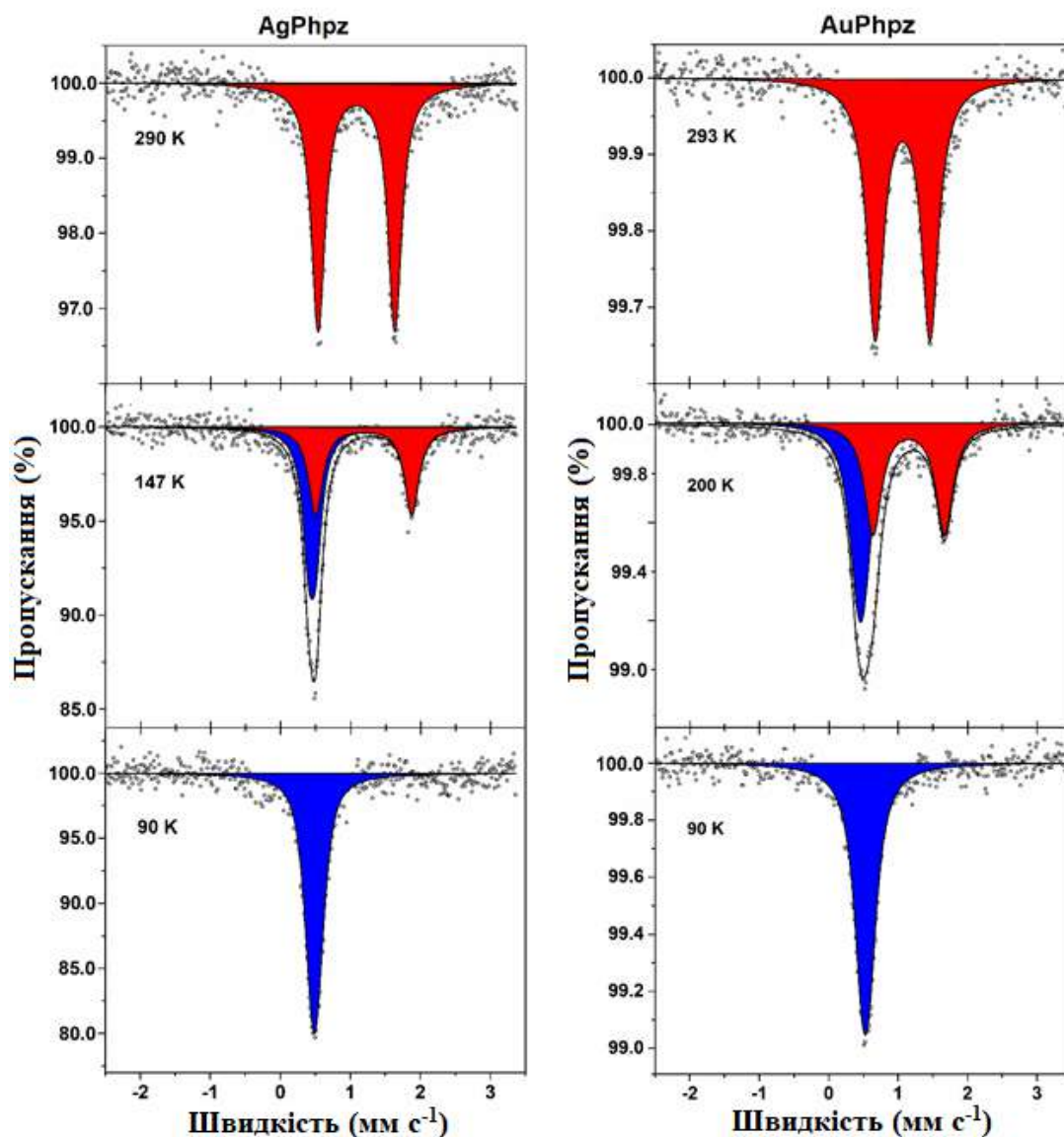


Рис. 4.7. Мессбауерівські спектри для **AgPhpz** та **AuPhpz** за різних температур. Обидва комплекси характеризуються завершеним СП.

За кімнатної температури Мессбауерівські спектри як **AgPhpz**, так і **AuPhpz** складаються з типового дублету, характерного для ВС форми комплексів Fe(II) . Надтонкі параметри (ізомерний зсув, δ та квадрупольне розщеплення, ΔE_Q) мають типові значення для споріднених сполук Fe(II) зі СП (**AgPhpz**:

$\delta = 1.081(2) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.095(3) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$; **AuPpz**: $\delta = 1.074(2) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.801(4) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$). За температури, що відповідає ВС/НС стану, спектри містять два дублети зі співвідношенням ВС/НС приблизно 1:1 (48.8:51.2 для **AgPpz** та 52.5:47.5 для **AuPpz**), що узгоджується з даними магнітних експериментів. Подальше зниження температури до 90 К приводить до збільшення вмісту НС фази до 100%, що відповідає повному переходу комплексів у НС стан. Значення δ та ΔE_Q є типовими для НС форми комплексів Fe(II) зі СП (**AgPpz**: $\delta = 0.489(2) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.104(8) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$; **AuPpz**: $\delta = 0.528(2) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.119(9) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$). Мессбауерівські надтонкі параметри для **AgPpz** та **AuPpz** у ВС, ВС/НС та НС станах наведено у Табл. 4.6. Таким чином, значення надтонких параметрів обох комплексів є типовими для аналогів клатратів Гофманна з лінійними металоціанідними аніонами $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}, \text{Au}$)³⁷.

Табл. 4.6. Мессбауерівські надтонкі параметри для **AgPpz** та **AuPpz**.

| | AgPpz | | | AuPpz | | |
|--|--------------|--------------------------------|----------|--------------|---------------------------------|----------|
| Темп. / К | 290 | 147 | 90 | 293 | 200 | 90 |
| Спіновий стан | ВС | ВС/НС | НС | ВС | ВС/НС | НС |
| $\delta / \text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$ | 1.081(2) | 1.19(4) (ВС) 0.45(3) (НС) | 0.489(2) | 1.074(2) | 1.142(5) (ВС) 0.467(4) (НС) | 0.528(2) |
| $\Delta E_Q / \text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$ | 1.095(3) | 1.37(8) (ВС) 0.10(5) (НС) | 0.104(8) | 0.801(4) | 1.062(10) (ВС) 0.084(3) (НС) | 0.119(9) |
| Вміст / % | 100.0 | 48.8(21) (ВС) 51.2(15) (НС) | 100.0 | 100.0 | 52.5(16) (ВС) 47.5(14) (НС) | 100.0 |

Перебіг СП в комплексах **M^IPpz** було додатково досліджено Раманівською спектроскопією. З Раманівських спектрів видно (Рис. 4.8а,в), що найбільш істотні зміни частот коливання відбуваються в діапазоні 400–700 см^{-1} , де

розташовані смуги коливання $\nu(\text{Fe-N})$, $\nu(\text{M-C})$ і $\delta(\text{MCN})$, та в діапазоні $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, де розташовані смуги коливання зв'язків фенілпіразину (C=N).

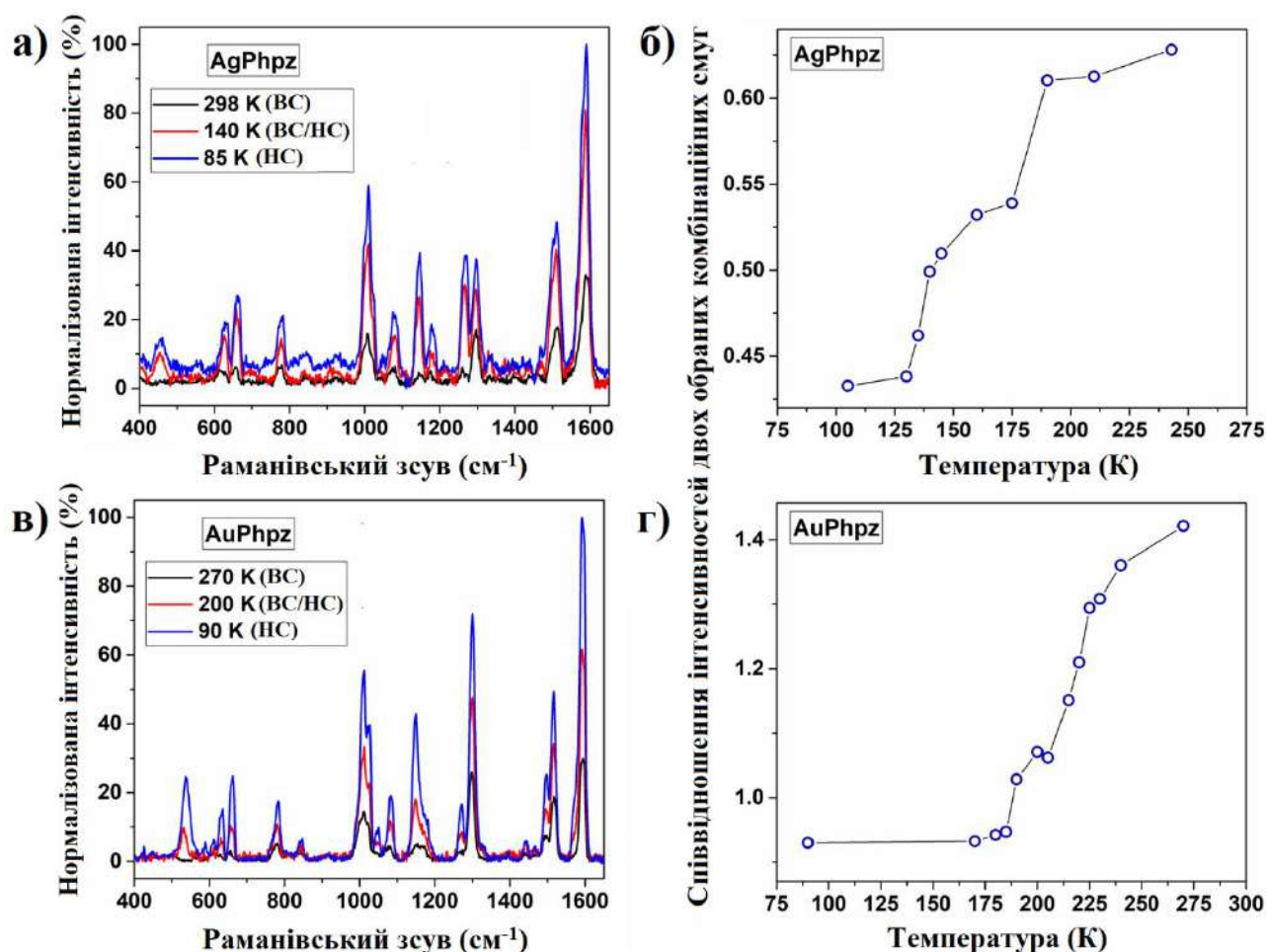


Рис. 4.8. Раманівські спектри **AgPhpz** (а) та **AuPhpz** (в) за різних температур. Співвідношення інтенсивностей двох обраних комбінаційних смуг як функція температури для **AgPhpz** (б) та **AuPhpz** (г).

Для того, щоб побудувати криву СП, проводився моніторинг співвідношення двох обраних Раманівських смуг як функції температури. Це дозволило отримати температурну залежність, яка має вигляд як при магнітних та оптичних експериментах (Рис. 4.8б,г). Більш того, дані експерименти дозволили зробити висновок про повноту перебігу СП в обох напрямках. Найінформативнішим виявився аналіз співвідношень інтенсивностей смуг $1510/1590\text{ cm}^{-1}$ для **AgPhpz** (змінюється від 0.63 при 240 К до 0.40 при 90 К) та $1515/1010\text{ cm}^{-1}$ для **AuPhpz** (від 1.42 при 270 К до 0.93 при 90 К). Значення

температур СП (**AgPhpz**: $T_{c1} = 175$ К та $T_{c2} = 130$ К; **AuPhpz**: $T_{c1} = 220$ К та $T_{c2} = 190$ К) добре узгоджуються зі значеннями, отриманими іншими методами.

4.2 Металоціанідний комплекс Fe(II) на основі 1,6-нафтиридину

Даний підрозділ присвячений новому 2D аналогу клатратів Гофманна на основі 1,6-нафтиридину (1,6-naphthy) та лінійного аніону $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ складу $[\text{Fe}(1,6\text{-naphthy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ (**Ag1,6-naphthy**) (де 1,6-naphthy = 1,6-нафтиридин), який був отриманий та досліджений як у вигляді полікристалічного зразку, так і у вигляді монокристалів¹⁴².

4.2.1 Структурні дослідження комплексу Fe(II) на основі 1,6-нафтиридину

Рентгенівські експерименти монокристалу комплексу **Ag1,6-naphthy** проводилися в межах петлі термічного гістерезису при 293 К, що дозволило отримати дві структури одного і того ж кристалу в обох спінових станах за кімнатної температури. Обрані кристалографічні дані для **Ag1,6-naphthy** наведено в Табл. 4.7.

Табл. 4.7. Обрані кристалографічні дані для **Ag1,6-naphthy**.

| Спіновий стан | НС | ВС |
|---|---|---|
| Емпірична формула | $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{FeN}_8$ | $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{FeN}_8$ |
| Молекулярна маса | 635.97 | 635.97 |
| Температура / К | 293 | 293 |
| Сингонія | орторомбічна | орторомбічна |
| Просторова група | <i>Pbca</i> | <i>Pbca</i> |
| $a / \text{Å}$ | 14.4739(8) | 15.1721(15) |
| $b / \text{Å}$ | 13.8064(7) | 14.0669(12) |
| $c / \text{Å}$ | 20.7510(11) | 21.086(2) |
| $\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$ | 90 | 90 |
| Об'єм комірки / Å^3 | 4146.7(4) | 4500.2(7) |
| Z | 8 | 8 |
| $\rho_{\text{розрах}} / \text{г см}^{-3}$ | 2.037 | 1.877 |

| Спіновий стан | НС | ВС |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| R [$I \geq 2\sigma$ (I)] | $R_1 = 0.0661$ $wR_2 = 0.1067$ | $R_1 = 0.0894$ $wR_2 = 0.1726$ |
| R [усі дані] | $R_1 = 0.0833$ $wR_2 = 0.1129$ | $R_1 = 0.1177$ $wR_2 = 0.1889$ |
| Примітка: $R_1 = \Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o $, $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ | | |

Рентгеноструктурний аналіз показав, що **Ag1,6-naphthy** кристалізується в орторомбічній просторовій групі *Pbca* в обох спінових станах за 293 К та містить один еквівалентний центр Fe(II). Тоді як в асиметричній одиниці знаходиться два кристалографічно незалежних атоми срібла. Кожен йон Fe(II) екваторіально координований двома еквівалентними парами кристалографічно незалежних груп $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, що лежать у площині *ab*. Ці еквівалентні пари знаходяться в *cis*-положенні один відносно одного. Два кристалографічно нееквівалентних 1,6-нафтиридинових ліганди координуються аксіально, завершуючи псевдооктаедричне координаційне оточення $[\text{FeN}_6]$ (Рис. 4.9).

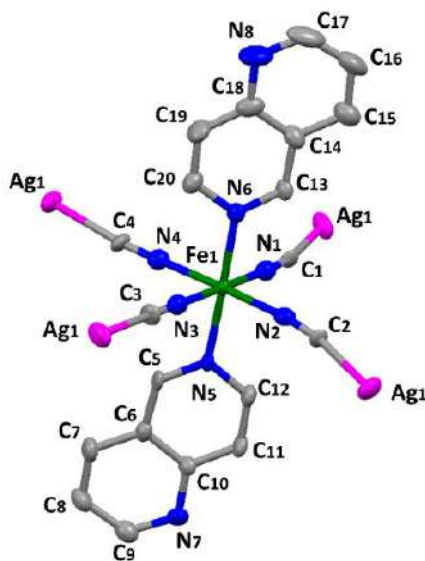


Рис. 4.9. Ключовий структурний фрагмент **Ag1,6-naphthy**. Йон Fe(II) має псевдооктаедричне координаційне оточення $[\text{FeN}_6]$. Атоми гідрогену не показані для наочності зображення.

Металоціанідні шари комплексу являють собою (4,4)-сітки $\{\text{Fe}(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2\}$, що лежать у площині ab . При цьому 1,6-нафтиридин виступає як N,N' -містковий ліганд та пов'язує між собою Fe1 одного шару з Ag2 іншого через азиновий ліганд вздовж осі c . Таким чином формується 2D каркас **Ag1,6-naphthy** (Рис. 4.10а). Більш того, завдяки щільній упаковці, що забезпечується містковими молекулами 1,6-нафтиридину, каркас комплексу характеризується відсутністю пор.

Довжина зв'язку Ag2–N7 зазнає змін при СП. Так, для НС стану комплексу це значення становить 2.396(7) Å, а для ВС – 2.514(7) Å (збільшується приблизно на 4.9%). У той час як кут C1–Ag2–N7 при переході з НС у ВС стан змінюється несуттєво (від 92.4°(3) до 93.5°(4)), кут C4–Ag2–N7 зазнає більш суттєвих змін, зменшуючись з 124.8°(3) для НС стану до 113.2°(4) для ВС стану ($\Delta = 11.6^\circ$).

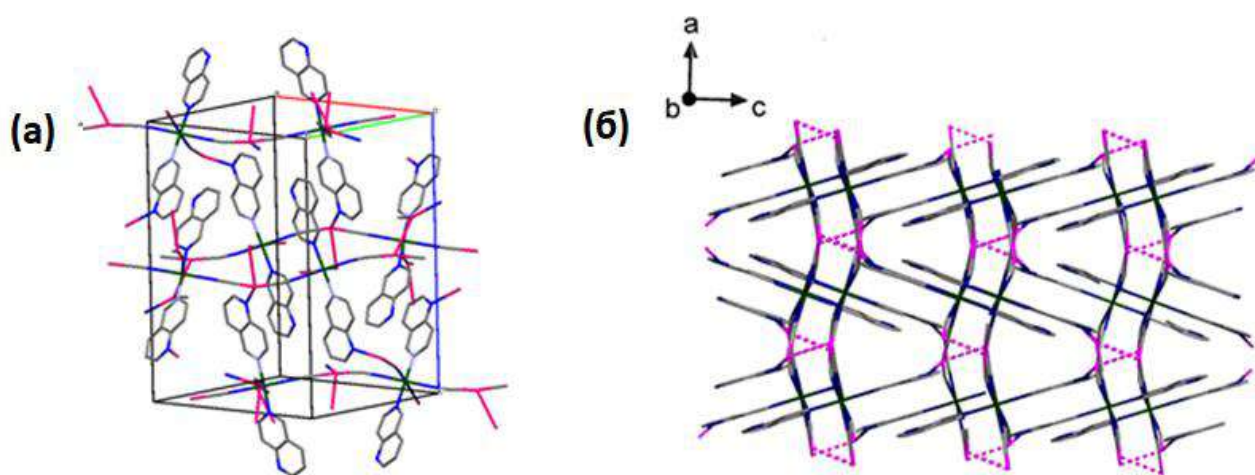


Рис. 4.10. (а) 2D каркас **Ag1,6-naphthy**, який складається з місткових металоціанідних шарів пов'язаних 1,6-naphthy лігандами. (б) Зображення двошарової структури **Ag1,6-naphthy**, що підтримується аргентофільними $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ взаємодіями (пунктирна лінія).

Металоціанідні шари додатково пов'язані один з одним сильними аргентофільними $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ взаємодіями (Рис. 4.10б). Експериментально визначені відстані $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ контактів (3.077(10) Å для НС стану та 3.089(15) Å для ВС стану) вказують на те, що аргентофільні взаємодії практично не змінюються при СП.

Слід зазначити, що наявність таких сильних гомоатомних метал···метал взаємодій відіграє важливу роль у структурі комплексу, збільшуючи його жорсткість. Це пояснює існування гістерезису, який вказує на кооперативний характер СП.

Термічно індукований СП завжди супроводжується значними структурними змінами в координаційному оточенні йону Fe(II). Для **Ag1,6-naphthy** середня довжина зв'язку <Fe–N> дорівнює 1.970(7) та 2.143(10) Å для HC та BC станів, відповідно. Різниця довжин зв'язків <Fe–N> між HC та BC станами складає 0.173 Å, що вказує на завершений СП. Як і очікувалося, при переході з HC у BC стан спостерігається як зміна параметрів комірки ($\Delta a = +4.82\%$, $\Delta b = +1.89\%$ та $\Delta c = +1.61\%$), так і збільшення об'єму елементарної комірки (на 8.5%). Треба зазначити, що така суттєва зміна об'єму елементарної комірки має особливий інтерес, оскільки **Ag1,6-naphthy** може бути використаний як активний елемент мікро- та наномеханічних конструкцій^{153,154}.

Ще одним важливим структурним параметром є параметр октаедричного спотворення (Σ), який являє собою суму відхилень від ідеального октаедра для 12 «цис» кутів N–Fe–N ($\Sigma = |90^\circ - \theta_{N-Fe-N}|$). Розраховані для двох станів значення Σ вказують на те, що геометрія навколо координаційного центру в BC стані дещо спотворена з $\Sigma = 10.9^\circ$, і це значення дещо зменшується при переході у HC стан (10.3°). Така невелика різниця сигналізує про те, що параметр Σ не завжди слугує явним маркером перебігу СП як це зазначається в літературі¹¹⁸.

4.2.2 Магнітні дослідження комплексу Fe(II) на основі 1,6-нафтиридину

Магнітні дослідження проводилися як для полікристалічного зразка (Рис. 4.11а), так і для монокристалічного зразка **Ag1,6-naphthy** (Рис. 4.11б).

Значення χ_{mT} для полікристалічного зразка комплексу при 400 К складає $3.82 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що відповідає парамагнітному BC стану сполук Fe(II) зі СП. Подальше охолодження до 140 К супроводжується відносно поступовим переходом до діамагнітного HC стану зі значенням $\chi_{mT} = 0.23 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Водночас дуже важливою особливістю СП полікристалічного зразка

Ag1,6-naphthy є наявністю петлі термічного гістерезису, центрованої за кімнатної температури ($T_{c\downarrow} = 283$ К та $T_{c\uparrow} = 293$ К, $\Delta T = 10$ К).

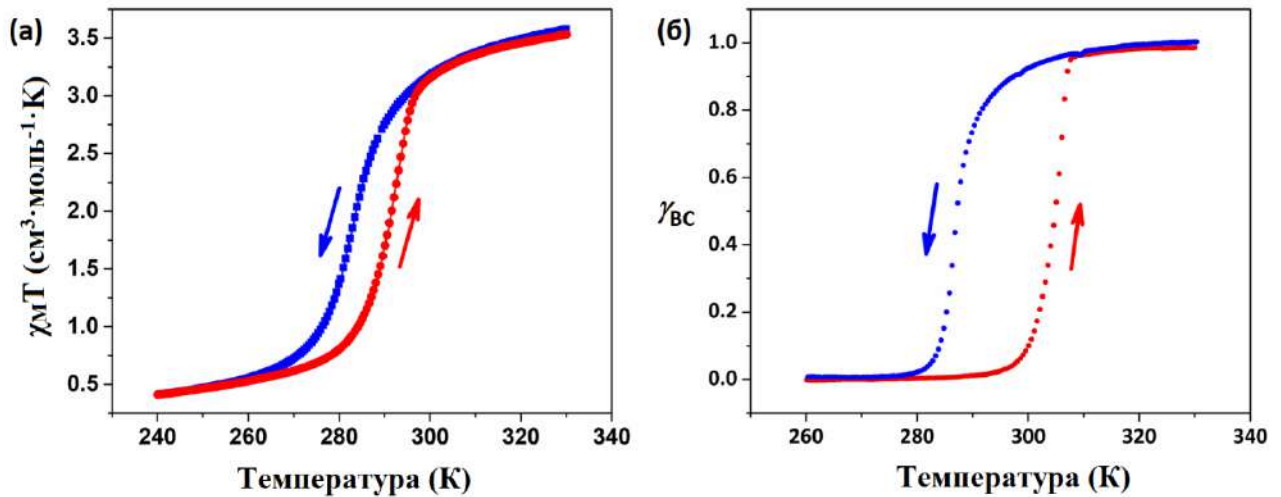


Рис. 4.11. (а) Температурна залежність магнітної сприйнятливості (χ_{MT}) для полікристалічного зразка **Ag1,6-naphthy**. (б) Температурна залежність високоспінової фракції (γ_{HS}) для монокристалічного зразка **Ag1,6-naphthy**.

У випадку монокристалів аналізувалася температурна залежність ВС фракції (γ_{HS}) (Рис. 4.11б), оскільки визначені значення χ_{MT} в одиницях [$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$] виявилися некоректними через недостатню кількість монокристалів, використаних для проведення магнітних досліджень.

Молярна частка ВС фракції γ_{HS} при певній температурі розраховувалася за рівнянням:

$$\gamma_{HS} = \frac{[(\chi_{MT})_m - (\chi_{MT})_{HS}]}{[(\chi_{MT})_{VS} - (\chi_{MT})_{HS}]}$$

де $(\chi_{MT})_m$ – експериментальне значення магнітної сприйнятливості при деякій температурі; $(\chi_{MT})_{HS}$ та $(\chi_{MT})_{VS}$ є значеннями для 100% HS ($S = 0$) та для 100% VS ($S = 2$) станів, відповідно.

Було знайдено, що зміна спінового стану відбувається за кімнатної температури з $T_{c\downarrow} = 287$ К та $T_{c\uparrow} = 306$ К для циклів охолодження та нагрівання, відповідно. Тобто спостерігається петля термічного гістерезису шириною 19 К, що є ширшою ніж для полікристалічного зразка **Ag1,6-naphthy** ($\Delta T = 10$ К).

Наявність в **Ag1,6-naphthy** петлі термічного гістерезису, центрованої за кімнатної температури робить його унікальним, адже він може бути використаний для електронного перемикачання та зберігання даних при роботі в умовах навколишнього середовища. Більш того, треба відзначити й простоту перемикачання між двома спіновими станами. Було виявлено, що за стандартних умов сполука кристалізується у НС стані. Нагрівання **Ag1,6-naphthy** до 310 К викликає зміну кольору монокристалу з червоного на помаранчевий, що пов'язано з переходом НС → ВС. При цьому при подальшому охолодженні до кімнатної температури ВС стан комплексу зберігається. Охолодження ВС форми монокристалів **Ag1,6-naphthy** до 280 К викликає зміну кольору з помаранчевого на червоний, що пов'язано з переходом ВС → НС. Подальше нагрівання до кімнатної температури не впливає на НС стан комплексу (Рис. 4.12).



Рис. 4.12. Температурний режим переходу з ВС у НС стан монокристалів комплексу **Ag1,6-naphthy**.

4.2.3 Оптичні дослідження комплексу $\text{Fe}(\text{II})$ на основі 1,6-нафтиридину

За допомогою оптичної мікроскопії було показано, що СП у комплексі **Ag1,6-naphthy** супроводжується значним термохромним ефектом – зміною забарвлення комплексу з помаранчевого на червоний при переході з ВС у НС стан. Ефект має місце як у випадку полікристалічного зразка, так і у випадку монокристалів, та пов'язаний з електронною реорганізацією в комплексі при СП (Рис. 4.13). Треба відзначити, що наявність в отриманому матеріалі

термохромного ефекту біля кімнатної температури робить його потенційним кандидатом для практичного застосування, наприклад, як активного компоненту при розробленні термохромних елементів.

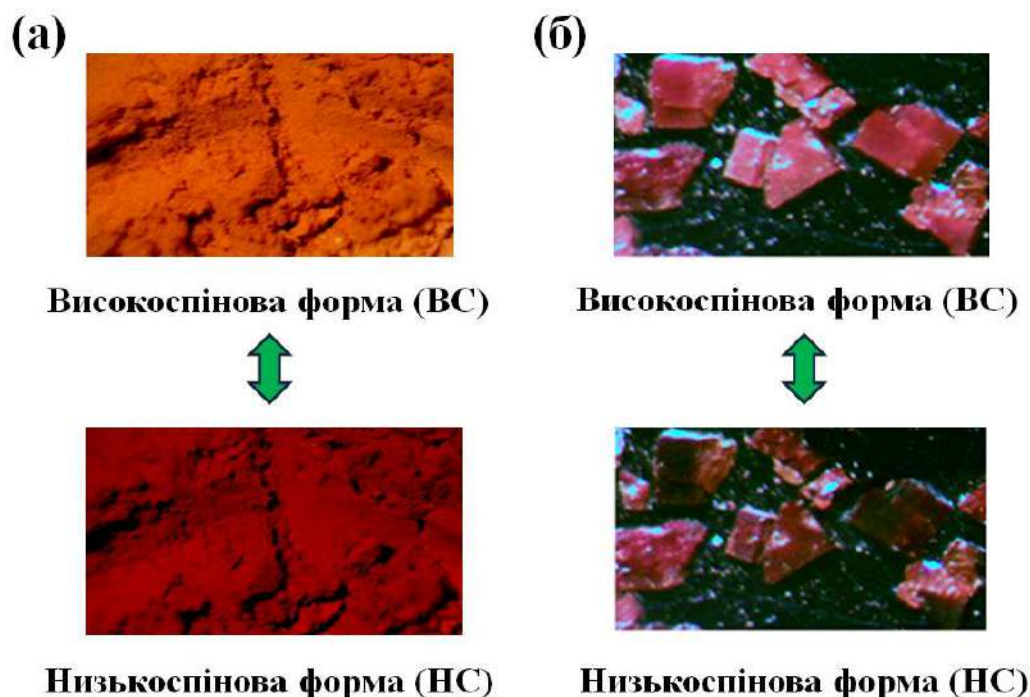


Рис. 4.13. (а) Фотографії полікристалічного зразка **Ag1,6-naphthy** в обох спінових станах. Колір полікристалічного зразка комплексу змінюється від червоного до помаранчевого при переході з НС у ВС стан. (б) Фотографії монокристалів **Ag1,6-naphthy** в обох спінових станах. Колір монокристалів змінюється від інтенсивно-червоного до темно-помаранчевого при переході з НС у ВС стан.

Наявність петлі термічного гістерезису шириною 6 К (Рис. 4.14) підтверджує кооперативність СП для полікристалічного зразка комплексу, а значення температур переходу ($T_{c\downarrow} = 289$ К та $T_{c\uparrow} = 295$ К) узгоджуються зі значеннями, отриманими при магнітних вимірюваннях ($T_{c\downarrow} = 283$ К та $T_{c\uparrow} = 293$ К). Незначна різниця у значеннях температур пов'язана з різною термалізацією зразка у різних експериментах та різними швидкостями нагрівання/охолодження (2 К хв^{-1} для оптичних та 3 К хв^{-1} для магнітних досліджень).

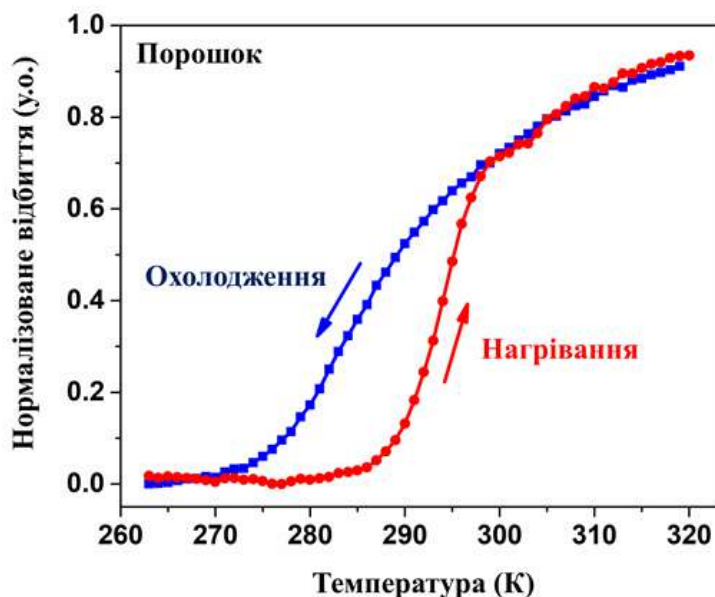


Рис. 4.14. Нормалізована зміна оптичного відбиття для полікристалічного зразка **Ag_{1,6}-naphthy** як функція температури.

Також були проведені оптичні вимірювання для монокристалів **Ag_{1,6}-naphthy**. Було знайдено, що крива СП є подібною до кривої для полікристалічного зразка з невеликою різницею у температурах та різкості СП (Рис. 4.15). Так, було знайдено, що зміна спінового стану для монокристалів відбувається за температур $T_{c\downarrow} = 285$ К та $T_{c\uparrow} = 301$ К для циклів охолодження та нагрівання, відповідно. Тобто спостерігається петля термічного гістерезису шириною 16 К. Ці значення добре узгоджуються з даними отриманими в магнітному експерименті ($T_{c\downarrow} = 287$ К та $T_{c\uparrow} = 306$ К, $\Delta T = 19$ К). Незначна різниця у значеннях температур, як і у випадку з полікристалічним зразком комплексу, пов'язана з різною термалізацією зразка у різних експериментах та різними швидкостями нагрівання/охолодження (2 К хв⁻¹ для оптичних та 3 К хв⁻¹ для магнітних досліджень).

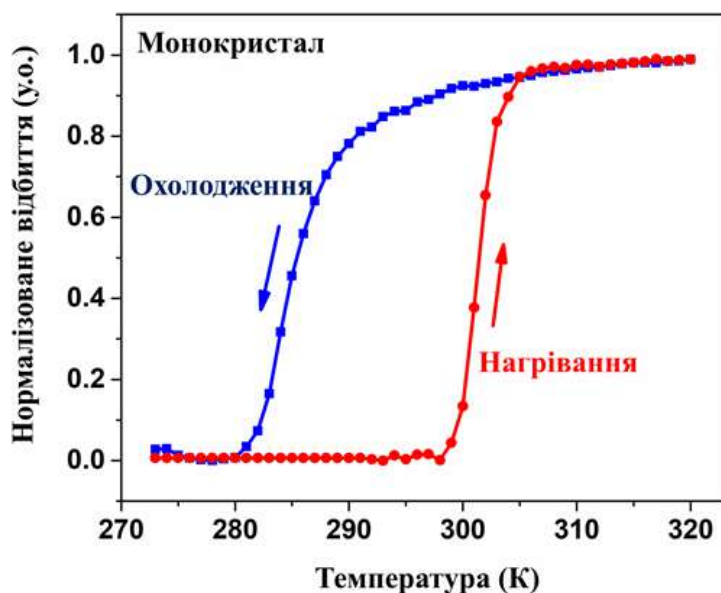


Рис. 4.15. Нормалізована зміна оптичного відбиття для монокристалів **Ag1,6-naphthy** як функція температури.

Стабільність обох спінових станів за кімнатної температури та відтворюваність термічних циклів є принципово важливими характеристиками. Саме тому для підтвердження ефективності отриманої сполуки Fe(II) зі СП на основі 1,6-нафтиридину було проведено оптичні вимірювання в 25 послідовних термічних циклах зі швидкістю зміни температури 20 K хв^{-1} . Як можна побачити з Рис. 4.16, останні термічні цикли повністю відповідають початковим.

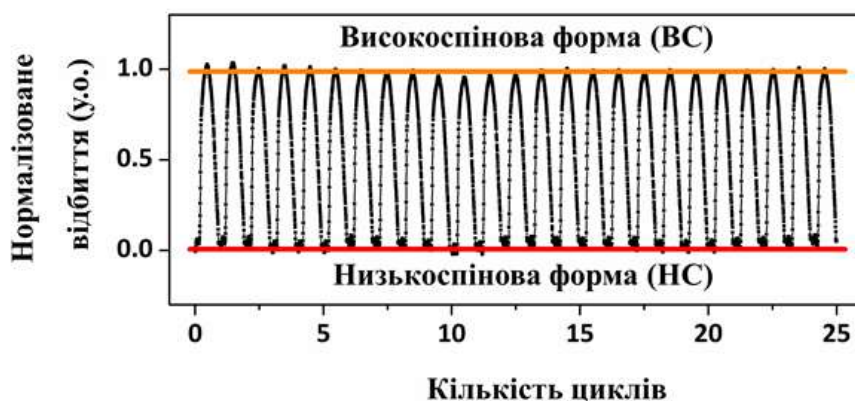


Рис. 4.16. Відтворюваність послідовних термічних циклів зміни спінового стану для монокристалів **Ag1,6-naphthy**. Кожен термічний цикл відповідає послідовності $343 \text{ K} \rightarrow 258 \text{ K} \rightarrow 343 \text{ K}$.

Таким чином, висока відтворюваність СП в отриманому комплексі при послідовних термічних циклах може дозволити розробити на основі **Ag1,6-naphthy** високоефективні матеріали-перемикачі, що здатні функціонувати за практично важливої температури – кімнатної температури.

4.2.4 Фазовий аналіз та спектроскопічні дослідження комплексу Fe(II) на основі 1,6-нафтиридину

Для того, щоб підтвердити ідентичність полікристалічного зразка та монокристалів сполуки **Ag1,6-naphthy**, було проведено додатковий аналіз з використанням ІЧ спектроскопії та методу порошкової дифракції.

Порівняння порошкових дифрактограм свідчить про збереження вихідної кристалічної структури для різних форм комплексу. Порівняння експериментальної та розрахованої порошкової дифрактограми **Ag1,6-naphthy** наведено на Рис. 4.17.

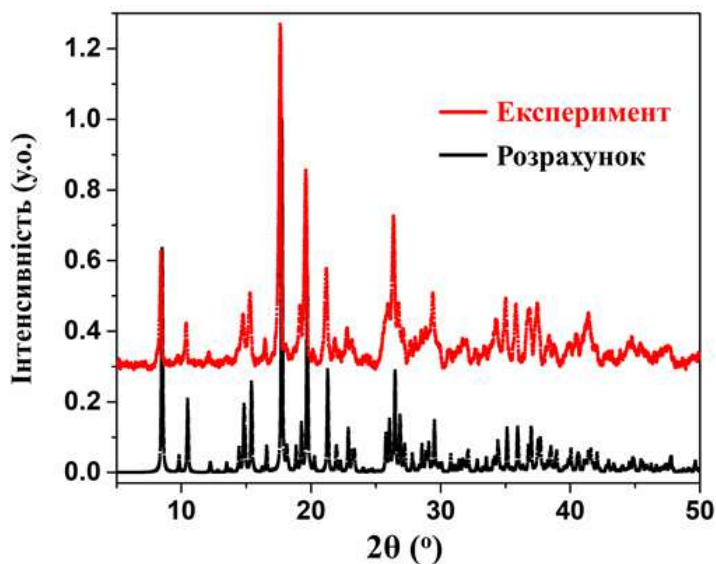


Рис. 4.17. Експериментальна та розрахована порошкові дифрактограми **Ag1,6-naphthy**.

Водночас, положення смуг в ІЧ спектрах полікристалічного та монокристалічного зразків комплексу **Ag1,6-naphthy** є однаковими, спостерігаються лише незначні відмінності за інтенсивністю піків (Рис. 4.18). Характерна смуга, що відповідає валентним коливанням місткового ціаніду ν_{CN} ,

розташована при 2090 cm^{-1} як для монокристалів, так і для полікристалічного зразка комплексу.

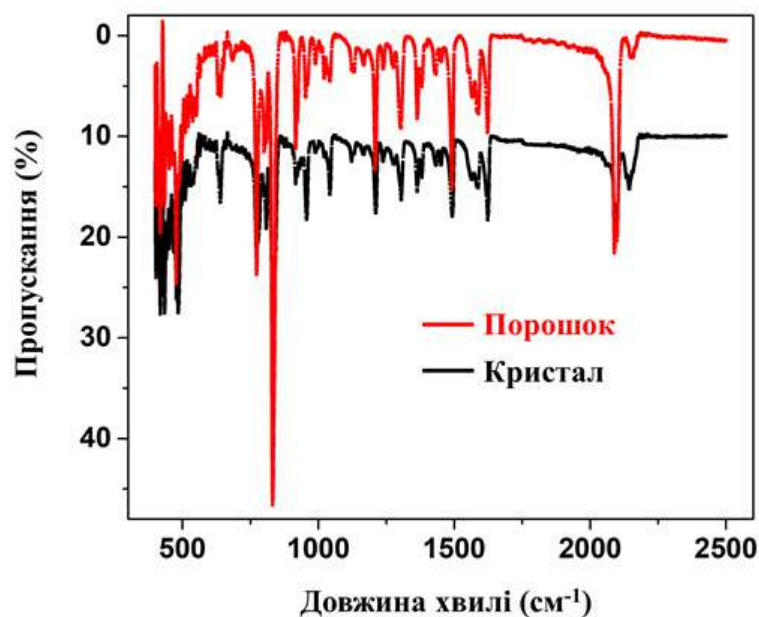


Рис. 4.18. ІЧ спектри полікристалічного та монокристалічного зразків комплексу **Ag1,6-naphthy**.

