

- // Chem. Commun. -2010. -**46**, № 8. -P. 1203—1205.
3. Zobi F., Spingler B., Fox T., Alberto R. // Inorg. Chem. -2003. -**42**, № 9. -P. 2818—2820.
  4. Hamzavi R., Happ T., Weiershaus K., Metzler-Nolte N. // J. Organomet. Chem. -2004. -**689**, № 25. -P. 4745—4750.
  5. Ou S., Kwok K.-C. // J. Sci. Food Agric. -2004. -**84**, № 11. -P. 1261—1269.
  6. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 3. -С. 32—33.
  7. Борисова Л.В., Ермакова А.Н. Аналитическая химия рения. -М.: Наука, 1974.
  8. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966.
  9. Lazarova N., James S., Babich J., Zubieta J. // Inorg. Chem. Commun. -2004. -**7**, № 9. -P. 1023—1026.
  10. Kulik T.V., Lipkovska N.A., Barvichenko V.N. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -**339**, № 1. -P. 60—68.
  11. Waranyoupalin R., Wongnawa S., Wongnawa M. et al. // Cent. Eur. J. Chem. -2009. -**7**, № 3. -P. 388—394.
  12. Kariuki D., Kettle S.F.A. // Spectrochim. Acta. Pt A. -1978. -**34**, № 6. -P. 563—576.
  13. Herrick R.S., Ziegler C.J., Sriphongnak S. et al. // J. Organomet. Chem. -2009. -**694**, № 24. -P. 3929—3934.
  14. Khvan A.M., Kristallovich E.L., Abduazimov A. // Chem. Nat. Compd. -2001. -**37**, № 1. -P. 72—75.
  15. Gibson D.H., Ding Y., Miller R.L. et al. // Polyhedron. -1999. -**18**, № 8—9. -P. 1189—1200.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 26.10.2010

УДК 541.49:546.562:547.496.2

Г.Н. Хитрич, И.И. Сейфуллина, В.Я. Зуб

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДА МЕДИ(II) С ТИОКАРБАМОИЛСУЛЬФЕНАМИДАМИ

Впервые синтезированы координационные соединения  $\text{CuCl}_2$  с различными замещенными тиокарбамоилсульфенамидами (L) ( $\text{Cu} : \text{L} = 1:1, 2:1, 1:2$ ) и исследованы их спектральные (ИК, ЭСП, ЭПР) и магнитные свойства. Установлено, что полученные соединения имеют псевдотетраэдрическое строение с бидентатной координацией L к меди (II) через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота с образованием пятичленных металлоциклов.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последнее время интерес исследователей привлекает идея направленного синтеза новых веществ, обладающих широким спектром функциональных свойств, включая биологическую активность. Благодаря сочетанию в одной молекуле ионов биометаллов, в том числе меди (II), и N,S-содержащих лигандов были получены различные биоактивные координационные соединения, нашедшие применение в медицине [1]. Это также относится к комплексам меди (II) с дитиокарбатами — наиболее изученными производными дитиокарбаминовых кислот (дитиокарбаты, эфиры, тиурамдисульфиды, тиокарбамоилсульфенамиды). Данные соединения обладают свойствами эффективных антимикробных [2], и, что особенно важно, противораковых агентов [3].

Однако в литературе полностью отсутствуют сведения о комплексах меди (II) с тиокарбамоилсульфенамидами, которые можно отнести к перспективным соединениям с точки зрения проявления биологической активности. Осуществление направленного синтеза комплексов меди (II) на основе тиокарбамоилсульфенамидов, изучение их свойств, строения, накопление массива экспериментальных данных позволит определить закономерности их образования и в дальнейшем изучить функциональные свойства впервые полученных соединений.

Это определило цель настоящей работы — синтез, установление строения и получение физико-химической характеристики новых координационных соединений меди (II) с различными замещенными тиокарбамоилсульфенамидами.

