

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49+537.622

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ И ВНЕШНЕСФЕРНЫМИ КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА (ОБЗОР)

© 2023 г. Л. Г. Лавренова^а, *, О. Г. Шакирова^б

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^бКомсомольский-на-Амуре государственный университет,
пр-т Ленина, 27, Комсомольск-на-Амуре, 681013 Россия

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

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 07.03.2023 г.

Рассмотрены результаты синтеза и исследования магнитно-активных комплексов железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами и внешнесферными кластерными анионами бора. В качестве лигандов представлены производные 1,2,4-триазола, *трис*(пиразол-1-ил)метана, 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина, в роли внешнесферных анионов исследованы декагидро-*клозо*-декаборат, додекагидро-*клозо*-додекаборат, декахлор-*клозо*-декаборат, 1,5,6,10-тетра(R)-7,8-дикарба-*нидо*-ундекабораты (R = H, Cl, Br). Получен ряд комплексов железа(II), в котором проявляется спин-кроссовер, в большинстве случаев сопровождающийся термохромизмом. Рассмотрено влияние природы лиганда и кластерного аниона на температуру (T_c) и характер спинового перехода. В частности, показано, что введение в состав кластерного аниона заместителя, повышающего электронную плотность по системе сопряженных трехцентровых двухэлектронных связей, приводит к увеличению силы поля лиганда, который связан с анионом сетью водородных связей.

Ключевые слова: комплексы, железо(II), 1,2,4-триазолы, *трис*(пиразол-1-ил)метаны, 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридины, *клозо*-бораты, карбораны, спин-кроссовер

DOI: 10.31857/S0044457X2360010X, EDN: UGIBJD

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения железа(II) с полиазотсодержащими лигандами вызывают особый интерес вследствие того, что во многих из них проявляется феномен спин-кроссовера (СКО) — явления изменения спиновой мультиплетности под воздействием внешних условий, а именно: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны, внешнего магнитного или электрического поля, управляемой светом изомеризации лигандов и сольватации/десольватации [1–10]. Достаточно часто СКО сопровождается термохромизмом — обратимым изменением цвета при температуре спинового перехода. Такие бистабильные молекулярные сенсоры могут быть востребованы для широкого спектра применения, в том числе в области нанотехнологий: устройства отображения и памяти, датчики [9, 11, 12], кон-

трастные вещества МРТ [13], термоэлектрохимические ячейки [14] и т. д.

Спин-кроссовер в комплексах железа(II) $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ — это не только обратимый переход центрального атома металла из низкоспинового (НС) в высокоспиновое (ВС) состояние, но и фазовый переход, поэтому его характер зависит от многих факторов. Переход может быть резким или постепенным, полным или неполным, с гистерезисом на кривой зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ или без него, одно-, двух- или даже многоступенчатым. Температуры прямого перехода при нагревании ($T_c \uparrow$) и обратного при охлаждении ($T_c \downarrow$) при наличии гистерезиса зависят от состава соединений: природы лиганда, заместителя в лиганде, природы аниона, присутствия и числа молекул воды, структуры комплекса и т. д. Вследствие этого проводится поиск и исследование новых комплексов, демонстрирующих как термически ин-

дуцированный спин-кроссовер, так и LIESST (light-induced excited spin state trapping) [15, 16], а также изучение факторов, влияющих на характер СКО [17]. Большое внимание привлечено к поиску соединений, проявляющих бифункциональные свойства [18–21]. Кроме того, проводятся исследования комплексов, обладающих СКО, в растворах [22, 23].

Электронодефицитные кластерные анионы $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) при взаимодействии с ионами металлов-комплексобразователей могут проявлять функцию как лигандов, так и внешнесферных анионов. Реакции с M^{n+} *клозо*-боратов $[B_nH_n]^{2-}$ за счет координации кластерных анионов бора через ВН-группы приводят к образованию соединений с разнообразными составом и структурой [24–26]. Сведения о влиянии природы заместителей на координационные свойства моно- и дизамещенных производных кластерных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и карборанов с экзополитетрическими В–Х-связями ($X = N, O, S, Hal$) систематизированы в обзоре [27].

Анионные кластеры бора — *клозо*-бораты и карбораны — очень устойчивы, нетоксичны, гидрофильны, биосовместимы и способны проникать через мембраны, вследствие чего они обладают фармакологическими свойствами широкого спектра действия [28–31]. Эти соединения перспективны для создания цитотоксических препаратов и в качестве препаратов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ), в бинарном методе лечения рака, основанном на ядерной реакции между атомами бора и низкоэнергетическими тепловыми нейтронами [32–34]. Соединения, содержащие кластерные анионы бора, могут применяться также в качестве контрастных агентов высокоэффективной МРТ [35]. Кроме того, они перспективны в антимикробной терапии [36].

Развивающиеся методы магнитного контроля и диагностики [37] направляют внимание химиков на получение магнитно-активных комплексов 3d-металлов, которые позволят транспортировать бор направленным действием магнитного поля более эффективно.