Тому, виходячи із ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу, можна припустити, що монокристали, отримані методом повільної дифузії, та масив, отриманий шляхом синтезу, є однією і тією ж сполукою (**Ag1,6-naphthy**).

Наявність петлі термічного гістерезису свідчить про значний рівень кооперативності як для полікристалічного зразка, так і монокристалів **Ag1,6-naphthy**. Різниця у температурах переходу, різкості та ширині петлі гістерезису між монокристалами та порошком можна пояснити різним ступенем кооперативності систем. Про це свідчить й інтерпретація теоретично отриманих за допомогою моделі Шліхтера-Дрікамера температурних залежностей спінових фракцій (Рис. 4.19). Дана модель описує відхилення спінового переходу від класичного бoльцманівського розподілу, а ентальпія розглядається як феноменологічний параметр¹⁵⁵. Дану модель можна представити у вигляді наступного рівняння:

$$\ln\left(\frac{1 - \gamma_{BC}}{\gamma_{BC}}\right) = \frac{\Delta H_{СП} + \Gamma(1 - 2\gamma_{BC})}{RT_c} - \frac{\Delta S_{СП}}{R},$$

де температурі переходу T_c відповідає точка рівноваги $\gamma_{BC} = \gamma_{HC} = 0.5$, при якій $\Delta G = 0$, тобто $T_c = \Delta H_{СП} / \Delta S_{СП}$. Умова для спостереження гістерезису визначається нерівністю $\Gamma > 2RT_c$, де Γ є параметром кооперативності.

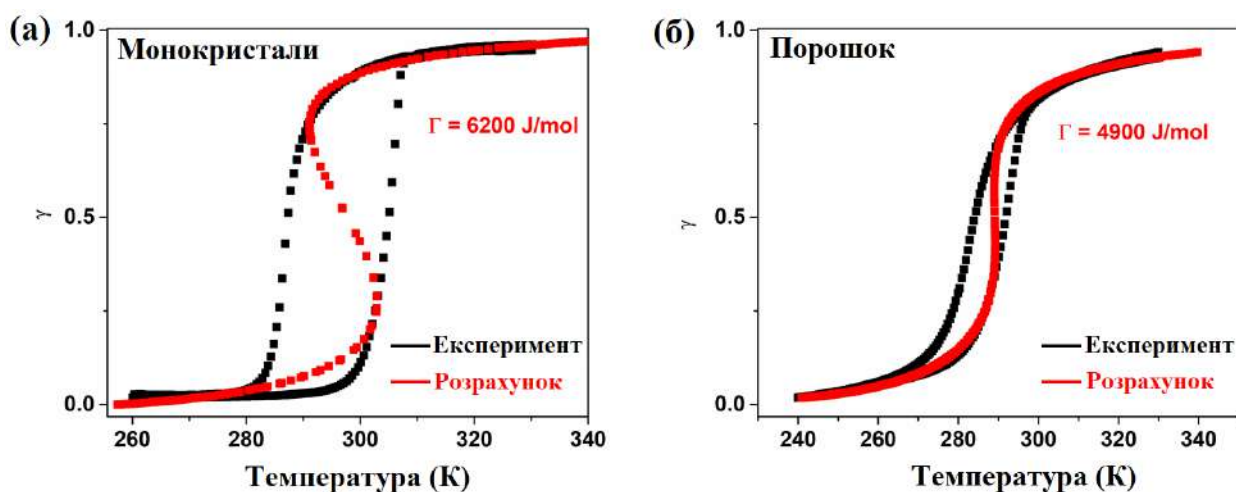


Рис. 4.19. Моделювання перебігу СП у монокристалах (а) та полікристалічному зразку (б) **Ag1,6-naphthy** за Шліхтером-Дрікамером. Параметри моделювання: $\Delta H = 20$ кДж·моль⁻¹, T_c (монокристал) = 298 К, T_c (порошок) = 289 К.

Моделювання кривих СП за Шліхтером-Дрікамером дозволило визначити параметри кооперативності (Γ). Вони складають 6200 Дж·моль⁻¹ для монокристалу та 4900 Дж·моль⁻¹ для порошку, що кількісно вказує на зменшення рівня кооперативності системи при переході від монокристалів до полікристалічної форми **Ag1,6-naphthy**. Більш того, це пояснює відмінність в основних параметрах СП (температура, різкість, завершеність та гістерезис).

Спіновий стан металічних центрів у полікристалічній формі **Ag1,6-naphthy** також додатково був відслідкований за допомогою ⁵⁷Fe Мессбауерівської спектроскопії, що є універсальним методом визначення електронних характеристик сполук феруму. Отримані Мессбауерівські спектри для полікристалічного зразка **Ag1,6-naphthy** в обох спінових станах наведено на Рис. 4.20.

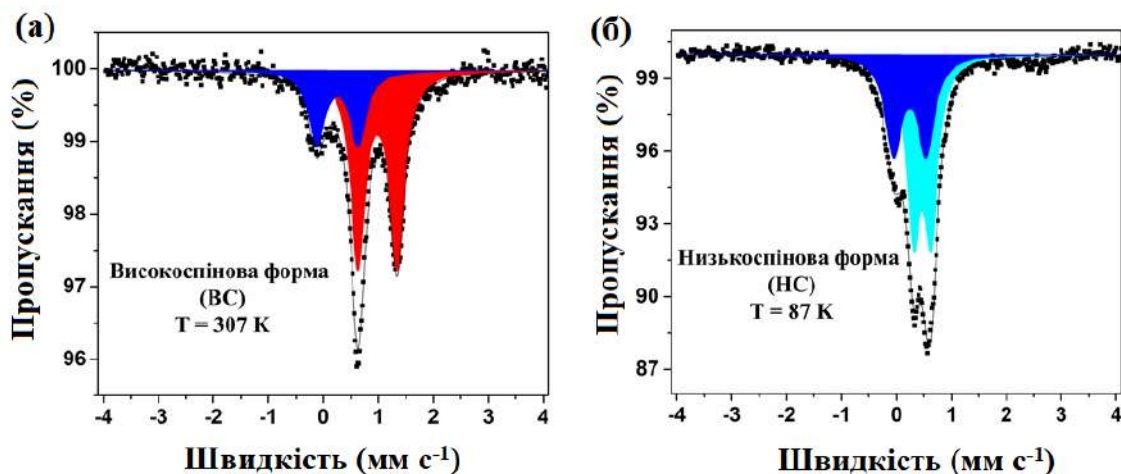


Рис. 4.20. Мессбауерівські спектри полікристалічного зразка **Ag_{1,6}-naphthy** в обох спінових станах.

Основними параметрами, які були отримані з Мессбауерівських спектрів, стали ізомерний зсув (δ) та квадрупольне розщеплення (ΔE_Q). Ізомерний зсув безпосередньо залежить від заселеності d -рівнів валентної оболонки. Отже, даний параметр дозволив отримати інформацію про ступінь окиснення та спіновий стан металічного центру. Квадрупольне розщеплення (ΔE_Q) несе інформацію про молекулярну будову та додаткову інформацію про спіновий стан та ступінь окиснення металічного центру. До того ж, отримані дані дали можливість визначити вміст низько- і високоспінової фракцій за двох температур.

За низької температури (87 К) виявлено два слабкорозділених НС центри (НС1: $\delta = 0.245(7)$ мм·с⁻¹ та $\Delta E_Q = 0.591(11)$ мм·с⁻¹ та НС2: $\delta = 0.472(3)$ мм·с⁻¹ і $\Delta E_Q = 0.320(8)$ мм·с⁻¹) зі співвідношенням НС1:НС2 = 41(3):59(2). Ці центри структурно не вирішені, але спостерігаються в Мессбауерівських спектрах. При 307 К СП відбувається не повністю, оскільки лише 70(2)% Fe(II) перетворюється у ВС форму (ВС: $\delta = 0.99(3)$ мм·с⁻¹ та $\Delta E_Q = 0.71(6)$ мм·с⁻¹). Мессбауерівські надтонкі параметри для **Ag_{1,6}-naphthy** наведено у Табл. 4.8.

Табл. 4.8. Мессбауерівські надтонкі параметри для **Ag1,6-naphthy**.

| Температура / К | 87 | | 307 | |
|--|------------|------------|-----------|------------|
| Спіновий стан | НС1 | НС2 | НС1 | ВС |
| $\delta / \text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$ | 0.2453(72) | 0.4716(32) | 0.255(82) | 0.986(29) |
| $\Delta E_Q / \text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$ | 0.591(11) | 0.3202(75) | 0.75(16) | 0.711(59) |
| $w / \text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$ | 0.186(11) | 0.1511(49) | 0.180(18) | 0.1614(65) |
| Вміст / % | 41.3(25) | 58.7(22) | 30.0(23) | 70.0(21) |

4.3 Короткі висновки до розділу 4

Використання 2-фенілпіразину як ліганду приводить до отримання нових сполук зі СП. На відміну від високотемпературних гістерезисних комплексів зі СП на основі незаміщеного піразину, обидва отриманих комплекси **M^IPhpz** демонструють поступові двохетапні СП за низьких температур. Це вказує на те, що структурна зміна в осьовому ліганді може призвести до зовсім іншого перебігу СП в аналогах клатратів Гофманна. Як результат, модифікація піразинового кільця може бути використана для тонкого налаштування цільових параметрів СП при дизайні нових матеріалів-перемикачів.

Незважаючи на дуже схожі структурні фрагменти, координаційні полімери **AgPhpz** та **AuPhpz** мають як загальні риси (один кристалографічно незалежний Fe(II) йон, двохетапний характер СП), так і деякі відмінності (температури переходу, наявність або відсутність доступного для розчинника об'єму), що безпосередньо впливає на перебіг СП. Це пов'язано зі структурними особливостями комплексів, у тому числі наявністю численних різноманітних супрамолекулярних взаємодій, таких як метал-метал взаємодія, C–H...M контакти та $\pi\cdots\pi$ стекінг.

Самозбірка йону Fe(II), аніонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ та 1,6-нафтиридину приводить до утворення металоціанідного комплексу зі СП (**Ag1,6-naphthy**), якому властивий різкий одноетапний СП з широкою петлею термічного гістерезису, центрованою за кімнатної температури.

Ag1,6-naphthy демонструє високу відтворюваність СП у багатьох послідовних термічних циклах, стабільність обох спінових станів за кімнатної температури та практично важливий діапазон робочих температур.

Наявність петлі термічного гістерезису забезпечує бістабільність фізичних властивостей **Ag1,6-naphthy** за кімнатної температури, в тому числі магнітних, оптичних, структурних тощо. Як результат, отримана сполука має перспективу подальшого використання: як активний елемент пристроїв зберігання та відображення даних завдяки притаманному йому «ефекту пам'яті».

РОЗДІЛ 5. КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ У МОНОКРИСТАЛАХ МЕТАЛОЦІАНІДНОГО КОМПЛЕКСУ FE(II) НА ОСНОВІ 1,6-НАФТИРИДИНУ

Даний розділ присвячений кінетичним дослідження перебігу СП у монокристалах **Ag1,6-naphthy** методом оптичної мікроскопії. А саме: вивченню ефектів впливу швидкості зміни температури на основні параметри СП (температура, завершеність, різкість та гістерезис), визначенню квазістатичної петлі термічного гістерезису та дослідженню еволюції поверхні поділу фаз у монокристалах при СП¹⁵⁶.

Однією з проблем кінетичних досліджень СП у монокристалах є вірогідність виникнення розбіжностей фізичних властивостей (викликаних СП) при переході від монокристалу до монокристалу та від циклу до циклу однієї і тієї ж сполуки. Причиною цього, зазвичай, є різна морфологія монокристалів, а також наявність в них мікроструктурних дефектів, що можуть провокувати відповідні зміни у фізичних властивостях зразка. Як наслідок, ця проблема ускладнює ідентифікацію механізму СП, а також кількісну оцінку кінетичних параметрів перебігу СП. Саме тому перед початком кінетичних досліджень було проведено серію експериментів направлених на вивчення перебігу СП у монокристалах **Ag1,6-naphthy**. Результати дослідження узагальнено на Рис. 5.1.

Як результат, для **Ag1,6-naphthy** спостерігається висока відтворюваність параметрів СП як від монокристалу до монокристалу (Рис 5.1а), так і від циклу до циклу (Рис 5.1б). Основні параметри СП, отримані для одного монокристалу **Ag1,6-naphthy**, зберігаються для інших монокристалів даного комплексу. Така особливість дозволила проведення більш масштабних кінетичних досліджень монокристалів **Ag1,6-naphthy**.

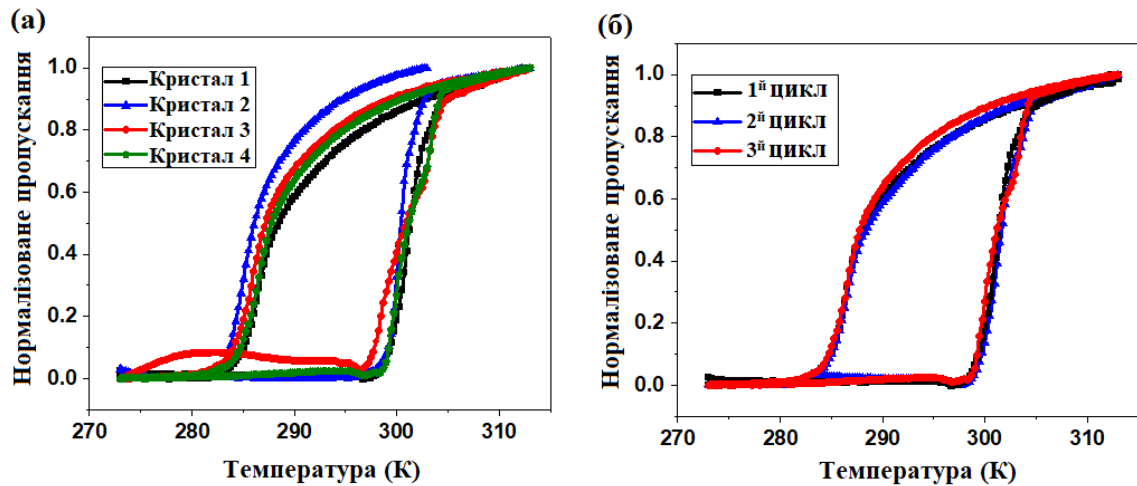


Рис. 5.1. (а) Відтворюваність СП для різних монокристалів **Ag_{1,6}-naphthy**. (б) Відтворюваність СП в монокристалі **Ag_{1,6}-naphthy** протягом трьох послідовних термічних циклів. Експерименти проводилися при швидкості зміни температури $1 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$.

5.1 Дослідження впливу швидкості зміни температури на СП

Кінетичні дослідження для монокристалу **Ag_{1,6}-naphthy** проводилися при різних швидкостях зміни температури (від 0.1 до $10 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$). У результаті було отримано характерні криві СП (Рис. 5.2а). Їхній аналіз дозволив зробити висновок про помітну залежність температури, різкості та ширини петлі гістерезису від швидкості проведення експерименту, особливо у режимі охолодження.

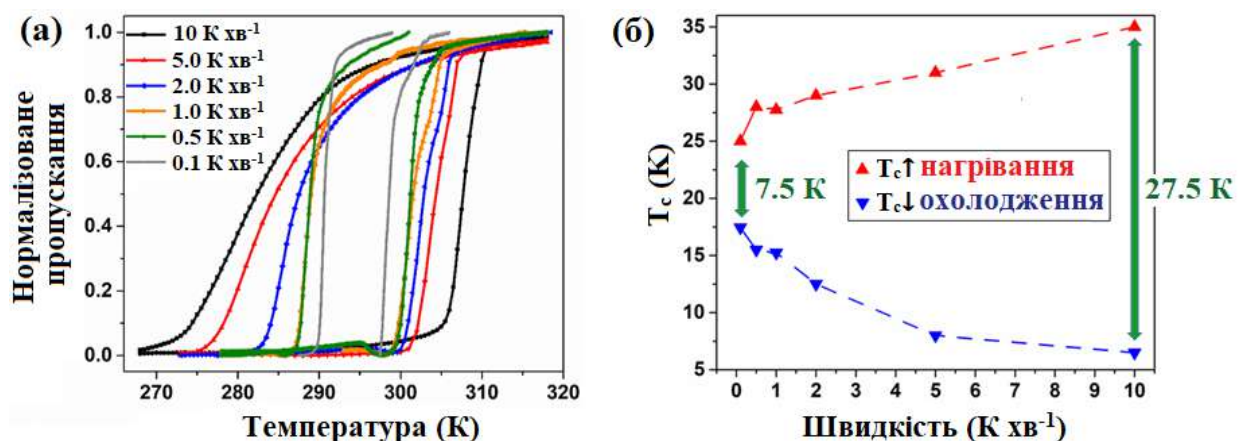


Рис. 5.2. (а) Дослідження впливу швидкості зміни температури (0.1 – $10 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$) на параметри СП для монокристалу **Ag_{1,6}-naphthy**. (б) Залежність температури СП та ширини петлі гістерезису від швидкості зміни температури.

Як можна побачити з Рис. 5.2а, перехід НС \rightarrow ВС (режим нагрівання) завжди залишається різким незалежно від швидкості зміни температури. На відміну від цього, криві переходу в режимі охолодження демонструють більш помітну залежність: за низьких швидкостях зміни температури ($0.1\text{--}1\text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$) перехід ВС \rightarrow НС залишається доволі різким, тоді як при більш високих швидкостях ($5\text{--}10\text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$) спостерігається поступовий СП. Таким чином, збільшення швидкості проведення експерименту викликає посилення асиметрії петлі термічного гістерезису. Це нашоує на припущення щодо існування різних “рушійних сил/сил тертя” процесу СП для режимів нагрівання та охолодження. Зокрема, різницю у силі тертя між переходами ВС \rightarrow НС та НС \rightarrow ВС можна пояснити відмінністю у жорсткості НС та ВС станів комплексу. З іншого боку, як показано на Рис. 5.2б, зсув температур СП має схожий характер для обох режимів (Табл. 5.1): значення $T_{c\downarrow}/T_{c\uparrow}$ коливається від $290.5\text{ К}/298\text{ К}$ до $280\text{ К}/308\text{ К}$ при швидкості зміни температури 0.1 та $10\text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$ відповідно. Як результат, збільшення швидкості проведення експерименту від 0.1 до $10\text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$ приводить до розширення петлі термічного гістерезису від 7.5 до 27.5 К .

Таким чином, даний експеримент свідчить про наявність кінетичних ефектів перебігу термічно індукованого СП у монокристалах **Ag1,6-naphthy**.

Табл. 5.1. Температури СП для монокристалу **Ag1,6-naphthy** для режимів охолодження ($T_{c\downarrow}$) та нагрівання ($T_{c\uparrow}$) при різних швидкостях зміни температури.

| Швидкість / $\text{К}\cdot\text{хв}^{-1}$ | $T_{c\downarrow}$ / К | $T_{c\uparrow}$ / К | ΔT / К |
|---|-----------------------|---------------------|----------------|
| 0.1 | 290.5 | 298.0 | 7.5 |
| 0.5 | 288.5 | 301.0 | 12.5 |
| 1 | 288.3 | 300.8 | 12.5 |
| 2 | 285.5 | 302.0 | 16.5 |
| 5 | 281.0 | 304.0 | 23.0 |
| 10 | 279.5 | 308.0 | 27.5 |

5.2 Дослідження ізотермічної релаксації

Зазвичай, симетричне розширення петлі термічного гістерезису пов'язують з термалізаційними ефектами, викликаними високими швидкостями зміни температури. Крім того, в більшості випадках розширення петлі гістерезису спостерігається за низьких температур (як правило, приблизно за 100–120 К) та переважно в режимі охолодження. Це можна пояснити повільною швидкістю взаємоперетворення ВС \leftrightarrow НС за низьких температур. Однак попередні схожі дослідження з використанням такої ж експериментальної установки відкидають “зовнішнє” походження розширення петлі гістерезису¹⁵⁷. Тому, щоб дослідити ймовірне походження таких кінетичних ефектів у монокристалах **Ag1,6-naphthy**, було проведено серію експериментів, направлених на побудову кривої СП в квазістатичних умовах. Для цього зразок охолоджували/нагрівали до різних заданих температур зі швидкістю 1 К·хв⁻¹, а оптичне пропускання контролювали як функцію часу при постійній температурі (Рис. 5.3). Деталі ізотермічного експерименту наведено у підрозділі 2.5 «Експериментальні умови проведення кінетичних досліджень». Треба зазначити, що схожий підхід вже застосовувався для виявлення «справжньої» квазістатичної петлі термічного гістерезису при дослідженні споріднених систем Fe(II) зі СП^{158,159}. У випадку монокристалів **Ag1,6-naphthy** (Рис. 5.3а) релаксація до НС стану в режимі охолодження починається за температури 291.0 К. Тоді як при вищих температурах ВС стан залишається стабільним. Водночас тривалий час релаксації (до 1 години) виключає зовнішнє походження (термалізаційні ефекти) спостережуваних явищ. У режимі нагрівання зразок починає релаксувати до повного ВС стану як тільки ініціюється СП (Рис. 5.3б).

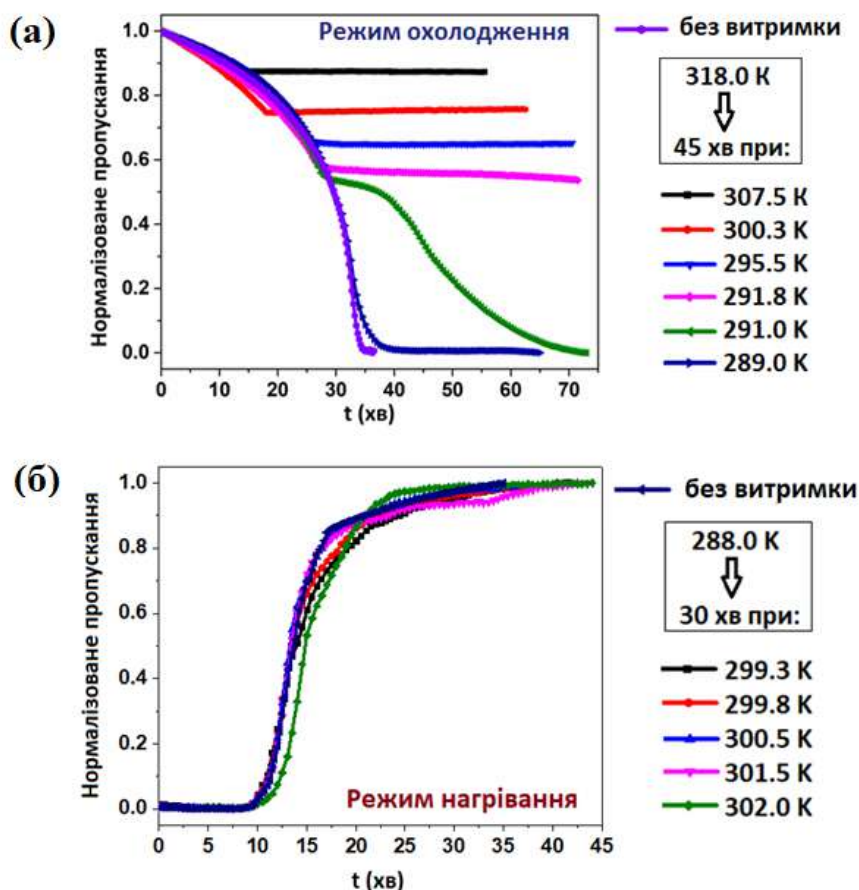


Рис. 5.3. Дослідження ізотермічної релаксації переходів ВС \rightarrow НС (а) та НС \rightarrow ВС (б) для монокристалу **Ag1,6-naphthy** за обраних температур.

Таким чином, ці експерименти дозволили визначити «справжню» петлю термічного гістерезису шириною 8 К (Рис. 5.4), що відповідає ширині петлі гістерезису, отриманої в експерименті при швидкості зміни температури $0.1 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ (7.5 К).

Варто зазначити, що такий квазістатичний гістерезис передбачає існування в **Ag1,6-naphthy** "справжньої" області термодинамічної бістабільності поблизу кімнатної температури, що є перспективним для практичного застосування.

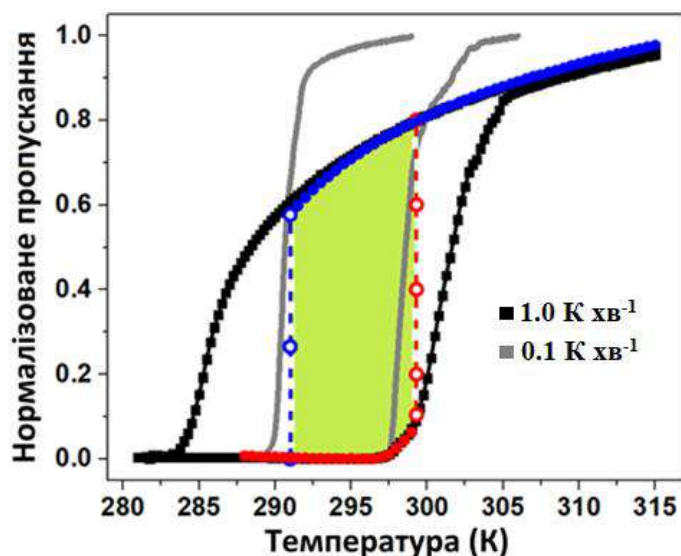


Рис. 5.4. Квазістатична петля гістерезису (зафарбована область). Для порівняння наведено криві СП, отримані в експериментах зі швидкостях зміни температури $1.0 \text{ K} \cdot \text{xв}^{-1}$ та $0.1 \text{ K} \cdot \text{xв}^{-1}$.

5.3 Просторово-часові дослідження

Для більш повного розуміння вищезазначених кінетичних ефектів перебігу термічно індукованого СП було проведено просторово-часові експерименти. Наведені на Рис. 5.5 мікрофотографії демонструють етапи зародження фази та поширення границі поділу фаз при СП для режимів нагрівання та охолодження.

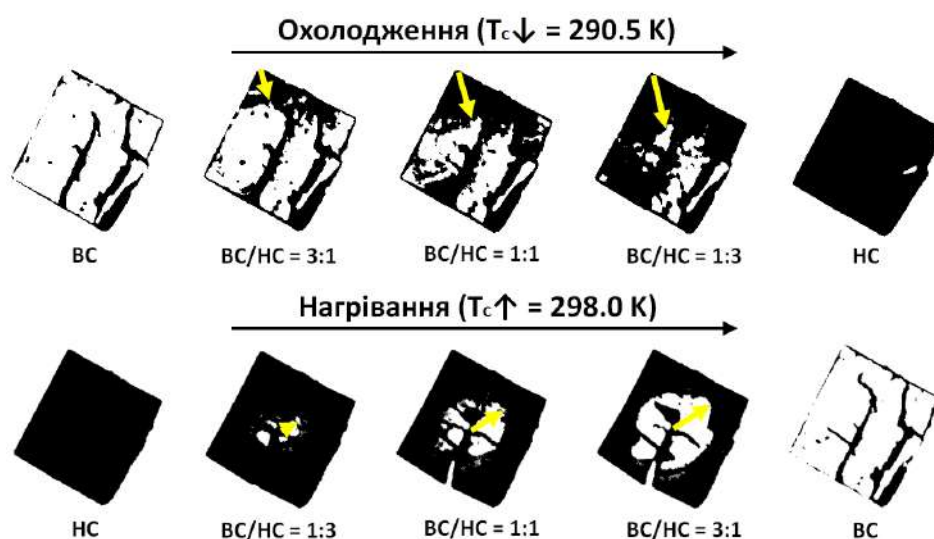


Рис. 5.5. Поширення границі поділу фаз при СП для режимів охолодження та нагрівання у монокристалі **Ag_{1,6}-naphthy**.

У режимі охолодження зародження НС фази одночасно відбувається в різних місцях монокристалу, переважно біля країв, і потім декілька цих областей НС фази поширюються по всьому кристалу. Тоді як у режимі нагрівання, зародження ВС фази завжди відбувається з середини кристалу з більш вираженою границею поширення фази. Треба зазначити, що ці особливості добре відтворюються протягом багатьох послідовних циклів, а також для різних монокристалів. Хоча в декількох незалежних експериментах після більше ніж десятих послідовних термічних циклів спостерігались незворотні пошкодження монокристалу (дефекти, тріщини тощо). Крім того, мікрофотографії демонструють наявність численних мікроструктурних дефектів у монокристалі **Ag1,6-naphthy**, які безпосередньо впливають на процес спінового переходу. Як результат, такий «неідеальний» кристал можна представити як систему, що складається з безлічі малих структурних доменів, які більш-менш випадково орієнтовані один відносно одного. Більш того, високий ступінь мозаїчності монокристалів **Ag1,6-naphthy** спостерігається й за допомогою монокристалльної рентгенівської дифракції. Зокрема, параметри мозаїчності мають доволі високі значення як для аналогів клатратів Гофманна та дорівнюють 2.54° ($e_1 = 2.35^\circ$, $e_2 = 1.10^\circ$, $e_3 = 4.16^\circ$) для НС стану та 2.46° ($e_1 = 1.82^\circ$, $e_2 = 1.09^\circ$, $e_3 = 4.48^\circ$) для ВС стану (CrysAlisPro). Ці різні спостереження ілюструють так званий багатомасштабний причинний ланцюг процесу СП, запропонований нещодавно¹⁶⁰. Справді, виявляється, що мікроскопічні деталі (дефекти, тріщини тощо) мають величезний вплив на макроскопічну поведінку матеріалу, зокрема у даному випадку на динаміку перемикання спінового стану.

Іншою важливою особливістю монокристалів **Ag1,6-naphthy** є те, що даний комплекс характеризується надзвичайно повільним СП (Табл. 5.2). Значення швидкості поширення фази знаходяться в діапазоні 10^{-2} – 10^{-1} мкм·с⁻¹. Більш того, при швидкості зміни температури 0.1 К·хв⁻¹ швидкість поширення фази сягає 3 нм·с⁻¹, що є на три порядки нижче за аналогічні значення для споріднених сполук Fe(II) зі СП (у середньому 1 – 20 мкм·с⁻¹) та на 4 порядки нижче, ніж швидкість перемикання спінового стану йону Fe(II) у комплексі зі СП складу

[Fe(HB(1,2,4-триазол-1-іл)₃)₂] (10^2 – 10^3 мкм·с⁻¹), дослідження якого проводилося в аналогічних експериментальних умовах¹⁵⁷.

Табл. 5.2. Температурний діапазон перемикання спінового стану (ΔT), час перемикання (Δt) та швидкості поширення границі поділу фаз (v), виміряні для монокристалу **Ag1,6-naphthy** при різних швидкостях сканування (dT/dt) для режимів охолодження та нагрівання.

| Режим охолодження | dT/dt (К хв ⁻¹) | ΔT (К) | Δt (хв) | v (нм с ⁻¹) |
|-------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------|
| | | 0.1 | 3 | 30 |
| | 0.5 | 9 | 18 | 23 |
| | 1.0 | 13 | 13 | 32 |
| | 5.0 | 35 | 7 | 160 |
| | 10 | 35 | 3.5 | 160 |

| Режим нагрівання | dT/dt (К хв ⁻¹) | ΔT (К) | Δt (хв) | v (нм с ⁻¹) |
|------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------|
| | | 0.1 | 5 | 50 |
| | 0.5 | 11 | 22 | 14 |
| | 1.0 | 11 | 11 | 24 |
| | 5.0 | 10 | 2 | 140 |
| | 10 | 10 | 1 | 240 |

Іншим цікавим спостереженням є те, що швидкість поширення границі поділу фаз для переходу ВС \rightarrow НС при $0.1 \text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$ майже в чотири рази більша, ніж для зворотнього переходу (НС \rightarrow ВС). Така поведінка може бути пов'язана з наявністю багатьох дефектів у монокристалі та різними пружними властивостями ВС та НС фаз. Крім того, більш швидке розповсюдження НС фази при $0.1 \text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$ порівняно зі зворотнім процесом вказує на те, що обмеження, породжені цими дефектами, сприяють стабілізації НС стану **Ag1,6-naphthy** за стандартних умов. Ці припущення можуть бути підтверджені тим фактом, що центром поширення як НС, так і ВС фази є мікроструктурні дефекти кристалів та відсутність оборотності напрямку поширення фаз. Таким чином, було показано, що просторово-часові властивості монокристалів **Ag1,6-naphthy** сильно залежать від таких внутрішніх характеристик монокристалу як дефекти, локальні деформації тощо.

5.4 Короткі висновки до розділу 5

Спіновий перехід у монокристалах металоціанідного комплексу **Ag1,6-naphthy** супроводжується кінетичними ефектами, а саме залежністю

температур переходу, різкості та ширини петлі термічного гістерезису від швидкості зміни температури.

Виявлено, що монокристали **Ag1,6-naphthy** при швидкості зміни температури $0.1 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$ характеризуються найнижчою швидкістю поширення фази ($3 \text{ nm}\cdot\text{с}^{-1}$) серед відомих для комплексів Fe(II) зі СП.

Причиною вищезгаданих кінетичних ефектів є наявність численних мікроструктурних дефектів у монокристалах, що є невід'ємною характеристикою даної сполуки.

ВИСНОВКИ

1. Використання біциклічних азинових лігандів (фталазину, піридазино[4,5-*d*]піридазину, 2-фенілпіразину та 1,6-нафтиридину) у комбінації з лінійними або плоскоквadratними ціанометалатними ко-лігандами дозволяє отримати нові металоціанідні комплекси Fe(II), яким властиве явище спінового переходу (СП). Показано, що варіація пари азиновий ліганд/ко-ліганд приводить до отримання комплексів із кардинально різним набором основних параметрів СП (температура, різкість, завершеність та гістерезис). Таким чином, ці дослідження показують перспективу використання біциклічних азинових лігандів для дизайну нових сполук Fe(II) зі СП, що є аналогами клатратів Гофманна.

2. Металоціанідні комплекси Fe(II) на основі фталазину, 2-фенілпіразину та 1,6-нафтиридину мають 2D шаруваті структури, оскільки ці азинові ліганди виконують монодентатну піридиноподібну функцію. У комплексах Fe(II) на основі піридазино[4,5-*d*]піридазину азиновий ліганд виступає як *N,N'*-містковий ліганд та зв'язує металоціанідні шари у 3D-каркаси. Було показано, що комплекси на основі піридазино[4,5-*d*]піридазину характеризуються високою поруватістю, маючи за кімнатної температури доступні для гостей молекул пори об'ємом 159.1 Å³ для [Fe(pdzpdz)₂Pd(CN)₄] \cdot G та 160.0 Å³ для [Fe(pdzpdz)₂Pt(CN)₄] \cdot G, що складають 36.8% та 37.1% від об'ємів елементарних комірок, відповідно. Таким чином, це робить дані комплекси перспективними об'єктами для вивчення впливу гостьового ефекту на СП.

3. Комплекси Fe(II) на основі фталазину та піридазино[4,5-*d*]піридазину з плоскоквadratними ціанометалатними ко-лігандами характеризуються одноетапним СП за низьких температур з широкою петлею термічного гістерезису. Комплекси Fe(II) на основі 2-фенілпіразину з лінійними ціанометалатними ко-лігандами, незважаючи на наявність лише одного кристалографічно незалежного йону Fe(II) за всіх температур, характеризуються двоетапним СП за низьких температур без гістерезису.

4. Показано, що металоціанідний комплекс [Fe(1,6-naphthy)₂{Ag(CN)₂]₂ характеризується одноетапним СП з широкою петлею термічного гістерезису,

центрованою за кімнатної температури (297 К), а також високою відтворюваністю СП у багатьох послідовних термічних циклах. Наявність петлі термічного гістерезису забезпечує бістабільність практично всіх характеристик комплексу (магнітних, оптичних, структурних тощо). Так, вперше було отримано дві кристалічні структури у різних спінових станах за кімнатної температури для одного і того ж комплексу. Таким чином, отримана сполука має перспективу використання як матеріал активних елементів пристроїв зберігання та відображення даних завдяки притаманному йому «ефекту пам'яті» за стандартних умов.

5. Ширина петлі термічного гістерезису та різкість СП у монокристалах металоціанідного комплексу $[\text{Fe}(1,6\text{-naphthy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ залежить від швидкості зміни температури, що свідчить про наявність кінетичних ефектів перебігу СП в даній сполуці. Виявлено, що монокристали $[\text{Fe}(1,6\text{-naphthy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ при швидкості зміни температури $0.1 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$ характеризуються найнижчою швидкістю поширення фази ($3 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$) серед відомих для комплексів Fe(II) зі СП. Причиною цих кінетичних ефектів є наявність численних мікроструктурних дефектів у монокристалах, що є невід'ємною характеристикою даної сполуки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- (1) Gütlich, P.; Goodwin, H. A., Eds. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I; Topics in Current Chemistry*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 233.
- (2) Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Seredyuk, M.; Gütlich, P. Multifunctionality in spin crossover materials. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (23), 2661–2676.
- (3) Qi, Y.; Müller, E. W.; Spiering, H.; Gütlich, P. The effect of a magnetic field on the high-spin α low-spin transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101 (4–5), 503–505.
- (4) Gütlich, P.; Jung, J. Thermal and optical switching of iron(II) compounds. *J. Mol. Struct.* **1995**, 347, 21–38.
- (5) Ni, Z.-P.; Liu, J.-L.; Hoque, M. N.; Liu, W.; Li, J.-Y.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L. Recent advances in guest effects on spin-crossover behavior in Hofmann-type metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 335, 28–43.
- (6) Halcrow, M. A., Ed. *Spin-Crossover Materials*; John Wiley & Sons Ltd: Oxford, UK, 2013.
- (7) Shepherd, H. J.; Gural'skiy, I. A.; Quintero, C. M.; Tricard, S.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Molecular actuators driven by cooperative spin-state switching. *Nat. Commun.* **2013**, 4 (1), 2607.
- (8) Lavrenova, L. G.; Shakirova, O. G. Spin Crossover and Thermochromism of Iron(II) Coordination Compounds with 1,2,4-Triazoles and Tris(pyrazol-1-yl)methanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (5–6), 670–682.
- (9) Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz Carmen, M.; Gaspar, A. B.; Real, J.-A. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S.; Bidirectional Chemo-Switching of Spin State in a Microporous Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (26), 4767–4771.
- (10) Cambi, L.; Szegő, L. Über die magnetische susceptibilität der komplexen verbindungen. *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1931**, 64 (10), 2591–2598.
- (11) Cambi, L.; Malatesta, L. Magnetismus Und Polymorphie innerer Komplexsalze: Eisensalze der Dithiocarbamidsäuren. *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1937**, 70 (10),

- 2067–2078.
- (12) Madeja, K.; König, E. Zur frage der bindungsverhältnisse in komplexverbindungen des eisen(II) mit 1,10-phenanthrolin. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25 (4), 377–385.
 - (13) Baker, W. A.; Bobonich, H. M. Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II). *Inorg. Chem.* **1964**, 3 (8), 1184–1188.
 - (14) Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G.; White, A. H. Anomalous behaviour at the 6A_1 - 2T_2 crossover in iron (III) complexes. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1964**, 280 (1381), 235–257.
 - (15) König, E.; Madeja, K. Unusual magnetic behaviour of some iron(II)–bis-(1,10-phenanthroline) complexes. *Chem. Commun. (London)* **1966**, 3, 61–62.
 - (16) Muñoz, M. C.; Real, J. A. Thermo-, piezo-, photo- and chemo-switchable spin crossover iron(II)-metallocyanate based coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (17–18), 2068–2093.
 - (17) Kucheriv, O. I.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Spin crossover in Fe^{II} cyanometallic frameworks. *Inorganica Chim. Acta* **2021**, 521, 120303.
 - (18) Garcia, Y.; Gütllich, P. Thermal Spin Crossover in Mn(II), Mn(III), Cr(II) and Co(III) Coordination Compounds. In *Topics in Current Chemistry*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2004; pp 49–62.
 - (19) Scheidt, W. R.; Reed, C. A. Spin-state/stereochemical relationships in iron porphyrins: implications for the hemoproteins. *Chem. Rev.* **1981**, 81 (6), 543–555.
 - (20) Perutz, M. F.; Fermi, G.; Luisi, B.; Shaanan, B.; Liddington, R. C. Stereochemistry of cooperative mechanisms in hemoglobin. *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 9, 309–321.
 - (21) Hauser, A. Ligand Field Theoretical Considerations. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2004; pp 49–58.
 - (22) Brooker, S. Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (10), 2880–2892.
 - (23) Kahn, O.; Codjovi, E. Iron (II)-1,2,4,-triazole spin transition molecular materials.

- Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1996**, 354 (1706), 359–379.
- (24) Weber, B.; Bauer, W.; Obel, J. An Iron(II) Spin-Crossover Complex with a 70 K Wide Thermal Hysteresis Loop. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (52), 10098–10101.
- (25) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Coddjovi, E.; Lavastre, O.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Kahn, O. Wide Thermal Hysteresis for the Mononuclear Spin-Crossover Compound *cis*-Bis(thiocyanato)bis[*N*-(2'-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl)anilino]iron(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (44), 10861–10862.
- (26) Zhong, Z. J.; Tao, J. Q.; Zhi, Y.; Dun, C. Y.; Liu, Y. J.; You, X. Z. A stacking spin-crossover iron(II) compound with a large hysteresis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2 (3), 327–328.
- (27) Shylin, S. I.; Kucheriv, O. I.; Shova, S.; Ksenofontov, V.; Tremel, W.; Gural'skiy, I. A. Hofmann-Like Frameworks Fe(2-methylpyrazine)_n[M(CN)₂]₂ (M = Au, Ag): Spin-Crossover Defined by the Precious Metal. *Inorg. Chem.* **2020**, 59 (9), 6541–6549.
- (28) Galet, A.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. {Fe(3CNpy)₂[Cu(3CNpy)(μ-CN)₂]₂}: a One-Dimensional Cyanide-Based Spin-Crossover Coordination Polymer. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (12), 4583–4585.
- (29) Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. Spin-Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Iron(II)–Copper(I) Bimetallic 1–3D Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (8), 3371–3381.
- (30) Niel, V.; Galet, A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Cooperative thermal and optical switching of spin states in a new two-dimensional coordination polymer. *Chem. Commun.* **2003**, 3 (11), 1248–1249.
- (31) Agustí, G.; Thompson, A. L.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Goeta, A. E.; Rodríguez-Velamazán, J. A.; Castro, M.; Burriel, R.; Real, J. A. Thermal, pressure and light induced spin transition in the two-dimensional coordination polymer {Fe(pmd)₂[Cu(CN)₂]₂}. *Dalton Trans.* **2008**, 5, 642–649.

- (32) Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Galet, A.; Real, J. A. Spin-Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Iron(II)–Silver(I) Bimetallic 2D Hofmann-like Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (20), 8182–8192.
- (33) Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. Spin-Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Iron(II)–Gold(I) Bimetallic 2D Hofmann-like Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (7), 2552–2561.
- (34) Okabayashi, J.; Ueno, S.; Kawasaki, T.; Kitazawa, T. Ligand 4-X pyridine (X = Cl, Br, I) dependence in Hofmann-type spin crossover complexes: Fe(4-Xpyridine)₂[Au(CN)₂]₂. *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *445*, 17–21.
- (35) Galet, A.; Niel, V.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Synergy between Spin Crossover and Metallophilicity in Triple Interpenetrated 3D Nets with the NbO Structure Type. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (47), 14224–14225.
- (36) Galet, A.; Muñoz, M. C.; Martínez, V.; Real, J. A. Supramolecular isomerism in spin crossover networks with aurophilic interactions. *Chem. Commun.* **2004**, *10* (20), 2268–2269.
- (37) Rodríguez-Velamazán, J. A.; Carbonera, C.; Castro, M.; Palacios, E.; Kitazawa, T.; Létard, J.-F.; Burriel, R. Two-Step Thermal Spin Transition and LIESST Relaxation of the Polymeric Spin-Crossover Compounds Fe(X-Py)₂[Ag(CN)₂]₂ (X=H, 3-methyl, 4-methyl, 3,4-dimethyl, 3-Cl). *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (29), 8785–8796.
- (38) Kosone, T.; Tomori, I.; Kanadani, C.; Saito, T.; Mochida, T.; Kitazawa, T. Unprecedented three-step spin-crossover transition in new 2-dimensional coordination polymer {Fe^{II}(4-methylpyridine)₂[Au^I(CN)₂]₂}. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (7), 1719–1721.
- (39) Kosone, T.; Suzuki, Y.; Ono, S.; Kanadani, C.; Saito, T.; Kitazawa, T. A new spin crossover heterometallic Fe^{II}Ag^I coordination polymer with the [Ag₂(CN)₃][−] unit: crystallographic and magnetic study. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (7), 1786–1790.
- (40) Kosone, T.; Kitazawa, T. Guest-dependent spin transition with long range intermediate state for 2-dimensional Hofmann-like coordination polymer.

- Inorganica Chim. Acta* **2016**, *439*, 159–163.
- (41) Seredyuk, M.; Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Verdaguer, M.; Villain, F.; Gütlich, P. Thermal- and Light-Induced Spin Crossover in Novel 2D Fe(II) Metalorganic Frameworks $\{\text{Fe}(4\text{-PhPy})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_x]_y\} \cdot \text{sH}_2\text{O}$: Spectroscopic, Structural, and Magnetic Studies. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (13), 6130–6141.
- (42) Yoshida, K.; Kosone, T.; Kanadani, C.; Saito, T.; Kitazawa, T. Crystal structure and magnetic property of spin crossover complex $\text{Fe}^{\text{II}}(3\text{-phenylpyridine})_2[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$. *Polyhedron* **2011**, *30* (18), 3062–3066.
- (43) Niel, V.; Thompson, A. L.; Goeta, A. E.; Enachescu, C.; Hauser, A.; Galet, A.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Thermal- and Photoinduced Spin-State Switching in an Unprecedented Three-Dimensional Bimetallic Coordination Polymer. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (7), 2047–2060.
- (44) Galet, A.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. Architectural Isomerism in the Three-Dimensional Polymeric Spin Crossover System $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$: Synthesis, Structure, Magnetic Properties, and Calorimetric Studies. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (24), 8749–8755.
- (45) Niel, V.; Thompson, A. L.; Muñoz, M. C.; Galet, A.; Goeta, A. E.; Real, J. A. Crystalline-State Reaction with Allosteric Effect in Spin-Crossover, Interpenetrated Networks with Magnetic and Optical Bistability. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (32), 3760–3763.
- (46) Galet, A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Bukin, G. V.; Levchenko, G.; Real, J. A. Tunable Bistability in a Three-Dimensional Spin-Crossover Sensory- and Memory-Functional Material. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (24), 2949–2953.
- (47) Agustí, G.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Thermal- and Pressure-Induced Cooperative Spin Transition in the 2D and 3D Coordination Polymers $\{\text{Fe}(5\text{-Br-pmd})_z[\text{M}(\text{CN})_x]_y\}$ ($\text{M} = \text{Ag}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{I}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$). *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (23), 9646–9654.
- (48) Kitase, K.; Kitazawa, T. A novel two-step Fe–Au type spin-crossover behavior in a Hofmann-type coordination complex $\{\text{Fe}(4\text{-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (35), 12210–12214.

- (49) Niel, V.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Galet, A.; Levchenko, G.; Real, J. A. Thermal-, Pressure-, and Light-Induced Spin Transition in Novel Cyanide-Bridged Fe^{II}-Ag^I Bimetallic Compounds with Three-Dimensional Interpenetrating Double Structures {Fe^{II}L_x[Ag(CN)₂]₂}·G. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8* (11), 2446–2453.
- (50) Hiiuk, V. M.; Barakhty, D. D.; Shova, S.; Polunin, R. A.; Gural'skiy, I. A. Crystal structure of *catena*-poly[[[tetraaquairon(II)]-*trans*-μ-1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene-κ²N:N'] bis(*p*-toluenesulfonate) methanol disolvate]. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2017**, *73* (12), 1977–1980.
- (51) Shepherd, H. J.; Bartual-Murgui, C.; Molnár, G.; Real, J. A.; Muñoz, M. C.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Thermal and pressure-induced spin crossover in a novel three-dimensional Hoffman-like clathrate complex. *New J. Chem.* **2011**, *35* (6), 1205–1210.
- (52) Arcís-Castillo, Z.; Muñoz, M. C.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Real, J. A. [Fe(TPT)_{2/3}{M^I(CN)₂]₂·*n*Solv (M^I = Ag, Au): New Bimetallic Porous Coordination Polymers with Spin-Crossover Properties. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (21), 6851–6861.
- (53) Li, J.; Yan, Z.; Ni, Z.; Zhang, Z.; Chen, Y.; Liu, W.; Tong, M. Guest-Effectuated Spin-Crossover in a Novel Three-Dimensional Self-Penetrating Coordination Polymer with Permanent Porosity. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (8), 4039–4046.
- (54) Li, J.-Y.; He, C.-T.; Chen, Y.-C.; Zhang, Z.-M.; Liu, W.; Ni, Z.-P.; Tong, M.-L. Tunable cooperativity in a spin-crossover Hoffman-like metal-organic framework material by aromatic guests. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (30), 7830–7835.
- (55) Li, J.; Ni, Z.; Yan, Z.; Zhang, Z.; Chen, Y.; Liu, W.; Tong, M. Cyanide-bridged bimetallic 3D Hoffman-like coordination polymers with tunable magnetic behaviour. *CrystEngComm* **2014**, *16* (28), 6444–6449.
- (56) Meng, Y.; Dong, Y.; Yan, Z.; Chen, Y.; Song, X.; Li, Q.; Zhang, C.; Ni, Z.; Tong, M. A New Porous Three-Dimensional Iron(II) Coordination Polymer with Solvent-Induced Reversible Spin-Crossover Behavior. *Cryst. Growth Des.* **2018**,

- 18 (9), 5214–5219.
- (57) Li, J.; Chen, Y.; Zhang, Z.; Liu, W.; Ni, Z.; Tong, M. Tuning the Spin-Crossover Behaviour of a Hydrogen-Accepting Porous Coordination Polymer by Hydrogen-Donating Guests. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1645–1651.
- (58) Valverde-Muñoz, F. J.; Bartual-Murgui, C.; Piñeiro-López, L.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Influence of Host–Guest and Host–Host Interactions on the Spin-Crossover 3D Hofmann-Type Clathrates $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pina})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\} \cdot x\text{MeOH}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag, Au}$). *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (15), 10038–10046.
- (59) Liu, W.; Peng, Y.; Wu, S.; Chen, Y.-C.; Hoque, M. N.; Ni, Z.; Chen, X.; Tong, M.-L. Guest-Switchable Multi-Step Spin Transitions in an Amine-Functionalized Metal-Organic Framework. *Angew. Chem.* **2017**, *129* (47), 15178–15182.
- (60) Gural'skiy, I. A.; Golub, B. O.; Shylin, S. I.; Ksenofontov, V.; Shepherd, H. J.; Raithby, P. R.; Tremel, W.; Fritsky, I. O. Cooperative High-Temperature Spin Crossover Accompanied by a Highly Anisotropic Structural Distortion. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (19), 3191–3195.
- (61) Gural'skiy, I. A.; Shylin, S. I.; Golub, B. O.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I. O.; Tremel, W. High temperature spin crossover in $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ and its solvate. *New J. Chem.* **2016**, *40* (11), 9012–9016.
- (62) Valverde-Muñoz, F. J.; Seredyuk, M.; Muñoz, M. C.; Znovjyak, K.; Fritsky, I. O.; Real, J. A. Strong Cooperative Spin Crossover in 2D and 3D $\text{Fe}^{\text{II}}\text{--M}^{\text{III}}$ Hofmann-Like Coordination Polymers Based on 2-Fluoropyrazine. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (20), 10654–10665.
- (63) Meng, Y.; Sheng, Q.-Q.; Hoque, M. N.; Chen, Y.; Wu, S.-G.; Tucek, J.; Zboril, R.; Liu, T.; Ni, Z.-P.; Tong, M.-L. Two-Step Spin-Crossover with Three Inequivalent Fe^{II} Sites in a Two-Dimensional Hofmann-Type Coordination Polymer. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (42), 10034–10037.
- (64) Piñeiro-López, L.; Valverde-Muñoz, F. J.; Seredyuk, M.; Bartual-Murgui, C.; Carmen Muñoz, M.; Real, J. A.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Cyanido-Bridged $\text{Fe}^{\text{II}}\text{--M}^{\text{I}}$ Dimetallic Hofmann-Like Spin-Crossover Coordination Polymers Based on

- 2,6-Naphthyridine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018 (3–4), 289–296.
- (65) Kitazawa, T.; Gomi, Y.; Takahashi, M.; Takeda, M.; Enomoto, M.; Miyazaki, A.; Enoki, T. Spin-crossover behaviour of the coordination polymer $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4$. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6 (1), 119–121.
- (66) Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. Cooperative Spin Crossover Behavior in Cyanide-Bridged $\text{Fe}(\text{II})\text{--M}(\text{II})$ Bimetallic 3D Hofmann-like Networks (M = Ni, Pd, and Pt). *Inorg. Chem.* **2001**, 40 (16), 3838–3839.
- (67) Molnár, G.; Kitazawa, T.; Dubrovinsky, L.; McGarvey, J. J.; Bousseksou, A. Pressure tuning Raman spectroscopy of the spin crossover coordination polymer $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16 (14), 1129–1136.
- (68) Kitazawa, T.; Eguchi, M.; Takeda, M. Crystal Structures of Two-Dimensional Coordination Polymer $\text{Fe}(\text{Methylpyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 341 (2), 527–532.
- (69) Kitazawa, T.; Takahashi, M.; Takahashi, M.; Enomoto, M.; Miyazaki, A.; Enoki, T.; Takeda, M. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic and magnetic study of a spin-crossover polymer complex, $\text{Fe}(\text{3-chloropyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, 239 (2), 285–290.
- (70) Martínez, V.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Bukin, G. V.; Levchenko, G.; Real, J. A. Synthesis and Characterisation of a New Series of Bistable Iron(II) Spin-Crossover 2D Metal-Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (41), 10960–10971.
- (71) Nakao, K.; Hayami, S.; Akita, M.; Inoue, K. LIESST Effect and Cooperativity of a 2-D Hofmann-type Compound. *Chem. Lett.* **2008**, 37 (3), 292–293.
- (72) Seredyuk, M.; Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Galyametdinov, Y.; Verdager, M.; Villain, F.; Gülich, P. Spin-Crossover and Liquid Crystal Properties in 2D Cyanide-Bridged $\text{Fe}^{\text{II}}\text{--M}^{\text{II}}$ Metalorganic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (21), 10022–10031.
- (73) Gaspar, A. B.; Levchenko, G.; Terekhov, S.; Bukin, G.; Valverde-Muñoz, J.; Muñoz-Lara, F. J.; Seredyuk, M.; Real, J. A. The Effect of Pressure on the

- Cooperative Spin Transition in the 2D Coordination Polymer $\{\text{Fe}(\text{phpy})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3, 429–433.
- (74) Liu, W.; Wang, L.; Su, Y.-J.; Chen, Y.-C.; Tucek, J.; Zboril, R.; Ni, Z.-P.; Tong, M.-L. Hysteretic Spin Crossover in Two-Dimensional (2D) Hofmann-Type Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (17), 8711–8716.
- (75) Ohtani, R.; Arai, M.; Ohba, H.; Hori, A.; Takata, M.; Kitagawa, S.; Ohba, M. Modulation of the Interlayer Structures and Magnetic Behavior of 2D Spin-Crossover Coordination Polymers $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5–6, 738–744.
- (76) Liu, F.-L. L.; Tao, J. Hysteretic Two-Step Spin-Crossover Behavior in Two Two-Dimensional Hofmann-Type Coordination Polymers. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23 (72), 18252–18257.
- (77) Li, Y.; Liu, M.; Yao, Z.-S.; Tao, J. Temperature-dependent hysteretic two-step spin crossover in two-dimensional Hofmann-type compounds. *Dalton Trans.* **2020**, 49 (21), 7245–7251.
- (78) Gural'skiy, I. A.; Shylin, S. I.; Ksenofontov, V.; Tremel, W. Pyridazine-Supported Polymeric Cyanometallates with Spin Transitions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019 (42), 4532–4537.
- (79) Alvarado-Alvarado, D.; González-Estefan, J. H.; Flores, J. G.; Álvarez, J. R.; Aguilar-Pliego, J.; Islas-Jácome, A.; Chastanet, G.; González-Zamora, E.; Lara-García, H. A.; Alcántar-Vázquez, B.; Gonidec, M.; Ibarra, I. A. Water Adsorption Properties of $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ and the Capture of CO_2 and CO . *Organometallics* **2020**, 39 (7), 949–955.
- (80) Bonhommeau, S.; Molnár, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J.-A.; McGarvey, J. J.; Bousseksou, A. One Shot Laser Pulse Induced Reversible Spin Transition in the Spin-Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ at Room Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (26), 4069–4073.
- (81) Agustí, G.; Ohtani, R.; Yoneda, K.; Gaspar, A. B.; Ohba, M.; Sánchez-Royo, J. F.; Muñoz, M. C.; Kitagawa, S.; Real, J. A. Oxidative Addition of Halogens on Open Metal Sites in a Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer.

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (47), 8944–8947.
- (82) Southon, P. D.; Liu, L.; Fellows, E. A.; Price, D. J.; Halder, G. J.; Chapman, K. W.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Létard, J.-F.; Kepert, C. J. Dynamic Interplay between Spin-Crossover and Host–Guest Function in a Nanoporous Metal–Organic Framework Material. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (31), 10998–11009.
- (83) Ohtani, R.; Yoneda, K.; Furukawa, S.; Horike, N.; Kitagawa, S.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Real, J. A.; Ohba, M. Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (22), 8600–8605.
- (84) Muñoz Lara, F. J.; Gaspar, A. B.; Aravena, D.; Ruiz, E.; Muñoz, M. C.; Ohba, M.; Ohtani, R.; Kitagawa, S.; Real, J. A. Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (39), 4686–4688.
- (85) Arcís-Castillo, Z.; Muñoz-Lara, F. J.; Muñoz, M. C.; Aravena, D.; Gaspar, A. B.; Sánchez-Royo, J. F.; Ruiz, E.; Ohba, M.; Matsuda, R.; Kitagawa, S.; Real, J. A. Reversible Chemisorption of Sulfur Dioxide in a Spin Crossover Porous Coordination Polymer. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (21), 12777–12783.
- (86) Aravena, D.; Castillo, Z. A.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Yoneda, K.; Ohtani, R.; Mishima, A.; Kitagawa, S.; Ohba, M.; Real, J. A.; Ruiz, E. Guest Modulation of Spin-Crossover Transition Temperature in a Porous Iron(II) Metal–Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (40), 12864–12873.
- (87) Polyzou, C. D.; Laloti, N.; Psycharis, V.; Tangoulis, V. Guest induced hysteretic tristability in 3D pillared Hofmann-type microporous metal–organic frameworks. *New J. Chem.* **2017**, *41* (21), 12384–12387.
- (88) Boldog, I.; Gaspar, A. B.; Martínez, V.; Pardo-Ibañez, P.; Ksenofontov, V.; Bhattacharjee, A.; Gütllich, P.; Real, J. A. Spin-Crossover Nanocrystals with Magnetic, Optical, and Structural Bistability Near Room Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (34), 6433–6437.

- (89) Volatron, F.; Catala, L.; Rivière, E.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Mallah, T. Spin-Crossover Coordination Nanoparticles. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (15), 6584–6586.
- (90) Larionova, J.; Salmon, L.; Guari, Y.; Tokarev, A.; Molvinger, K.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Towards the Ultimate Size Limit of the Memory Effect in Spin-Crossover Solids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (43), 8236–8240.
- (91) Tayagaki, T.; Galet, A.; Molnár, G.; Carmen Muñoz, M.; Zwick, A.; Tanaka, K.; Real, J. A.; Bousseksou, A. Metal Dilution Effects on the Spin-Crossover Properties of the Three-Dimensional Coordination Polymer Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄]. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (31), 14859–14867.
- (92) Kucheriv, O. I.; Shylin, S. I.; Ksenofontov, V.; Dechert, S.; Haukka, M.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Spin Crossover in Fe(II)–M(II) Cyanoheterobimetallic Frameworks (M = Ni, Pd, Pt) with 2-Substituted Pyrazines. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (10), 4906–4914.
- (93) Gong, Y.; Han, W.-K.; Lu, H.-S.; Hu, Q.-T.; Tu, H.; Li, P.-N.; Yan, X.; Gu, Z.-G. Single crystal to single crystal transformation of spin-crossover coordination polymers from 3D frameworks to 2D layers. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (15), 5082–5087.
- (94) Agustí, G.; Cobo, S.; Gaspar, A. B.; Molnár, G.; Moussa, N. O.; Szilágyi, P. Á.; Pálfi, V.; Vieu, C.; Carmen Muñoz, M.; Real, J. A.; Bousseksou, A. Thermal and Light-Induced Spin Crossover Phenomena in New 3D Hofmann-Like Microporous Metalorganic Frameworks Produced As Bulk Materials and Nanopatterned Thin Films. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (21), 6721–6732.
- (95) Bartual-Murgui, C.; Ortega-Villar, N. A.; Shepherd, H. J.; Muñoz, M. C.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Real, J. A. Enhanced porosity in a new 3D Hofmann-like network exhibiting humidity sensitive cooperative spin transitions at room temperature. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (20), 7217–7222.
- (96) Bartual-Murgui, C.; Salmon, L.; Akou, A.; Ortega-Villar, N. A.; Shepherd, H. J.; Muñoz, M. C.; Molnár, G.; Real, J. A.; Bousseksou, A. Synergetic Effect of Host-Guest Chemistry and Spin Crossover in 3D Hofmann-like Metal-Organic Frameworks [Fe(bpac)M(CN)₄] (M=Pt, Pd, Ni). *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (2), 507–

- 516.
- (97) Bartual-Murgui, C.; Akou, A.; Shepherd, H. J.; Molnár, G.; Real, J. A.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Tunable Spin-Crossover Behavior of the Hofmann-like Network {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]} through Host-Guest Chemistry. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (44), 15036–15043.
- (98) Muñoz-Lara, F. J.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Ksenofontov, V.; Real, J. A. Novel Iron(II) Microporous Spin-Crossover Coordination Polymers with Enhanced Pore Size. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (1), 3–5.
- (99) Sciortino, N. F.; Scherl-Gruenwald, K. R.; Chastanet, G.; Halder, G. J.; Chapman, K. W.; Létard, J.-F.; Kepert, C. J. Hysteretic Three-Step Spin Crossover in a Thermo- and Photochromic 3D Pillared Hofmann-Type Metal-Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (40), 10154–10158.
- (100) Liu, F.-L.; Li, D.; Su, L.-J.; Tao, J. Reversible three equal-step spin crossover in an iron(II) Hofmann-type metal–organic framework. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (5), 1407–1411.
- (101) Piñeiro-López, L.; Seredyuk, M.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Two- and one-step cooperative spin transitions in Hofmann-like clathrates with enhanced loading capacity. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1833–1835.
- (102) Piñeiro-López, L.; Valverde-Muñoz, F. J.; Seredyuk, M.; Muñoz, M. C.; Haukka, M.; Real, J. A. Guest Induced Strong Cooperative One- and Two-Step Spin Transitions in Highly Porous Iron(II) Hofmann-Type Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (12), 7038–7047.
- (103) Piñeiro-López, L.; Seredyuk, M.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Effect of Guest Molecules on Spin Transition Temperature in Loaded Hofmann-Like Clathrates with Improved Porosity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020* (9), 764–769.
- (104) Muñoz-Lara, F. J.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Arai, M.; Kitagawa, S.; Ohba, M.; Real, J. A. Sequestering Aromatic Molecules with a Spin-Crossover Fe^{II} Microporous Coordination Polymer. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (26), 8013–8018.
- (105) Klein, Y. M.; Sciortino, N. F.; Ragon, F.; Housecroft, C. E.; Kepert, C. J.; Neville, S. M. Spin crossover intermediate plateau stabilization in a flexible 2-D

- Hofmann-type coordination polymer. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (29), 3838–3840.
- (106) Milin, E.; Patinec, V.; Triki, S.; Bendeif, E.-E.; Pillet, S.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Boukheddaden, K. Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (22), 11652–11661.
- (107) Sciortino, N. F.; Zenere, K. A.; Corrigan, M. E.; Halder, G. J.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Kepert, C. J.; Neville, S. M. Four-step iron(II) spin state cascade driven by antagonistic solid state interactions. *Chem. Sci.* **2017**, 8 (1), 701–707.
- (108) Kuzevanova, I. S.; Kucheriv, O. I.; Hiiuk, V. M.; Naumova, D. D.; Shova, S.; Shylin, S. I.; Kotsyubynsky, V. O.; Rotaru, A.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Spin crossover in iron(II) Hofmann clathrates analogues with 1,2,3-triazole. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (26), 9250–9258.
- (109) Kosaka, W.; Nomura, K.; Hashimoto, K.; Ohkoshi, S. Observation of an Fe(II) Spin-Crossover in a Cesium Iron Hexacyanochromate. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (24), 8590–8591.
- (110) Papanikolaou, D.; Margadonna, S.; Kosaka, W.; Ohkoshi, S.; Brunelli, M.; Prassides, K. X-Ray Illumination Induced Fe(II) Spin Crossover in the Prussian Blue Analogue Cesium Iron Hexacyanochromate. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (25), 8358–8363.
- (111) Arai, M.; Kosaka, W.; Matsuda, T.; Ohkoshi, S. Observation of an Iron(II) Spin-Crossover in an Iron Octacyanoniobate-Based Magnet. *Angew. Chem.* **2008**, 120 (36), 6991–6993.
- (112) Kawabata, S.; Nakabayashi, K.; Imoto, K.; Ohkoshi, S. Spin crossover phenomenon in a three-dimensional cyanido-bridged Fe^{II}–Mo^{IV} assembly. *J. Appl. Phys.* **2021**, 129 (10), 105501.
- (113) Chorazy, S.; Charytanowicz, T.; Pinkowicz, D.; Wang, J.; Nakabayashi, K.; Klimke, S.; Renz, F.; Ohkoshi, S.; Sieklucka, B. Octacyanidorhenate(V) Ion as an Efficient Linker for Hysteretic Two-Step Iron(II) Spin Crossover Switchable

- by Temperature, Light, and Pressure. *Angew. Chem.* **2020**, *132* (36), 15871–15879.
- (114) Lapresta-Fernández, A.; Cuéllar, M. P.; Herrera, J. M.; Salinas-Castillo, A.; Pegalajar, M. D. C.; Titos-Padilla, S.; Colacio, E.; Capitán-Vallvey, L. F. Particle tuning and modulation of the magnetic/colour synergy in Fe(II) spin crossover-polymer nanocomposites in a thermochromic sensor array. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (35), 7292–7303.
- (115) Bartual-Murgui, C.; Akou, A.; Salmon, L.; Molnár, G.; Thibault, C.; Real, J. A.; Bousseksou, A. Guest Effect on Nanopatterned Spin-Crossover Thin Films. *Small* **2011**, *7* (23), 3385–3391.
- (116) Bartual-Murgui, C.; Akou, A.; Thibault, C.; Molnár, G.; Vieu, C.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Spin-crossover metal–organic frameworks: promising materials for designing gas sensors. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (6), 1277–1285.
- (117) Dugay, J.; Giménez-Marqués, M.; Kozlova, T.; Zandbergen, H. W.; Coronado, E.; van der Zant, H. S. J. Spin Switching in Electronic Devices Based on 2D Assemblies of Spin-Crossover Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (7), 1288–1293.
- (118) Collet, E.; Guionneau, P. Structural analysis of spin-crossover materials: from molecules to materials. *C. R. Chim.* **2018**, *21* (12), 1133–1151.
- (119) Cobo, S.; Ostrovskii, D.; Bonhommeau, S.; Vendier, L.; Molnár, G.; Salmon, L.; Tanaka, K.; Bousseksou, A. Single-Laser-Shot-Induced Complete Bidirectional Spin Transition at Room Temperature in Single Crystals of $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{Pt}(\text{CN})_4))$. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (28), 9019–9024.
- (120) Grzywa, M.; Röß-Ohlenroth, R.; Muschielok, C.; Oberhofer, H.; Błachowski, A.; Żukrowski, J.; Vieweg, D.; von Nidda, H.-A. K.; Volkmer, D. Cooperative Large-Hysteresis Spin-Crossover Transition in the Iron(II) Triazolate $[\text{Fe}(\text{ta})_2]$ Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (15), 10501–10511.
- (121) Gural'skiy, I. A.; Quintero, C. M.; Costa, J. S.; Demont, P.; Molnár, G.; Salmon, L.; Shepherd, H. J.; Bousseksou, A. Spin crossover composite materials for electrothermomechanical actuators. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (16), 2949–2955.

- (122) Chen, Y. C.; Meng, Y.; Ni, Z. P.; Tong, M. L. Synergistic electrical bistability in a conductive spin crossover heterostructure. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (5), 945–949.
- (123) Manrique-Juarez, M. D.; Mathieu, F.; Shalabaeva, V.; Cacheux, J.; Rat, S.; Nicu, L.; Leïchlé, T.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. A Bistable Microelectromechanical System Actuated by Spin-Crossover Molecules. *Angew. Chem.* **2017**, *129* (28), 8186–8190.
- (124) Matsuda, M.; Isozaki, H.; Tajima, H. Electroluminescence Quenching Caused by a Spin-Crossover Transition. *Chem. Lett.* **2008**, *37* (3), 374–375.
- (125) Matsuda, M.; Isozaki, H.; Tajima, H. Reproducible on–off switching of the light emission from the electroluminescent device containing a spin crossover complex. *Thin Solid Films* **2008**, *517* (4), 1465–1467.
- (126) Benaïcha, B.; Van Do, K.; Yangui, A.; Pittala, N.; Lusson, A.; Sy, M.; Bouchez, G.; Fourati, H.; Gómez-García, C. J.; Triki, S.; Boukheddaden, K. Interplay between spin-crossover and luminescence in a multifunctional single crystal iron(II) complex: towards a new generation of molecular sensors. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (28), 6791–6798.
- (127) Titos-Padilla, S.; Herrera, J. M.; Chen, X. W.; Delgado, J. J.; Colacio, E. Bifunctional Hybrid SiO₂ Nanoparticles Showing Synergy between Core Spin Crossover and Shell Luminescence Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (14), 3290–3293.
- (128) Kucheriv, O. I.; Oliynyk, V. V.; Zagorodnii, V. V.; Launets, V. L.; Gural'skiy, I. A. Spin-Crossover Materials towards Microwave Radiation Switches. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 38334.
- (129) Kucheriv, O. I.; Oliynyk, V. V.; Zagorodnii, V. V.; Launets, V. L.; Penkivska, O. V.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Tunable microwave absorption of switchable complexes operating near room temperature. *RSC Adv.* **2020**, *10* (36), 21621–21628.
- (130) Gural'skiy, I. A.; Solntsev, P. V.; Krautscheid, H.; Domasevitch, K. V. Metal–organic frameworks exhibiting strong anion– π interactions. *Chem. Commun.*

- 2006**, 46, 4808–4810.
- (131) Coucouvanis, D., Ed. *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 2002; Vol. 33.
- (132) Kucheriv, O. I.; Barakhtii, D. D.; Malinkin, S. O.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Crystal structure of *catena*-poly[[gold(I)- μ -cyanido-[diaquabis(2-phenylpyrazine)iron(II)]- μ -cyanido] dicyanidogold(I)]. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2019**, 75 (8), 1149–1152.
- (133) Agilent. CrysAlisPro Data Collection and Processing Software for Agilent X-Ray Diffractometers. *Technol. UK Ltd, Yarnton, Oxford, UK* **2014**, 44 (0), 1–53.
- (134) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, 64 (1), 112–122.
- (135) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71 (1), 3–8.
- (136) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42 (2), 339–341.
- (137) Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, 85 (4), 532.
- (138) Hiiuk, V. M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Golub, A. A.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Spin crossover in 2D Iron(II) phthalazine cyanometallic complexes. *Dalton Trans.* **2020**, 49 (16), 5302–5311.
- (139) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G. Agostic interactions in transition metal compounds. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, 104 (17), 6908–6914.
- (140) Gupta, A. N.; Kumar, V.; Singh, V.; Manar, K. K.; Drew, M. G. B.; Singh, N. Intermolecular anagostic interactions in group 10 metal dithiocarbamates. *CrystEngComm* **2014**, 16 (39), 9299–9307.
- (141) Huynh, H. V.; Wong, L. R.; Ng, P. S. Anagostic Interactions and Catalytic Activities of Sterically Bulky Benzannulated N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel(II). *Organometallics* **2008**, 27 (10), 2231–2237.
- (142) Hiiuk, V. M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy,

- I. A. Room temperature hysteretic spin crossover in a new cyanoheterometallic framework. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (23), 3359–3362.
- (143) Molnár, G.; Niel, V.; Gaspar, A. B.; Real, J.-A.; Zwick, A.; Bousseksou, A.; McGarvey, J. J. Vibrational Spectroscopy of Cyanide-Bridged, Iron(II) Spin-Crossover Coordination Polymers: Estimation of Vibrational Contributions to the Entropy Change Associated with the Spin Transition. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (38), 9701–9707.
- (144) Wolny, J. A.; Diller, R.; Schünemann, V. Vibrational Spectroscopy of Mono- and Polynuclear Spin-Crossover Systems. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (16), 2635–2648.
- (145) Spek, A. L. *PLATON SQUEEZE*: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71 (1), 9–18.
- (146) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 1, pp 221–249.
- (147) Hiiuk, V. M.; Shylin, S. I.; Barakhtii, D. D.; Korytko, D. M.; Kotsyubynsky, V. O.; Rotaru, A.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Two-Step Spin Crossover in Hofmann-Type Coordination Polymers $[\text{Fe}(\text{2-phenylpyrazine})_2\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2]$ (M = Ag, Au). **2022**, 61 (4), 5302–5311.
- (148) Zhang, C.-J.; Lian, K.-T.; Huang, G.-Z.; Bala, S.; Ni, Z.-P.; Tong, M.-L. Hysteretic four-step spin-crossover in a 3D Hofmann-type metal–organic framework with aromatic guest. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (74), 11033–11036.
- (149) Zhang, C.-J.; Lian, K.-T.; Wu, S.-G.; Liu, Y.; Huang, G.-Z.; Ni, Z.-P.; Tong, M.-L. The substituent guest effect on four-step spin-crossover behavior. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7 (4), 911–917.
- (150) Murphy, M. J.; Zenere, K. A.; Ragon, F.; Southon, P. D.; Kepert, C. J.; Neville, S. M. Guest Programmable Multistep Spin Crossover in a Porous 2-D Hofmann-Type Material. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (3), 1330–1335.
- (151) Neville, S. M.; Leita, B. A.; Halder, G. J.; Kepert, C. J.; Moubaraki, B.; Létard,

- J.-F.; Murray, K. S. Understanding the Two-Step Spin-Transition Phenomenon in Iron(II) 1D Chain Materials. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (32), 10123–10133.
- (152) Rodríguez-Velamazán, J. A.; Kitase, K.; Palacios, E.; Castro, M.; Fernández-Blanco, Á.; Burriel, R.; Kitazawa, T. Structural Insights into the Two-Step Spin-Crossover Compound $\text{Fe}(\text{3,4-dimethyl-pyridine})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$. *Crystals* **2019**, *9* (6), 316.
- (153) Eom, K.; Jung, H.; Lee, G.; Park, J.; Nam, K.; Lee, S. W.; Yoon, D. S.; Yang, J.; Kwon, T. Nanomechanical actuation driven by light-induced DNA fuel. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (7), 955–957.
- (154) Manrique-Juárez, M. D.; Rat, S.; Salmon, L.; Molnár, G.; Quintero, C. M.; Nicu, L.; Shepherd, H. J.; Bousseksou, A. Switchable molecule-based materials for micro- and nanoscale actuating applications: achievements and prospects. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 395–408.
- (155) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (5), 2142–2160.
- (156) Hiiuk, V. M.; Ridier, K.; Gural'skiy, I. A.; Golub, A. A.; Fritsky, I. O.; Molnár, G.; Nicolazzi, W.; Bousseksou, A. Influence of the ultra-slow nucleation and growth dynamics on the room-temperature hysteresis of spin-crossover single crystals. *Chem. Phys. Lett.* **2021**, *770*, 138442.
- (157) Ridier, K.; Rat, S.; Salmon, L.; Nicolazzi, W.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Scan-rate and vacuum pressure dependence of the nucleation and growth dynamics in a spin-crossover single crystal: the role of latent heat. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (14), 9139–9145.
- (158) Stassen, A. F.; Roubeau, O.; Ferrero Gramage, I.; Linares, J.; Varret, F.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Physical properties of the spin-crossover compound hexakis(1-Methyltetrazole- N^4)iron(II) triflate, steady state and relaxation studies, X-ray structure of the isomorphous Ni(II) compound. *Polyhedron* **2001**, *20* (11–14), 1699–1707.
- (159) Craig, G. A.; Costa, J. S.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Shepherd, H. J.; Lopes, M.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Aromí, G. High-temperature photo-induced

switching and pressure-induced transition in a cooperative molecular spin-crossover material. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (2), 729–737.