© Г.Н. Хитрич, И.И. Сейфуллина, В.Я. Зуб, 2011

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В работе использовали  $\text{CuCl}_2$ , полученный обезвоживанием  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4] (для предотвращения возможного гидролиза образующихся соединений), KI квалификации ч.д.а, а также N,N-диметил- и N,N-диэтилдитиокарбаматы натрия, динатриевую соль пиперазин-N,N-бис-дитиокарбаминовой кислоты, диметиламин, диэтиламин, морфолин, пиперидин,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{I}_2$  и NaOH квалификации ч.. Амины и  $\text{CS}_2$  очищали перегонкой. Органические растворители обезвоживали и очищали по стандартным методикам [5]. Оксидиэтилендитиокарбамат натрия получали реакцией эквимольных количеств морфолина,  $\text{CS}_2$  и NaOH в охлажденном до  $-5-0^\circ\text{C}$  водном растворе [6]. N,N-диметил-N',N'-диметилтиокарбамоилсульфенамид ( $L_1$ ), N,N-диметил ( $L_2$ ), N,N-диэтил ( $L_3$ ) и N-морфолинтиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамид ( $L_4$ ), а также 1,4-пиперазин-бис-карботиосульфендиэтиламид ( $L_5$ ) синтезировали взаимодействием соответствующих дитиокарбаматов натрия и аминов по методикам [7—9].

Молекулярный дизайн  $L_1-L_4$  планировали по принципу: одинаковый центральный фрагмент  $>\text{NC}(\text{S})\text{SN}<$  в их молекулах и разные по природе, строению и наличию дополнительных донорных центров заместители у атомов азота. Особенность молекулы  $L_5$  — два пространственно разделенных фрагмента  $>\text{NC}(\text{S})\text{SN}<$ , следовательно, на его основе мог быть получен биядерный комплекс. Теоретически, такой подход должен был выявить влияние функциональных групп в молекулах L на способ их координации и в итоге на состав, строение и свойства конечных продуктов.

Синтез всех координационных соединений осуществляли при комнатной температуре взаимодействием безводного  $\text{CuCl}_2$  и насыщенных растворов L в диэтиловом эфире с учетом растворимости исходных L и продуктов реакции для обеспечения максимальной чистоты и выхода комплексов в виде осадков. С учетом последнего также были подобраны мольные соотношения реагирующих компонентов. Для синтеза соединений I—III использовали  $\text{CuCl}_2$  (раствор в метаноле) и  $L_1$ ,  $L_2$  или  $L_3$  (1:1); IV —  $\text{CuCl}_2$  (раствор в ацетоне) и  $L_4$  (1:1); V —  $\text{CuCl}_2$  (раствор в ацетоне) и  $L_5$  (2:1); VI, VII —  $\text{CuCl}_2$  (раствор в ацетоне) и  $L_2$  или  $L_3$  (1:10). Образующиеся осадки темно-зеленого (I, V), коричневого (II, III, IV) и желтого (VI, VII) цвета промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выходы: 44—83 %. Соединения хорошо рас-

творимы в метаноле, хлороформе, ДМФА, ДМСО, ацетонитриле, ацетоне, этаноле, хуже — в изопропаноле, практически не растворимы в бензоле. Комплекс V плохо растворим в органических растворителях ( $<10^{-3}$  моль/л).

ИК-спектры поглощения образцов в таблетках с KBr (KCl для VI и VII) записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале  $400-4000\text{ см}^{-1}$ . Магнитную восприимчивость соединений определяли при комнатной температуре методом Гуи. Калибровку проводили по  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ . Диамагнитные поправки вводили по инкрементам, взятым из работы [10]. Молярную электропроводность ( $\lambda$ ) 0.001 M растворов соединений в  $\text{CH}_3\text{CN}$  измеряли на кондуктометре Эксперт-002 при  $25^\circ\text{C}$ . Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов соединений в  $\text{CH}_3\text{CN}$  снимали на спектрофотометре Specord UV VIS в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, а спектры электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) растворов соединений в  $\text{CH}_3\text{CN}$  — на радиоспектрометре фирмы ADANI PS 100X в X-диапазоне при концентрации комплексов  $1-5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Теоретическое моделирование спектров выполняли с помощью комплекса программ, описанного в работе [11]. Параметры спектров ЭПР растворов определяли при сравнении экспериментальных спектров с теоретическими. В ходе минимизации варьировались значения g-факторов, констант сверхтонкой структуры (СТС) от ядер изотопов меди и ширины резонансных линий. Ширина линий задавалась выражением:

