

полярные растворители способствуют разделению ионных пар в органической фазе. Кроме того, обладая высоким донорным числом (DN), ДМФА (DN 26,6) эффективно сольватирует катион металла, что, в свою очередь, приводит к увеличению реакционной способности салицилат аниона. Исходя из полученных данных, для определения влияния температуры на скорость реакции алкилирования салицилата калия аллилбромидом и расчета кинетических и активационных параметров был выбран ДМФА в качестве растворителя. Оптимальная температура реакции 60–65 °С, дальнейшее увеличение температуры ведет к снижению выхода, вследствие летучести бромида. Кинетические и активационные параметры были рассчитаны методом наименьших квадратов:

$$E=51,25 \text{ кДж/моль}, \ln A=14,512, A=2,0 \cdot 10^6.$$

Таким образом, исследование влияния природы растворителя на выход целевых продуктов алкилирования показало, что увеличение диэлектрической проницаемости и донорного числа растворителя позволяет повысить выход на 20 % и сократить продолжительность реакции до 1,5 часов в сравнении с литературными данными (выход целевого эфира 84 %). Среди изученных растворителей наиболее эффективным является N,N-диметилформамид.

## СПИН-КРОССОВЕР В НОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II)

### С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ

**О.Г. Шакирова, Н.В. Куратьева,  
Е.А. Шушарина, В.А. Далецкий,  
Л.Г. Лавренова**

*Учреждение Российской академии  
наук Институт неорганической  
химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия*

Синтезированы новые моноядерные координационные соединения (**КС**) трифторметилсульфоната, перрената, тетрафенилбората и гексафторсиликата железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном (**tpzm**) состава  $[\text{Fe}(\text{tpzm})_2]A_2$ ,  $A = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (**I**),  $\text{ReO}_4^-$  (**II**),  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  (**III**),  $\frac{1}{2} \text{SiF}_6^{2-}$  (**IV**). Соединения изучены с помощью методов статической магнитной восприимчивости, ИК- и электронной спектроскопии; методом РСА определены кристаллические и молекулярные структуры КС I, II, IV. Магнетохимическое исследование показало, что все соединения обладают высокотемпературным спин-кроссовером  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ .

Трис(пиразол-1-ил)метан, благодаря своему строению, относится к классу тридентатных лигандов (симметрия  $C_3$ ), с которыми соли железа(II) могут образовывать комплексы со спин-кроссовером (СКО)  $^1A_1 \rightleftharpoons ^5T_2$ , который наблюдается при изменении температуры, давления или воздействия света определенной длины волны и сопровождается термохромизмом. Характеристики СКО — значения температуры прямого (при нагревании,  $T_c \uparrow$ ) и обратного (при охлаждении,  $T_c \downarrow$ ) переходов — существенно зависят от состава КС. Такие

материалы являются потенциально пригодными материалами для создания дисплеев и систем памяти. Кроме этого, КС металлов с замещенными пиразолами являются биомиметиками некоторых металло-протеинов и представляют интерес в связи с их биологической (антиоксидантной, гербицидной, фунгицидной) активностью.

Представлялось целесообразным расширить класс соединений железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном. Данная работа посвящена синтезу, рентгено-структурному, спектральному и магнетохимическому исследованию комплексов железа(II) с  $\text{tpzm}$  и нетривиальными анионами.

Комплексный катион  $[\text{Fe}(\text{tpzm})_2]^{2+}$  образуется в результате взаимодействия водных растворов нитрата или сульфата железа Fe(II) и лиганда. Растворы солей подкисляли аскорбиновой кислотой во избежание окисления  $\text{Fe}^{2+}$ . Хорошо растворимые комплексы нитрата и сульфата железа Fe(II) с  $\text{tpzm}$  окрашивают растворы в ярко-пурпурный цвет. Замена внешнесферного аниона приводит к существенному понижению растворимости, что позволяет получить ряд новых комплексов. Синтезированные соединения малорастворимы в воде, этаноле, изопропанолем, ацетоне,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , нерастворимы в бензоле, толуоле, гексане; при хранении на воздухе при комнатной температуре устойчивы в течение длительного времени, не гигроскопичны.

Показано РСА, что, как и в синтезированных ранее комплексах состава  $[\text{Fe}(\text{tpzm})_3]A_2$ ,  $\text{tpzm}$  является тридентатно-циклическим лигандом, координируясь атомами азота N2 пиразольных циклов. Полученные моноядерные комплексы

железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного узла  $\text{FeN}_6$ , комплексные катионы  $[\text{Fe}(\text{tpzm})_2]^{2+}$  располагаются в кристалле по закону плотной кубической упаковки с искажениями.