- (160) Guionneau, P.; Marchivie, M.; Chastanet, G. Multiscale Approach of Spin Crossover Materials: A Concept Mixing Russian Dolls and Domino Effects. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27 (5), 1483–1486.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

ОСНОВНІ КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ПАРАМЕТРИ ТА УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

| Сполука | Pdphth | |
|--|---|---|
| Емпірична формула | C ₂₀ H ₁₂ FeN ₈ Pd | C ₂₀ H ₁₂ FeN ₈ Pd |
| Молекулярна маса | 526.63 | 526.63 |
| Температура / К | 260 | 200 |
| Сингонія | триклінна | триклінна |
| Просторова група | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| $a / \text{Å}$ | 7.2433(4) | 7.0962(7) |
| $b / \text{Å}$ | 7.4455(4) | 7.1676(7) |
| $c / \text{Å}$ | 10.4263(9) | 10.1546(16) |
| $\alpha / ^\circ$ | 71.858(6) | 71.083(11) |
| $\beta / ^\circ$ | 69.586(6) | 74.381(11) |
| $\gamma / ^\circ$ | 89.943(5) | 89.881(8) |
| $V / \text{Å}^3$ | 497.11(6) | 468.49(10) |
| Z | 1 | 1 |
| $\rho_{\text{розр.}} / \text{г см}^{-3}$ | 1.759 | 1.867 |
| $\mu / \text{мм}^{-1}$ | 1.658 | 1.760 |
| $F(000)$ | 260.0 | 260.0 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 4.418 / 58.876 | 4.422 / 58.964 |
| Кількість рефлексів зібраних / незалежних | 7465 / 2416 | 3684 / 2138 |
| R_{int} | 0.0284 | 0.0360 |
| G.O.F. | 1.141 | 1.022 |
| R_1 (усі дані) | 0.0444 | 0.0699 |
| wR_2 (усі дані) | 0.1134 | 0.1362 |
| CCDC | 1987604 | 1987603 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Pdphth** при 260 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------------|-----------|---------|----------|-----------|
| Pd1 | 0 | 5000 | 0 | 16.64(14) |
| Fe1 | -5000 | 0 | 0 | 18.00(18) |
| N1 | -2621(5) | 2169(5) | -515(4) | 30.0(8) |
| N2 | 2888(5) | 1952(5) | 436(4) | 28.2(7) |
| N3 | -4893(5) | 973(5) | -2257(4) | 28.6(7) |
| N4 | -3065(6) | 1080(6) | -3305(4) | 37.1(9) |
| C1 | -1619(6) | 3208(5) | -379(4) | 22.5(7) |
| C2 | 1798(6) | 3031(6) | 345(4) | 23.8(8) |
| C9 | -6321(7) | 2228(7) | -4067(5) | 31.4(9) |
| C3 | -2901(7) | 1720(8) | -4652(5) | 40.5(11) |
| C10 | -6417(7) | 1467(7) | -2615(5) | 31.8(9) |
| C4 | -4454(7) | 2368(7) | -5148(5) | 34.6(10) |
| C8 | -7932(8) | 2847(8) | -4463(6) | 43.1(12) |
| C7 | -7632(9) | 3646(8) | -5911(7) | 50.6(14) |
| C6 | -5782(10) | 3768(9) | -6975(6) | 53.9(15) |
| C5 | -4204(8) | 3135(8) | -6625(6) | 48.1(13) |

Продовження додатку А

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Pdphth** при 260 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------------|----------|----------|----------|-----------|------------|----------|
| Pd1 | 14.7(2) | 13.2(2) | 25.9(2) | -8.31(15) | -10.38(15) | 4.15(13) |
| Fe1 | 18.2(3) | 13.7(4) | 28.6(4) | -9.1(3) | -14.4(3) | 5.4(3) |
| N1 | 31.3(18) | 25.2(18) | 39(2) | -12.0(16) | -18.4(16) | 2.1(14) |
| N2 | 32.8(18) | 25.2(17) | 35.1(19) | -13.6(15) | -19.3(16) | 12.1(14) |
| N3 | 29.8(17) | 28.0(18) | 30.1(18) | -8.8(15) | -14.4(15) | 3.1(14) |
| N4 | 28.7(19) | 44(2) | 35(2) | -7.6(18) | -12.7(16) | 3.6(16) |
| C1 | 22.9(18) | 17.1(17) | 30(2) | -8.5(15) | -12.3(15) | 3.3(14) |
| C2 | 25.1(18) | 20.7(18) | 29(2) | -10.4(16) | -12.4(16) | 4.6(15) |
| C9 | 33(2) | 34(2) | 31(2) | -10.8(18) | -17.0(18) | 3.9(17) |
| C3 | 28(2) | 50(3) | 36(2) | -9(2) | -7.0(19) | -2(2) |
| C10 | 29(2) | 40(2) | 28(2) | -10.8(18) | -11.7(17) | 6.6(18) |
| C4 | 39(2) | 33(2) | 30(2) | -6.8(18) | -14.3(19) | -3.2(18) |
| C8 | 45(3) | 51(3) | 40(3) | -14(2) | -24(2) | 11(2) |
| C7 | 59(3) | 52(3) | 54(3) | -9(3) | -43(3) | 7(3) |
| C6 | 71(4) | 55(3) | 34(3) | 2(2) | -32(3) | -13(3) |
| C5 | 46(3) | 58(3) | 29(2) | -4(2) | -10(2) | -12(2) |

Обрані довжини зв'язків для **Pdphth** при 260 К.

| Атом | Атом | Довжина / Å | Атом | Атом | Довжина / Å |
|---|-----------------------|-------------|-----------|------------|-------------|
| Pd1 | C1 | 1.991(4) | N3 | N4 | 1.375(5) |
| Pd1 | C1¹ | 1.991(4) | N3 | C10 | 1.302(5) |
| Pd1 | C2¹ | 1.992(4) | N4 | C3 | 1.296(6) |
| Pd1 | C2 | 1.992(4) | C9 | C10 | 1.418(6) |
| Fe1 | N1² | 2.164(3) | C9 | C4 | 1.405(7) |
| Fe1 | N1 | 2.164(3) | C9 | C8 | 1.400(6) |
| Fe1 | N2³ | 2.140(3) | C3 | C4 | 1.420(7) |
| Fe1 | N2⁴ | 2.140(3) | C4 | C5 | 1.410(7) |
| Fe1 | N3 | 2.209(4) | C8 | C7 | 1.376(7) |
| Fe1 | N3² | 2.209(4) | C7 | C6 | 1.391(9) |
| N1 | C1 | 1.135(5) | C6 | C5 | 1.358(8) |
| N2 | C2 | 1.132(5) | | | |
| ¹ -X,1-Y,-Z; ² -1-X,-Y,-Z; ³ -1+X,+Y,+Z; ⁴ -X,-Y,-Z | | | | | |

Обрані кути для **Pdphth** при 260 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|---|------|-----------------|------------|--|------|------|------------------|----------|
| C1 | Pd1 | C1 ¹ | 180.0 | | C1 | N1 | Fe1 | 160.7(3) |
| C1 | Pd1 | C2 | 90.15(15) | | C2 | N2 | Fe1 ⁵ | 163.8(3) |
| C1 ¹ | Pd1 | C2 ¹ | 90.15(15) | | N4 | N3 | Fe1 | 115.6(3) |
| C1 ¹ | Pd1 | C2 | 89.85(15) | | C10 | N3 | Fe1 | 123.8(3) |
| C1 | Pd1 | C2 ¹ | 89.85(15) | | C10 | N3 | N4 | 120.6(4) |
| C2 | Pd1 | C2 ¹ | 180.0 | | C3 | N4 | N3 | 118.1(4) |
| N1 | Fe1 | N1 ² | 180.0 | | N1 | C1 | Pd1 | 176.0(4) |
| N1 | Fe1 | N3 | 91.97(14) | | N2 | C2 | Pd1 | 175.0(4) |
| N1 ² | Fe1 | N3 ² | 91.97(14) | | C4 | C9 | C10 | 115.9(4) |
| N1 ² | Fe1 | N3 | 88.03(14) | | C8 | C9 | C10 | 124.4(4) |
| N1 | Fe1 | N3 ² | 88.03(14) | | C8 | C9 | C4 | 119.7(4) |
| N2 ³ | Fe1 | N1 ² | 90.15(14) | | N4 | C3 | C4 | 125.3(5) |
| N2 ⁴ | Fe1 | N1 ² | 89.85(14) | | N3 | C10 | C9 | 124.0(4) |
| N2 ⁴ | Fe1 | N1 | 90.15(14) | | C9 | C4 | C3 | 116.1(4) |
| N2 ³ | Fe1 | N1 | 89.85(14) | | C9 | C4 | C5 | 120.1(5) |
| N2 ⁴ | Fe1 | N2 ³ | 180.00(19) | | C5 | C4 | C3 | 123.9(5) |
| N2 ⁴ | Fe1 | N3 | 92.04(14) | | C7 | C8 | C9 | 119.0(5) |
| N2 ³ | Fe1 | N3 ² | 92.04(14) | | C8 | C7 | C6 | 120.9(5) |
| N2 ⁴ | Fe1 | N3 ² | 87.96(14) | | C5 | C6 | C7 | 121.4(5) |
| N2 ³ | Fe1 | N3 | 87.96(14) | | C6 | C5 | C4 | 118.8(5) |
| N3 | Fe1 | N3 ² | 180.0 | | | | | |
| ¹ -X,1-Y,-Z; ² -1-X,-Y,-Z; ³ -1+X,+Y,+Z; ⁴ -X,-Y,-Z; ⁵ 1+X,+Y,+Z | | | | | | | | |

Продовження додатку А

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Pdphth** при 260 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|----------|----------|----------|-------|
| H3 | -1664.82 | 1758.25 | -5350.54 | 49 |
| H10 | -7642.8 | 1311.83 | -1874.11 | 38 |
| H8 | -9185.31 | 2720.4 | -3758.35 | 52 |
| H7 | -8680.66 | 4111.38 | -6182.74 | 61 |
| H6 | -5621.54 | 4294.07 | -7947.48 | 65 |
| H5 | -2979.75 | 3206.5 | -7346.48 | 58 |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Pdphth** при 200 К.

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|----------|----------|----------|-------|
| H3 | 3441.44 | 6782.22 | 4948.19 | 32 |
| H8 | -4052.07 | 7691.3 | 6002.22 | 34 |
| H10 | -2551.69 | 6269.97 | 8049.8 | 26 |
| H6 | -484.64 | 9214.9 | 1924.05 | 40 |
| H5 | 2155.78 | 8203.79 | 2784.59 | 36 |
| H7 | -3562.75 | 9025.45 | 3536.89 | 43 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Pdphth** при 200 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------------|-----------|----------|---------|----------|
| Pd1 | 5000 | 10000 | 10000 | 13.1(2) |
| Fe1 | 0 | 5000 | 10000 | 11.3(2) |
| N2 | 1940(6) | 3132(6) | 9749(5) | 15.1(9) |
| C1 | 3191(7) | 8097(7) | 9757(6) | 15.0(11) |
| N3 | 206(6) | 5957(6) | 7894(5) | 18.7(10) |
| N1 | 2047(6) | 6982(6) | 9736(5) | 15.3(9) |
| C3 | 2202(8) | 6743(9) | 5572(7) | 27.0(13) |
| N4 | 2043(6) | 6131(7) | 6946(6) | 23.4(11) |
| C9 | -1180(8) | 7211(8) | 5898(6) | 20.5(12) |
| C8 | -2804(9) | 7813(9) | 5367(7) | 28.1(14) |
| C10 | -1317(8) | 6444(8) | 7386(7) | 21.6(12) |
| C6 | -647(10) | 8716(9) | 2919(7) | 33.0(15) |
| C4 | 662(8) | 7361(9) | 4926(7) | 24.9(13) |
| C5 | 920(9) | 8114(9) | 3429(7) | 30.4(14) |
| C7 | -2508(10) | 8582(10) | 3896(8) | 35.5(16) |
| C2 | 3103(8) | 2021(8) | 9772(6) | 15.6(11) |

Продовження додатку А

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Pdphth** при 200 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Pd1 | 8.4(3) | 11.4(3) | 21.8(4) | -7.6(2) | -5.6(2) | 1.43(19) |
| Fe1 | 8.9(5) | 9.4(5) | 17.8(6) | -6.0(4) | -5.3(4) | 1.9(4) |
| N2 | 17(2) | 11(2) | 16(2) | -3.7(18) | -2.7(18) | 1.2(16) |
| C1 | 11(2) | 11(2) | 27(3) | -9(2) | -10(2) | 3.9(19) |
| N3 | 15(2) | 19(2) | 21(3) | -8(2) | -2.2(19) | 0.1(17) |
| N1 | 16(2) | 13(2) | 17(2) | -3.7(18) | -7.8(18) | 1.8(16) |
| C3 | 19(3) | 32(3) | 24(3) | -7(3) | -1(2) | -3(2) |
| N4 | 13(2) | 30(3) | 24(3) | -7(2) | -3.1(19) | -0.7(18) |
| C9 | 21(3) | 22(3) | 21(3) | -9(2) | -7(2) | 1(2) |
| C8 | 24(3) | 37(4) | 27(4) | -12(3) | -10(3) | 1(2) |
| C10 | 18(3) | 25(3) | 24(3) | -10(2) | -7(2) | 2(2) |
| C6 | 42(4) | 28(3) | 23(4) | -1(3) | -9(3) | -6(3) |
| C4 | 23(3) | 26(3) | 28(3) | -10(3) | -9(3) | -3(2) |
| C5 | 28(3) | 36(4) | 23(3) | -6(3) | -5(3) | -2(3) |
| C7 | 31(4) | 45(4) | 35(4) | -11(3) | -19(3) | -2(3) |
| C2 | 16(3) | 14(3) | 19(3) | -10(2) | -5(2) | 1.9(19) |

Обрані довжини зв'язків для **Pdphth** при 200 К.

| Атом | Атом | Довжина / Å | Атом | Атом | Довжина / Å |
|---|-----------------------|-------------|-----------|------------|-------------|
| Pd1 | C1¹ | 1.991(5) | N3 | N4 | 1.374(6) |
| Pd1 | C1 | 1.991(5) | N3 | C10 | 1.318(7) |
| Pd1 | C2² | 1.977(5) | C3 | N4 | 1.292(8) |
| Pd1 | C2³ | 1.977(5) | C3 | C4 | 1.420(8) |
| Fe1 | N2⁴ | 1.944(5) | C9 | C8 | 1.410(8) |
| Fe1 | N2 | 1.944(5) | C9 | C10 | 1.406(8) |
| Fe1 | N3⁴ | 1.987(5) | C9 | C4 | 1.390(8) |
| Fe1 | N3 | 1.987(5) | C8 | C7 | 1.370(9) |
| Fe1 | N1 | 1.937(4) | C6 | C5 | 1.362(9) |
| Fe1 | N1⁴ | 1.937(4) | C6 | C7 | 1.404(9) |
| N2 | C2 | 1.145(7) | C4 | C5 | 1.398(9) |
| C1 | N1 | 1.150(7) | | | |
| ¹ 1-X,2-Y,2-Z; ² 1-X,1-Y,2-Z; ³ +X,1+Y,+Z; ⁴ -X,1-Y,2-Z | | | | | |

Обрані кути для **Pdphth** при 200 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|-----------------------|------------|-----------------------|-----------|--|------------|------------|------------------------|----------|
| C1¹ | Pd1 | C1 | 180.0 | | C2 | N2 | Fe1 | 171.1(5) |
| C2² | Pd1 | C1 | 89.5(2) | | N1 | C1 | Pd1 | 174.1(5) |
| C2² | Pd1 | C1¹ | 90.5(2) | | N4 | N3 | Fe1 | 117.2(3) |
| C2³ | Pd1 | C1¹ | 89.5(2) | | C10 | N3 | Fe1 | 123.0(4) |
| C2³ | Pd1 | C1 | 90.5(2) | | C10 | N3 | N4 | 119.8(5) |
| C2² | Pd1 | C2³ | 180.0 | | C1 | N1 | Fe1 | 171.8(5) |
| N2⁴ | Fe1 | N2 | 180.0 | | N4 | C3 | C4 | 126.2(6) |
| N2 | Fe1 | N3 | 91.49(19) | | C3 | N4 | N3 | 118.0(5) |
| N2⁴ | Fe1 | N3 | 88.50(19) | | C10 | C9 | C8 | 123.3(6) |
| N2 | Fe1 | N3⁴ | 88.51(19) | | C4 | C9 | C8 | 119.5(6) |
| N2⁴ | Fe1 | N3⁴ | 91.50(19) | | C4 | C9 | C10 | 117.2(5) |
| N3⁴ | Fe1 | N3 | 180.0 | | C7 | C8 | C9 | 118.8(6) |
| N1 | Fe1 | N2⁴ | 89.47(18) | | N3 | C10 | C9 | 123.7(5) |
| N1⁴ | Fe1 | N2 | 89.47(18) | | C5 | C6 | C7 | 120.0(6) |
| N1 | Fe1 | N2 | 90.53(18) | | C9 | C4 | C3 | 115.1(6) |
| N1⁴ | Fe1 | N2⁴ | 90.53(18) | | C9 | C4 | C5 | 120.7(5) |
| N1⁴ | Fe1 | N3 | 88.08(18) | | C5 | C4 | C3 | 124.3(6) |
| N1 | Fe1 | N3 | 91.92(18) | | C6 | C5 | C4 | 119.6(6) |
| N1⁴ | Fe1 | N3⁴ | 91.92(18) | | C8 | C7 | C6 | 121.4(6) |
| N1 | Fe1 | N3⁴ | 88.08(18) | | N2 | C2 | Pd1⁵ | 174.9(5) |
| N1 | Fe1 | N1⁴ | 180.0 | | | | | |

¹1-X,2-Y,2-Z; ²1-X,1-Y,2-Z; ³+X,1+Y,+Z; ⁴-X,1-Y,2-Z; ⁵+X,-1+Y,+Z

Продовження додатку А

| Сполука | Ptphth | |
|--|---|---|
| Емпірична формула | C ₂₀ H ₁₂ FeN ₈ Pt | C ₂₀ H ₁₂ FeN ₈ Pt |
| Молекулярна маса | 615.32 | 615.32 |
| Температура (К) | 260 | 200 |
| Сингонія | триклінна | триклінна |
| Просторова група | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| $a / \text{Å}$ | 7.2754(8) | 7.1262(5) |
| $b / \text{Å}$ | 7.4315(9) | 7.1724(5) |
| $c / \text{Å}$ | 10.3903(14) | 10.1727(8) |
| $\alpha / ^\circ$ | 72.230(11) | 71.020(7) |
| $\beta / ^\circ$ | 70.501(11) | 75.175(6) |
| $\gamma / ^\circ$ | 89.988(10) | 89.950(6) |
| $V / \text{Å}^3$ | 501.04(11) | 473.38(6) |
| Z | 1 | 1 |
| $\rho_{\text{розр.}} / \text{г см}^{-3}$ | 2.039 | 2.158 |
| $\mu / \text{мм}^{-1}$ | 7.721 | 8.172 |
| $F(000)$ | 292.0 | 292.0 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 4.396 / 58.412 | 4.398 / 50.046 |
| Кількість рефлексів зібраних / незалежних | 3951 / 2300 | 3227 / 1662 |
| R_{int} | 0.0484 | 0.0427 |
| G.O.F. | 1.048 | 1.052 |
| R_1 (усі дані) | 0.0557 | 0.0371 |
| wR_2 (усі дані) | 0.1071 | 0.0771 |
| CCDC | 1987606 | 1987605 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Ptphth** при 260 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| Pt1 | 5000 | 0 | 10000 | 20.67(15) |
| Fe1 | 10000 | 5000 | 10000 | 20.7(4) |
| C9 | 8657(13) | 7213(12) | 5934(10) | 33(2) |
| N2 | 2098(10) | 3032(10) | 9586(9) | 32.0(18) |
| C1 | 6658(12) | 1810(11) | 10334(10) | 24.8(18) |
| C10 | 8573(13) | 6428(12) | 7372(10) | 32(2) |
| C4 | 10481(13) | 7390(13) | 4873(10) | 34(2) |
| C8 | 7050(15) | 7825(14) | 5493(13) | 44(3) |
| N4 | 11894(11) | 6100(11) | 6714(9) | 38.3(19) |
| N1 | 7668(10) | 2867(9) | 10477(8) | 28.5(16) |
| N3 | 10080(11) | 5960(10) | 7745(8) | 31.1(17) |
| C5 | 10729(17) | 8183(15) | 3415(12) | 52(3) |
| C7 | 7329(18) | 8648(16) | 4054(14) | 56(3) |
| C3 | 12022(15) | 6763(15) | 5377(12) | 43(2) |
| C2 | 3176(12) | 1967(11) | 9675(10) | 25.5(18) |
| C6 | 9166(17) | 8795(14) | 3021(12) | 50(3) |

Продовження додатку А

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{Å}^2 \times 10^3$) для **Ptphth** при 260 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|------------|------------|----------|
| Pt1 | 18.2(2) | 16.6(2) | 32.7(3) | -12.21(18) | -11.93(19) | 5.60(16) |
| Fe1 | 18.0(8) | 16.3(7) | 35.2(10) | -11.8(7) | -15.3(7) | 6.5(6) |
| C9 | 36(5) | 30(5) | 31(5) | -9(4) | -12(4) | 2(4) |
| N2 | 31(4) | 29(4) | 52(5) | -23(4) | -25(4) | 19(3) |
| C1 | 19(4) | 25(4) | 31(5) | -11(4) | -8(4) | 5(3) |
| C10 | 25(4) | 42(5) | 28(5) | -7(4) | -14(4) | 10(4) |
| C4 | 33(5) | 34(5) | 32(5) | -9(4) | -10(4) | -8(4) |
| C8 | 36(5) | 53(6) | 56(8) | -18(5) | -30(5) | 18(5) |
| N4 | 25(4) | 47(5) | 39(5) | -11(4) | -10(4) | 6(3) |
| N1 | 27(4) | 26(4) | 38(5) | -13(3) | -15(3) | 3(3) |
| N3 | 33(4) | 31(4) | 35(5) | -15(3) | -15(4) | 5(3) |
| C5 | 56(7) | 56(7) | 35(6) | -9(5) | -11(6) | -5(6) |
| C7 | 63(8) | 60(7) | 64(9) | -20(6) | -46(7) | 16(6) |
| C3 | 34(5) | 54(6) | 35(6) | -13(5) | -3(5) | 1(5) |
| C2 | 25(4) | 19(4) | 42(6) | -19(4) | -15(4) | 8(3) |
| C6 | 69(8) | 49(6) | 30(6) | 2(5) | -30(6) | -6(6) |

Обрані довжини зв'язків для **Ptphth** при 260 К.

| Атом | Атом | Довжина / Å | Атом | Атом | Довжина / Å |
|---|-----------------------|-------------|------------|-----------|-------------|
| Pt1 | C1 | 1.988(8) | C9 | C8 | 1.419(12) |
| Pt1 | C1¹ | 1.988(8) | N2 | C2 | 1.120(10) |
| Pt1 | C2 | 2.002(8) | C1 | N1 | 1.151(10) |
| Pt1 | C2¹ | 2.002(8) | C10 | N3 | 1.294(11) |
| Fe1 | N2² | 2.144(7) | C4 | C5 | 1.395(14) |
| Fe1 | N2³ | 2.144(7) | C4 | C3 | 1.411(14) |
| Fe1 | N1 | 2.144(6) | C8 | C7 | 1.375(15) |
| Fe1 | N1⁴ | 2.144(6) | N4 | N3 | 1.374(10) |
| Fe1 | N3⁴ | 2.212(8) | N4 | C3 | 1.295(13) |
| Fe1 | N3 | 2.212(8) | C5 | C6 | 1.366(15) |
| C9 | C10 | 1.408(12) | C7 | C6 | 1.386(16) |
| C9 | C4 | 1.389(13) | | | |
| ¹ 1-X,-Y,2-Z; ² 1+X,+Y,+Z; ³ 1-X,1-Y,2-Z; ⁴ 2-X,1-Y,2-Z | | | | | |

Обрані кути для **Ptphth** при 260 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|--|------|-----------------|---------|--|------|------|------------------|-----------|
| C1 | Pt1 | C1 ¹ | 180.0 | | C10 | C9 | C8 | 125.6(9) |
| C1 | Pt1 | C2 | 90.4(3) | | C4 | C9 | C10 | 116.3(8) |
| C1 ¹ | Pt1 | C2 | 89.6(3) | | C4 | C9 | C8 | 118.1(9) |
| C1 | Pt1 | C2 ¹ | 89.6(3) | | C2 | N2 | Fe1 ⁵ | 164.3(8) |
| C1 ¹ | Pt1 | C2 ¹ | 90.4(3) | | N1 | C1 | Pt1 | 177.5(8) |
| C2 | Pt1 | C2 ¹ | 180.0 | | N3 | C10 | C9 | 124.2(9) |
| N2 ² | Fe1 | N2 ³ | 180.0 | | C9 | C4 | C5 | 120.8(9) |
| N2 ³ | Fe1 | N3 | 92.4(3) | | C9 | C4 | C3 | 115.5(9) |
| N2 ³ | Fe1 | N3 ⁴ | 87.6(3) | | C5 | C4 | C3 | 123.7(10) |
| N2 ² | Fe1 | N3 | 87.6(3) | | C7 | C8 | C9 | 120.3(11) |
| N2 ² | Fe1 | N3 ⁴ | 92.4(3) | | C3 | N4 | N3 | 117.1(8) |
| N1 | Fe1 | N2 ³ | 90.0(3) | | C1 | N1 | Fe1 | 161.1(7) |
| N1 ⁴ | Fe1 | N2 ³ | 90.0(3) | | C10 | N3 | Fe1 | 124.2(7) |
| N1 | Fe1 | N2 ² | 90.0(3) | | C10 | N3 | N4 | 120.4(8) |
| N1 ⁴ | Fe1 | N2 ² | 90.0(3) | | N4 | N3 | Fe1 | 115.3(5) |
| N1 ⁴ | Fe1 | N1 | 180.0 | | C6 | C5 | C4 | 119.9(11) |
| N1 ⁴ | Fe1 | N3 ⁴ | 87.8(3) | | C8 | C7 | C6 | 120.0(10) |
| N1 | Fe1 | N3 | 87.8(3) | | N4 | C3 | C4 | 126.2(10) |
| N1 | Fe1 | N3 ⁴ | 92.2(3) | | N2 | C2 | Pt1 | 175.6(9) |
| N1 ⁴ | Fe1 | N3 | 92.2(3) | | C5 | C6 | C7 | 120.7(10) |
| N3 ⁴ | Fe1 | N3 | 180.0 | | | | | |
| ¹ 1-X,-Y,2-Z; ² 1-X,1-Y,2-Z; ³ 1+X,+Y,+Z; ⁴ 2-X,1-Y,2-Z; ⁵ -1+X,+Y,+Z | | | | | | | | |

Продовження додатку А

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Ptphth** при 260 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|----------|----------|----------|-------|
| H10 | 7354.67 | 6233.56 | 8100.75 | 38 |
| H8 | 5802.36 | 7668.27 | 6181.19 | 53 |
| H5 | 11956.65 | 8293.73 | 2713.43 | 62 |
| H7 | 6284.94 | 9105.56 | 3774.04 | 67 |
| H3 | 13246.29 | 6833.1 | 4682.7 | 52 |
| H6 | 9336.56 | 9317.6 | 2047.73 | 60 |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Ptphth** при 200 К.

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|----------|----------|----------|-------|
| H3 | 1614.92 | 8241.19 | 5018.44 | 34 |
| H7 | 8608.19 | 5993.13 | 6496.88 | 43 |
| H6 | 5522.84 | 5754.09 | 8075.05 | 40 |
| H10 | 7538.33 | 8749.65 | 1977.31 | 23 |
| H5 | 2914.7 | 6798.25 | 7204.17 | 37 |
| H8 | 9051.51 | 7289.07 | 4037.31 | 34 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Ptphth** при 200 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|----------|----------|----------|-----------|
| Pt1 | 0 | 5000 | 0 | 15.50(14) |
| Fe1 | 5000 | 10000 | 0 | 14.3(3) |
| N1 | 2954(8) | 8017(9) | 251(6) | 18.1(13) |
| N2 | 6920(8) | 8123(8) | -237(6) | 16.3(13) |
| C1 | 1831(10) | 6924(10) | 214(7) | 14.7(15) |
| C2 | 8043(10) | 7020(10) | -224(7) | 15.1(15) |
| N3 | 4802(8) | 9030(8) | 2101(6) | 18.8(13) |
| C3 | 2838(11) | 8268(12) | 4403(9) | 28.0(18) |
| N4 | 2972(9) | 8881(9) | 3035(7) | 23.6(14) |
| C7 | 7554(12) | 6415(13) | 6130(9) | 36(2) |
| C9 | 6207(11) | 7780(11) | 4113(8) | 21.5(16) |
| C6 | 5687(12) | 6271(12) | 7083(9) | 34(2) |
| C10 | 6314(10) | 8557(11) | 2630(8) | 19.5(16) |
| C4 | 4374(10) | 7629(11) | 5066(8) | 20.7(16) |
| C5 | 4134(12) | 6878(12) | 6569(9) | 31.2(19) |
| C8 | 7818(11) | 7174(12) | 4664(9) | 28.1(18) |

Продовження додатку А

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Ptphth** при 200 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|
| Pt1 | 13.2(2) | 12.8(2) | 23.2(2) | -7.41(17) | -7.77(16) | 2.70(15) |
| Fe1 | 13.7(7) | 12.0(7) | 20.4(8) | -7.0(6) | -8.1(6) | 3.1(6) |
| N1 | 15(3) | 15(3) | 26(3) | -7(3) | -8(3) | 5(3) |
| N2 | 14(3) | 12(3) | 19(3) | -1(3) | -3(2) | -2(3) |
| C1 | 16(4) | 9(4) | 22(4) | -3(3) | -11(3) | 6(3) |
| C2 | 13(3) | 14(4) | 16(4) | -3(3) | -2(3) | 2(3) |
| N3 | 21(3) | 13(3) | 23(3) | -7(3) | -6(3) | 2(3) |
| C3 | 25(4) | 28(5) | 29(5) | -11(4) | -3(3) | 0(4) |
| N4 | 22(3) | 20(4) | 27(4) | -6(3) | -7(3) | 4(3) |
| C7 | 33(5) | 46(6) | 36(5) | -15(5) | -21(4) | 6(4) |
| C9 | 26(4) | 14(4) | 27(4) | -8(3) | -12(3) | 2(3) |
| C6 | 42(5) | 32(5) | 26(4) | -7(4) | -11(4) | -4(4) |
| C10 | 11(3) | 22(4) | 29(4) | -13(4) | -7(3) | 2(3) |
| C4 | 26(4) | 14(4) | 25(4) | -7(3) | -10(3) | 3(3) |
| C5 | 35(5) | 24(5) | 29(5) | -5(4) | -5(4) | -6(4) |
| C8 | 28(4) | 30(5) | 28(4) | -8(4) | -14(3) | 8(4) |

Обрані довжини зв'язків для **Ptphth** при 200 К.

| АТОМ | АТОМ | Довжина / Å | АТОМ | АТОМ | Довжина / Å |
|---|-----------------------|-------------|-----------|------------|-------------|
| Pt1 | C1 | 1.999(7) | N3 | N4 | 1.384(8) |
| Pt1 | C1¹ | 1.999(7) | N3 | C10 | 1.321(9) |
| Pt1 | C2² | 2.010(7) | C3 | N4 | 1.293(10) |
| Pt1 | C2³ | 2.010(7) | C3 | C4 | 1.428(10) |
| Fe1 | N1⁴ | 1.947(6) | C7 | C6 | 1.413(11) |
| Fe1 | N1 | 1.947(6) | C7 | C8 | 1.373(11) |
| Fe1 | N2 | 1.944(6) | C9 | C10 | 1.409(10) |
| Fe1 | N2⁴ | 1.944(6) | C9 | C4 | 1.394(10) |
| Fe1 | N3⁴ | 1.987(6) | C9 | C8 | 1.411(10) |
| Fe1 | N3 | 1.987(6) | C6 | C5 | 1.355(11) |
| N1 | C1 | 1.137(9) | C4 | C5 | 1.410(11) |
| N2 | C2 | 1.124(9) | | | |
| ¹ -X,1-Y,-Z; ² -1+X,+Y,+Z; ³ 1-X,1-Y,-Z; ⁴ 1-X,2-Y,-Z | | | | | |

Обрані кути для **Ptphth** при 200 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|---|------|-----------------|----------|--|------|------|------------------|----------|
| C1 | Pt1 | C1 ¹ | 180.0 | | C1 | N1 | Fe1 | 171.4(6) |
| C1 | Pt1 | C2 ² | 90.3(3) | | C2 | N2 | Fe1 | 172.3(6) |
| C1 | Pt1 | C2 ³ | 89.7(3) | | N1 | C1 | Pt1 | 175.5(6) |
| C1 ¹ | Pt1 | C2 ³ | 90.3(3) | | N2 | C2 | Pt1 ⁵ | 174.6(6) |
| C1 ¹ | Pt1 | C2 ² | 89.7(3) | | N4 | N3 | Fe1 | 117.1(4) |
| C2 ³ | Pt1 | C2 ² | 180.0 | | C10 | N3 | Fe1 | 123.4(5) |
| N1 | Fe1 | N1 ⁴ | 180.0(3) | | C10 | N3 | N4 | 119.4(6) |
| N1 | Fe1 | N3 ⁴ | 88.4(2) | | N4 | C3 | C4 | 126.7(7) |
| N1 ⁴ | Fe1 | N3 | 88.4(2) | | C3 | N4 | N3 | 117.4(6) |
| N1 | Fe1 | N3 | 91.6(2) | | C8 | C7 | C6 | 120.3(8) |
| N1 ⁴ | Fe1 | N3 ⁴ | 91.6(2) | | C10 | C9 | C8 | 124.2(7) |
| N2 ⁴ | Fe1 | N1 ⁴ | 89.4(2) | | C4 | C9 | C10 | 116.3(7) |
| N2 | Fe1 | N1 | 89.4(2) | | C4 | C9 | C8 | 119.5(7) |
| N2 | Fe1 | N1 ⁴ | 90.6(2) | | C5 | C6 | C7 | 120.7(8) |
| N2 ⁴ | Fe1 | N1 | 90.6(2) | | N3 | C10 | C9 | 124.7(6) |
| N2 | Fe1 | N2 ⁴ | 180.0 | | C9 | C4 | C3 | 115.2(7) |
| N2 | Fe1 | N3 | 88.5(2) | | C9 | C4 | C5 | 120.2(7) |
| N2 | Fe1 | N3 ⁴ | 91.5(2) | | C5 | C4 | C3 | 124.6(7) |
| N2 ⁴ | Fe1 | N3 ⁴ | 88.5(2) | | C6 | C5 | C4 | 119.7(8) |
| N2 ⁴ | Fe1 | N3 | 91.5(2) | | C7 | C8 | C9 | 119.6(8) |
| N3 | Fe1 | N3 ⁴ | 180.0 | | | | | |
| ¹ -X,1-Y,-Z; ² -1+X,+Y,+Z; ³ 1-X,1-Y,-Z; ⁴ 1-X,2-Y,-Z; ⁵ 1+X,+Y,+Z | | | | | | | | |

| Сполука | Pd₂pdzpdz·G | |
|---|--|--|
| Емпірична формула | C ₁₀ H ₄ FeN ₈ Pd | C ₁₀ H ₄ FeN ₈ Pd |
| Молекулярна маса | 398.46 | 398.46 |
| Температура (К) | 293 | 125 |
| Сингонія | моноклінна | моноклінна |
| Просторова група | <i>P2/m</i> | <i>P2/m</i> |
| <i>a</i> / Å | 7.1903(3) | 7.0619(6) |
| <i>b</i> / Å | 7.4599(2) | 7.1811(5) |
| <i>c</i> / Å | 8.4271(4) | 8.6859(7) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 107.071(5) | 112.392(10) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 432.11(3) | 407.27(6) |
| <i>Z</i> | 1 | 1 |
| <i>ρ</i> _{розра.} / г см ⁻³ | 1.531 | 1.625 |
| <i>μ</i> / мм ⁻¹ | 1.880 | 1.995 |
| <i>F</i> (000) | 192.0 | 192.0 |
| <i>θ</i> _{min} / <i>θ</i> _{max} / ° | 5.056 / 65.124 | 5.072 / 64.724 |
| Кількість рефлексів зібраних / незалежних | 5312 / 1562 | 2697 / 1438 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0398 | 0.0382 |
| G.O.F. | 1.065 | 1.058 |
| <i>R</i> ₁ (усі дані) | 0.0310 | 0.0470 |
| <i>wR</i> ₂ (усі дані) | 0.0606 | 0.0904 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Pdpdzpdz·G** при 293 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------------|---------|---------|----------|-----------|
| Pd1 | 5000 | 5000 | 5000 | 21.29(9) |
| Fe1 | 0 | 0 | 5000 | 16.19(11) |
| N2 | 2139(3) | 0 | 7485(3) | 24.3(4) |
| N1 | 1784(2) | 2025(2) | 4360(2) | 28.9(4) |
| N3 | 1397(3) | 0 | 8801(3) | 32.6(5) |
| C3 | 5367(3) | 0 | 9324(3) | 24.3(5) |
| C1 | 2946(2) | 3120(2) | 4530(3) | 25.6(4) |
| C2 | 4030(3) | 0 | 7737(3) | 26.1(5) |
| C4 | 2575(4) | 0 | 10307(4) | 33.5(6) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Pdpdzpdz·G** при 293 К.

| Атом | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Pd1 | 12.38(12) | 12.93(12) | 38.96(18) | 0 | 8.17(11) | 0 |
| Fe1 | 9.00(19) | 14.6(2) | 23.0(3) | 0 | 1.63(18) | 0 |
| N2 | 14.5(9) | 33.2(11) | 23.7(11) | 0 | 3.1(8) | 0 |
| N1 | 23.1(7) | 24.0(7) | 38.2(10) | 1.8(7) | 6.9(7) | -4.9(6) |
| N3 | 13.2(9) | 56.1(15) | 27.7(12) | 0 | 4.6(9) | 0 |
| C3 | 10.6(10) | 38.0(13) | 23.6(13) | 0 | 3.6(10) | 0 |
| C1 | 17.9(8) | 18.8(8) | 39.5(11) | 2.6(8) | 7.4(8) | 1.0(6) |
| C2 | 15.1(10) | 41.3(14) | 21.9(12) | 0 | 5.3(10) | 0 |
| C4 | 13.1(11) | 61.6(19) | 25.7(14) | 0 | 5.7(10) | 0 |

Обрані довжини зв'язків для **PdPdZpdz·G** при 293 К.

| АТОМ | АТОМ | Довжина / Å | АТОМ | АТОМ | Довжина / Å |
|--|-----------------------|-------------|------------|-----------------------|-------------|
| Pd1 | C1 | 1.9907(17) | Fe1 | N1⁶ | 2.1504(15) |
| Pd1 | C1¹ | 1.9908(17) | N2 | N3 | 1.365(3) |
| Pd1 | C1² | 1.9908(17) | N2 | C2 | 1.313(3) |
| Pd1 | C1³ | 1.9908(17) | N1 | C1 | 1.147(2) |
| Fe1 | N2⁴ | 2.204(2) | N3 | C4 | 1.303(4) |
| Fe1 | N2 | 2.204(2) | C3 | C3⁷ | 1.390(5) |
| Fe1 | N1⁵ | 2.1504(15) | C3 | C2 | 1.399(4) |
| Fe1 | N1⁴ | 2.1504(15) | C3 | C4⁷ | 1.419(3) |
| Fe1 | N1 | 2.1503(15) | | | |
| ¹ +X,1-Y,+Z; ² 1-X,1-Y,1-Z; ³ 1-X,+Y,1-Z; ⁴ -X,-Y,1-Z; ⁵ -X,+Y,1-Z; ⁶ +X,-Y,+Z; ⁷ 1-X,-Y,2-Z | | | | | |

Обрані кути для **Pdpdzpdz·G** при 293 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|---|------------|-----------------------|-----------|--|-------------------------|------------|-----------------------|------------|
| C1 | Pd1 | C1¹ | 180.0 | | N1 | Fe1 | N1⁴ | 180.0 |
| C1¹ | Pd1 | C1² | 89.60(10) | | N1⁵ | Fe1 | N1⁶ | 180.00(9) |
| C1 | Pd1 | C1² | 90.40(10) | | N1 | Fe1 | N1⁶ | 90.76(8) |
| C1 | Pd1 | C1³ | 89.60(10) | | N1⁴ | Fe1 | N1⁶ | 89.23(8) |
| C1³ | Pd1 | C1² | 180.0 | | N1 | Fe1 | N1⁵ | 89.24(8) |
| C1¹ | Pd1 | C1³ | 90.40(10) | | N3 | N2 | Fe1 | 116.20(14) |
| N2 | Fe1 | N2⁴ | 180.0 | | C2 | N2 | Fe1 | 123.68(18) |
| N1⁵ | Fe1 | N2 | 86.39(6) | | C2 | N2 | N3 | 120.1(2) |
| N1⁵ | Fe1 | N2⁴ | 93.61(6) | | C1 | N1 | Fe1 | 159.25(16) |
| N1⁴ | Fe1 | N2⁴ | 86.39(6) | | C4 | N3 | N2 | 119.6(2) |
| N1⁶ | Fe1 | N2 | 93.61(6) | | C3⁷ | C3 | C2 | 117.6(3) |
| N1⁶ | Fe1 | N2⁴ | 86.39(6) | | C3⁷ | C3 | C4⁷ | 116.3(3) |
| N1 | Fe1 | N2⁴ | 93.61(6) | | C2 | C3 | C4⁷ | 126.1(2) |
| N1⁴ | Fe1 | N2 | 93.61(6) | | N1 | C1 | Pd1 | 175.89(17) |
| N1 | Fe1 | N2 | 86.39(6) | | N2 | C2 | C3 | 122.9(2) |
| N1⁴ | Fe1 | N1⁵ | 90.77(8) | | N3 | C4 | C3⁷ | 123.5(2) |
| ¹ 1-X,1-Y,1-Z; ² 1-X,+Y,1-Z; ³ +X,1-Y,+Z; ⁴ -X,-Y,1-Z; ⁵ +X,-Y,+Z; ⁶ -X,+Y,1-Z; | | | | | | | | |
| | | | | | ⁷ 1-X,-Y,2-Z | | | |

Торсійні кути для **Pdpdzpdz·G** при 293 К.