$$\Delta H = \alpha + \beta \cdot m_1 + \gamma \cdot m_1^2,$$

где  $m_1$  — проекция ядерного спина на направление внешнего магнитного поля;  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — параметры ширины линии.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** По данным элементного анализа получены соединения с различным мольным соотношением  $\text{Cu} : \text{L} = 1:1$  (I—IV), 2:1 (V) и 1:2 (VI, VII) (табл. 1). Образование соединений VI, VII в случае метильных и этильных производных обусловлено меньшими стерическими затруднениями вовлечения в координационную сферу меди (II) двух молекул соответствующих лигандов.

Сравнительный анализ ИК-спектров L и синтезированных соединений с использованием концепции тиаомидных полос [12] показал, что наибольшие изменения претерпевают полосы I и IV: I ( $\nu_{\text{C-N}}$ ) смещается в высокочастотную область на

Т а б л и ц а 1

Аналитические данные синтезированных соединений

Соединение	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
	N	S	Hal	Cu		N	S	Hal	Cu
I	9.57	21.56	23.81	21.33	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	9.38	21.47	23.73	21.27
II	8.45	19.04	21.02	18.82	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	8.27	18.93	20.93	18.76
III	7.82	17.59	19.41	17.38	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	7.64	17.48	19.33	17.32
IV	7.54	16.93	18.72	16.76	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	7.36	16.84	18.62	16.69
V	8.81	19.87	21.91	19.64	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub>	8.63	19.75	21.83	19.57
VI	10.53	23.72	13.15	11.77	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	10.31	23.61	13.05	11.70
VII	9.56	21.51	11.91	10.67	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	9.35	21.40	11.83	10.60

Т а б л и ц а 2

Параметры ЭСП, значения молярной электропроводности в CH<sub>3</sub>CN и эффективные магнитные моменты соединений при комнатной температуре

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм (lgε) (переход)	$\lambda$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\mu_{\text{эф}}$ , М.Б.
L <sub>1</sub>	345 (1.78) ( <i>n</i> → $\pi^*$ ); 277 (3.98) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 231 (4.07) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	—	—
I	416 (2.34) ( <i>d</i> → <i>d</i> ); 325 (2.26) ( <i>p</i> → <i>d</i> ); 273 (2.88) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 223 (3.03) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	76	1.79
L <sub>2</sub>	345 (1.87) ( <i>n</i> → $\pi^*$ ); 279 (3.95) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 235 (3.96) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	—	—
II	426 (2.17) ( <i>d</i> → <i>d</i> ); 334 (1.64) ( <i>p</i> → <i>d</i> ); 270 (2.63) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 233 (2.66) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	80	1.88
L <sub>3</sub>	358 (1.89) ( <i>n</i> → $\pi^*$ ); 281 (4.11) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 236 (4.12) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	—	—
III	417 (2.21) ( <i>d</i> → <i>d</i> ); 336 (1.75) ( <i>p</i> → <i>d</i> ); 278 (2.75) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 233 (2.81) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	57	1.82
L <sub>4</sub>	356 (1.97) ( <i>n</i> → $\pi^*$ ); 282 (4.00) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 241 (3.92) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	—	—
IV	418 (3.38) ( <i>d</i> → <i>d</i> ); 339 (2.65) ( <i>p</i> → <i>d</i> ); 275 (3.64) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 224 (2.67) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	83	1.82
VI	461 (2.95) ( <i>d</i> → <i>d</i> ); 401 (2.96) ( <i>p</i> → <i>d</i> ); 308 (3.53) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 257 (3.45) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	223	1.88
VII	461 (2.96) ( <i>d</i> → <i>d</i> ); 401 (2.99) ( <i>p</i> → <i>d</i> ); 307 (4.56) ( <i>n</i> → $\sigma^*$ ); 257 (4.51) ( $\pi$ → $\pi^*$ )	237	1.82

~15—100 см<sup>-1</sup> (~1470 см<sup>-1</sup> в L), IV ( $\nu_{\text{C=S}}$ ) — в низкочастотную область на ~5—40 см<sup>-1</sup> (~980 см<sup>-1</sup> в L), что указывает на участие тионного атома серы в координации.