Магнетохимическое исследование комплексов показало, что все они обладают обратимым высокотемпературным спин-кроссовером  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ . Комплекс I является первым примером соединения железа(II) с  $\text{tpzm}$ , в котором наблюдается достаточно полный спин-кроссовер с гистерезисом на кривых зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$ ,  $T_c \uparrow = 380 \text{ K}$ ,  $T_c \downarrow = 315 \text{ K}$ . Ширина петли гистерезиса составляет 65 K — это самая широкая петля среди описанных для комплексов железа(II), имеющих аналогичный координационный узел  $\text{FeN}_6$ . Ниже комнатной температуры на кривой зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$  в комплексе I наблюдается очень малая остаточная доля Fe(II), находящегося в высокоспиновом состоянии. Величина доли  $\alpha_{\text{BC}}$ , рассчитанная по формуле  $\alpha_{\text{BC}} = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu_{\text{эф}}^2(\text{Fe}_{\text{BC}})$ , равна 0.0165 и является одной из самых низких среди изученных соединений состава  $[\text{Fe}(\text{tpzm})_2]A_2$ .

Угол наклона кривых зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$  в комплексе II, III несколько меньший по сравнению с КС I, т.е. спин-кроссовер более плавный, без гистерезиса,  $T_c = 410 \text{ K}$  (для II), 420 K (для III), 340 K (для IV). Кривые зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для КС II и IV указывают на достаточно малое остаточное содержание высокоспиновой формы комплекса при комнатной температуре ( $\alpha_{\text{BC}} \approx 0.025$ ), для III остаточный парамагнетизм достаточно заметен ( $\alpha_{\text{BC}} \approx 0.078 \div 0.094$ ). Для расчета  $\alpha_{\text{BC}}$  значение  $\mu_{\text{эф}}(\text{Fe}_{\text{BC}})$  приняли равным 4.9 М.Б. (найден для I и IV). Невозмож-

ность измерить  $\mu_{\text{эф}}(\text{Fe}_{\text{BC}})$  и небольшое остаточное содержание низкоспиновой формы комплексов при высоких температурах (неполный переход), связаны с близостью температурных интервалов процессов спинового перехода и термолиза. Значение  $T_c$  определено как точка перегиба кривой

$\mu_{\text{эф}}(T)$  по максимуму первой производной  $d\mu_{\text{эф}}/dT$ .

Спин-кроссовер во всех комплексах сопровождается термохромизмом — переход цвета ярко-розовый  $\leftrightarrow$  светло-розовый (для I — белый).

Экономические науки

### ДИНАМИКА РАЗВИТИЯ АВТОМОБИЛЬНОГО РЫНКА РФ В ПЕРИОД КРИЗИСА

**А.А. Кодзюков**

*Кабардино-Балкарский  
государственный университет,  
г. Нальчик*

В период кризиса снижение продаж, а также темпов роста затронуло многие отрасли нашей экономики. Исключением не стал и авторынок РФ. Причем здесь в отличие от остальных сегментов экономики наблюдался наиболее стремительный спад. Только за первый квартал 2009 года импорт подержанных автомобилей практически прекратился, цены на новые автомобили выросли в среднем на 13%, а их продажи по сравнению с тем же периодом прошлого года упали на 39%. Необходимо отметить, что отечественный рынок автомобилей является одним из ведущих сегментов нашей экономики и его реакция на кризис была довольно болезненной. Из-за спада спроса на автомобили многие работники этого сектора оказались на улице, так как дилерам и автопроизводителям ничего не оста-

валось, кроме как производить сокращения, во избежание банкротства. Также доходы, получаемые государством в виде налогов от автопрома представляют собой довольно большой объем финансовых активов. Диверсификация экономики является одним из важнейших направлений развития нашей экономики. И открытие заводов на территории России ведущими мировыми автопроизводителями, а также привлечение иностранных инвестиций в отечественные предприятия представляют собой неплохой пример движения к этой цели. В январе, феврале и марте 2009 года в России было продано 373 тысячи новых легковых автомобилей вместо 610 тысяч в первом квартале 2008 года. При этом доля «кредитных» продаж снизилась до 10–15%. Импорт пострадал еще больше — за те же три месяца этого года российскую границу пересекло лишь 149 тысяч машин. Это почти в три раза меньше, чем годом ранее. На складах находились тысячи нераспроданных автомобилей 2008 года выпуска. Нельзя не сказать, что 2008 год был самым успешным за всю историю российского авторынка. По прогнозам аналитиков к показателям