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| A | B | C | D | Кут / ° | A | B | C | D | Кут / ° |
| Fe1 | N2 | N3 | C4 | 180.000(1) | C3¹ | C3 | C2 | N2 | 0.000(1) |
| Fe1 | N2 | C2 | C3 | 180.000(1) | C2 | N2 | N3 | C4 | 0.000(1) |
| N2 | N3 | C4 | C3¹ | 0.000(2) | C4¹ | C3 | C2 | N2 | 180.000(1) |
| N3 | N2 | C2 | C3 | 0.000(1) | | | | | |
| ¹ 1-X,-Y,2-Z | | | | | | | | | |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Pdpdzpdz·G** при 293 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|
| H2 | 4501.38 | 0 | 6820.35 | 31 |
| H4 | 2040.4 | 0 | 11186.1 | 40 |

Координати атомів ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Pdpdzpdz·G** при 125 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|
| Pd1 | 5000 | 0 | 10000 | 8.02(12) |
| Fe1 | 10000 | 5000 | 10000 | 8.46(17) |
| N2 | 8026(5) | 5000 | 7665(4) | 10.6(7) |
| N3 | 8801(5) | 5000 | 6438(4) | 13.8(7) |
| N1 | 8330(4) | 3082(4) | 10436(3) | 11.3(5) |
| C1 | 7146(4) | 1952(4) | 10379(3) | 11.3(5) |
| C3 | 5386(6) | 5000 | 4368(5) | 10.9(8) |
| C4 | 6023(6) | 5000 | 7278(5) | 13.5(8) |
| C2 | 7547(6) | 5000 | 4889(5) | 15.1(8) |

Продовження додатку А

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Pdpdzpdz} \cdot \text{G}$ при 125 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Pd1 | 6.1(2) | 3.99(19) | 15.0(2) | 0 | 5.14(16) | 0 |
| Fe1 | 7.0(4) | 6.6(4) | 11.9(4) | 0 | 3.8(3) | 0 |
| N2 | 9.1(15) | 11.7(16) | 13.2(15) | 0 | 6.6(13) | 0 |
| N3 | 11.7(16) | 18.6(18) | 13.5(16) | 0 | 7.4(14) | 0 |
| N1 | 10.1(11) | 10.5(11) | 12.2(11) | -0.2(9) | 3.0(9) | 2.9(10) |
| C1 | 10.1(12) | 9.9(12) | 14.1(13) | -0.6(11) | 4.8(11) | 1.0(11) |
| C3 | 7.2(16) | 13.6(19) | 12.1(17) | 0 | 3.8(15) | 0 |
| C4 | 11.9(18) | 14.6(19) | 15.5(18) | 0 | 7.0(16) | 0 |
| C2 | 10.0(18) | 22(2) | 14.9(19) | 0 | 6.5(16) | 0 |

Обрані довжини зв'язків для $\text{Pdpdzpdz} \cdot \text{G}$ при 125 К.

| Атом | Атом | Довжина / \AA | Атом | Атом | Довжина / \AA |
|------------|-----------------------|------------------------|------------|-----------------------|------------------------|
| Pd1 | C1¹ | 1.998(3) | Fe1 | N1⁶ | 1.942(3) |
| Pd1 | C1 | 1.998(3) | N2 | N3 | 1.371(5) |
| Pd1 | C1² | 1.998(3) | N2 | C4 | 1.323(5) |
| Pd1 | C1³ | 1.998(3) | N3 | C2 | 1.298(5) |
| Fe1 | N2⁴ | 1.976(3) | N1 | C1 | 1.152(4) |
| Fe1 | N2 | 1.976(3) | C3 | C3⁷ | 1.400(8) |
| Fe1 | N1 | 1.942(3) | C3 | C4⁷ | 1.396(6) |
| Fe1 | N1⁴ | 1.942(3) | C3 | C2 | 1.416(6) |
| Fe1 | N1⁵ | 1.942(3) | | | |

¹1-X,-Y,2-Z; ²1-X,+Y,2-Z; ³+X,-Y,+Z; ⁴2-X,1-Y,2-Z; ⁵+X,1-Y,+Z;
⁶2-X,+Y,2-Z; ⁷1-X,1-Y,1-Z

Обрані кути для **Pdpdzpdz·G** при 125 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|---|------------|-----------------------|------------|--|--------------------------|------------|-----------------------|-----------|
| C1¹ | Pd1 | C1² | 90.87(16) | | N1⁴ | Fe1 | N1⁵ | 90.36(14) |
| C1³ | Pd1 | C1 | 90.87(16) | | N1⁶ | Fe1 | N1 | 90.36(14) |
| C1¹ | Pd1 | C1³ | 89.13(16) | | N1⁴ | Fe1 | N1⁶ | 89.64(14) |
| C1² | Pd1 | C1 | 89.13(16) | | N1⁴ | Fe1 | N1 | 180.0 |
| C1² | Pd1 | C1³ | 180.0 | | N1⁵ | Fe1 | N1 | 89.64(14) |
| C1¹ | Pd1 | C1 | 180.0 | | N3 | N2 | Fe1 | 117.6(2) |
| N2⁴ | Fe1 | N2 | 180.00(19) | | C4 | N2 | Fe1 | 121.9(3) |
| N1⁵ | Fe1 | N2⁴ | 87.52(10) | | C4 | N2 | N3 | 120.5(4) |
| N1⁴ | Fe1 | N2 | 92.48(10) | | C2 | N3 | N2 | 119.2(3) |
| N1⁴ | Fe1 | N2⁴ | 87.52(10) | | C1 | N1 | Fe1 | 167.3(2) |
| N1⁵ | Fe1 | N2 | 92.48(10) | | N1 | C1 | Pd1 | 173.5(2) |
| N1⁶ | Fe1 | N2⁴ | 92.48(10) | | C3⁷ | C3 | C2 | 116.3(5) |
| N1 | Fe1 | N2⁴ | 92.48(10) | | C4⁷ | C3 | C3⁷ | 117.7(4) |
| N1 | Fe1 | N2 | 87.52(10) | | C4⁷ | C3 | C2 | 126.0(4) |
| N1⁶ | Fe1 | N2 | 87.52(10) | | N2 | C4 | C3⁷ | 122.4(4) |
| N1⁶ | Fe1 | N1⁵ | 180.0 | | N3 | C2 | C3 | 123.9(4) |
| ¹ 1-X,-Y,2-Z; ² +X,-Y,+Z; ³ 1-X,+Y,2-Z; ⁴ 2-X,1-Y,2-Z; ⁵ 2-X,+Y,2-Z; ⁶ +X,1-Y,+Z; | | | | | | | | |
| | | | | | ⁷ 1-X,1-Y,1-Z | | | |

Торсійні кути для **Pd₂pdzpdz·G** при 125 К.

| A | B | C | D | Кут / ° | A | B | C | D | Кут / ° |
|--------------------------|----|----|-----------------|------------|-----------------|----|----|----|------------|
| Fe1 | N2 | N3 | C2 | 180.000(1) | C3 ¹ | C3 | C2 | N3 | 0.000(2) |
| Fe1 | N2 | C4 | C3 ¹ | 180.000(1) | C4 | N2 | N3 | C2 | 0.000(2) |
| N2 | N3 | C2 | C3 | 0.000(2) | C4 ¹ | C3 | C2 | N3 | 180.000(1) |
| N3 | N2 | C4 | C3 ¹ | 0.000(2) | | | | | |
| ¹ 1-X,1-Y,1-Z | | | | | | | | | |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Pd₂pdzpdz·G** при 125 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------|---------|------|---------|-------|
| H4 | 5536.48 | 5000 | 8133.55 | 16 |
| H2 | 8099.87 | 5000 | 4073.98 | 18 |

| Сполука | Ptpdzpdz·G | |
|---|--|--|
| Емпірична формула | C ₁₀ H ₄ FeN ₈ Pt | C ₁₀ H ₄ FeN ₈ Pt |
| Молекулярна маса | 487.15 | 487.15 |
| Температура (К) | 293 | 123 |
| Сингонія | моноклінна | моноклінна |
| Просторова група | <i>P2/m</i> | <i>P2/m</i> |
| <i>a</i> / Å | 7.1806(5) | 7.0971(6) |
| <i>b</i> / Å | 7.4575(5) | 7.2163(4) |
| <i>c</i> / Å | 8.4389(8) | 8.7642(8) |
| <i>α</i> / ° | 90 | 90 |
| <i>β</i> / ° | 107.185(9) | 112.610(10) |
| <i>γ</i> / ° | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 431.72(6) | 414.36(6) |
| <i>Z</i> | 1 | 1 |
| <i>ρ</i> _{розра.} / г см ⁻³ | 1.874 | 1.952 |
| <i>μ</i> / мм ⁻¹ | 8.933 | 9.307 |
| <i>F</i>(000) | 224.0 | 224.0 |
| <i>θ</i> _{min} / <i>θ</i> _{max} / ° | 5.938 / 65.058 | 5.034 / 65.188 |
| Кількість рефлексів зібраних / незалежних | 2787 / 1524 | 2392 / 1462 |
| <i>R</i>_{int} | 0.0725 | 0.0402 |
| G.O.F. | 0.863 | 1.017 |
| <i>R</i>₁ (усі дані) | 0.0430 | 0.0367 |
| w<i>R</i>₂ (усі дані) | 0.0624 | 0.0744 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Ptpdzpdz·G** при 293 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------------|---------|---------|----------|-----------|
| Pt1 | 0 | 0 | 5000 | 18.62(10) |
| Fe1 | 5000 | 5000 | 5000 | 15.7(3) |
| C2 | 7567(9) | 5000 | 10298(8) | 35(2) |
| N1 | 3229(6) | 2983(6) | 5664(5) | 27.7(10) |
| C4 | 9033(8) | 5000 | 7738(8) | 26.3(16) |
| N2 | 7130(7) | 5000 | 7484(7) | 25.8(13) |
| C3 | 9604(9) | 5000 | 10664(7) | 24.7(15) |
| C1 | 2054(6) | 1866(6) | 5451(6) | 23.8(10) |
| N3 | 6386(8) | 5000 | 8792(6) | 33.7(17) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Ptpdzpdz·G** при 293 К.

| Атом | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Pt1 | 12.23(15) | 13.74(18) | 30.3(2) | 0 | 6.96(13) | 0 |
| Fe1 | 9.1(5) | 15.6(6) | 20.6(6) | 0 | 1.5(4) | 0 |
| C2 | 16(3) | 67(7) | 20(3) | 0 | 4(3) | 0 |
| N1 | 24(2) | 20(2) | 40(2) | 2.3(19) | 10.8(18) | -7.9(18) |
| C4 | 10(3) | 46(5) | 23(3) | 0 | 5(2) | 0 |
| N2 | 12(2) | 37(4) | 26(3) | 0 | 2(2) | 0 |
| C3 | 15(3) | 37(4) | 23(3) | 0 | 6(2) | 0 |
| C1 | 19(2) | 15(2) | 36(3) | 0(2) | 7.7(19) | 2(2) |
| N3 | 16(3) | 65(5) | 20(3) | 0 | 5(2) | 0 |

Обрані довжини зв'язків для **Pt₂dzpdz·G** при 293 К.

| Атом | Атом | Довжина / Å | Атом | Атом | Довжина / Å |
|---|-----------------------|-------------|------------|-----------------------|-------------|
| Pt1 | C1 | 1.981(5) | Fe1 | N2⁴ | 2.200(5) |
| Pt1 | C1¹ | 1.981(5) | C2 | C3 | 1.403(8) |
| Pt1 | C1² | 1.981(5) | C2 | N3 | 1.303(8) |
| Pt1 | C1³ | 1.981(5) | N1 | C1 | 1.161(6) |
| Fe1 | N1 | 2.148(4) | C4 | N2 | 1.319(7) |
| Fe1 | N1⁴ | 2.148(4) | C4 | C3⁷ | 1.413(8) |
| Fe1 | N1⁵ | 2.148(4) | N2 | N3 | 1.361(7) |
| Fe1 | N1⁶ | 2.148(4) | C3 | C3⁷ | 1.399(11) |
| Fe1 | N2 | 2.200(5) | | | |
| ¹ -X,-Y,1-Z; ² +X,-Y,+Z; ³ -X,+Y,1-Z; ⁴ 1-X,1-Y,1-Z; ⁵ 1-X,+Y,1-Z; ⁶ +X,1-Y,+Z; ⁷ 2-X,1-Y,2-Z | | | | | |

Обрані кути для **Ptpdzpdz·G** при 293 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|---|------------|-----------------------|-----------|--|-----------------------|------------|-----------------------|-----------|
| C1 | Pt1 | C1¹ | 180.0 | | N1 | Fe1 | N2 | 92.87(14) |
| C1¹ | Pt1 | C1² | 90.8(3) | | N1 | Fe1 | N2⁴ | 87.13(14) |
| C1 | Pt1 | C1² | 89.2(3) | | N1⁵ | Fe1 | N2 | 92.87(14) |
| C1¹ | Pt1 | C1³ | 89.2(3) | | N1⁶ | Fe1 | N2 | 87.13(14) |
| C1 | Pt1 | C1³ | 90.8(3) | | N2 | Fe1 | N2⁴ | 180.0 |
| C1² | Pt1 | C1³ | 180.0 | | N3 | C2 | C3 | 123.4(6) |
| N1⁴ | Fe1 | N1⁵ | 91.1(2) | | C1 | N1 | Fe1 | 157.1(4) |
| N1⁴ | Fe1 | N1 | 180.0 | | N2 | C4 | C3⁷ | 123.1(6) |
| N1⁵ | Fe1 | N1⁶ | 180.0 | | C4 | N2 | Fe1 | 123.3(4) |
| N1⁶ | Fe1 | N1 | 91.1(2) | | C4 | N2 | N3 | 120.3(5) |
| N1⁵ | Fe1 | N1 | 88.9(2) | | N3 | N2 | Fe1 | 116.3(4) |
| N1⁴ | Fe1 | N1⁶ | 88.9(2) | | C2 | C3 | C4⁷ | 126.4(6) |
| N1⁴ | Fe1 | N2 | 87.13(14) | | C3⁷ | C3 | C2 | 117.9(7) |
| N1⁶ | Fe1 | N2⁴ | 92.87(14) | | C3⁷ | C3 | C4⁷ | 115.7(7) |
| N1⁵ | Fe1 | N2⁴ | 87.13(14) | | N1 | C1 | Pt1 | 177.7(4) |
| N1⁴ | Fe1 | N2⁴ | 92.87(14) | | C2 | N3 | N2 | 119.5(6) |
| ¹ -X,-Y,1-Z; ² +X,-Y,+Z; ³ -X,+Y,1-Z; ⁴ 1-X,1-Y,1-Z; ⁵ +X,1-Y,+Z; ⁶ 1-X,+Y,1-Z; ⁷ 2-X,1-Y,2-Z | | | | | | | | |

Торсійні кути для **Ptpdzpdz·G** при 293 К.

| | | | | | | | | | |
|--------------------------|-----------|-----------|------------|----------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------------------|----------------|
| A | B | C | D | Кут / ° | A | B | C | D | Кут / ° |
| Fe1 | N2 | N3 | C2 | 180.000(3) | C3¹ | C4 | N2 | N3 | 0.000(3) |
| C4 | N2 | N3 | C2 | 0.000(3) | N3 | C2 | C3 | C4¹ | 180.000(4) |
| C3 | C2 | N3 | N2 | 0.000(4) | N3 | C2 | C3 | C3¹ | 0.000(6) |
| C3¹ | C4 | N2 | Fe1 | 180.000(2) | | | | | |
| ¹ 2-X,1-Y,2-Z | | | | | | | | | |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Ptpdzpdz·G** при 293 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|
| H2 | 7031.86 | 5000 | 11176.41 | 42 |
| H4 | 9499.78 | 5000 | 6820.41 | 32 |

Координати атомів ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Ptpdzpdz·G** при 123 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|
| Pt1 | 10000 | 10000 | 10000 | 8.72(10) |
| Fe1 | 5000 | 5000 | 10000 | 7.5(2) |
| N2 | 3023(8) | 5000 | 7675(7) | 9.5(10) |
| C4 | 2548(10) | 5000 | 4896(8) | 13.9(12) |
| C2 | 1034(9) | 5000 | 7285(8) | 11.6(12) |
| N3 | 3818(8) | 5000 | 6455(7) | 13.7(11) |
| N1 | 6672(5) | 6922(5) | 9578(5) | 11.8(7) |
| C1 | 7873(7) | 8053(6) | 9648(6) | 12.1(8) |
| C3 | -379(10) | 5000 | 5614(8) | 13.4(12) |

Продовження додатку А

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для $\text{Ptpdzpdz} \cdot \text{G}$ при 123 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| Pt1 | 8.40(15) | 7.14(15) | 11.38(16) | 0 | 4.66(12) | 0 |
| Fe1 | 8.5(5) | 6.2(5) | 8.2(5) | 0 | 3.6(4) | 0 |
| N2 | 9(2) | 9(2) | 10(2) | 0 | 4.0(19) | 0 |
| C4 | 15(3) | 18(3) | 10(3) | 0 | 6(2) | 0 |
| C2 | 16(3) | 8(3) | 10(3) | 0 | 5(2) | 0 |
| N3 | 10(2) | 18(3) | 13(3) | 0 | 4(2) | 0 |
| N1 | 11.6(17) | 11.4(17) | 12.5(17) | 3.4(15) | 4.6(14) | 0.6(13) |
| C1 | 14(2) | 8.3(18) | 15(2) | 1.4(17) | 6.4(17) | 4.7(15) |
| C3 | 14(3) | 15(3) | 11(3) | 0 | 4(2) | 0 |

Обрані довжини зв'язків для $\text{Ptpdzpdz} \cdot \text{G}$ при 123 К.

| Атом | Атом | Довжина / \AA | Атом | Атом | Довжина / \AA |
|------------|-----------------------|------------------------|------------|-----------------------|------------------------|
| Pt1 | C1¹ | 1.997(5) | Fe1 | N1⁶ | 1.951(4) |
| Pt1 | C1² | 1.997(4) | N2 | C2 | 1.318(8) |
| Pt1 | C1 | 1.997(5) | N2 | N3 | 1.388(8) |
| Pt1 | C1³ | 1.997(4) | C4 | N3 | 1.317(8) |
| Fe1 | N2⁴ | 1.980(5) | C4 | C3⁷ | 1.428(9) |
| Fe1 | N2 | 1.980(5) | C2 | C3 | 1.421(8) |
| Fe1 | N1 | 1.951(4) | N1 | C1 | 1.165(6) |
| Fe1 | N1⁵ | 1.951(4) | C3 | C3⁷ | 1.375(13) |
| Fe1 | N1⁴ | 1.951(4) | | | |

¹2-X,2-Y,2-Z; ²+X,2-Y,+Z; ³2-X,+Y,2-Z; ⁴1-X,1-Y,2-Z; ⁵+X,1-Y,+Z;
⁶1-X,+Y,2-Z; ⁷-X,1-Y,1-Z

Обрані кути для **Ptpdzpdz·G** при 123 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|--|------------|-----------------------|-----------|--|-----------------------|------------|-----------------------|----------|
| C1¹ | Pt1 | C1² | 90.6(2) | | N1⁶ | Fe1 | N1 | 90.6(2) |
| C1² | Pt1 | C1³ | 180.0 | | N1⁴ | Fe1 | N1⁶ | 89.4(2) |
| C1² | Pt1 | C1 | 89.4(2) | | N1⁵ | Fe1 | N1 | 89.4(2) |
| C1³ | Pt1 | C1 | 90.6(2) | | N1⁴ | Fe1 | N1⁵ | 90.6(2) |
| C1¹ | Pt1 | C1 | 180.0 | | N1⁴ | Fe1 | N1 | 180.0 |
| C1¹ | Pt1 | C1³ | 89.4(2) | | C2 | N2 | Fe1 | 122.1(5) |
| N2 | Fe1 | N2⁴ | 180.0 | | C2 | N2 | N3 | 120.8(5) |
| N1 | Fe1 | N2⁴ | 87.31(15) | | N3 | N2 | Fe1 | 117.1(4) |
| N1⁴ | Fe1 | N2 | 87.31(16) | | N3 | C4 | C3⁷ | 123.4(6) |
| N1⁵ | Fe1 | N2⁴ | 92.69(15) | | N2 | C2 | C3 | 121.9(6) |
| N1⁵ | Fe1 | N2 | 87.31(15) | | C4 | N3 | N2 | 118.7(5) |
| N1⁶ | Fe1 | N2⁴ | 87.31(15) | | C1 | N1 | Fe1 | 167.0(4) |
| N1⁴ | Fe1 | N2⁴ | 92.69(15) | | N1 | C1 | Pt1 | 174.6(4) |
| N1 | Fe1 | N2 | 92.69(15) | | C2 | C3 | C4⁷ | 124.8(6) |
| N1⁶ | Fe1 | N2 | 92.69(15) | | C3⁷ | C3 | C4⁷ | 117.0(7) |
| N1⁶ | Fe1 | N1⁵ | 180.0 | | C3⁷ | C3 | C2 | 118.2(7) |
| ¹ 2-X,2-Y,2-Z; ² +X,2-Y,+Z; ³ 2-X,+Y,2-Z; ⁴ 1-X,1-Y,2-Z; ⁵ 1-X,+Y,2-Z; ⁶ +X,1-Y,+Z; ⁷ -X,1-Y,1-Z | | | | | | | | |

Торсійні кути для **Ptpdzpdz·G** при 123 К.

| A | B | C | D | Кут / ° | A | B | C | D | Кут / ° |
|-------------------------|----|----|-----------------|------------|-----------------|----|----|----|----------|
| Fe1 | N2 | C2 | C3 | 180.000(2) | C2 | N2 | N3 | C4 | 0.000(3) |
| Fe1 | N2 | N3 | C4 | 180.000(2) | N3 | N2 | C2 | C3 | 0.000(3) |
| N2 | C2 | C3 | C4 ¹ | 180.000(3) | C3 ¹ | C4 | N3 | N2 | 0.000(3) |
| N2 | C2 | C3 | C3 ¹ | 0.000(4) | | | | | |
| ¹ -X,1-Y,1-Z | | | | | | | | | |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Ptpdzpdz·G** при 123 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------|---------|------|---------|-------|
| H4 | 3090.26 | 5000 | 4084.16 | 17 |
| H2 | 541.52 | 5000 | 8126.33 | 14 |

| Сполука | AgPhpz | | |
|---|--|--|--|
| Емпірична формула | C ₂₄ H ₁₆ Ag ₂ FeN ₈ | C ₂₄ H ₁₆ Ag ₂ FeN ₈ | C ₂₄ H ₁₆ Ag ₂ FeN ₈ |
| Молекулярна маса | 688.04 | 688.04 | 688.04 |
| Температура / К | 293 | 147 | 110 |
| Сингонія | моноклінна | моноклінна | моноклінна |
| Просторова група | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> / Å | 12.3356(16) | 12.1323(3) | 11.9656(11) |
| <i>b</i> / Å | 10.7403(10) | 10.5595(2) | 10.3862(6) |
| <i>c</i> / Å | 18.520(2) | 18.2956(4) | 18.1282(14) |
| α / ° | 90 | 90 | 90 |
| β / ° | 95.076(10) | 95.376(2) | 95.989(9) |
| γ / ° | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 2444.0(5) | 2333.56(9) | 2240.6(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{розр.}}$ / г см ⁻³ | 1.870 | 1.958 | 2.040 |
| μ / мм ⁻¹ | 2.202 | 2.306 | 2.402 |
| <i>F</i> (000) | 1344.0 | 1344.0 | 1344.0 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ / ° | 3.816 / 50.044 | 3.868 / 58.896 | 3.9 / 58.208 |
| Кількість рефлексів зібраних | 4313 | 18350 | 5253 |
| G.O.F. | 1.096 | 1.050 | 1.063 |
| <i>R</i> ₁ (усі дані) | 0.0828 | 0.0370 | 0.0936 |
| w <i>R</i> ₂ (усі дані) | 0.1983 | 0.0526 | 0.1843 |
| CCDC | 2116355 | 2116357 | 2116353 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AgPhpz** при 293 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------------|------------|------------|-----------|----------|
| Ag2 | 4670.3(8) | -2380.1(6) | 3142.6(5) | 40.5(3) |
| Ag1 | 6859.3(8) | 2915.1(9) | 5662.4(4) | 44.0(3) |
| Fe1 | 4416.3(10) | 2611.3(11) | 3136.1(6) | 18.7(3) |
| N6 | 5992(7) | 2519(7) | 2655(4) | 28.5(18) |
| N2 | 4424(7) | 599(8) | 3192(4) | 32.4(19) |
| C2 | 4490(9) | -460(9) | 3169(5) | 33(2) |
| N1 | 5256(7) | 2778(8) | 4205(4) | 32(2) |
| N3 | 3569(7) | 2471(8) | 2060(5) | 32.4(19) |
| C4 | 4600(8) | 5676(9) | 3104(5) | 31(2) |
| N4 | 4513(7) | 4632(7) | 3080(4) | 29.9(18) |
| N5 | 2826(7) | 2659(7) | 3589(4) | 29.2(18) |
| C7 | 1692(8) | 3260(9) | 4516(5) | 30(2) |
| C5 | 2029(9) | 1889(11) | 3348(5) | 38(3) |
| C17 | 7095(9) | 3182(9) | 1740(5) | 31(2) |
| C1 | 5784(9) | 2878(10) | 4745(5) | 35(2) |
| C8 | 2626(8) | 3353(9) | 4154(5) | 31(2) |
| C15 | 6849(9) | 1872(10) | 2947(6) | 38(2) |
| C19 | 7233(8) | 3872(8) | 1070(5) | 29(2) |
| N8 | 7964(7) | 2546(8) | 2049(5) | 39(2) |
| C20 | 8149(9) | 3661(11) | 687(6) | 41(3) |
| C24 | 6472(9) | 4743(11) | 788(6) | 42(3) |
| C9 | 1549(9) | 3938(9) | 5196(5) | 35(2) |
| N7 | 898(8) | 2487(10) | 4252(5) | 44(2) |
| C18 | 6131(9) | 3141(10) | 2045(5) | 34(2) |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|----------|----------|---------|-------|
| C16 | 7809(10) | 1879(13) | 2642(6) | 51(3) |
| C10 | 552(9) | 3875(10) | 5492(6) | 41(3) |
| C6 | 1072(10) | 1839(12) | 3657(6) | 48(3) |
| C21 | 8267(10) | 4280(12) | 54(6) | 50(3) |
| C11 | 393(11) | 4487(11) | 6127(6) | 49(3) |
| C23 | 6603(12) | 5378(11) | 148(7) | 56(3) |
| C22 | 7515(14) | 5119(12) | -212(7) | 66(4) |
| C14 | 2371(10) | 4622(12) | 5550(7) | 53(3) |
| C12 | 1218(13) | 5200(12) | 6469(7) | 62(4) |
| C13 | 2210(12) | 5269(13) | 6177(7) | 65(4) |
| C3 | 2994(9) | 2280(10) | 1541(5) | 34(2) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{Å}^2 \times 10^3$) для **AgPhpz** при 293 К.

| Атом | U₁₁ | U₂₂ | U₃₃ | U₂₃ | U₁₃ | U₁₂ |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ag2 | 59.4(6) | 17.5(4) | 45.1(5) | -0.4(3) | 7.5(4) | -1.0(4) |
| Ag1 | 43.8(5) | 56.3(6) | 28.4(4) | 4.9(4) | -16.1(4) | -1.3(4) |
| Fe1 | 22.1(7) | 16.0(6) | 17.4(6) | 0.0(5) | -2.0(5) | -0.7(5) |
| N6 | 29(5) | 22(4) | 33(4) | -1(3) | -5(4) | 1(4) |
| N2 | 30(5) | 24(4) | 43(5) | 4(4) | 3(4) | 4(4) |
| C2 | 39(6) | 20(5) | 40(6) | -3(4) | 2(5) | 0(5) |
| N1 | 29(5) | 43(5) | 22(4) | 8(4) | -2(4) | 0(4) |
| N3 | 31(5) | 36(5) | 28(4) | 0(4) | -5(4) | 2(4) |
| C4 | 22(5) | 25(5) | 44(6) | 1(4) | -3(4) | 1(4) |
| N4 | 33(5) | 22(4) | 34(4) | 3(3) | 0(4) | 2(4) |
| N5 | 34(5) | 32(4) | 20(4) | 3(3) | -4(3) | -5(4) |
| C7 | 22(5) | 36(5) | 32(5) | 8(4) | 5(4) | 5(5) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|------------|---------|-------|-------|--------|--------|--------|
| C5 | 42(7) | 49(6) | 22(5) | -1(5) | -3(4) | -11(6) |
| C17 | 36(6) | 24(5) | 33(5) | -6(4) | 3(4) | -6(5) |
| C1 | 39(6) | 37(6) | 28(5) | 1(4) | -12(5) | -3(5) |
| C8 | 26(5) | 28(5) | 38(5) | 9(4) | 1(4) | 2(4) |
| C15 | 38(6) | 41(6) | 36(5) | 4(5) | 4(5) | 4(5) |
| C19 | 36(6) | 24(5) | 27(5) | -10(4) | 1(4) | -7(4) |
| N8 | 29(5) | 43(5) | 44(5) | 7(4) | 1(4) | 7(4) |
| C20 | 37(6) | 45(6) | 41(6) | -2(5) | 9(5) | -9(5) |
| C24 | 38(6) | 46(6) | 45(6) | 4(5) | 14(5) | 7(5) |
| C9 | 41(6) | 26(5) | 39(5) | 8(4) | 13(5) | 13(5) |
| N7 | 36(5) | 62(6) | 36(5) | 1(4) | 8(4) | -6(5) |
| C18 | 33(6) | 37(6) | 30(5) | 6(4) | 0(4) | 2(5) |
| C16 | 35(7) | 70(8) | 49(7) | 14(6) | 13(5) | 20(6) |
| C10 | 38(6) | 40(6) | 48(6) | 8(5) | 21(5) | 1(5) |
| C6 | 38(7) | 65(8) | 40(6) | -3(6) | 0(5) | -14(6) |
| C21 | 54(8) | 51(7) | 46(6) | -1(6) | 12(6) | -7(7) |
| C11 | 63(8) | 44(7) | 45(6) | 12(6) | 28(6) | 14(7) |
| C23 | 82(10) | 32(6) | 57(7) | 6(6) | 11(7) | 7(7) |
| C22 | 105(13) | 46(7) | 51(7) | 9(6) | 29(8) | -23(8) |
| C14 | 50(8) | 50(7) | 62(7) | -17(6) | 26(6) | -15(6) |
| C12 | 96(12) | 49(7) | 43(7) | -6(6) | 25(7) | 15(8) |
| C13 | 67(9) | 62(8) | 71(9) | -28(7) | 31(8) | -19(7) |
| C3 | 28(6) | 48(6) | 25(5) | 3(4) | 3(4) | -2(5) |

Обрані довжини зв'язків для **AgPpz** при 293 К.

| АТОМ | АТОМ | Довжина / Å | АТОМ | АТОМ | Довжина / Å |
|--|------------------|-------------|------|------|-------------|
| Ag2 | Ag1 ¹ | 3.0865(13) | N1 | C1 | 1.149(13) |
| Ag2 | C2 | 2.075(10) | N3 | C3 | 1.161(13) |
| Ag2 | C4 ² | 2.091(10) | C4 | N4 | 1.127(13) |
| Ag1 | C1 | 2.061(10) | N5 | C5 | 1.331(13) |
| Ag1 | C3 ³ | 2.060(10) | N5 | C8 | 1.326(12) |
| Fe1 | N6 | 2.211(8) | C7 | C8 | 1.387(13) |
| Fe1 | N2 | 2.163(8) | C7 | N7 | 1.343(14) |
| Fe1 | N1 | 2.159(8) | C5 | C6 | 1.358(16) |
| Fe1 | N3 | 2.173(8) | C17 | C19 | 1.468(13) |
| Fe1 | N4 | 2.176(8) | C17 | N8 | 1.355(14) |
| Fe1 | N5 | 2.201(9) | C17 | C18 | 1.362(14) |
| N6 | C15 | 1.339(13) | C15 | C16 | 1.356(15) |
| N6 | C18 | 1.336(12) | C19 | C20 | 1.405(14) |
| N2 | C2 | 1.142(13) | C19 | C24 | 1.394(14) |
| C7 | C9 | 1.479(13) | N8 | C16 | 1.340(14) |
| C10 | C11 | 1.378(15) | C20 | C21 | 1.368(15) |
| C21 | C22 | 1.354(19) | C24 | C23 | 1.389(16) |
| C11 | C12 | 1.381(19) | C9 | C10 | 1.391(14) |
| C23 | C22 | 1.386(19) | C9 | C14 | 1.371(16) |
| C14 | C13 | 1.382(16) | N7 | C6 | 1.335(15) |
| C12 | C13 | 1.383(18) | | | |
| ¹ 1-X,-Y,1-Z; ² +X,-1+Y,+Z; ³ 1/2+X,1/2-Y,1/2+Z | | | | | |

Обрані кути для **AgPhpz** при 293 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|-----------------------|------------|------------------------|----------|--|------------|------------|------------------------|-----------|
| C2 | Ag2 | Ag1¹ | 95.4(3) | | C18 | N6 | Fe1 | 120.1(7) |
| C2 | Ag2 | C4² | 171.5(4) | | C18 | N6 | C15 | 116.4(9) |
| C4² | Ag2 | Ag1¹ | 79.2(3) | | C2 | N2 | Fe1 | 173.5(8) |
| C1 | Ag1 | Ag2¹ | 101.4(3) | | N2 | C2 | Ag2 | 177.9(10) |
| C3³ | Ag1 | Ag2¹ | 80.3(3) | | C1 | N1 | Fe1 | 174.1(9) |
| C3³ | Ag1 | C1 | 172.5(4) | | C3 | N3 | Fe1 | 168.7(8) |
| N2 | Fe1 | N6 | 88.5(3) | | N4 | C4 | Ag2⁴ | 177.0(9) |
| N2 | Fe1 | N3 | 88.6(3) | | C4 | N4 | Fe1 | 174.7(8) |
| N2 | Fe1 | N4 | 176.6(3) | | C5 | N5 | Fe1 | 121.0(7) |
| N2 | Fe1 | N5 | 90.3(3) | | C8 | N5 | Fe1 | 123.2(7) |
| N1 | Fe1 | N6 | 90.3(3) | | C8 | N5 | C5 | 115.5(9) |
| N1 | Fe1 | N2 | 92.2(3) | | C8 | C7 | C9 | 122.9(9) |
| N1 | Fe1 | N3 | 179.2(3) | | N7 | C7 | C8 | 118.6(9) |
| N1 | Fe1 | N4 | 86.4(3) | | N7 | C7 | C9 | 118.5(9) |
| N1 | Fe1 | N5 | 91.1(3) | | N5 | C5 | C6 | 121.8(10) |
| N3 | Fe1 | N6 | 89.8(3) | | N8 | C17 | C19 | 117.7(9) |
| N3 | Fe1 | N4 | 92.8(3) | | N8 | C17 | C18 | 119.8(9) |
| N3 | Fe1 | N5 | 88.8(3) | | C18 | C17 | C19 | 122.5(9) |
| N4 | Fe1 | N6 | 88.4(3) | | N1 | C1 | Ag1 | 173.2(10) |
| N4 | Fe1 | N5 | 92.8(3) | | N5 | C8 | C7 | 124.2(10) |
| N5 | Fe1 | N6 | 178.1(3) | | N6 | C15 | C16 | 121.1(10) |
| C15 | N6 | Fe1 | 123.5(7) | | C20 | C19 | C17 | 120.3(9) |
| C24 | C19 | C17 | 122.1(9) | | C24 | C19 | C20 | 117.6(9) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|---|------------|------------|-----------|--|------------|------------|------------------------|-----------|
| C16 | N8 | C17 | 116.8(9) | | C21 | C20 | C19 | 120.4(11) |
| C23 | C24 | C19 | 121.6(11) | | C22 | C21 | C20 | 120.9(12) |
| C10 | C9 | C7 | 119.2(10) | | C10 | C11 | C12 | 120.1(11) |
| C14 | C9 | C7 | 122.1(9) | | C22 | C23 | C24 | 118.3(12) |
| C14 | C9 | C10 | 118.7(10) | | C21 | C22 | C23 | 121.1(12) |
| C6 | N7 | C7 | 117.2(9) | | C9 | C14 | C13 | 121.0(11) |
| N6 | C18 | C17 | 123.3(10) | | C11 | C12 | C13 | 119.5(11) |
| N8 | C16 | C15 | 122.5(11) | | C14 | C13 | C12 | 120.0(13) |
| C11 | C10 | C9 | 120.7(12) | | N3 | C3 | Ag1⁵ | 173.6(9) |
| N7 | C6 | C5 | 122.4(11) | | | | | |
| ¹ 1-X,-Y,1-Z; ² +X,-1+Y,+Z; ³ 1/2+X,1/2-Y,1/2+Z; ⁴ +X,1+Y,+Z; ⁵ -1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z | | | | | | | | |

Торсійні кути для **AgPhpz** при 293 К.

| A | B | C | D | Кут / ° | A | B | C | D | Кут / ° |
|------------|------------|------------|------------|----------------|------------|------------|------------|------------|----------------|
| Fe1 | N6 | C15 | C16 | -177.8(9) | C8 | C7 | C9 | C14 | -5.9(16) |
| Fe1 | N6 | C18 | C17 | 176.3(8) | C8 | C7 | N7 | C6 | 1.0(15) |
| Fe1 | N5 | C5 | C6 | 174.9(9) | C15 | N6 | C18 | C17 | -3.0(15) |
| Fe1 | N5 | C8 | C7 | -169.8(7) | C19 | C17 | N8 | C16 | -177.2(10) |
| N6 | C15 | C16 | N8 | 2(2) | C19 | C17 | C18 | N6 | -179.9(9) |
| N5 | C5 | C6 | N7 | -5.1(19) | C19 | C20 | C21 | C22 | 0.8(18) |
| C7 | C9 | C10 | C11 | 179.5(9) | C19 | C24 | C23 | C22 | 0.5(19) |
| C7 | C9 | C14 | C13 | 178.6(12) | N8 | C17 | C19 | C20 | 13.2(13) |
| C7 | N7 | C6 | C5 | 3.8(18) | N8 | C17 | C19 | C24 | -167.2(9) |
| C5 | N5 | C8 | C7 | 4.0(14) | N8 | C17 | C18 | N6 | 1.7(16) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C17 | C19 | C20 | C21 | 178.5(10) | C20 | C19 | C24 | C23 | 0.5(16) |
| C17 | C19 | C24 | C23 | -179.1(10) | C20 | C21 | C22 | C23 | 0(2) |
| C17 | N8 | C16 | C15 | -2.8(18) | C24 | C19 | C20 | C21 | -1.1(15) |
| C8 | N5 | C5 | C6 | 1.0(15) | C24 | C23 | C22 | C21 | -1(2) |
| C8 | C7 | C9 | C10 | 174.6(9) | C9 | C7 | C8 | N5 | 172.5(9) |
| C9 | C7 | N7 | C6 | -176.7(10) | C18 | C17 | C19 | C20 | -165.2(10) |
| C9 | C10 | C11 | C12 | 1.8(17) | C18 | C17 | C19 | C24 | 14.4(15) |
| C9 | C14 | C13 | C12 | 2(2) | C18 | C17 | N8 | C16 | 1.3(15) |
| N7 | C7 | C8 | N5 | -5.1(15) | C10 | C9 | C14 | C13 | -1.8(19) |
| N7 | C7 | C9 | C10 | -7.8(14) | C10 | C11 | C12 | C13 | -1.5(19) |
| N7 | C7 | C9 | C14 | 171.7(11) | C11 | C12 | C13 | C14 | 0(2) |
| C18 | N6 | C15 | C16 | 1.4(16) | C14 | C9 | C10 | C11 | -0.1(16) |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AgPhpz** при 293 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|
| H5 | 2130.31 | 1370.37 | 2957.66 | 46 |
| H8 | 3144.95 | 3940.21 | 4318.1 | 37 |
| H15 | 6785.25 | 1409.26 | 3365.48 | 46 |
| H20 | 8677.84 | 3095.83 | 865.19 | 49 |
| H24 | 5861.19 | 4903.08 | 1033.84 | 51 |
| H18 | 5539.33 | 3566.44 | 1817.31 | 40 |
| H16 | 8382.07 | 1402.45 | 2853.66 | 61 |
| H10 | -13.26 | 3415.7 | 5257.11 | 50 |
| H6 | 517.41 | 1335.97 | 3447.34 | 58 |
| H21 | 8872.25 | 4123.47 | -197.96 | 60 |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|---------|---------|---------|----|
| H11 | -270.36 | 4420.31 | 6326.94 | 59 |
| H23 | 6093.21 | 5961.85 | -33.3 | 68 |
| H22 | 7611.4 | 5527.65 | -644.75 | 79 |
| H14 | 3047.99 | 4651.33 | 5365.46 | 64 |
| H12 | 1106.99 | 5629.53 | 6892.03 | 74 |
| H13 | 2767.86 | 5750.05 | 6402.18 | 78 |