Измерение молярной магнитной восприимчивости синтезированных координационных соединений при комнатной температуре показало (табл. 2), что величины их  $\mu_{\text{эф}}$  близки к “чистоспиновому” значению (1.73 М.Б.) для ионов меди (II), содержащих один неспаренный электрон, вне зависимости от геометрии окружения.

Соединения I–IV — неэлектролиты, в то время как VI и VII — трехионные электролиты (табл. 2) [13]. Следует отметить, что ацетонитрильные растворы соединений I–IV имели зеленую окраску, а VI и VII — оранжевую (хотя в твердом виде все

соединения были окрашены по-разному).

ЭСП L<sub>1</sub>–L<sub>4</sub> (табл. 2) содержат полосу низкой интенсивности при ~350 нм, связанную с переходом одного из двух неподеленных электронов, локализованных на тионном атоме серы, в возбужденное состояние на антисвязывающую  $\pi$ -орбиталь. Отсутствие этой полосы в спектрах полученных соединений указывает на участие в координации тионного атома серы, что коррелирует с данными ИК-спектроскопии.

В ЭСП синтезированных соединений были обнаружены полосы, относящиеся к *d* → *d*-электронным переходам (табл. 2). Исходя из значений их  $\lambda_{\text{макс}}$  параметр расщепления кристаллическим полем лигандов несколько увеличивается в ряду соединений VI = VII < II < IV < III < I. Полосы пере-

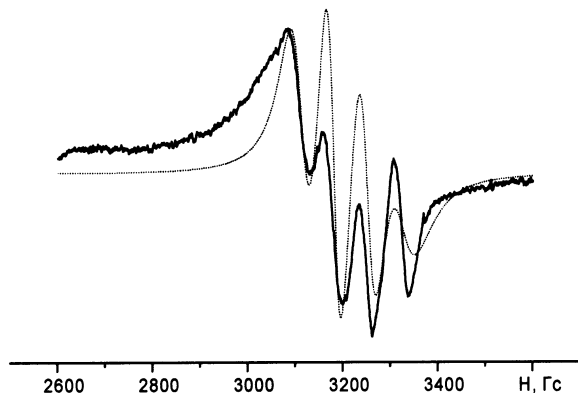
носа заряда низкой интенсивности при ~325—401 нм соответствуют переходам электронов с *p*-орбиталей лигандов на *d*-орбиталь атома меди. Полосы высокой интенсивности при ~275 и ~235 нм в спектрах соединений вызваны соответственно *n* →  $\sigma^*$ -переходами в группе N–C=S и  $\pi$  →  $\pi^*$ -переходами электронов со связывающей орбитали основного состояния на орбиталь с более высокой энергией в группе S–C=S [6].

Для определения структуры полученных соединений был дополнительно привлечен метод ЭПР. Спектр ЭПР порошкообразного комплекса I имеет аксиально-симметричную форму ( $g_{\parallel}=2.2$ ,  $g_{\perp}=2.0$ ), характерную для комплексов меди (II) с основным состоянием  $d_{x^2-y^2}$  (квадрат, вытянутый октаэдр). Спектры порошкообразных образцов всех остальных комплексов имеют сложную форму, которая не поддается интерпретации и может быть обусловлена разупорядочением осей симметрии молекул комплекса в пределах одной элементарной ячейки [14]. Кроме этого, подобные спектры могут быть обусловлены значительными тетраэдрическими деформациями координационных полиэдров, которые вызваны стерическими размерами лигандов и, в первую очередь, наличием объемных заместителей у донорных атомов азота. Данное предположение подтверждается довольно большими значениями коэффициентов молярной экстинкции полос *d*–*d*-переходов в ЭСП синтезированных координационных соединений (табл. 2). Как известно, для centrosymmetричных комплексов меди (II) значения  $\epsilon$  меньше 100 единиц.