Координати атомів ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AgPhpz** при 147 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|------------|------------|------------|--------------|
| Ag2 | 5357.0(2) | 2591.9(2) | 6859.6(2) | 23.96(6) |
| Ag1 | 8126.7(2) | 7080.6(2) | 9354.3(2) | 25.04(6) |
| Fe1 | 5580.6(3) | 7584.7(3) | 6876.8(2) | 10.53(7) |
| N6 | 4064.5(17) | 7503.5(17) | 7328.7(10) | 15.9(4) |
| N3 | 4755.7(17) | 7734.4(18) | 5841.7(12) | 19.2(5) |
| N1 | 6417.7(17) | 7454.5(18) | 7909.7(12) | 19.4(4) |
| N5 | 7111.0(18) | 7631.5(18) | 6436.6(11) | 19.7(5) |
| N4 | 5511.9(16) | 9536(2) | 6921.7(10) | 19.4(5) |
| N8 | 2037.8(18) | 7533.4(18) | 7936.6(12) | 23.1(5) |
| N7 | 9092.4(18) | 7465.9(19) | 5774.3(12) | 23.5(5) |
| N2 | 5565.3(16) | 5640(2) | 6822.4(10) | 20.3(5) |
| C7 | 8272(2) | 8242(2) | 5506.9(13) | 19.2(5) |
| C17 | 2913(2) | 8180(2) | 8251.5(13) | 17.2(5) |
| C24 | 3550(2) | 9761(2) | 9226.7(14) | 22.0(6) |
| C1 | 6971(2) | 7265(2) | 8444.9(14) | 20.5(5) |
| C4 | 5419(2) | 10613(2) | 6888.4(13) | 20.5(5) |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|---------|----------|-------------|---------|
| C15 | 3194(2) | 6838(2) | 7029.2(14) | 21.1(5) |
| C2 | 5509(2) | 4560(2) | 6841.3(13) | 21.5(6) |
| C5 | 7925(2) | 6836(2) | 6687.8(13) | 22.0(6) |
| C6 | 8902(2) | 6793(2) | 6363.3(14) | 24.8(6) |
| C21 | 1705(2) | 9287(2) | 9965.8(14) | 23.6(6) |
| C23 | 3418(2) | 10384(2) | 9882.1(14) | 25.5(6) |
| C8 | 7307(2) | 8345(2) | 5861.5(13) | 18.9(5) |
| C11 | 9605(2) | 9518(2) | 3879.0(14) | 25.9(6) |
| C16 | 2203(2) | 6866(2) | 7338.8(14) | 25.8(6) |
| C10 | 9451(2) | 8887(2) | 4523.2(14) | 24.1(6) |
| C18 | 3917(2) | 8148(2) | 7942.9(13) | 18.7(5) |
| C19 | 2768(2) | 8886(2) | 8934.8(13) | 17.3(5) |
| C20 | 1844(2) | 8665(2) | 9317.1(13) | 21.0(5) |
| C9 | 8432(2) | 8933(2) | 4822.7(13) | 19.5(5) |
| C3 | 4229(2) | 7861(2) | 5293.5(14) | 22.1(6) |
| C14 | 7574(2) | 9616(2) | 4444.1(14) | 25.0(6) |
| C12 | 8753(2) | 10206(2) | 3519.4(15) | 28.4(6) |
| C13 | 7736(2) | 10254(2) | 3799.9(15) | 31.2(7) |
| C22 | 2500(2) | 10131(2) | 10251.5(14) | 25.5(6) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AgPhpz** при 147 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Ag2 | 29.65(12) | 21.24(10) | 21.17(11) | -0.14(8) | 3.34(8) | -0.68(9) |
| Ag1 | 27.81(12) | 26.22(11) | 20.81(11) | 1.62(8) | 0.91(8) | -1.05(9) |
| Fe1 | 11.24(17) | 10.00(15) | 10.07(16) | -0.01(12) | -0.45(12) | 0.28(13) |
| N6 | 20.5(11) | 13.9(9) | 12.5(10) | 1.9(8) | -2.8(8) | 3.4(8) |
| N3 | 15.5(11) | 15.1(10) | 27.8(13) | -4.7(9) | 6.3(9) | -1.9(8) |
| N1 | 18.0(11) | 16.3(10) | 25.0(12) | -2.2(9) | 7.5(9) | -1.1(9) |
| N5 | 26.4(12) | 17.1(10) | 14.9(11) | -2.4(8) | -2.8(8) | 3.0(9) |
| N4 | 16.3(11) | 26.4(12) | 15.1(11) | -0.4(9) | 0.0(8) | -5.2(9) |
| N8 | 23.4(12) | 23.1(11) | 22.8(12) | -2.3(9) | 2.5(9) | -2.6(9) |
| N7 | 22.8(12) | 25.3(11) | 21.8(12) | -2.9(9) | -1.7(9) | 2.0(10) |
| N2 | 19.3(12) | 24.9(11) | 16.6(11) | 1.8(9) | 1.7(8) | -0.9(9) |
| C7 | 22.2(14) | 14.2(11) | 20.6(13) | -4.7(10) | -1.8(10) | -0.9(10) |
| C17 | 22.0(13) | 13.3(11) | 15.9(12) | 2.2(10) | -1.0(9) | 2.0(10) |
| C18 | 21.2(13) | 17.4(12) | 16.5(13) | 0.2(10) | -4.0(10) | 3.6(10) |
| C19 | 20.2(13) | 14.7(11) | 16.8(13) | 2.3(10) | -0.1(10) | 4.4(10) |
| C20 | 20.4(14) | 19.0(12) | 23.0(14) | 0.3(11) | -0.7(10) | 1.8(11) |
| C9 | 23.0(14) | 13.7(11) | 21.5(14) | -4.1(10) | 1.0(10) | -0.6(10) |
| C3 | 21.8(14) | 21.1(13) | 24.7(15) | -3.7(11) | 8.5(11) | -1.0(11) |
| C24 | 22.6(14) | 20.4(12) | 23.0(14) | 2.4(11) | 2.3(11) | 1.7(11) |
| C1 | 18.7(14) | 20.9(12) | 23.4(14) | -2.2(11) | 8.8(10) | -3.8(11) |
| C4 | 16.2(13) | 27.8(13) | 17.2(13) | -1.7(11) | 0.2(9) | -4.3(11) |
| C15 | 27.8(15) | 16.9(12) | 17.8(13) | -3.7(10) | -1.7(10) | -1.5(11) |
| C2 | 17.4(14) | 28.9(14) | 18.4(14) | 0.6(11) | 1.8(10) | 1.2(11) |
| C5 | 31.0(15) | 21.0(13) | 13.2(12) | -1.1(10) | -2.3(10) | 6.9(11) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C6 | 27.4(15) | 26.9(14) | 19.0(14) | -1.7(11) | -3.2(11) | 11.7(12) |
| C21 | 24.1(15) | 23.3(13) | 24.2(14) | 3.4(11) | 6.3(11) | 7.4(11) |
| C23 | 30.5(16) | 18.9(13) | 26.1(15) | -3.2(11) | -2.8(11) | -0.9(11) |
| C8 | 23.9(14) | 13.6(11) | 18.5(13) | -2.8(10) | -1.7(10) | 1.9(10) |
| C11 | 27.1(15) | 21.6(13) | 30.1(16) | -5.8(12) | 9.8(12) | -3.0(12) |
| C16 | 27.1(15) | 26.4(14) | 23.3(14) | -5.0(11) | -1.0(11) | -7.5(12) |
| C10 | 24.6(15) | 19.3(12) | 27.7(15) | -6.8(11) | -0.4(11) | 2.9(11) |
| C14 | 25.3(15) | 23.1(13) | 27.3(15) | 4.4(11) | 6.5(11) | 2.9(12) |
| C12 | 41.2(18) | 18.7(13) | 26.6(15) | 3.2(11) | 10.5(12) | -2.1(12) |
| C13 | 34.7(17) | 26.6(14) | 32.4(17) | 11.0(12) | 4.5(13) | 7.0(13) |
| C22 | 36.5(17) | 19.7(13) | 20.3(14) | -3.9(11) | 3.0(12) | 8.4(12) |

Обрані довжини зв'язків для **AgPhpz** при 147 К.

| Атом | Атом | Довжина / Å | Атом | Атом | Довжина / Å |
|-------------|------------------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|
| Ag2 | Ag1¹ | 3.0617(3) | N5 | C5 | 1.344(3) |
| Ag2 | C4² | 2.092(3) | N5 | C8 | 1.333(3) |
| Ag2 | C2 | 2.087(3) | N4 | C4 | 1.144(3) |
| Ag1 | C3³ | 2.077(3) | N8 | C17 | 1.346(3) |
| Ag1 | C1 | 2.082(3) | N8 | C16 | 1.332(3) |
| Fe1 | N6 | 2.088(2) | N7 | C7 | 1.346(3) |
| Fe1 | N3 | 2.063(2) | N7 | C6 | 1.329(3) |
| Fe1 | N1 | 2.065(2) | N2 | C2 | 1.143(3) |
| Fe1 | N5 | 2.092(2) | C7 | C9 | 1.478(3) |
| Fe1 | N4 | 2.064(2) | C7 | C8 | 1.395(3) |
| Fe1 | N2 | 2.056(2) | C17 | C18 | 1.390(3) |
| N6 | C18 | 1.340(3) | C17 | C19 | 1.480(3) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|---|------------|----------|--|------------|------------|----------|
| N6 | C15 | 1.342(3) | | C19 | C20 | 1.396(3) |
| N3 | C3 | 1.145(3) | | C19 | C24 | 1.393(3) |
| N1 | C1 | 1.152(3) | | C20 | C21 | 1.381(3) |
| C24 | C23 | 1.390(3) | | C9 | C10 | 1.399(3) |
| C15 | C16 | 1.377(4) | | C9 | C14 | 1.396(3) |
| C5 | C6 | 1.375(4) | | C11 | C12 | 1.379(4) |
| C21 | C22 | 1.380(4) | | C14 | C13 | 1.388(4) |
| C23 | C22 | 1.382(4) | | C12 | C13 | 1.381(4) |
| C11 | C10 | 1.381(4) | | | | |
| ${}^13/2-X, -1/2+Y, 3/2-Z; {}^2+X, -1+Y, +Z; {}^31/2+X, 3/2-Y, 1/2+Z$ | | | | | | |

Обрані кути для **AgPhpz** при 147 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|-----------------------|-------------|------------------------|----------------|--|-------------|-------------|-------------|----------------|
| C4¹ | Ag2 | Ag1² | 79.60(7) | | C18 | N6 | C15 | 116.5(2) |
| C2 | Ag2 | Ag1² | 95.97(7) | | C15 | N6 | Fe1 | 123.26(16) |
| C2 | Ag2 | C4¹ | 172.91(10) | | C3 | N3 | Fe1 | 174.5(2) |
| C3³ | Ag1 | Ag2⁴ | 102.16(7) | | C1 | N1 | Fe1 | 170.9(2) |
| C3³ | Ag1 | C1 | 172.54(10) | | C5 | N5 | Fe1 | 120.24(17) |
| C1 | Ag1 | Ag2⁴ | 79.00(7) | | C8 | N5 | Fe1 | 123.16(17) |
| N6 | Fe1 | N5 | 178.77(7) | | C8 | N5 | C5 | 116.3(2) |
| N3 | Fe1 | N6 | 89.83(8) | | C4 | N4 | Fe1 | 173.97(19) |
| N3 | Fe1 | N1 | 179.28(8) | | C16 | N8 | C17 | 116.5(2) |
| N3 | Fe1 | N5 | 90.95(8) | | C6 | N7 | C7 | 116.2(2) |
| N3 | Fe1 | N4 | 86.69(7) | | C2 | N2 | Fe1 | 174.4(2) |
| N1 | Fe1 | N6 | 90.62(8) | | N7 | C7 | C9 | 117.2(2) |
| N1 | Fe1 | N5 | 88.61(8) | | N7 | C7 | C8 | 120.2(2) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|---|------------|------------------------|------------|--|------------|------------|------------|----------|
| N4 | Fe1 | N6 | 89.13(7) | | C8 | C7 | C9 | 122.6(2) |
| N4 | Fe1 | N1 | 92.76(7) | | N8 | C17 | C18 | 120.0(2) |
| N4 | Fe1 | N5 | 91.86(8) | | N8 | C17 | C19 | 117.8(2) |
| N2 | Fe1 | N6 | 88.50(7) | | C18 | C17 | C19 | 122.2(2) |
| N2 | Fe1 | N3 | 91.76(8) | | N6 | C18 | C17 | 123.0(2) |
| N2 | Fe1 | N1 | 88.81(8) | | C20 | C19 | C17 | 120.2(2) |
| N2 | Fe1 | N5 | 90.53(8) | | C24 | C19 | C17 | 121.8(2) |
| N2 | Fe1 | N4 | 177.17(8) | | C24 | C19 | C20 | 118.0(2) |
| C18 | N6 | Fe1 | 120.23(16) | | C21 | C20 | C19 | 121.3(2) |
| C10 | C9 | C7 | 120.4(2) | | C22 | C21 | C20 | 119.7(2) |
| C14 | C9 | C7 | 121.6(2) | | C22 | C23 | C24 | 119.6(2) |
| C14 | C9 | C10 | 118.0(2) | | N5 | C8 | C7 | 122.9(2) |
| N3 | C3 | Ag1⁵ | 172.2(2) | | C12 | C11 | C10 | 120.3(3) |
| C23 | C24 | C19 | 121.0(2) | | N8 | C16 | C15 | 123.7(2) |
| N1 | C1 | Ag1 | 172.3(2) | | C11 | C10 | C9 | 120.9(2) |
| N4 | C4 | Ag2⁶ | 176.2(2) | | C13 | C14 | C9 | 120.9(3) |
| N6 | C15 | C16 | 120.3(2) | | C11 | C12 | C13 | 119.9(3) |
| N2 | C2 | Ag2 | 178.3(2) | | C12 | C13 | C14 | 120.0(3) |
| N5 | C5 | C6 | 120.6(2) | | C21 | C22 | C23 | 120.4(2) |
| N7 | C6 | C5 | 123.7(2) | | | | | |
| ¹ +X,-1+Y,+Z; ² 3/2-X,-1/2+Y,3/2-Z; ³ 1/2+X,3/2-Y,1/2+Z; ⁴ 3/2-X,1/2+Y,3/2-Z; ⁵ -1/2+X,3/2-Y,-1/2+Z; ⁶ +X,1+Y,+Z | | | | | | | | |

Продовження додатку А

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **AgPfpz** при 147 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|----------|----------|----------|-------|
| H18 | 4512.53 | 8593.4 | 8173.08 | 22 |
| H20 | 1310.71 | 8087.08 | 9131.13 | 25 |
| H24 | 4169.18 | 9929.43 | 8979.36 | 26 |
| H15 | 3260.81 | 6354.85 | 6610.49 | 25 |
| H5 | 7826.35 | 6310.96 | 7084.47 | 26 |
| H6 | 9460.27 | 6262.69 | 6567.43 | 30 |
| H21 | 1077.55 | 9138.38 | 10209.03 | 28 |
| H23 | 3944.08 | 10967.65 | 10070.76 | 31 |
| H8 | 6776.48 | 8935.93 | 5689.25 | 23 |
| H11 | 10287.67 | 9477.84 | 3686.81 | 31 |
| H16 | 1616.37 | 6393.84 | 7118.22 | 31 |
| H10 | 10031.79 | 8426.48 | 4760.78 | 29 |
| H14 | 6883.73 | 9642.94 | 4626.04 | 30 |
| H12 | 8863.44 | 10635.98 | 3088.78 | 34 |
| H13 | 7160.1 | 10714.97 | 3556.92 | 37 |
| H22 | 2417.14 | 10532.54 | 10695.62 | 31 |

Координати атомів ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **AgPfpz** при 110 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| Ag1 | 6867.3(6) | 2920.6(7) | 5638.1(4) | 16.14(19) |
| Ag2 | 4618.3(6) | 7566.9(6) | 3131.5(4) | 15.23(19) |
| Fe1 | 4421.8(10) | 2561.2(11) | 3117.4(7) | 8.1(3) |

Продовження додатку А

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|
| N5 | 2957(7) | 2575(7) | 3540(4) | 13.0(15) |
| C1 | 5749(8) | 2834(9) | 4674(5) | 14.7(19) |
| N3 | 3599(6) | 2435(7) | 2126(4) | 11.2(15) |
| C8 | 2744(8) | 3320(8) | 4121(5) | 11.5(17) |
| C4 | 4492(7) | -420(8) | 3148(5) | 9.9(12) |
| C2 | 4574(7) | 5543(8) | 3124(5) | 9.9(12) |
| N1 | 5232(6) | 2687(7) | 4114(4) | 11.6(15) |
| C16 | 7758(8) | 1836(9) | 2678(6) | 18(2) |
| C6 | 1122(8) | 1745(9) | 3596(5) | 15.5(19) |
| C18 | 6026(8) | 3156(9) | 2064(5) | 15.5(19) |
| C5 | 2124(8) | 1777(9) | 3282(5) | 17.8(19) |
| N6 | 5878(6) | 2502(7) | 2689(4) | 11.5(15) |
| C24 | 6406(4) | 4793(6) | 765(3) | 18(2) |
| C19 | 7203(5) | 3915(5) | 1068(3) | 12.4(18) |
| C20 | 8151(4) | 3661(5) | 709(3) | 17.5(19) |
| C21 | 8302(4) | 4284(6) | 49(3) | 20(2) |
| C22 | 7505(5) | 5162(6) | -254(3) | 18(2) |
| C23 | 6558(5) | 5416(5) | 105(3) | 19(2) |
| N2 | 4465(6) | 4448(7) | 3092(4) | 11.3(15) |
| C7 | 1757(7) | 3218(8) | 4464(5) | 12.2(17) |
| C11 | 390(4) | 4493(6) | 6095(3) | 21(2) |
| C12 | 1259(5) | 5199(6) | 6470(3) | 22(2) |
| C13 | 2297(4) | 5263(6) | 6192(3) | 22(2) |
| C14 | 2466(4) | 4622(6) | 5540(3) | 19(2) |
| C9 | 1597(5) | 3916(6) | 5165(3) | 14.2(18) |
| C10 | 559(4) | 3852(6) | 5443(3) | 18(2) |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|---------|---------|---------|----------|
| N7 | 924(7) | 2439(8) | 4184(5) | 18.6(17) |
| N8 | 7931(7) | 2528(8) | 2086(5) | 18.0(17) |
| C17 | 7049(8) | 3197(8) | 1760(5) | 12.5(17) |
| N4 | 4450(6) | 669(7) | 3160(4) | 10.0(15) |
| C15 | 6750(8) | 1807(8) | 2988(5) | 16.3(19) |
| C3 | 3041(8) | 2264(9) | 1571(5) | 14.4(19) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AgPhpz** при 110 К.

| Атом | U₁₁ | U₂₂ | U₃₃ | U₂₃ | U₁₃ | U₁₂ |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ag1 | 19.3(4) | 19.2(4) | 9.7(3) | 2.0(3) | 0.4(3) | 0.2(3) |
| Ag2 | 23.4(4) | 8.6(3) | 14.5(4) | -1.1(2) | 6.0(3) | -1.1(3) |
| Fe1 | 12.3(6) | 7.4(6) | 5.0(6) | 0.2(4) | 3.4(5) | -0.2(4) |
| N5 | 20(4) | 11(4) | 8(4) | 5(3) | 2(3) | 2(3) |
| C1 | 16(4) | 19(5) | 11(5) | -1(3) | 10(4) | -3(3) |
| N3 | 13(4) | 12(4) | 10(4) | 1(3) | 5(3) | 0(3) |
| C8 | 20(4) | 7(4) | 9(4) | 0(3) | 7(3) | -2(3) |
| C4 | 12(3) | 6(3) | 11(3) | 0(2) | 1(2) | -1(2) |
| C2 | 12(3) | 6(3) | 11(3) | 0(2) | 1(2) | -1(2) |
| N1 | 17(4) | 11(4) | 8(4) | 1(3) | 6(3) | -2(3) |
| C16 | 20(5) | 15(5) | 19(5) | 2(4) | 4(4) | 1(4) |
| C6 | 23(5) | 12(4) | 11(5) | 0(3) | 1(4) | -6(4) |
| C18 | 21(5) | 10(4) | 17(5) | 1(3) | 8(4) | 4(3) |
| C5 | 20(5) | 22(5) | 11(5) | -2(4) | 1(4) | -3(4) |
| N6 | 19(4) | 5(3) | 12(4) | -3(3) | 6(3) | -1(3) |
| C24 | 27(5) | 13(5) | 16(5) | -4(4) | 7(4) | -1(4) |
| C19 | 14(4) | 11(4) | 12(4) | -9(3) | 3(3) | -2(3) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| C20 | 17(5) | 20(5) | 17(5) | -1(4) | 6(4) | -2(4) |
| C21 | 18(5) | 22(5) | 19(5) | -5(4) | 5(4) | -3(4) |
| C22 | 29(5) | 18(5) | 8(4) | 1(4) | 1(4) | -6(4) |
| C23 | 27(5) | 14(5) | 17(5) | -3(4) | 5(4) | -2(4) |
| N2 | 13(4) | 13(4) | 9(4) | 3(3) | 5(3) | -1(3) |
| C7 | 16(4) | 9(4) | 12(4) | 2(3) | 2(4) | 3(3) |
| C11 | 29(6) | 17(5) | 19(5) | -2(4) | 11(4) | -1(4) |
| C12 | 30(6) | 17(5) | 21(5) | 0(4) | 14(4) | 6(4) |
| C13 | 28(6) | 18(5) | 20(5) | -10(4) | 8(4) | -5(4) |
| C14 | 20(5) | 13(5) | 26(6) | -1(4) | 12(4) | -4(4) |
| C9 | 20(5) | 11(4) | 13(5) | 1(3) | 11(4) | 2(3) |
| C10 | 26(5) | 12(4) | 19(5) | 1(4) | 9(4) | -3(4) |
| N7 | 21(4) | 22(4) | 14(4) | -1(3) | 8(3) | -2(3) |
| N8 | 19(4) | 18(4) | 17(4) | 4(3) | 4(3) | 3(3) |
| C17 | 17(4) | 8(4) | 13(4) | -3(3) | 4(4) | -1(3) |
| N4 | 10(4) | 8(3) | 12(4) | -1(3) | 2(3) | 3(3) |
| C15 | 26(5) | 7(4) | 18(5) | -2(3) | 12(4) | -1(3) |
| C3 | 20(5) | 16(5) | 8(5) | 0(3) | 7(4) | 2(4) |

Обрані довжини зв'язків для **AgPpz** при 110 К.

| АТОМ | АТОМ | Довжина / Å | АТОМ | АТОМ | Довжина / Å |
|-------------|------------------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|
| Ag1 | Ag2¹ | 3.0362(10) | C8 | C7 | 1.394(12) |
| Ag1 | C1 | 2.090(10) | C4 | N4 | 1.132(11) |
| Ag1 | C3² | 2.091(10) | C2 | N2 | 1.146(11) |
| Ag2 | C4³ | 2.097(8) | C16 | N8 | 1.326(12) |
| Ag2 | C2 | 2.102(8) | C16 | C15 | 1.383(13) |

Продовження додатку А

| | | | | | |
|--|------------|-----------|------------|------------|-----------|
| Fe1 | N5 | 1.985(8) | C6 | C5 | 1.381(13) |
| Fe1 | N3 | 1.961(8) | C6 | N7 | 1.328(12) |
| Fe1 | N1 | 1.964(8) | C18 | N6 | 1.348(12) |
| Fe1 | N6 | 1.982(7) | C18 | C17 | 1.395(12) |
| Fe1 | N2 | 1.961(7) | N6 | C15 | 1.336(12) |
| Fe1 | N4 | 1.967(7) | C24 | C19 | 1.3900 |
| N5 | C8 | 1.352(11) | C24 | C23 | 1.3900 |
| N5 | C5 | 1.342(12) | C19 | C20 | 1.3900 |
| C1 | N1 | 1.142(12) | C19 | C17 | 1.487(10) |
| N3 | C3 | 1.162(12) | C20 | C21 | 1.3900 |
| C11 | C12 | 1.3900 | C21 | C22 | 1.3900 |
| C11 | C10 | 1.3900 | C22 | C23 | 1.3900 |
| C12 | C13 | 1.3900 | C7 | C9 | 1.494(10) |
| C13 | C14 | 1.3900 | C7 | N7 | 1.342(12) |
| C14 | C9 | 1.3900 | N8 | C17 | 1.348(12) |
| C9 | C10 | 1.3900 | | | |
| ¹ 1-X,1-Y,1-Z; ² 1/2+X,1/2-Y,1/2+Z; ³ +X,1+Y,+Z | | | | | |

Обрані кути для **AgPhpz** при 110 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|-----------------------|-------------|------------------------|----------------|--|-------------|-------------|-------------|----------------|
| C1 | Ag1 | Ag2¹ | 103.5(2) | | C5 | N5 | Fe1 | 120.9(6) |
| C1 | Ag1 | C3² | 171.9(4) | | C5 | N5 | C8 | 115.6(8) |
| C3² | Ag1 | Ag2¹ | 77.6(2) | | N1 | C1 | Ag1 | 171.5(8) |
| C4³ | Ag2 | Ag1¹ | 96.2(2) | | C3 | N3 | Fe1 | 172.7(7) |
| C4³ | Ag2 | C2 | 174.4(3) | | N5 | C8 | C7 | 122.7(8) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|------------|------------|------------------------|----------|--|------------|------------|------------------------|----------|
| C2 | Ag2 | Ag1¹ | 79.7(2) | | N4 | C4 | Ag2⁴ | 178.4(8) |
| N3 | Fe1 | N5 | 88.6(3) | | N2 | C2 | Ag2 | 174.5(8) |
| N3 | Fe1 | N1 | 179.5(3) | | C1 | N1 | Fe1 | 174.9(7) |
| N3 | Fe1 | N6 | 90.9(3) | | N8 | C16 | C15 | 123.9(9) |
| N3 | Fe1 | N4 | 88.5(3) | | N7 | C6 | C5 | 123.6(9) |
| N1 | Fe1 | N5 | 90.9(3) | | N6 | C18 | C17 | 123.0(9) |
| N1 | Fe1 | N6 | 89.6(3) | | N5 | C5 | C6 | 121.1(9) |
| N1 | Fe1 | N4 | 91.5(3) | | C18 | N6 | Fe1 | 120.8(6) |
| N6 | Fe1 | N5 | 178.6(3) | | C15 | N6 | Fe1 | 122.6(6) |
| N2 | Fe1 | N5 | 91.6(3) | | C15 | N6 | C18 | 116.6(8) |
| N2 | Fe1 | N3 | 93.2(3) | | C19 | C24 | C23 | 120.0 |
| N2 | Fe1 | N1 | 86.8(3) | | C24 | C19 | C17 | 121.4(5) |
| N2 | Fe1 | N6 | 89.7(3) | | C20 | C19 | C24 | 120.0 |
| N2 | Fe1 | N4 | 177.4(3) | | C20 | C19 | C17 | 118.5(5) |
| N4 | Fe1 | N5 | 90.2(3) | | C21 | C20 | C19 | 120.0 |
| N4 | Fe1 | N6 | 88.4(3) | | C20 | C21 | C22 | 120.0 |
| C8 | N5 | Fe1 | 123.4(6) | | C21 | C22 | C23 | 120.0 |
| C22 | C23 | C24 | 120.0 | | C14 | C9 | C10 | 120.0 |
| C2 | N2 | Fe1 | 173.7(8) | | C10 | C9 | C7 | 118.9(5) |
| C8 | C7 | C9 | 122.1(8) | | C9 | C10 | C11 | 120.0 |
| N7 | C7 | C8 | 120.5(8) | | C6 | N7 | C7 | 116.3(8) |
| N7 | C7 | C9 | 117.3(7) | | C16 | N8 | C17 | 116.9(8) |
| C12 | C11 | C10 | 120.0 | | C18 | C17 | C19 | 122.7(8) |
| C13 | C12 | C11 | 120.0 | | N8 | C17 | C18 | 119.4(8) |
| C12 | C13 | C14 | 120.0 | | N8 | C17 | C19 | 117.9(7) |
| C9 | C14 | C13 | 120.0 | | C4 | N4 | Fe1 | 176.1(7) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|--|-----------|------------------------|----------|--|-----------|------------|------------|----------|
| C14 | C9 | C7 | 121.1(5) | | N6 | C15 | C16 | 120.0(9) |
| N3 | C3 | Ag1⁵ | 172.4(8) | | | | | |
| ¹ 1-X,1-Y,1-Z; ² 1/2+X,1/2-Y,1/2+Z; ³ +X,1+Y,+Z; ⁴ +X,-1+Y,+Z; ⁵ -1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z | | | | | | | | |

Торсійні кути для **AgPhpz** при 110 К.

| A | B | C | D | Кут / ° | A | B | C | D | Кут / ° |
|------------|------------|------------|------------|----------------|------------|------------|------------|------------|----------------|
| Fe1 | N5 | C8 | C7 | -172.8(7) | N6 | C18 | C17 | N8 | 1.9(14) |
| Fe1 | N5 | C5 | C6 | 177.1(7) | C24 | C19 | C20 | C21 | 0.0 |
| Fe1 | N6 | C15 | C16 | -177.9(7) | C24 | C19 | C17 | C18 | 13.0(11) |
| N5 | C8 | C7 | C9 | 171.6(8) | C24 | C19 | C17 | N8 | -169.2(6) |
| N5 | C8 | C7 | N7 | -5.8(14) | C19 | C24 | C23 | C22 | 0.0 |
| C8 | N5 | C5 | C6 | 0.4(13) | C19 | C20 | C21 | C22 | 0.0 |
| C8 | C7 | C9 | C14 | -5.2(11) | C20 | C19 | C17 | C18 | -164.9(7) |
| C8 | C7 | C9 | C10 | 174.9(7) | C20 | C19 | C17 | N8 | 12.9(10) |
| C8 | C7 | N7 | C6 | 3.1(13) | C20 | C21 | C22 | C23 | 0.0 |
| C16 | N8 | C17 | C18 | 1.5(13) | C21 | C22 | C23 | C24 | 0.0 |
| C16 | N8 | C17 | C19 | -176.3(8) | C23 | C24 | C19 | C20 | 0.0 |
| C18 | N6 | C15 | C16 | 3.2(13) | C23 | C24 | C19 | C17 | -177.8(6) |
| C5 | N5 | C8 | C7 | 3.8(13) | C7 | C9 | C10 | C11 | 180.0(6) |
| C5 | C6 | N7 | C7 | 1.2(14) | C11 | C12 | C13 | C14 | 0.0 |
| N6 | C18 | C17 | C19 | 179.6(8) | C12 | C11 | C10 | C9 | 0.0 |
| C12 | C13 | C14 | C9 | 0.0 | C17 | C18 | N6 | Fe1 | 176.8(7) |
| C13 | C14 | C9 | C7 | -180.0(7) | C17 | C18 | N6 | C15 | -4.2(13) |
| C13 | C14 | C9 | C10 | 0.0 | C17 | C19 | C20 | C21 | 177.9(6) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|-----------|--|------------|------------|------------|------------|----------|
| C14 | C9 | C10 | C11 | 0.0 | | C15 | C16 | N8 | C17 | -2.6(15) |
| C9 | C7 | N7 | C6 | -174.5(8) | | N7 | C7 | C9 | C14 | 172.4(6) |
| C10 | C11 | C12 | C13 | 0.0 | | N7 | C7 | C9 | C10 | -7.6(10) |
| N7 | C6 | C5 | N5 | -3.1(15) | | N8 | C16 | C15 | N6 | 0.1(15) |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AgPhpz** при 110 К.

| АТОМ | x | y | z | U(eq) |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|
| H8 | 3289.62 | 3937.54 | 4303.82 | 14 |
| H16 | 8361.99 | 1330.79 | 2902.74 | 21 |
| H6 | 542.01 | 1196.62 | 3379.69 | 19 |
| H18 | 5404.94 | 3610.79 | 1820.25 | 19 |
| H5 | 2226.13 | 1225.61 | 2875.9 | 21 |
| H24 | 5758.61 | 4966.75 | 1010.26 | 22 |
| H20 | 8695.93 | 3060.55 | 916.22 | 21 |
| H21 | 8950.24 | 4110.11 | -196.18 | 24 |
| H22 | 7608.74 | 5588 | -705.37 | 22 |
| H23 | 6012.92 | 6016.33 | -102.16 | 23 |
| H11 | -320.16 | 4448.86 | 6284.85 | 25 |
| H12 | 1142.83 | 5636.81 | 6915.34 | 26 |
| H13 | 2890.94 | 5745.43 | 6448 | 26 |
| H14 | 3176.07 | 4666.13 | 5350.16 | 23 |
| H10 | -35.02 | 3369.53 | 5186.99 | 22 |
| H15 | 6677.43 | 1293.39 | 3414.12 | 20 |

| Сполука | AuPhpz | | |
|--|--|--|--|
| Емпірична формула | C ₂₄ H ₁₆ Au ₂ FeN ₈ | C ₂₄ H ₁₆ Au ₂ FeN ₈ | C ₂₄ H ₁₆ Au ₂ FeN ₈ |
| Молекулярна маса | 866.23 | 866.23 | 866.23 |
| Температура / К | 296 | 200 | 112 |
| Сингонія | триклінна | триклінна | триклінна |
| Просторова група | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| $a / \text{Å}$ | 10.4811(9) | 10.2864(7) | 10.1243(11) |
| $b / \text{Å}$ | 10.4827(8) | 10.2988(7) | 10.1327(11) |
| $c / \text{Å}$ | 13.0503(10) | 12.9193(7) | 12.8490(15) |
| $\alpha / ^\circ$ | 73.752(7) | 73.725(5) | 106.291(10) |
| $\beta / ^\circ$ | 88.970(7) | 89.390(5) | 90.066(9) |
| $\gamma / ^\circ$ | 76.405(7) | 77.421(6) | 101.616(9) |
| $V / \text{Å}^3$ | 1336.25(19) | 1280.41(15) | 1237.0(2) |
| Z | 2 | 2 | 2 |
| $\rho_{\text{розр.}} / \text{г см}^{-3}$ | 2.153 | 2.247 | 2.326 |
| $\mu / \text{мм}^{-1}$ | 11.515 | 12.017 | 12.439 |
| $F(000)$ | 800.0 | 800.0 | 800.0 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 4.004 / 50.046 | 4.062 / 50.054 | 4.114 / 58.78 |
| Кількість рефлексів зібраних | 9113 | 11041 | 11034 |
| G.O.F. | 1.003 | 0.987 | 0.988 |
| R_1 (усі дані) | 0.0995 | 0.0914 | 0.1291 |
| wR_2 (усі дані) | 0.1716 | 0.0843 | 0.1180 |
| CCDC | 2116354 | 2116358 | 2116356 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AuPpz** при 296 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------------|------------|------------|------------|---------|
| Au1 | 7681.3(6) | 7791.8(5) | 8752.4(4) | 36.5(3) |
| Au2 | 2653.0(5) | 2783.9(6) | 8802.0(4) | 37.2(3) |
| Fe1 | 7650.0(17) | 2782.7(17) | 8801.0(13) | 23.9(5) |
| N6 | 7332(11) | 3647(12) | 7028(8) | 31(3) |
| N1 | 7456(12) | 4819(12) | 8938(9) | 39(3) |
| C8 | 8612(13) | 2387(14) | 11177(10) | 34(3) |
| C15 | 7953(13) | 2977(14) | 6374(11) | 36(4) |
| N3 | 7884(11) | 744(12) | 8647(8) | 35(3) |
| C19 | 5504(14) | 6830(14) | 5021(10) | 36(3) |
| C17 | 6363(13) | 5465(14) | 5510(10) | 33(3) |
| N8 | 6957(13) | 4775(13) | 4832(9) | 47(3) |
| C3 | 7816(14) | -314(14) | 8659(11) | 37(3) |
| C1 | 7499(16) | 5922(15) | 8856(10) | 43(4) |
| C20 | 5446(16) | 7466(16) | 3906(11) | 48(4) |
| C18 | 6572(12) | 4853(13) | 6590(10) | 28(3) |
| C16 | 7736(17) | 3547(18) | 5291(11) | 55(5) |
| N4 | 9699(10) | 2590(12) | 8702(8) | 34(3) |
| N7 | 8331(18) | 689(14) | 12786(10) | 69(5) |
| C21 | 4658(15) | 8729(17) | 3440(13) | 53(4) |
| C23 | 3931(17) | 8890(20) | 5114(14) | 70(5) |
| C7 | 8790(16) | 1795(14) | 12271(10) | 43(4) |
| C6 | 7643(19) | 278(18) | 12158(14) | 68(5) |
| C22 | 3911(17) | 9441(17) | 4043(14) | 58(5) |
| N5 | 7898(12) | 1945(12) | 10562(9) | 41(3) |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|-----------|----------|-----------|-------|
| C5 | 7398(18) | 891(17) | 11081(11) | 58(5) |
| C24 | 4746(18) | 7594(17) | 5625(12) | 59(5) |
| N2 | 5609(12) | 2935(12) | 8897(9) | 40(3) |
| C2 | 4546(16) | 2899(17) | 8868(11) | 49(4) |
| C4 | 10775(14) | 2682(15) | 8709(10) | 36(3) |
| C9 | 9541(9) | 2307(10) | 12971(7) | 35(3) |
| C14 | 9488(10) | 3697(9) | 12743(7) | 53(4) |
| C13 | 10159(12) | 4169(9) | 13412(9) | 75(6) |
| C12 | 10883(11) | 3253(13) | 14311(8) | 72(6) |
| C11 | 10936(10) | 1864(12) | 14539(7) | 69(6) |
| C10 | 10266(11) | 1391(8) | 13869(8) | 55(5) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{Å}^2 \times 10^3$) для **AuPhpz** при 296 К.

| Атом | U₁₁ | U₂₂ | U₃₃ | U₂₃ | U₁₃ | U₁₂ |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Au1 | 55.1(5) | 20.1(4) | 37.3(4) | -9.6(3) | -2.1(3) | -12.5(3) |
| Au2 | 23.3(4) | 49.3(5) | 40.4(4) | -11.2(3) | 0.8(3) | -13.1(3) |
| Fe1 | 21.5(11) | 19.5(11) | 31.8(11) | -5.9(8) | -2.0(8) | -8.2(8) |
| N6 | 25(7) | 38(8) | 40(7) | -20(6) | 2(5) | -13(6) |
| N1 | 55(7) | 20(6) | 42(6) | -12(5) | -2(5) | -5(5) |
| C8 | 29(8) | 47(9) | 32(8) | -10(7) | 4(6) | -24(7) |
| C15 | 31(9) | 26(8) | 54(9) | -19(7) | 13(7) | -1(6) |
| N3 | 34(7) | 33(8) | 39(7) | -8(6) | -2(5) | -13(6) |
| C19 | 39(7) | 33(7) | 29(6) | 1(5) | -16(5) | -10(6) |
| C17 | 28(8) | 38(9) | 27(8) | -4(7) | -2(6) | -5(7) |
| N8 | 55(9) | 47(9) | 33(7) | -3(6) | -3(6) | -11(7) |
| C3 | 36(7) | 27(7) | 43(7) | -4(6) | -20(6) | -3(6) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
| C1 | 71(12) | 33(10) | 31(8) | -11(7) | -10(7) | -21(8) |
| C20 | 52(11) | 48(11) | 38(9) | -18(8) | 8(8) | 7(8) |
| C18 | 24(8) | 24(8) | 31(8) | -11(6) | -3(6) | 6(6) |
| C16 | 74(14) | 65(12) | 24(9) | -15(8) | 24(8) | -11(10) |
| N4 | 15(6) | 51(8) | 39(7) | -15(6) | 9(5) | -15(6) |
| N7 | 131(16) | 47(10) | 34(8) | -13(7) | 4(8) | -27(10) |
| C21 | 38(10) | 53(12) | 51(10) | -3(9) | -16(8) | 5(8) |
| C23 | 52(13) | 82(15) | 63(13) | -21(11) | -10(10) | 10(10) |
| C7 | 71(12) | 32(9) | 27(8) | -9(7) | 21(7) | -18(8) |
| C6 | 90(10) | 61(8) | 61(8) | -13(7) | 2(7) | -37(7) |
| C22 | 49(12) | 48(11) | 67(12) | -8(10) | -11(9) | 2(9) |
| N5 | 49(8) | 41(8) | 40(7) | -9(6) | 17(6) | -29(6) |
| C5 | 95(15) | 62(12) | 32(9) | -10(8) | -8(9) | -51(11) |
| C24 | 86(15) | 56(12) | 32(9) | -19(9) | 0(9) | -2(10) |
| N2 | 26(6) | 46(6) | 52(6) | -17(5) | 13(5) | -15(5) |
| C2 | 44(11) | 74(12) | 39(9) | -15(8) | 2(8) | -36(9) |
| C4 | 33(9) | 53(10) | 22(7) | -2(6) | -2(6) | -19(7) |
| C9 | 34(9) | 26(8) | 40(8) | -7(7) | 5(7) | 1(6) |
| C14 | 55(8) | 63(8) | 44(7) | -7(6) | 0(6) | -29(7) |
| C13 | 86(10) | 77(9) | 73(9) | -14(7) | -3(7) | -47(8) |
| C12 | 44(12) | 109(17) | 73(13) | -24(12) | -21(10) | -37(12) |
| C11 | 73(14) | 89(16) | 40(10) | -22(10) | -8(9) | -4(12) |
| C10 | 56(12) | 56(12) | 40(10) | -5(8) | -6(8) | 2(9) |

Обрані довжини зв'язків для **AuPhpz** при 296 К.

| АТОМ | АТОМ | Довжина / Å | АТОМ | АТОМ | Довжина / Å |
|---|------------------------|-------------|------------|------------|-------------|
| Au1 | Au2¹ | 3.1071(8) | Fe1 | N6 | 2.236(11) |
| Au1 | C3² | 1.993(14) | Fe1 | N1 | 2.154(11) |
| Au1 | C1 | 1.981(14) | Fe1 | N3 | 2.158(11) |
| Au2 | C2 | 2.021(15) | Fe1 | N4 | 2.114(11) |
| Au2 | C4³ | 2.004(14) | Fe1 | N5 | 2.215(12) |
| C17 | N8 | 1.348(17) | Fe1 | N2 | 2.112(12) |
| C17 | C18 | 1.373(16) | N6 | C15 | 1.321(15) |
| N8 | C16 | 1.332(19) | N6 | C18 | 1.303(16) |
| C20 | C21 | 1.363(19) | N1 | C1 | 1.142(15) |
| N4 | C4 | 1.154(16) | C8 | C7 | 1.385(18) |
| N7 | C7 | 1.357(18) | C8 | N5 | 1.345(16) |
| N7 | C6 | 1.32(2) | C15 | C16 | 1.371(19) |
| C21 | C22 | 1.35(2) | N3 | C3 | 1.125(15) |
| C23 | C22 | 1.35(2) | N2 | C2 | 1.125(17) |
| C23 | C24 | 1.41(2) | C9 | C14 | 1.3900 |
| C19 | C17 | 1.473(18) | C9 | C10 | 1.3900 |
| C19 | C20 | 1.415(18) | C14 | C13 | 1.3900 |
| C19 | C24 | 1.39(2) | C13 | C12 | 1.3900 |
| C7 | C9 | 1.498(16) | C12 | C11 | 1.3900 |
| C6 | C5 | 1.37(2) | C11 | C10 | 1.3900 |
| N5 | C5 | 1.340(17) | | | |
| ¹ 1-X,1-Y,2-Z; ² +X,1+Y,+Z; ³ -1+X,+Y,+Z | | | | | |

Обрані кути для **AuPhpz** при 296 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|-----------------------|------------|------------------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|
| C3¹ | Au1 | Au2² | 90.2(4) | N1 | Fe1 | N5 | 90.3(4) |
| C1 | Au1 | Au2² | 89.2(4) | N3 | Fe1 | N6 | 90.1(4) |
| C1 | Au1 | C3¹ | 178.5(6) | N3 | Fe1 | N5 | 90.2(4) |
| C2 | Au2 | Au1² | 95.3(4) | N4 | Fe1 | N6 | 91.4(4) |
| C4³ | Au2 | Au12 | 85.7(3) | N4 | Fe1 | N1 | 88.5(5) |
| C4³ | Au2 | C2 | 179.0(5) | N4 | Fe1 | N3 | 90.3(4) |
| C18 | C17 | C19 | 124.7(12) | N8 | C16 | C15 | 124.4(13) |
| C16 | N8 | C17 | 115.5(12) | C4 | N4 | Fe1 | 168.2(11) |
| N3 | C3 | Au1⁴ | 177.3(13) | C6 | N7 | C7 | 113.9(14) |
| N1 | C1 | Au1 | 176.6(14) | C22 | C21 | C20 | 120.3(16) |
| C21 | C20 | C19 | 122.6(14) | C22 | C23 | C24 | 121.3(17) |
| N6 | C18 | C17 | 125.0(12) | C8 | C7 | C9 | 122.2(12) |
| N4 | Fe1 | N5 | 90.3(4) | N2 | Fe1 | N3 | 88.5(4) |
| N5 | Fe1 | N6 | 178.2(4) | N2 | Fe1 | N4 | 178.8(4) |
| N2 | Fe1 | N6 | 88.6(4) | N7 | C6 | C5 | 124.3(15) |
| N2 | Fe1 | N1 | 92.6(5) | C21 | C22 | C23 | 119.9(17) |
| C8 | N5 | Fe1 | 123.4(9) | C5 | N5 | C8 | 115.3(12) |
| C5 | N5 | Fe1 | 121.2(9) | N5 | C5 | C6 | 122.0(14) |
| N1 | Fe1 | N6 | 89.4(4) | N5 | C8 | C7 | 121.6(13) |
| N1 | Fe1 | N3 | 178.8(4) | N6 | C15 | C16 | 119.4(14) |
| C18 | N6 | Fe1 | 121.9(9) | C3 | N3 | Fe1 | 168.3(12) |
| C18 | N6 | C15 | 116.8(12) | C9 | C14 | C13 | 120.0 |
| C1 | N1 | Fe1 | 167.4(12) | C10 | C11 | C12 | 120.0 |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|---|------------|------------------------|-----------|--|------------|------------|------------|-----------|
| N7 | C7 | C8 | 122.8(13) | | N2 | Fe1 | N5 | 89.7(4) |
| N7 | C7 | C9 | 115.0(12) | | C15 | N6 | Fe1 | 121.3(10) |
| C19 | C24 | C23 | 119.9(14) | | C20 | C19 | C17 | 121.8(13) |
| C2 | N2 | Fe1 | 170.9(12) | | C24 | C19 | C17 | 122.2(13) |
| N2 | C2 | Au2 | 178.3(14) | | C24 | C19 | C20 | 116.0(13) |
| N4 | C4 | Au2⁵ | 177.0(12) | | N8 | C17 | C19 | 116.5(12) |
| C14 | C9 | C7 | 120.3(8) | | N8 | C17 | C18 | 118.8(12) |
| C14 | C9 | C10 | 120.0 | | C10 | C9 | C7 | 119.7(9) |
| C14 | C13 | C12 | 120.0 | | C11 | C12 | C13 | 120.0 |
| C11 | C10 | C9 | 120.0 | | | | | |
| ¹ 1-X,-Y,1-Z; ² +X,-1+Y,+Z; ³ 1/2+X,1/2-Y,1/2+Z; ⁴ +X,1+Y,+Z; ⁵ -1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z | | | | | | | | |

Торсійні кути для **AuPhpz** при 296 К.

| A | B | C | D | Кут / ° | A | B | C | D | Кут / ° |
|------------|------------|------------|------------|----------------|------------|------------|------------|------------|----------------|
| Fe1 | N6 | C15 | C16 | -179.6(11) | C20 | C19 | C17 | C18 | 172.8(14) |
| Fe1 | N6 | C18 | C17 | 177.9(10) | C20 | C19 | C24 | C23 | 3(2) |
| Fe1 | N5 | C5 | C6 | 173.9(14) | C20 | C21 | C22 | C23 | -1(3) |
| N6 | C15 | C16 | N8 | 2(2) | C18 | N6 | C15 | C16 | -2.3(19) |
| C8 | C7 | C9 | C14 | 34.8(18) | C18 | C17 | N8 | C16 | -2(2) |
| C8 | C7 | C9 | C10 | -147.0(12) | N7 | C7 | C9 | C10 | 31.3(17) |
| C17 | C19 | C24 | C23 | -179.4(15) | N7 | C6 | C5 | N5 | 3(3) |
| C17 | N8 | C16 | C15 | 0(2) | C7 | C8 | N5 | Fe1 | -177.1(11) |
| N8 | C17 | C18 | N6 | 2(2) | C7 | C8 | N5 | C5 | -1(2) |
| C20 | C19 | C17 | N8 | -9(2) | C7 | N7 | C6 | C5 | 0(3) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C7 | C9 | C14 | C13 | 178.2(10) | C19 | C17 | N8 | C16 | 179.6(13) |
| C7 | C9 | C10 | C11 | -178.2(10) | C19 | C17 | C18 | N6 | -179.8(12) |
| C6 | N7 | C7 | C8 | -3(3) | C19 | C20 | C21 | C22 | 1(3) |
| C6 | N7 | C7 | C9 | 178.3(15) | C17 | C19 | C20 | C21 | -179.9(14) |
| C22 | C23 | C24 | C19 | -3(3) | C24 | C19 | C20 | C21 | -2(2) |
| N5 | C8 | C7 | N7 | 4(2) | C24 | C23 | C22 | C21 | 2(3) |
| N5 | C8 | C7 | C9 | -177.8(13) | C9 | C14 | C13 | C12 | 0.0 |
| N7 | C7 | C9 | C14 | -146.9(12) | C14 | C9 | C10 | C11 | 0.0 |
| C24 | C19 | C17 | N8 | 174.2(14) | C14 | C13 | C12 | C11 | 0.0 |
| C24 | C19 | C17 | C18 | -4(2) | C13 | C12 | C11 | C10 | 0.0 |
| C8 | N5 | C5 | C6 | -2(3) | C12 | C11 | C10 | C9 | 0.0 |
| C15 | N6 | C18 | C17 | 0.6(19) | C10 | C9 | C14 | C13 | 0.0 |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AuPhpz** при 296 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|
| H8 | 8994.48 | 3107.5 | 10859.21 | 41 |
| H15 | 8532.21 | 2126.97 | 6645.1 | 44 |
| H20 | 5965.68 | 7003.23 | 3475.7 | 58 |
| H18 | 6136.4 | 5335.94 | 7043.6 | 33 |
| H16 | 8160.13 | 3041.72 | 4847.56 | 67 |
| H21 | 4635.92 | 9101.36 | 2703.07 | 63 |
| H23 | 3396.99 | 9380.54 | 5522.2 | 84 |
| H6 | 7301.79 | -476.21 | 12465.45 | 82 |
| H22 | 3382.78 | 10306.99 | 3722.55 | 70 |
| H5 | 6869.68 | 564.74 | 10700.16 | 70 |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|----------|---------|----------|----|
| H24 | 4775.76 | 7251.35 | 6365.45 | 71 |
| H14 | 9003.7 | 4309.76 | 12141.55 | 64 |
| H13 | 10123.22 | 5098.95 | 13259.34 | 90 |
| H12 | 11331.74 | 3569.46 | 14758.65 | 87 |
| H11 | 11420.75 | 1250.77 | 15140.18 | 83 |
| H10 | 10301.24 | 461.55 | 14022.4 | 66 |

Координати атомів ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AuPhpz** при 200 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|------------|------------|------------|--------------|
| Au2 | 7334.5(5) | 2227.9(5) | 6238.4(4) | 26.51(17) |
| Au1 | 2374.1(5) | 7224.1(5) | 6204.7(4) | 27.74(17) |
| Fe1 | 7371.8(16) | 7233.4(16) | 6193.7(12) | 16.9(4) |
| C21 | 10317(8) | 1327(9) | 11549(4) | 43(4) |
| C22 | 11109(8) | 581(7) | 10938(7) | 45(4) |
| C23 | 11090(8) | 1127(8) | 9823(6) | 49(4) |
| C24 | 10279(8) | 2419(8) | 9320(4) | 34(3) |
| C19 | 9488(7) | 3165(7) | 9932(6) | 34(3) |
| C20 | 9507(7) | 2619(9) | 11046(6) | 44(4) |
| N2 | 7517(9) | 5273(10) | 6064(7) | 27(3) |
| C15 | 6993(12) | 7069(13) | 8542(9) | 31(3) |
| C9 | 5463(8) | 7684(8) | 2069(6) | 25(3) |
| C14 | 5509(8) | 6274(7) | 2285(5) | 39(4) |
| C13 | 4837(9) | 5799(7) | 1589(7) | 54(4) |
| C12 | 4118(8) | 6734(10) | 678(6) | 41(4) |
| C11 | 4072(8) | 8144(9) | 462(5) | 50(4) |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|-----------|-----------|----------|-------|
| C10 | 4745(8) | 8619(6) | 1158(6) | 45(4) |
| N3 | 9366(10) | 7080(10) | 6120(7) | 26(2) |
| N5 | 7142(9) | 8064(9) | 4495(7) | 23(2) |
| C17 | 8631(11) | 4569(11) | 9437(9) | 22(3) |
| C4 | 7196(11) | 10311(13) | 6333(9) | 27(3) |
| N8 | 8019(10) | 5270(11) | 10102(7) | 33(3) |
| N1 | 5372(9) | 7403(9) | 6268(7) | 22(2) |
| N4 | 7181(10) | 9202(10) | 6330(7) | 28(3) |
| C18 | 8474(11) | 5173(13) | 8321(9) | 29(2) |
| C7 | 6233(12) | 8199(11) | 2766(9) | 25(3) |
| C16 | 7216(11) | 6494(13) | 9656(9) | 29(2) |
| N7 | 6742(12) | 9298(10) | 2274(7) | 42(3) |
| N6 | 7643(9) | 6407(9) | 7867(7) | 28(3) |
| C2 | 7466(12) | 4139(13) | 6123(9) | 31(3) |
| C6 | 7464(14) | 9724(13) | 2879(10) | 49(4) |
| C1 | 4254(13) | 7353(11) | 6270(8) | 22(3) |
| C3 | 10477(13) | 7091(11) | 6147(8) | 23(3) |
| C5 | 7710(13) | 9109(12) | 3993(10) | 36(3) |
| C8 | 6395(10) | 7630(10) | 3877(8) | 15(3) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{Å}^2 \times 10^3$) для **AuPhpz** при 200 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Au2 | 33.9(3) | 21.8(3) | 23.7(3) | -6.5(2) | 0.7(2) | -6.0(2) |
| Au1 | 24.0(3) | 31.8(3) | 24.4(3) | -6.0(2) | 2.9(2) | -2.8(2) |
| Fe1 | 17.2(9) | 14.0(9) | 20.7(9) | -5.3(7) | 1.0(7) | -5.7(7) |
| C21 | 35(9) | 70(12) | 23(7) | -13(7) | -12(6) | -10(8) |
| C22 | 36(9) | 56(11) | 45(9) | -16(8) | -10(7) | -13(8) |
| C23 | 60(11) | 48(11) | 47(9) | -32(8) | 1(8) | -2(8) |
| C24 | 50(9) | 32(9) | 21(7) | -15(6) | 3(6) | -3(7) |
| C19 | 22(8) | 54(10) | 35(8) | -21(7) | -3(6) | -18(7) |
| C20 | 18(8) | 78(12) | 31(8) | -19(8) | 4(6) | 1(8) |
| N2 | 20(6) | 33(7) | 25(6) | -6(5) | -2(4) | -5(5) |
| C15 | 31(8) | 25(8) | 46(8) | -18(7) | 15(6) | -14(6) |
| C9 | 18(7) | 17(7) | 31(7) | -1(6) | 3(5) | 3(6) |
| C14 | 46(9) | 32(9) | 35(8) | 1(6) | -19(7) | -12(7) |
| C13 | 70(12) | 50(10) | 48(9) | -3(8) | -14(8) | -40(9) |
| C12 | 30(8) | 61(11) | 48(9) | -27(8) | 15(7) | -30(8) |
| C11 | 42(10) | 67(12) | 33(8) | -16(8) | -3(7) | 5(8) |
| C10 | 57(11) | 42(10) | 44(9) | -27(8) | 5(7) | -8(8) |
| N3 | 36(7) | 20(6) | 21(5) | -7(4) | 0(5) | -1(5) |
| N5 | 28(6) | 11(6) | 29(6) | -7(5) | 9(5) | 2(5) |
| C17 | 16(7) | 21(7) | 32(7) | -13(6) | 17(5) | -4(6) |
| C4 | 16(7) | 33(9) | 29(7) | 1(6) | 0(5) | -10(6) |
| N8 | 28(7) | 36(7) | 33(6) | -11(5) | 4(5) | -3(6) |
| N1 | 24(6) | 23(6) | 21(5) | -6(4) | 1(5) | -6(5) |
| N4 | 37(7) | 24(7) | 23(5) | 3(5) | 7(5) | -18(6) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|------------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|
| C18 | 18(5) | 43(6) | 42(6) | -32(5) | 5(4) | -11(5) |
| C7 | 31(8) | 11(7) | 32(7) | -5(6) | 5(6) | -4(6) |
| C16 | 18(5) | 43(6) | 42(6) | -32(5) | 5(4) | -11(5) |
| N7 | 86(10) | 24(7) | 27(6) | -13(5) | 12(6) | -26(7) |
| N6 | 25(6) | 12(6) | 50(7) | -14(5) | 1(5) | -5(5) |
| C2 | 26(8) | 32(9) | 36(8) | -10(7) | -4(6) | -6(7) |
| C6 | 99(13) | 22(8) | 36(8) | -9(7) | 14(8) | -33(8) |
| C1 | 48(9) | 11(7) | 6(6) | 2(5) | 2(6) | -9(6) |
| C3 | 37(8) | 8(7) | 22(6) | -7(5) | 8(6) | 2(6) |
| C5 | 54(10) | 25(8) | 41(8) | -15(7) | 10(7) | -25(7) |
| C8 | 8(6) | 12(7) | 22(6) | 4(5) | 6(5) | -3(5) |

Обрані довжини зв'язків для **AuPhpz** при 200 К.

| Атом | Атом | Довжина / Å | Атом | Атом | Довжина / Å |
|-------------|------------------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|
| Au2 | Au1¹ | 3.0701(6) | C21 | C20 | 1.3900 |
| Au2 | C4² | 1.980(13) | C22 | C23 | 1.3900 |
| Au2 | C2 | 1.966(13) | C23 | C24 | 1.3900 |
| Au1 | C1 | 1.971(13) | C24 | C19 | 1.3900 |
| Au1 | C3³ | 1.990(13) | C19 | C20 | 1.3900 |
| Fe1 | N2 | 2.046(10) | C19 | C17 | 1.488(12) |
| Fe1 | N3 | 2.026(10) | N2 | C2 | 1.161(13) |
| Fe1 | N5 | 2.115(9) | C15 | C16 | 1.395(15) |
| Fe1 | N1 | 2.029(10) | C15 | N6 | 1.339(13) |
| Fe1 | N4 | 2.051(10) | C9 | C14 | 1.3900 |
| Fe1 | N6 | 2.087(9) | C9 | C10 | 1.3900 |
| C21 | C22 | 1.3900 | C9 | C7 | 1.479(12) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|--|------------|-----------|--|------------|------------|-----------|
| C14 | C13 | 1.3900 | | C4 | N4 | 1.147(13) |
| C13 | C12 | 1.3900 | | N8 | C16 | 1.325(14) |
| C12 | C11 | 1.3900 | | N1 | C1 | 1.163(13) |
| C11 | C10 | 1.3900 | | C18 | N6 | 1.345(13) |
| N3 | C3 | 1.146(13) | | C7 | N7 | 1.344(14) |
| N5 | C5 | 1.339(13) | | C7 | C8 | 1.386(14) |
| N5 | C8 | 1.338(12) | | N7 | C6 | 1.304(14) |
| C17 | N8 | 1.340(12) | | C6 | C5 | 1.401(16) |
| C17 | C18 | 1.396(15) | | | | |
| ¹ 1-X,1-Y,1-Z; ² +X,-1+Y,+Z; ³ -1+X,+Y,+Z | | | | | | |

Обрані кути для **AuPhpz** при 200 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|-----------------------|-------------|------------------------|----------------|--|-------------|-------------|-------------|----------------|
| C4¹ | Au2 | Au1² | 89.2(3) | | C22 | C23 | C24 | 120.0 |
| C2 | Au2 | Au1² | 90.0(3) | | C23 | C24 | C19 | 120.0 |
| C2 | Au2 | C4¹ | 179.2(5) | | C24 | C19 | C17 | 122.1(7) |
| C1 | Au1 | Au2² | 85.6(3) | | C20 | C19 | C24 | 120.0 |
| C1 | Au1 | C3³ | 179.7(4) | | C20 | C19 | C17 | 117.9(7) |
| C3³ | Au1 | Au2² | 94.7(3) | | C19 | C20 | C21 | 120.0 |
| N2 | Fe1 | N5 | 90.8(3) | | C2 | N2 | Fe1 | 169.3(10) |
| N2 | Fe1 | N4 | 178.7(4) | | N6 | C15 | C16 | 120.3(11) |
| N2 | Fe1 | N6 | 89.1(3) | | C14 | C9 | C10 | 120.0 |
| N3 | Fe1 | N2 | 92.9(4) | | C14 | C9 | C7 | 120.7(7) |
| N3 | Fe1 | N5 | 89.9(4) | | C10 | C9 | C7 | 119.2(7) |
| N3 | Fe1 | N1 | 179.5(4) | | N8 | C17 | C18 | 119.9(10) |
| C23 | C22 | C21 | 120.0 | | C18 | C17 | C19 | 122.4(10) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|--|------------|------------------------|-----------|--|------------|------------|------------------------|-----------|
| N4 | C4 | Au2⁴ | 175.0(10) | | C9 | C14 | C13 | 120.0 |
| C16 | N8 | C17 | 117.4(10) | | C14 | C13 | C12 | 120.0 |
| C1 | N1 | Fe1 | 171.5(10) | | C11 | C12 | C13 | 120.0 |
| C4 | N4 | Fe1 | 172.2(9) | | C12 | C11 | C10 | 120.0 |
| N6 | C18 | C17 | 122.6(10) | | C11 | C10 | C9 | 120.0 |
| N7 | C7 | C9 | 116.6(10) | | C3 | N3 | Fe1 | 172.5(9) |
| N7 | C7 | C8 | 120.6(11) | | C5 | N5 | Fe1 | 120.3(8) |
| C8 | C7 | C9 | 122.8(10) | | C8 | N5 | Fe1 | 122.9(7) |
| N8 | C16 | C15 | 123.0(11) | | C8 | N5 | C5 | 116.8(10) |
| C6 | N7 | C7 | 116.8(11) | | N8 | C17 | C19 | 117.7(9) |
| N3 | Fe1 | N4 | 88.4(4) | | C15 | N6 | Fe1 | 121.9(8) |
| N3 | Fe1 | N6 | 88.9(4) | | C15 | N6 | C18 | 116.7(10) |
| N1 | Fe1 | N2 | 87.6(4) | | C18 | N6 | Fe1 | 121.4(8) |
| N1 | Fe1 | N5 | 90.1(3) | | N2 | C2 | Au2 | 178.5(12) |
| N1 | Fe1 | N4 | 91.1(4) | | N7 | C6 | C5 | 123.5(12) |
| N1 | Fe1 | N6 | 91.1(4) | | N1 | C1 | Au1 | 176.8(10) |
| N4 | Fe1 | N5 | 89.3(3) | | N3 | C3 | Au1⁵ | 176.6(10) |
| N4 | Fe1 | N6 | 90.8(3) | | N5 | C5 | C6 | 119.8(11) |
| N6 | Fe1 | N5 | 178.8(4) | | N5 | C8 | C7 | 122.3(10) |
| C22 | C21 | C20 | 120.0 | | | | | |
| ¹ +X,-1+Y,+Z; ² 1-X,1-Y,1-Z; ³ -1+X,+Y,+Z; ⁴ +X,1+Y,+Z; ⁵ 1+X,+Y,+Z | | | | | | | | |

Торсійні кути для AuPhpz при 200 К.

| A | B | C | D | Кут / ° | A | B | C | D | Кут / ° |
|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|------------|
| Fe1 | N5 | C5 | C6 | -174.9(9) | C9 | C14 | C13 | C12 | 0.0 |
| Fe1 | N5 | C8 | C7 | 178.8(8) | C9 | C7 | N7 | C6 | -177.5(10) |
| C21 | C22 | C23 | C24 | 0.0 | C9 | C7 | C8 | N5 | 177.0(9) |
| C22 | C21 | C20 | C19 | 0.0 | C14 | C9 | C10 | C11 | 0.0 |
| C22 | C23 | C24 | C19 | 0.0 | C14 | C9 | C7 | N7 | 144.9(9) |
| C23 | C24 | C19 | C20 | 0.0 | C14 | C9 | C7 | C8 | -37.5(13) |
| C23 | C24 | C19 | C17 | 178.3(8) | C14 | C13 | C12 | C11 | 0.0 |
| C24 | C19 | C20 | C21 | 0.0 | C13 | C12 | C11 | C10 | 0.0 |
| C24 | C19 | C17 | N8 | -172.8(8) | C12 | C11 | C10 | C9 | 0.0 |
| C24 | C19 | C17 | C18 | 5.9(13) | C10 | C9 | C14 | C13 | 0.0 |
| C19 | C17 | N8 | C16 | -177.4(9) | C10 | C9 | C7 | N7 | -31.7(13) |
| C19 | C17 | C18 | N6 | 176.1(9) | C10 | C9 | C7 | C8 | 145.9(9) |
| C20 | C21 | C22 | C23 | 0.0 | C17 | C19 | C20 | C21 | -178.4(7) |
| C20 | C19 | C17 | N8 | 5.6(12) | C17 | N8 | C16 | C15 | -0.2(17) |
| C20 | C19 | C17 | C18 | -175.8(8) | C17 | C18 | N6 | Fe1 | -177.2(8) |
| C17 | C18 | N6 | C15 | 2.3(16) | C16 | C15 | N6 | Fe1 | -179.0(8) |
| N8 | C17 | C18 | N6 | -5.3(18) | C16 | C15 | N6 | C18 | 1.5(16) |
| C18 | C17 | N8 | C16 | 4.0(17) | N7 | C7 | C8 | N5 | -5.4(18) |
| C7 | C9 | C14 | C13 | -176.6(8) | N7 | C6 | C5 | N5 | -3(2) |
| C7 | C9 | C10 | C11 | 176.6(8) | N6 | C15 | C16 | N8 | -2.7(18) |
| C7 | N7 | C6 | C5 | -1(2) | C5 | N5 | C8 | C7 | 1.6(16) |
| C8 | N5 | C5 | C6 | 2.4(17) | C8 | C7 | N7 | C6 | 4.8(18) |

Продовження додатку А

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **AuPfpz** при 200 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|----------|----------|----------|-------|
| H21 | 10330.36 | 953.65 | 12311.07 | 51 |
| H22 | 11662.81 | -302.51 | 11281.31 | 54 |
| H23 | 11630.81 | 616.83 | 9404.97 | 59 |
| H24 | 10266.38 | 2792.35 | 8558.37 | 40 |
| H20 | 8965.9 | 3129.21 | 11464.45 | 52 |
| H15 | 6378.74 | 7933.05 | 8260.21 | 37 |
| H14 | 6000.11 | 5634.8 | 2907.2 | 47 |
| H13 | 4868.02 | 4835.17 | 1736.41 | 65 |
| H12 | 3658.69 | 6409.13 | 202.6 | 49 |
| H11 | 3581.44 | 8782.73 | -160.43 | 60 |
| H10 | 4713.52 | 9582.38 | 1010.36 | 54 |
| H18 | 8974.71 | 4693.88 | 7864.83 | 35 |
| H16 | 6770.77 | 7004.72 | 10115.85 | 35 |
| H6 | 7843.52 | 10491.88 | 2546.88 | 59 |
| H5 | 8276.95 | 9431.9 | 4391.21 | 44 |
| H8 | 5960.36 | 6906.37 | 4210.64 | 19 |

Координати атомів ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **AgPfpz** при 112 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|-----------|------------|------------|-----------|
| Au1 | 7382.8(6) | 7769.0(7) | 1203.7(5) | 13.51(15) |
| Au2 | 2342.6(6) | 12761.2(6) | 1232.2(5) | 13.65(16) |
| Fe1 | 2377(2) | 7750(2) | 1178.0(16) | 10.7(4) |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|----------|----------|-----------|-----------|
| C6 | 2582(17) | 5312(16) | -2023(12) | 29(4) |
| N5 | 2177(11) | 6959(12) | -433(9) | 12.7(18) |
| N3 | 430(11) | 7596(12) | 1246(9) | 13.3(19) |
| C5 | 2763(16) | 5940(16) | -917(12) | 24(4) |
| N1 | 4330(12) | 7922(12) | 1147(9) | 13.3(19) |
| C3 | -656(15) | 7615(15) | 1250(11) | 13.51(15) |
| N2 | 2505(11) | 9639(12) | 1050(9) | 11.8(18) |
| C1 | 5462(14) | 7915(15) | 1168(11) | 13.51(15) |
| C12 | -887(14) | 8262(16) | -4354(11) | 17(2) |
| C8 | 1409(14) | 7383(15) | -1083(10) | 13(3) |
| C18 | 3482(8) | 9840(8) | 3243(6) | 14.9(17) |
| C17 | 3659(8) | 10409(7) | 4364(6) | 15.2(17) |
| N8 | 2975(8) | 9681(8) | 5039(4) | 16(3) |
| C16 | 2113(8) | 8383(8) | 4593(6) | 14.9(17) |
| C15 | 1936(8) | 7814(7) | 3472(6) | 15.2(17) |
| N6 | 2621(8) | 8542(8) | 2796(4) | 12.7(18) |
| N7 | 1806(12) | 5682(14) | -2709(10) | 23(3) |
| C7 | 1257(15) | 6780(16) | -2206(11) | 17(2) |
| C19 | 4504(8) | 11791(7) | 4885(6) | 15.2(17) |
| C24 | 5294(9) | 12554(9) | 4280(5) | 16(2) |
| C23 | 6103(8) | 13860(8) | 4797(6) | 14.9(17) |
| C22 | 6122(8) | 14402(7) | 5919(6) | 15.2(17) |
| C21 | 5332(9) | 13639(9) | 6524(5) | 16(2) |
| C20 | 4523(8) | 12333(8) | 6007(6) | 14.9(17) |
| C10 | -266(15) | 6355(17) | -3846(11) | 24(4) |
| C4 | 2235(15) | 4735(16) | 1329(11) | 17(2) |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|----------|-----------|-----------|----------|
| N4 | 2209(11) | 5832(12) | 1288(8) | 11.8(18) |
| C2 | 2446(15) | 10776(15) | 1123(11) | 17(2) |
| C9 | 457(15) | 7267(16) | -2920(11) | 17(2) |
| C14 | 486(15) | 8717(16) | -2714(11) | 19(4) |
| C11 | -923(15) | 6844(18) | -4557(12) | 28(4) |
| C13 | -156(16) | 9222(18) | -3454(12) | 29(4) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AgPpz** при 112 К.

| Атом | U₁₁ | U₂₂ | U₃₃ | U₂₃ | U₁₃ | U₁₂ |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Au1 | 6.9(3) | 13.8(3) | 18.9(3) | 5.6(3) | 1.0(2) | -1.2(2) |
| Au2 | 15.0(4) | 6.8(3) | 18.6(3) | 5.0(2) | 0.4(2) | -1.1(2) |
| Fe1 | 8.1(12) | 5.9(10) | 16.2(11) | 3.1(9) | 1.2(8) | -3.1(8) |
| C6 | 39(12) | 14(9) | 34(10) | 12(8) | 0(8) | -2(8) |
| N5 | 4(5) | 14(5) | 20(5) | 7(4) | 2(3) | 1(3) |
| N3 | 6(5) | 13(5) | 22(5) | 10(4) | -7(4) | -1(3) |
| C5 | 32(11) | 19(10) | 22(9) | 7(8) | 5(7) | 2(8) |
| N1 | 6(5) | 13(5) | 22(5) | 10(4) | -7(4) | -1(3) |
| C3 | 6.9(3) | 13.8(3) | 18.9(3) | 5.6(3) | 1.0(2) | -1.2(2) |
| N2 | 9(5) | 13(5) | 17(5) | 7(4) | 3(3) | 5(4) |
| C1 | 6.9(3) | 13.8(3) | 18.9(3) | 5.6(3) | 1.0(2) | -1.2(2) |
| C12 | 12(5) | 18(5) | 21(5) | 9(4) | 5(4) | 1(4) |
| C8 | 8(8) | 16(8) | 16(8) | 10(7) | -2(6) | 0(6) |
| C18 | 5(4) | 18(4) | 22(4) | 10(4) | 0(3) | 0(3) |
| C17 | 14(5) | 12(4) | 15(4) | 0(3) | 4(3) | -2(3) |
| N8 | 13(7) | 15(7) | 24(7) | 11(6) | 2(6) | 5(5) |
| C16 | 5(4) | 18(4) | 22(4) | 10(4) | 0(3) | 0(3) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| C15 | 14(5) | 12(4) | 15(4) | 0(3) | 4(3) | -2(3) |
| N6 | 4(5) | 14(5) | 20(5) | 7(4) | 2(3) | 1(3) |
| N7 | 14(8) | 25(8) | 28(8) | 13(7) | 2(6) | -10(6) |
| C7 | 12(5) | 18(5) | 21(5) | 9(4) | 5(4) | 1(4) |
| C19 | 14(5) | 12(4) | 15(4) | 0(3) | 4(3) | -2(3) |
| C24 | 15(6) | 8(6) | 21(6) | 6(5) | -4(5) | -7(4) |
| C23 | 5(4) | 18(4) | 22(4) | 10(4) | 0(3) | 0(3) |
| C22 | 14(5) | 12(4) | 15(4) | 0(3) | 4(3) | -2(3) |
| C21 | 15(6) | 8(6) | 21(6) | 6(5) | -4(5) | -7(4) |
| C20 | 5(4) | 18(4) | 22(4) | 10(4) | 0(3) | 0(3) |
| C10 | 26(11) | 24(10) | 18(9) | 10(8) | 9(7) | -6(8) |
| C4 | 24(7) | 17(6) | 16(6) | 9(5) | 2(5) | 13(5) |
| N4 | 9(5) | 13(5) | 17(5) | 7(4) | 3(3) | 5(4) |
| C2 | 24(7) | 17(6) | 16(6) | 9(5) | 2(5) | 13(5) |
| C9 | 12(5) | 18(5) | 21(5) | 9(4) | 5(4) | 1(4) |
| C14 | 25(10) | 26(10) | 11(8) | 12(7) | 3(7) | 9(7) |
| C11 | 14(10) | 37(11) | 24(9) | 11(8) | -5(7) | -16(8) |
| C13 | 30(11) | 30(11) | 32(10) | 15(9) | 7(8) | 13(8) |

Обрані довжини зв'язків для **AgPhpz** при 112 К.

| Атом | Атом | Довжина / Å | Атом | Атом | Довжина / Å |
|-------------|------------------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|
| Au1 | Au2¹ | 3.0464(8) | Fe1 | N5 | 1.993(11) |
| Au1 | C3² | 2.025(14) | Fe1 | N3 | 1.949(12) |
| Au1 | C1 | 1.981(14) | Fe1 | N1 | 1.952(12) |
| Au2 | C4³ | 1.994(14) | Fe1 | N2 | 1.945(11) |
| Au2 | C2 | 2.001(14) | Fe1 | N6 | 2.003(5) |

Продовження додатку А

| | | | | | |
|---|------------|-----------|------------|------------|-----------|
| Fe1 | N4 | 1.962(11) | N3 | C3 | 1.104(16) |
| C6 | C5 | 1.380(19) | N1 | C1 | 1.147(16) |
| C6 | N7 | 1.355(17) | N2 | C2 | 1.142(16) |
| N5 | C5 | 1.300(17) | C12 | C11 | 1.38(2) |
| N5 | C8 | 1.349(15) | C12 | C13 | 1.38(2) |
| N7 | C7 | 1.345(18) | C8 | C7 | 1.395(18) |
| C7 | C9 | 1.469(18) | C18 | C17 | 1.3900 |
| C19 | C24 | 1.3900 | C18 | N6 | 1.3900 |
| C19 | C20 | 1.3900 | C17 | N8 | 1.3900 |
| C24 | C23 | 1.3900 | C17 | C19 | 1.460(8) |
| C23 | C22 | 1.3900 | N8 | C16 | 1.3900 |
| C22 | C21 | 1.3900 | C16 | C15 | 1.3900 |
| C21 | C20 | 1.3900 | C15 | N6 | 1.3900 |
| C10 | C9 | 1.383(19) | C9 | C14 | 1.411(19) |
| C10 | C11 | 1.382(18) | C14 | C13 | 1.412(18) |
| C4 | N4 | 1.133(16) | | | |
| ¹ 1-X,2-Y,-Z; ² 1+X,+Y,+Z; ³ +X,1+Y,+Z | | | | | |