Спектры ЭПР ацетонитрильных растворов соединений при комнатной температуре содержат четыре компонента СТС от ядра атома меди (рисунк). Наилучший результат расчета получен для комплексов II и III, спектры которых идентичны ( $g_0=2.065$ ,  $a_0=67.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha=38.4$ ,  $\beta=-6.6$ ,  $\gamma=9.2$ ), но даже в этом случае ошибка моделирования составила 12.8 %.

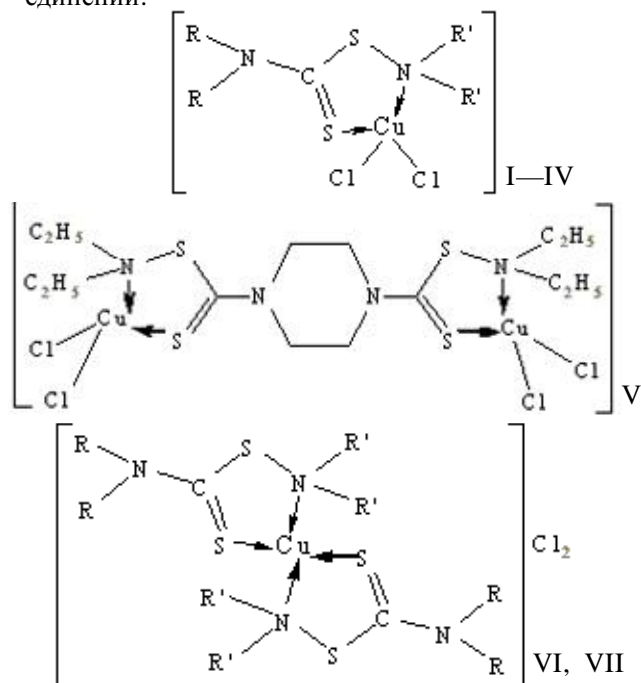
В спектрах ЭПР замороженных растворов исследуемых соединений наблюдается плохо разрешенная СТС от ядра атома меди и отсутствует дополнительная СТС от ядра атома азота, что является характерным для тетраэдрически искаженных комплексов меди (II) ( $g_{\parallel}=2.12$ ,  $A_{\parallel}=130 \text{ Э}$ ,  $g_{\perp}=1.92$ ). Параметры спектров ЭПР жидких и замороженных растворов являются характерными для комплексов меди (II) с серосодержащими лигандами [11].

На основании совокупности полученных экспериментальных данных, координационного чис-



Спектр ЭПР раствора комплекса II в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при 20 °С (сплошная линия — экспериментальный спектр, пунктир — теоретический).

ла меди (II), равного четырем, а также большей энергетической выгодности образования пятичленных циклов в случае координации по тионному атому серы и сульфенамидному атому азота предложены следующие схемы строения полученных соединений:



**ВЫВОДЫ.** Таким образом, вне зависимости от состава в синтезированных соединениях реализуется однотипная бидентатная координация лигандов через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота (такой же способ координации был установлен нами ранее методом РСА для бромидного комплекса цинка (II) с  $L_4$  [15]).

Можно заключить, что полученная физико-химическая характеристика координационных соединений меди (II) с различными замещенными тиокарбамоилсульфенамидами позволит заполнить соответствующий раздел в химии производных дитиокарбаминовых кислот и выявить перспективные области их применения.

РЕЗЮМЕ. Вперше синтезовано координаційні сполуки  $\text{CuCl}_2$  з різноманітними заміщеними тиокарбамоїлсульфенамідами (L) (Cu : L = 1:1, 2:1, 1:2) і досліджено їх спектральні (ІЧ, ЕСП, ЕПР) та магнітні властивості. Встановлено, що одержані сполуки мають псевдотетраедричну будову з бідентатною координацією L до купруму (II) через тійонні атоми сульфору та сульфенамідні атоми нітрогену з утворенням п'ятичленних металоциклів.