Обрані кути для **AgPhpz** при 112 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|-----------------------|-------------|------------------------|----------------|--|-------------|-------------|------------------------|----------------|
| C3¹ | Au1 | Au2² | 84.9(4) | | C2 | Au2 | Au1² | 91.1(4) |
| C1 | Au1 | Au2² | 95.5(4) | | N5 | Fe1 | N6 | 178.7(4) |
| C1 | Au1 | C3¹ | 179.6(5) | | N3 | Fe1 | N5 | 90.8(5) |
| C4³ | Au2 | Au1² | 88.5(4) | | N3 | Fe1 | N1 | 178.7(5) |
| C4³ | Au2 | C2 | 179.6(6) | | N3 | Fe1 | N6 | 90.4(4) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|------------|------------|------------------------|-----------|--|-------------|------------|------------|-----------|
| N3 | Fe1 | N4 | 91.1(5) | | C8 | C7 | C9 | 122.6(14) |
| N1 | Fe1 | N5 | 90.5(5) | | N7 | C7 | C8 | 122.2(13) |
| C5 | N5 | Fe1 | 120.3(10) | | N7 | C7 | C9 | 115.2(13) |
| C5 | N5 | C8 | 115.9(13) | | C24 | C19 | C17 | 121.1(6) |
| C8 | N5 | Fe1 | 123.7(10) | | C24 | C19 | C20 | 120.0 |
| C3 | N3 | Fe1 | 173.5(12) | | C20 | C19 | C17 | 118.9(6) |
| N5 | C5 | C6 | 121.8(15) | | C23 | C24 | C19 | 120.0 |
| C1 | N1 | Fe1 | 173.5(11) | | C24 | C23 | C22 | 120.0 |
| N3 | C3 | Au1⁴ | 175.7(13) | | C21 | C22 | C23 | 120.0 |
| C2 | N2 | Fe1 | 168.3(12) | | C20 | C21 | C22 | 120.0 |
| N1 | C1 | Au1 | 176.1(12) | | C21 | C20 | C19 | 120.0 |
| C11 | C12 | C13 | 120.5(14) | | C11 | C10 | C9 | 121.3(15) |
| N5 | C8 | C7 | 122.4(14) | | C18 | C17 | C19 | 122.8(6) |
| C17 | C18 | N6 | 120.0 | | N8 | C17 | C18 | 120.0 |
| N1 | Fe1 | N6 | 88.3(4) | | N8 | C17 | C19 | 117.1(6) |
| N1 | Fe1 | N4 | 88.9(5) | | C16 | N8 | C17 | 120.0 |
| N2 | Fe1 | N5 | 90.7(5) | | C15 | C16 | N8 | 120.0 |
| N2 | Fe1 | N3 | 87.9(5) | | C16 | C15 | N6 | 120.0 |
| N2 | Fe1 | N1 | 92.1(5) | | C18 | N6 | Fe1 | 119.2(4) |
| N2 | Fe1 | N6 | 89.6(4) | | C15 | N6 | Fe1 | 120.8(4) |
| N2 | Fe1 | N4 | 178.7(5) | | C15) | N6 | C18 | 120.0 |
| N4 | Fe1 | N5 | 88.6(5) | | C7 | N7 | C6 | 112.9(14) |
| N4 | Fe1 | N6 | 91.2(4) | | N2 | C2 | Au2 | 179.3(13) |
| N7 | C6 | C5 | 124.6(16) | | C10 | C9 | C7 | 121.9(14) |
| N4 | C4 | Au2⁵ | 173.7(12) | | C10 | C9 | C14 | 117.9(13) |
| C4 | N4 | Fe1 | 173.5(12) | | C14 | C9 | C7 | 120.0(14) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|---|------------|------------|-----------|--|------------|------------|------------|-----------|
| C9 | C14 | C13 | 120.9(15) | | C12 | C13 | C14 | 118.7(15) |
| C12 | C11 | C10 | 120.6(15) | | | | | |
| ¹ 1+X,+Y,+Z; ² 1-X,2-Y,-Z; ³ +X,1+Y,+Z; ⁴ -1+X,+Y,+Z; ⁵ +X,-1+Y,+Z | | | | | | | | |

Торсійні кути для **AgPhpz** при 112 К.

| A | B | C | D | Кут / ° | A | B | C | D | Кут / ° |
|------------|------------|------------|------------|----------------|------------|------------|------------|------------|----------------|
| Fe1 | N5 | C5 | C6 | 176.1(11) | C17 | C18 | N6 | C15 | 0.0 |
| Fe1 | N5 | C8 | C7 | -178.1(10) | C17 | N8 | C16 | C15 | 0.0 |
| C6 | N7 | C7 | C8 | -4(2) | C17 | C19 | C24 | C23 | -179.2(9) |
| C6 | N7 | C7 | C9 | 177.3(12) | C17 | C19 | C20 | C21 | 179.2(8) |
| N5 | C8 | C7 | N7 | 4(2) | N8 | C17 | C19 | C24 | 175.7(5) |
| N5 | C8 | C7 | C9 | -178.1(13) | N8 | C17 | C19 | C20 | -3.5(9) |
| C5 | C6 | N7 | C7 | 2(2) | N8 | C16 | C15 | N6 | 0.0 |
| C5 | N5 | C8 | C7 | -1(2) | C16 | C15 | N6 | Fe1 | -179.7(5) |
| C8 | N5 | C5 | C6 | -1(2) | C16 | C15 | N6 | C18 | 0.0 |
| C8 | C7 | C9 | C10 | -146.1(15) | N6 | C18 | C17 | N8 | 0.0 |
| C8 | C7 | C9 | C14 | 38(2) | N6 | C18 | C17 | C19 | -177.4(9) |
| C18 | C17 | N8 | C16 | 0.0 | N7 | C6 | C5 | N5 | 0(3) |
| C18 | C17 | C19 | C24 | -6.8(9) | N7 | C7 | C9 | C10 | 32(2) |
| C18 | C17 | C19 | C20 | 174.0(5) | N7 | C7 | C9 | C14 | -143.3(14) |
| C17 | C18 | N6 | Fe1 | 179.7(5) | C7 | C9 | C14 | C13 | 173.1(13) |
| C19 | C17 | N8 | C16 | 177.6(8) | C24 | C23 | C22 | C21 | 0.0 |
| C19 | C24 | C23 | C22 | 0.0 | C23 | C22 | C21 | C20 | 0.0 |
| C24 | C19 | C20 | C21 | 0.0 | C22 | C21 | C20 | C19 | 0.0 |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|-------|--|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20 | C19 | C24 | C23 | 0.0 | | C11 | C12 | C13 | C14 | -4(2) |
| C10 | C9 | C14 | C13 | -3(2) | | C11 | C10 | C9 | C7 | -174.6(14) |
| C9 | C10 | C11 | C12 | -1(2) | | C11 | C10 | C9 | C14 | 1(2) |
| C9 | C14 | C13 | C12 | 4(2) | | C13 | C12 | C11 | C10 | 2(2) |

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **AgPbpz** при 112 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|
| H6 | 3023.54 | 4583.73 | -2318.74 | 35 |
| H5 | 3319.75 | 5625.8 | -504.9 | 29 |
| H12 | -1359.06 | 8574.28 | -4826.53 | 20 |
| H8 | 964.98 | 8103.72 | -770.57 | 15 |
| H18 | 3940 | 10327.21 | 2790.86 | 18 |
| H16 | 1655.53 | 7895.67 | 5044.66 | 18 |
| H15 | 1360.11 | 6945.65 | 3173.16 | 18 |
| H24 | 5280.8 | 12191.1 | 3529.26 | 19 |
| H23 | 6631.09 | 14370.65 | 4392.03 | 18 |
| H22 | 6663.09 | 15276.08 | 6264.79 | 18 |
| H21 | 5344.79 | 14001.97 | 7274.8 | 19 |
| H20 | 3994.49 | 11822.41 | 6412.04 | 18 |
| H10 | -309.96 | 5394.59 | -3992 | 28 |
| H14 | 934.47 | 9347.63 | -2082.43 | 23 |
| H11 | -1394.83 | 6211.21 | -5178.18 | 33 |
| H13 | -87.35 | 10182.29 | -3337.85 | 34 |

| Сполука | Ag1,6-naphthy, НС | Ag1,6-naphthy, ВС |
|---|--|--|
| Емпірична формула | C ₂₀ H ₁₂ Ag ₂ FeN ₈ | C ₂₀ H ₁₂ Ag ₂ FeN ₈ |
| Молекулярна маса | 635.97 | 635.97 |
| Температура / К | 293 | 293 |
| Сингонія | орторомбічна | орторомбічна |
| Просторова група | <i>Pbca</i> | <i>Pbca</i> |
| <i>a</i> / Å | 14.4739(8) | 15.1721(15) |
| <i>b</i> / Å | 13.8064(7) | 14.0669(12) |
| <i>c</i> / Å | 20.7510(11) | 21.086(2) |
| α / ° | 90 | 90 |
| β / ° | 90 | 90 |
| γ / ° | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 4146.7(4) | 4500.2(7) |
| <i>Z</i> | 8 | 8 |
| $\rho_{\text{розра.}}$ / г см ⁻³ | 2.037 | 1.877 |
| μ / мм ⁻¹ | 2.586 | 2.383 |
| <i>F</i> (000) | 2464.0 | 2464.0 |
| $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ / ° | 4.526 to 50.054 | 3.864 to 50.048 |
| Кількість рефлексів зібраних / незалежних | 12137 / 3661 | 12322 / 3968 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0476 | 0.0789 |
| G.O.F. | 1.210 | 1.189 |
| <i>R</i> ₁ (усі дані) | 0.0833 | 0.1177 |
| <i>wR</i> ₂ (усі дані) | 0.1129 | 0.1889 |
| CCDC | 1878181 | 1878182 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA} \times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Ag1,6-naphthy** (НС) при 293 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------------|-----------|------------|-----------|----------|
| Fe1 | 4955.7(8) | 7448.9(8) | 4347.9(5) | 17.8(3) |
| Ag1 | 7335.9(5) | 10098.4(5) | 4760.1(4) | 36.9(2) |
| Ag2 | 3056.3(5) | 4384.3(5) | 3887.9(4) | 36.4(2) |
| N1 | 3928(5) | 8290(5) | 4160(3) | 29.4(12) |
| N2 | 5745(5) | 8525(5) | 4596(3) | 28.6(17) |
| N3 | 5998(5) | 6570(5) | 4529(3) | 29.4(12) |
| N4 | 4206(5) | 6334(5) | 4089(3) | 27.9(17) |
| N5 | 5403(5) | 7590(5) | 3437(3) | 22.7(16) |
| N6 | 4511(4) | 7278(5) | 5258(3) | 21.4(15) |
| N7 | 6335(5) | 7904(5) | 1539(4) | 31.4(18) |
| N8 | 3575(6) | 6783(8) | 7142(4) | 54(3) |
| C1 | 3289(5) | 8750(6) | 4047(4) | 18.4(12) |
| C2 | 6269(5) | 9127(6) | 4706(4) | 18.4(12) |
| C3 | 6598(6) | 6055(6) | 4628(4) | 28(2) |
| C4 | 3782(6) | 5670(6) | 3954(4) | 29(2) |
| C5 | 5596(6) | 6823(5) | 3079(4) | 24.2(19) |
| C6 | 5885(6) | 6864(6) | 2432(4) | 23.7(19) |
| C7 | 6032(6) | 6037(6) | 2046(4) | 33(2) |
| C8 | 6306(7) | 6174(7) | 1420(5) | 37(2) |
| C9 | 6454(6) | 7109(7) | 1199(4) | 33(2) |
| C10 | 6024(6) | 7796(6) | 2161(4) | 22.4(19) |
| C11 | 5836(6) | 8600(6) | 2543(4) | 29(2) |
| C12 | 5534(6) | 8480(6) | 3155(4) | 27(2) |
| C13 | 4238(6) | 8006(6) | 5624(4) | 25.2(19) |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|---------|----------|---------|-------|
| C14 | 3912(6) | 7891(7) | 6264(4) | 32(2) |
| C15 | 3649(7) | 8696(8) | 6649(5) | 44(3) |
| C16 | 3373(7) | 8509(9) | 7265(5) | 51(3) |
| C17 | 3354(7) | 7554(10) | 7484(5) | 53(3) |
| C18 | 3862(6) | 6957(8) | 6517(4) | 36(2) |
| C19 | 4136(7) | 6190(7) | 6125(5) | 40(2) |
| C20 | 4446(6) | 6359(6) | 5517(4) | 32(2) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Ag1,6-naphthy** (НС) при 293 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe1 | 16.8(6) | 14.9(5) | 21.7(6) | 1.0(5) | 0.1(5) | 0.0(5) |
| Ag1 | 34.9(4) | 35.7(4) | 40.1(4) | 2.2(4) | -2.1(3) | -19.0(3) |
| Ag2 | 43.6(4) | 30.6(4) | 35.1(4) | -3.8(3) | 2.7(4) | -19.0(3) |
| N1 | 30(3) | 29(3) | 30(3) | -2(2) | 2(2) | -4(3) |
| N2 | 27(4) | 32(4) | 26(4) | 3(3) | 4(3) | 2(3) |
| N3 | 30(3) | 29(3) | 30(3) | -2(2) | 2(2) | -4(3) |
| N4 | 26(4) | 32(4) | 26(4) | 1(3) | -3(3) | -2(4) |
| N5 | 32(4) | 12(3) | 24(4) | -3(3) | 2(3) | -2(3) |
| N6 | 16(3) | 22(4) | 26(4) | 2(3) | -4(3) | 5(3) |
| N7 | 28(4) | 32(4) | 34(4) | 1(4) | 10(4) | -3(3) |
| N8 | 54(6) | 80(7) | 28(5) | 10(5) | 6(4) | -11(5) |
| C1 | 9(3) | 21(3) | 26(3) | 1(3) | -4(2) | -5(2) |
| C2 | 9(3) | 21(3) | 26(3) | 1(3) | -4(2) | -5(2) |
| C3 | 17(4) | 27(5) | 39(5) | 1(4) | 2(4) | 10(4) |
| C4 | 33(5) | 23(5) | 30(5) | 1(4) | 5(4) | -14(4) |
| C5 | 28(5) | 9(4) | 36(5) | -1(4) | 3(4) | 3(3) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|------------|-------|---------|-------|--------|-------|-------|
| C6 | 21(4) | 19(4) | 32(5) | 0(4) | -1(4) | 1(4) |
| C7 | 40(6) | 20(5) | 40(6) | -5(4) | 1(5) | 4(4) |
| C8 | 45(6) | 36(6) | 31(6) | -9(5) | 5(5) | 6(5) |
| C9 | 33(5) | 40(6) | 28(5) | -3(5) | 0(4) | 5(4) |
| C10 | 24(5) | 21(4) | 23(5) | 1(4) | -2(4) | 5(4) |
| C11 | 41(6) | 14(4) | 31(5) | 2(4) | -2(4) | 0(4) |
| C12 | 34(5) | 15(4) | 30(5) | 0(4) | -2(4) | -1(4) |
| C13 | 26(5) | 21(4) | 28(5) | -1(4) | -3(4) | 6(4) |
| C14 | 33(5) | 38(5) | 25(5) | -6(4) | -4(4) | 7(4) |
| C15 | 41(6) | 53(7) | 37(6) | -4(5) | 5(5) | 7(5) |
| C16 | 44(7) | 73(9) | 37(6) | -16(6) | 11(5) | 6(6) |
| C17 | 33(6) | 107(10) | 18(5) | -4(7) | 0(4) | -6(7) |
| C18 | 25(5) | 54(7) | 29(5) | 9(5) | -4(4) | -9(5) |
| C19 | 56(7) | 31(5) | 33(6) | 12(5) | 2(5) | -3(5) |
| C20 | 36(5) | 26(5) | 33(5) | 2(4) | -3(4) | -6(4) |

Обрані довжини зв'язків для **Ag1,6-naphthy** (НС) при 293 К.

| Атом | Атом | Довжина / Å | Атом | Атом | Довжина / Å |
|------------|-----------------------|-------------|------------|------------|-------------|
| Ag2 | C1³ | 2.084(12) | N2 | C2 | 1.137(14) |
| Ag2 | N7² | 2.514(10) | N7 | C9 | 1.299(15) |
| Ag2 | C4 | 2.064(12) | N7 | C10 | 1.384(15) |
| Ag1 | C2 | 2.049(12) | C13 | C14 | 1.410(16) |
| Ag1 | C3⁴ | 2.073(13) | C5 | C6 | 1.402(15) |
| Fe1 | N5 | 2.197(10) | C6 | C7 | 1.427(16) |
| Fe1 | N6 | 2.196(10) | C6 | C10 | 1.412(15) |
| Fe1 | N3 | 2.112(10) | C11 | C12 | 1.355(16) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|---|------------|-----------|--|------------|------------|-----------|
| Fe1 | N4 | 2.123(10) | | C11 | C10 | 1.389(15) |
| Fe1 | N2 | 2.135(10) | | C7 | C8 | 1.344(18) |
| Fe1 | N1 | 2.096(10) | | C14 | C18 | 1.406(19) |
| N5 | C5 | 1.319(13) | | C14 | C15 | 1.408(18) |
| N5 | C12 | 1.351(14) | | C18 | N8 | 1.375(18) |
| N6 | C13 | 1.296(14) | | C18 | C19 | 1.393(19) |
| N6 | C20 | 1.373(14) | | C9 | C8 | 1.383(17) |
| N3 | C3 | 1.124(15) | | C20 | C19 | 1.357(17) |
| N4 | C4 | 1.136(14) | | N8 | C17 | 1.31(2) |
| C1 | N1 | 1.160(14) | | C17 | C16 | 1.40(2) |
| | | | | C15 | C16 | 1.33(2) |
| $^1-1/2 + X, 3/2 - Y, 1 - Z; ^21 - X, 1/2 + Y, 3/2 - Z; ^31/2 - X, 1/2 + Y, +Z;$ $^43/2 - X, -1/2 + Y, +Z$ | | | | | | |

Обрані кути для **Ag1,6-naphthy** (НС) при 293 К.

| Атом | Атом | Атом | Кут / ° | | Атом | Атом | Атом | Кут / ° |
|-----------------------|-------------|------------------------|----------------|--|-------------|-------------|------------------------|----------------|
| C2 | N2 | Fe1 | 174.0(7) | | C10 | N7 | Ag2⁷ | 124.0(6) |
| C1¹ | Ag2 | N7³ | 92.4(3) | | C1 | N1 | Fe1 | 176.5(7) |
| C9 | N7 | Ag2⁷ | 117.8(6) | | N2 | C2 | Ag1 | 169.3(7) |
| C9 | N7 | C10 | 117.1(8) | | N5 | C5 | C6 | 124.5(7) |
| C4 | Ag2 | C1¹ | 142.7(3) | | C5 | C6 | C7 | 123.6(8) |
| C4 | Ag2 | N7³ | 124.8(3) | | N6 | C13 | C14 | 123.6(8) |
| N1 | C1 | Ag2⁶ | 169.5(7) | | C2 | Ag1 | C3⁵ | 169.2(3) |
| N5 | Fe1 | N6 | 178.8(3) | | C5 | C6 | C10 | 117.1(7) |
| N3 | Fe1 | N5 | 89.6(3) | | C7 | C6 | C10 | 119.2(8) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|--|------------|------------|----------|--|------------|------------|------------------------|-----------|
| N3 | Fe1 | N6 | 89.6(3) | | C12 | C11 | C10 | 120.0(8) |
| N4 | Fe1 | N5 | 89.8(3) | | N4 | C4 | Ag2 | 169.1(8) |
| N4 | Fe1 | N6 | 89.3(3) | | C11 | C12 | N5 | 123.6(8) |
| N4 | Fe1 | N3 | 89.6(3) | | C8 | C7 | C6 | 118.0(8) |
| N2 | Fe1 | N5 | 89.1(3) | | C13 | C14 | C15 | 121.9(9) |
| N2 | Fe1 | N6 | 91.7(3) | | C18 | C14 | C13 | 118.2(8) |
| N2 | Fe1 | N3 | 88.3(3) | | C18 | C14 | C15 | 119.9(9) |
| N2 | Fe1 | N4 | 177.6(3) | | N3 | C3 | Ag1⁸ | 177.0(8) |
| N1 | Fe1 | N5 | 90.0(3) | | N8 | C18 | C14 | 121.9(10) |
| N1 | Fe1 | N6 | 90.8(3) | | N8 | C18 | C19 | 120.1(9) |
| N1 | Fe1 | N3 | 179.0(3) | | C19 | C18 | C14 | 118.0(8) |
| N1 | Fe1 | N4 | 89.5(3) | | N7 | C9 | C8 | 125.4(8) |
| N1 | Fe1 | N2 | 92.7(3) | | C19 | C20 | N6 | 122.7(9) |
| C5 | N5 | Fe1 | 121.2(5) | | C17 | N8 | C18 | 116.0(10) |
| C5 | N5 | C12 | 116.6(7) | | N7 | C10 | C6 | 121.1(7) |
| C12 | N5 | Fe1 | 122.1(5) | | N7 | C10 | C11 | 120.8(8) |
| C13 | N6 | Fe1 | 123.2(6) | | C11 | C10 | C6 | 118.1(7) |
| C13 | N6 | C20 | 117.1(7) | | C7 | C8 | C9 | 119.0(9) |
| C20 | N6 | Fe1 | 119.7(6) | | N8 | C17 | C16 | 125.6(10) |
| C3 | N3 | Fe1 | 179.2(8) | | C20 | C19 | C18 | 120.4(9) |
| C4 | N4 | Fe1 | 177.9(8) | | C16 | C15 | C14 | 117.2(10) |
| | | | | | C15 | C16 | C17 | 119.4(10) |
| $^1_{1/2} - X, -1/2 + Y, +Z; ^2_{-1/2} + X, 3/2 - Y, 1 - Z; ^3_1 - X, -1/2 + Y, 1/2 - Z;$ $^4_{1/2} + X, 3/2 - Y, 1 - Z; ^5_{3/2} - X, 1/2 + Y, +Z; ^6_{1/2} - X, 1/2 + Y, +Z;$ $^7_1 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z; ^8_{3/2} - X, -1/2 + Y, +Z$ | | | | | | | | |

Продовження додатку А

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Ag1,6-naphthy** (НС) при 293 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|----------|----------|----------|-------|
| H5 | 5537.56 | 6215.28 | 3268.32 | 29 |
| H7 | 5946.51 | 5417.68 | 2211.86 | 40 |
| H8 | 6391.3 | 5646.4 | 1147.28 | 45 |
| H9 | 6654.4 | 7179.87 | 775.87 | 40 |
| H11 | 5917.88 | 9220.14 | 2378.21 | 34 |
| H12 | 5407.96 | 9029.94 | 3398.56 | 32 |
| H13 | 4259.79 | 8628.24 | 5452.11 | 30 |
| H15 | 3665.26 | 9324.72 | 6488.2 | 52 |
| H16 | 3198.45 | 9013.22 | 7536.29 | 62 |
| H17 | 3170.22 | 7451.75 | 7908.42 | 63 |
| H19 | 4107.69 | 5559.37 | 6280.6 | 48 |
| H20 | 4621.15 | 5833.54 | 5264.18 | 38 |

Продовження додатку А

Координати атомів ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Ag1,6-naphthy** (BC) при 293 К.

| Атом | x | y | z | U(eq) |
|------------|------------|------------|-----------|---------|
| Fe1 | 4963.8(10) | 7553.7(10) | 5665.2(7) | 28.9(4) |
| Ag1 | 7349.3(7) | 4900.5(7) | 5281.4(5) | 56.1(4) |
| Ag2 | 2952.2(7) | 10553.1(7) | 6084.8(5) | 49.7(3) |
| N1 | 29.4(12) | 3903(7) | 6644(6) | 5856(5) |
| N2 | 28.6(17) | 5773(7) | 6386(7) | 5383(5) |
| N3 | 6043(6) | 8467(7) | 5492(5) | 46(3) |
| N4 | 4214(7) | 8743(7) | 5970(5) | 47(3) |
| N5 | 5437(6) | 7367(6) | 6642(4) | 38(2) |
| N6 | 4485(6) | 7766(6) | 4693(5) | 40(2) |
| N7 | 6307(7) | 7033(7) | 8512(5) | 46(3) |
| N8 | 3589(10) | 8267(12) | 2851(6) | 84(4) |
| C1 | 3258(8) | 6226(8) | 5955(6) | 45(3) |
| C2 | 6316(9) | 5836(9) | 5324(6) | 49(3) |
| C3 | 6607(8) | 8965(9) | 5398(6) | 46(3) |
| C4 | 3783(9) | 9392(8) | 6051(6) | 44(3) |
| C5 | 5605(6) | 8117(7) | 6997(5) | 30(2) |
| C6 | 5863(7) | 8063(7) | 7634(5) | 35(3) |
| C7 | 6011(10) | 8875(9) | 8026(7) | 57(4) |
| C8 | 6266(10) | 8726(9) | 8628(6) | 59(4) |
| C9 | 6412(8) | 7808(9) | 8838(6) | 52(3) |
| C10 | 6026(7) | 7154(8) | 7893(6) | 38(3) |
| C11 | 5858(9) | 6371(7) | 7510(5) | 42(3) |
| C12 | 5570(8) | 6505(8) | 6908(6) | 44(3) |
| C13 | 4224(7) | 7070(9) | 4337(6) | 41(3) |

Продовження додатку А

| | | | | |
|------------|----------|----------|---------|-------|
| C14 | 3888(8) | 7160(10) | 3716(6) | 48(3) |
| C15 | 3604(11) | 6406(12) | 3327(8) | 79(5) |
| C16 | 3336(12) | 6588(15) | 2737(8) | 87(6) |
| C17 | 3341(12) | 7528(16) | 2520(8) | 87(6) |
| C18 | 3868(9) | 8081(11) | 3458(7) | 61(4) |
| C19 | 4135(10) | 8830(10) | 3846(6) | 61(4) |
| C20 | 4450(9) | 8663(9) | 4438(7) | 55(3) |

Параметри заміщення атомів в анізотропному наближенні ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **Ag1,6-naphthy** (BC) при 293 К.

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe1 | 26.2(7) | 28.9(7) | 31.5(8) | 0.9(7) | -0.3(7) | 0.4(6) |
| Ag1 | 53.2(6) | 60.5(7) | 54.7(7) | 3.6(5) | 4.1(6) | 24.6(5) |
| Ag2 | 48.8(6) | 52.4(6) | 48.0(6) | -3.6(5) | -4.2(5) | 20.9(5) |
| N1 | 39(6) | 38(5) | 48(6) | -6(5) | -5(5) | 3(5) |
| N2 | 55(7) | 40(6) | 43(6) | 4(5) | -3(6) | 11(5) |
| N3 | 27(5) | 58(6) | 53(7) | 0(5) | 1(5) | -9(5) |
| N4 | 46(6) | 43(6) | 51(7) | 9(5) | -7(5) | 11(5) |
| N5 | 43(6) | 34(5) | 38(5) | 2(4) | 2(5) | -4(4) |
| N6 | 33(5) | 42(6) | 46(6) | 1(5) | -2(5) | -4(4) |
| N7 | 57(7) | 45(6) | 35(6) | -2(5) | -10(5) | 1(5) |
| N8 | 83(10) | 131(13) | 39(7) | 22(8) | -20(8) | 8(9) |
| C1 | 43(7) | 42(7) | 50(8) | 1(6) | 2(6) | -14(6) |
| C2 | 55(8) | 47(7) | 44(8) | 2(6) | 3(7) | 22(7) |
| C3 | 32(6) | 58(8) | 48(8) | 1(6) | -6(6) | 2(6) |
| C4 | 52(7) | 44(7) | 35(7) | 6(6) | 0(6) | 8(6) |
| C5 | 25(5) | 20(5) | 45(7) | 1(5) | -6(5) | -1(4) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| C6 | 34(6) | 37(6) | 35(7) | -1(5) | -1(5) | -13(5) |
| C7 | 72(10) | 37(7) | 62(9) | -8(6) | 2(8) | 0(7) |
| C8 | 93(11) | 44(7) | 41(8) | -1(6) | -13(8) | -15(8) |
| C9 | 41(7) | 65(9) | 50(8) | -1(7) | -7(7) | -11(7) |
| C10 | 31(6) | 43(6) | 41(7) | -3(5) | -3(6) | -6(5) |
| C11 | 70(9) | 21(5) | 37(7) | 2(5) | -3(7) | -3(6) |
| C12 | 53(8) | 36(6) | 44(7) | -3(6) | 1(7) | 0(6) |
| C13 | 35(6) | 44(7) | 45(7) | 3(6) | 2(6) | 4(5) |
| C14 | 33(6) | 82(9) | 31(7) | 5(7) | -3(6) | -9(7) |
| C15 | 83(12) | 88(11) | 65(11) | -17(9) | 3(10) | -38(10) |
| C16 | 77(12) | 140(17) | 45(10) | -18(10) | -4(9) | -30(12) |
| C17 | 69(12) | 151(18) | 40(10) | 12(12) | 2(9) | 15(13) |
| C18 | 49(8) | 89(11) | 45(8) | 7(8) | 9(7) | 7(8) |
| C19 | 86(11) | 58(8) | 39(8) | 20(7) | 3(8) | 20(8) |
| C20 | 56(8) | 48(7) | 60(9) | 13(7) | 5(7) | 15(6) |

Обрані довжини зв'язків для **Ag1,6-naphthy** (BC) при 293 К.

| Атом | Атом | Довжина / Å | Атом | Атом | Довжина / Å |
|-------------|-----------------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|
| Ag2 | C1³ | 2.084(12) | N2 | C2 | 1.137(14) |
| Ag2 | N7² | 2.514(10) | N7 | C9 | 1.299(15) |
| Ag2 | C4 | 2.064(12) | N7 | C10 | 1.384(15) |
| Ag1 | C2 | 2.049(12) | C13 | C14 | 1.410(16) |
| Ag1 | C3⁴ | 2.073(13) | C5 | C6 | 1.402(15) |
| Fe1 | N5 | 2.197(10) | C6 | C7 | 1.427(16) |
| Fe1 | N6 | 2.196(10) | C6 | C10 | 1.412(15) |
| Fe1 | N3 | 2.112(10) | C11 | C12 | 1.355(16) |

Продовження додатку А

| | | | | | | |
|---|------------|-----------|--|------------|------------|-----------|
| Fe1 | N4 | 2.123(10) | | C11 | C10 | 1.389(15) |
| Fe1 | N2 | 2.135(10) | | C7 | C8 | 1.344(18) |
| Fe1 | N1 | 2.096(10) | | C14 | C18 | 1.406(19) |
| N5 | C5 | 1.319(13) | | C14 | C15 | 1.408(18) |
| N5 | C12 | 1.351(14) | | C18 | N8 | 1.375(18) |
| N6 | C13 | 1.296(14) | | C18 | C19 | 1.393(19) |
| N6 | C20 | 1.373(14) | | C9 | C8 | 1.383(17) |
| N3 | C3 | 1.124(15) | | C20 | C19 | 1.357(17) |
| N4 | C4 | 1.136(14) | | N8 | C17 | 1.31(2) |
| C1 | N1 | 1.160(14) | | C17 | C16 | 1.40(2) |
| | | | | C15 | C16 | 1.33(2) |
| $^1-1/2 + X, 3/2 - Y, 1 - Z; ^21 - X, 1/2 + Y, 3/2 - Z; ^31/2 - X, 1/2 + Y, +Z;$ $^43/2 - X, -1/2 + Y, +Z$ | | | | | | |

Обрані кути для **Ag1,6-naphthy** (BC) при 293 К.

| АТОМ | АТОМ | АТОМ | Кут / ° | | АТОМ | АТОМ | АТОМ | Кут / ° |
|-----------------------|-------------|------------------------|----------------|--|-------------|-------------|------------------------|----------------|
| C2 | N2 | Fe1 | 166.0(11) | | N5 | C5 | C6 | 123.7(9) |
| C1³ | Ag2 | N7¹ | 93.5(4) | | C9 | N7 | Ag2⁶ | 117.5(8) |
| C2 | Ag1 | C3⁵ | 170.6(5) | | C9 | N7 | C10 | 115.7(10) |
| C5 | C6 | C7 | 123.8(10) | | C10 | N7 | Ag2⁶ | 124.0(7) |
| C4 | Ag2 | C1¹ | 153.3(5) | | C1 | N1 | Fe1 | 172.5(10) |
| C4 | Ag2 | N7¹ | 113.2(4) | | N2 | C2 | Ag1 | 175.1(12) |
| N1 | C1 | Ag2⁷ | 175.5(11) | | N6 | C13 | C14 | 125.5(12) |
| N5 | Fe1 | N6 | 179.0(3) | | C5 | C6 | C10 | 117.9(10) |
| N3 | Fe1 | N5 | 88.9(4) | | C7 | C6 | C10 | 118.3(11) |

Продовження додатку А

| | | | | | | | | |
|---|------------|------------|-----------|--|------------|------------|------------------------|-----------|
| N3 | Fe1 | N6 | 90.7(4) | | C12 | C11 | C10 | 119.6(10) |
| N4 | Fe1 | N5 | 89.2(4) | | N4 | C4 | Ag2 | 173.0(11) |
| N4 | Fe1 | N6 | 89.9(4) | | C11 | C12 | N5 | 124.2(11) |
| N4 | Fe1 | N3 | 89.3(4) | | C8 | C7 | C6 | 117.9(12) |
| N2 | Fe1 | N5 | 88.9(4) | | C13 | C14 | C15 | 125.7(13) |
| N2 | Fe1 | N6 | 92.0(4) | | C18 | C14 | C13 | 116.7(12) |
| N2 | Fe1 | N3 | 88.5(4) | | C18 | C14 | C15 | 117.5(13) |
| N2 | Fe1 | N4 | 177.2(4) | | N3 | C3 | Ag1⁸ | 176.6(12) |
| N1 | Fe1 | N5 | 89.9(4) | | N8 | C18 | C14 | 122.9(15) |
| N1 | Fe1 | N6 | 90.5(4) | | N8 | C18 | C19 | 119.5(14) |
| N1 | Fe1 | N3 | 178.8(4) | | C19 | C18 | C14 | 117.7(12) |
| N1 | Fe1 | N4 | 90.7(4) | | N7 | C9 | C8 | 126.5(13) |
| N1 | Fe1 | N2 | 91.4(4) | | C19 | C20 | N6 | 122.2(13) |
| C5 | N5 | Fe1 | 120.0(7) | | C17 | N8 | C18 | 115.8(15) |
| C5 | N5 | C12 | 117.0(10) | | N7 | C10 | C6 | 122.0(10) |
| C12 | N5 | Fe1 | 123.1(8) | | N7 | C10 | C11 | 120.5(10) |
| C13 | N6 | Fe1 | 122.6(8) | | C11 | C10 | C6 | 117.5(11) |
| C13 | N6 | C20 | 117.1(11) | | C7 | C8 | C9 | 119.6(12) |
| C20 | N6 | Fe1 | 120.3(8) | | N8 | C17 | C16 | 125.3(16) |
| C3 | N3 | Fe1 | 178.8(10) | | C20 | C19 | C18 | 120.7(13) |
| C4 | N4 | Fe1 | 171.0(10) | | C16 | C15 | C14 | 119.4(17) |
| | | | | | C15 | C16 | C17 | 119.1(17) |
| ¹ 1 - X,1/2 + Y,3/2 - Z; ² -1/2 + X,3/2 - Y,1 - Z; ³ 1/2 - X,1/2 + Y,+Z; ⁴ 1/2 + X,3/2 - Y,1 - Z; ⁵ 3/2 - X,-1/2 + Y,+Z; ⁶ 1 - X,-1/2 + Y,3/2 - Z; ⁷ 1/2 - X,-1/2 +Y,+Z; ⁸ 3/2 - X,1/2 + Y,+Z | | | | | | | | |

Продовження додатку А

Координати атомів гідрогену ($\text{\AA}\times 10^4$) та параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні ($\text{\AA}^2\times 10^3$) для **Ag1,6-naphthy** (BC) при 293 К.

| Атом | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U(eq) |
|------------|----------|----------|----------|-------|
| H5 | 5547.72 | 8715.57 | 6814.42 | 36 |
| H7 | 5933.49 | 9487.21 | 7869.68 | 68 |
| H8 | 6344.34 | 9237.18 | 8902.19 | 71 |
| H9 | 6603.88 | 7738.34 | 9254.09 | 62 |
| H11 | 5943.1 | 5759.39 | 7665.26 | 51 |
| H12 | 5456.57 | 5969.19 | 6662.7 | 53 |
| H13 | 4260.86 | 6460.08 | 4504.92 | 49 |
| H15 | 3601.79 | 5786.04 | 3480.75 | 95 |
| H16 | 3149.7 | 6097.82 | 2473.74 | 105 |
| H17 | 3150.97 | 7635.25 | 2106.7 | 104 |
| H19 | 4098.05 | 9450.76 | 3696.53 | 73 |
| H20 | 4648.47 | 9173.76 | 4678.53 | 65 |

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у журналах, що входять до Scopus та Web of Science:

1. Two-step spin crossover in Hofmann-type coordination polymers [Fe(2-phenylpyrazine)₂{M(CN)₂}]₂ (M = Ag, Au) / **Hiuk V.M.**, Shylin S.I., Barakhtii D.D., Korytko D.M., Kotsyubynsky V.O., Rotaru A., Shova S., Gural'skiy I.A. // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 61, No. 4. – P. 5302–5311. (*Особистий внесок: синтез та дослідження комплексів, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q1).

2. Influence of the ultra-slow nucleation and growth dynamics on the room-temperature hysteresis of spin-crossover single crystals / **Hiuk V.M.**, Ridier K., Gural'skiy I.A., Golub A.A., Fritsky I.O., Molnár G., Nicolazzi W., Bousseksou A. // *Chemical Physics Letters*. – 2021. – Vol. 770 – P. 138442. (*Особистий внесок: дослідження монокристалів комплексу, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q3).

3. Spin crossover in 2D iron(II) phthalazine cyanometallic complexes / **Hiuk V.M.**, Shova S., Rotaru A., Golub A.A., Fritsky I.O., Gural'skiy I.A. // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49, No. 16. – P. 5302–5311. (*Особистий внесок: синтез та дослідження комплексів, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q1).

4. Room temperature hysteretic spin crossover in a new cyanoheterometallic framework / **Hiuk V.M.**, Shova S., Rotaru A., Ksenofontov V., Fritsky I.O., Gural'skiy I.A. // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55, No. 23. – P. 3359–3362. (*Особистий внесок: синтез та дослідження комплексу, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q1).

5. Crystal structure of *catena*-poly[[[tetraaquairon(II)]-*trans*- μ -1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene- κ^2 N:N'] bis(*p*-toluenesulfonate) methanol disolvate] / **Hiuk, V.M.**, Barakhty, D.D., Shova, S., Polunin, R.A., Gural'skiy I.A. // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. – 2017. – Vol. E73, Part 12. – P. 1977–

1980. (*Особистий внесок: синтез та дослідження комплексу, обробка та узагальнення результатів, написання статті*) (Q4)

Статті у періодичних наукових фахових виданнях України:

6. Координаційні сполуки феруму(II) зі спіновим переходом: створення функціональних матеріалів та їхня інтеграція у мікро- та наноконструкції / **Гіюк В.М.**, Сулейманов Ю.М., Фрицький І.О. // Український хімічний журнал. – 2021. – Том 87, № 11. – С. 3–20. (*Особистий внесок: огляд літератури та написання статті*) (категорія «Б»).

Тези доповідей конференцій

1. Повільний спіновий перехід у монокристалах ціанометального комплексу / **Гіюк В.М.**, Рідьєр К., Мольнар Г., Ніколацці В., Буссексу А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – 19-21 травня 2021 р. Київ. – С. 147.

2. Кінетичні дослідження спінового переходу у монокристалах гетерометального комплексу / **Гіюк В.М.**, Рідьєр К., Мольнар Г., Буссексу А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – 20-22 травня 2020 р. Київ. – С. 203.

3. Spin crossover in cyanometallic frameworks with phthalazine / **Hiuk V.M.**, Shova S., Rotaru A., Fritsky I.O., Gural'skyi I.A. // 10th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev. – 3-5 June 2019 Toulouse. – CO24.

4. Спінові переходи в ціанометалічних каркасах на основі фталазину / **Гіюк В.М.**, Шова С., Ротару А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 15-17 травня 2019 р. Київ. – С. 145.

5. Ферумвмісні ціаногетерометалічні каркаси зі спіновим переходом / **Гіюк В.М.**, Голуб О.А., Шова С., Ротару А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених до

100-річчя заснування Національної академії наук України. – 17-20 вересня 2018 р. Дніпро. – С. 20.

6. Кооперативний спіновий перехід в ціаногетерометалічних каркасах на основі азинових лігандів / **Гіюк В.М.**, Голуб О.А., Шова С., Ротару А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XIX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 22-24 травня 2018 р. Київ. – С. 112.

Документ підписано у сервісі Вчасно (продовження)
102 Дисертація Гіюк В.М..pdf

Документ відправлено: 09:39 02.12.2022

Власник документу

Електронний підпис

09:39 02.12.2022

Ідентифікаційний код: 3442600437

ГІЮК ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ

Власник ключа: ГІЮК ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ

Час перевірки КЕП/ЕЦП: 09:39 02.12.2022

Статус перевірки сертифікату: Сертифікат діє

Серійний номер: 2B6C7DF9A3891DA104000000A83CAB00C8AF1C03

Тип підпису: удосконалений