SUMMARY. Coordination compounds of  $\text{CuCl}_2$  with different substituted thiocarbamoylsulfenamides (L) (Cu : L = 1:1, 2:1, 1:2) were first synthesized and their spectral (IR, UV-VIS, EPR) and magnetic properties were investigated. It was determined that obtained compounds have pseudotetrahedron structure and the ligands coordinate copper (II) in a bidentate-chelate way through the thionic sulphur atoms and sulfenamide nitrogen atoms with formation of five-membered metallocycles.

1. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. -Киев: Наук. думка, 1986.

2. Golcu A. // Transition metal chemistry. -2006. -31. -P. 405—412.  
3. Cvek B., Milacic V., Taraba J. et al. // J. Med. Chem. -2008. -51, № 20. -P. 6256—6258.  
4. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 4: Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. -М.: Мир, 1985.  
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.  
6. Бьрько В.М. Дитиокарбаматы. -М.: Наука, 1984.  
7. Smith G.E.P., Alliger G., Carr E.L., Young K.C. // J. Org. Chem. -1949. -14, № 6. -P. 935—945.  
8. Хитрич Г.Н., Сейфуллина И.И., Хитрич Н.В. // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2007. -12, № 1. -С. 78—84.  
9. Эйтингон И.И., Стрельникова Н.П. // Журн. общ. химии. -1960. -30, вып. 9. -С. 3137—3139.  
10. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. -М.: Наука, 1980.  
11. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.  
12. Daescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G. // Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. -1973. -18, № 2. -P. 121—129.  
13. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -7, № 1. -P. 81—122.  
14. Comprehensive Coordination Chemistry: in 7 Vol. / Editor-in-chief G. Wilkinson. -Oxford: Pergamon Press, 1987.  
15. Khitrich G.N., Seifullina I.I., Vologzhanina A.V. // Mendeleev Commun. -2010. -20, № 3. -P. 180—181.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова  
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 19.11.2010

УДК 546.663.711.682

М.С. Демчина, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Г. Аксельруд, А. Петрашко,  
Д. Качоровські, Я.М. Каличак

### ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ ТЬ—МН—ІН ПРИ 870 К

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів вперше досліджено взаємодію компонентів у системі ТЬ—МН—ІН та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 870 К у повному концентраційному інтервалі. Існування тернарних сполук у системі виявлено лише на розрізі 0.333 ат.ч. тербію:  $\text{TbMn}_{1.64-1.05}\text{In}_{0.36-0.95}$  (структурний тип  $\text{MgZn}_2$ , просторова група  $R\bar{6}_3/mmc$ ,  $a = 0.56530(3) - 0.5759(1)$ ,  $c = 0.92403(3) - 0.9353(2)$  нм);  $\text{TbMn}_{0.92}\text{In}_{1.08}$  (структурний тип  $\text{MgCu}_2$ , просторова група  $Fd-3m$ ,  $a = 0.7863(2)$  нм);  $\text{TbMn}_{0.86-0.68}\text{In}_{1.14-1.32}$  (структурний тип  $\text{AlB}_2$ , просторова група  $R\bar{6}/mmm$ ,  $a = 0.4846(2)$ ,  $c = 0.3556(1)$  нм). Бінарна сполука  $\text{TbMn}_2$  (структурний тип  $\text{TbFe}_2$ , просторова група  $R-3m$ ) розчиняє 0.10 ат.ч. індію ( $a = 0.54096(1) - 0.55912(2)$ ,  $c = 1.32214(3) - 1.36199(5)$  нм). Проведено вимірювання магнітних властивостей сплавів складу  $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$  та  $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$  з області твердого розчину в інтервалі температур 1.7—400 К та у магнітних полях до 5 Т.

© М.С. Демчина, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Г. Аксельруд, А. Петрашко, Д. Качоровські, Я.М. Каличак, 2011