Металлы первого переходного ряда (Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II)) образуют катионные комплексы с кластерными анионами бора в качестве противоионов [38–42]. В частности, с железом(II) в качестве центрального иона выделены аквакомплексы [38] и комплексы с азотсодержащими лигандами — 2,2'-дипиридилем, 2,2'-бипиридиламином и 1,10-фенантролином [39–42].

Вторичные взаимодействия, в которых участвуют декахлор-*клозо*-декаборат-анионы, изучены в сольватах $[Fe(phen)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 0.875CH_3CN \cdot 0.125H_2O$ (**a**), $\{[Fe(bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]\} \cdot 2Bipy \cdot 0.5CH_3CN$ (**b**), $\{[Fe(bipy)_3]_2[B_{10}Cl_{10}]_2\} \cdot 2.25CH_3CN$ (**c**) и $[Fe(bi-$

$py)_3]_3[B_{10}Cl_{10}]_3 \cdot 2CH_3CN \cdot H_2O$ (**d**) [40]. Структуры **a–d** определены методом РСА, комплексы **a–c** изучены методом ^{35}Cl ЯКР-спектроскопии. Идентифицирован ряд взаимодействий $C-H \cdots Cl$ и $p \cdots \pi$ между атомами хлора и делокализованной электронной плотностью фенильных колец или групп $C \equiv N$ молекул ацетонитрила. Проведено сравнение результатов, полученных двумя методами, и оценена относительная сила вторичных взаимодействий. Магнитные свойства комплексов Fe(II) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином не были исследованы.

Новосибирской группой в течение ряда лет проводятся работы по синтезу и исследованию комплексов железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами различных классов: 1,2,4-триазолами [43], *триз*(пиразол-1-ил)метанами [8, 44] и 2,6-*бис*(1*H*-имидазол-2-ил)пиридинами (в настоящее время). Мы синтезировали комплексы Fe(II) с 2,6-*бис*(бензимидазол-2-ил)пиридином, 2,6-*бис*(4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридином, 2,6-*бис*(1*H*-имидазол-2-ил)пиридином в качестве лигандов и с *клозо*-борат(2–)-ионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в качестве внешнесферных анионов [45–47]. Исследование полученных комплексов методами статической магнитной восприимчивости и мессбауэровской спектроскопии показало, что все они обладают спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. В данном обзоре приведены результаты этих исследований.

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ И КЛОЗО-БОРАТНЫМИ АНИОНАМИ

Одними из наиболее перспективных классов соединений, обладающих спин-кроссовером и термохромизмом, являются моно- и гетеролигандные комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом (**Htrz**) и его 4*R*-замещенными производными (**Rtrz**), которые можно отнести к лигандам сильного поля. Для 1,2,4-триазола в растворе возможны две (1*H* и 4*H*) таутомерные формы. По рентгеноструктурным данным [48], в твердом состоянии 1,2,4-триазол существует в виде 1*H*-формы, в растворах присутствуют обе формы, а при образовании координационного соединения происходит стабилизация 4*H*-формы. В комплексах металлов первого переходного ряда с данными лигандами реализуется бидентатно-мостиковая координация атомами N(1) и N(2), что приводит к образованию би-, три- и полиядерных соединений (рис. 1).

В олиго- и полиядерных комплексах железа(II) наблюдаются сильные кооперативные взаимодействия между атомами металла, что обуславливает появление резких СКО с гистерезисом на кривых зависимости эффективного магнитного момента от температуры [49]. СКО сопровождается термо-

хромизмом (отчетливо регистрируемым изменением цвета: розовый $\leftrightarrow$ белый). Для дегидратированных комплексов с 1,2,4-триазолом значения $T_c \uparrow$ в зависимости от аниона изменяются в пределах 246–397 К, а для комплексов с 4-амино-1,2,4-триазолом — в пределах 190–355 К. Анализ характеристик СКО для комплексов железа(II) с Htrz и NH_2trz показывает, что они существенно зависят от состава соединения, который оказывает заметное влияние не только на значение T_c , но и на ширину петли гистерезиса. В комплексах с NH_2trz переход менее резкий, чем с незамещенным Htrz, а при низких температурах, как правило, наблюдается более высокий остаточный магнитный момент. Анализ зависимости $T_c \uparrow$ (К) в соединениях состава FeL_3A_2 от заместителя в четвертом положении 1,2,4-триазола показывает, что не существует прямой зависимости величины $T_c \uparrow$ от длины заместителя в четвертом положении 1,2,4-триазола, но есть тенденция к ее увеличению с уменьшением длины заместителя. Анализ величин $T_c \uparrow$ для представительных рядов комплексов FeL_3A_n , содержащих один лиганд и различные анионы, показывает, что определенной зависимости $T_c \uparrow$ от радиуса аниона для всех комплексов не существует. По-видимому, это связано не только с существенным различием размеров комплексного катиона и аниона, но и со способностью аниона к образованию водородных связей с молекулами лиганда и кристаллизационного растворителя или π – π -стекингом, а также с энергией кристаллической решетки [50].

В работе [51] получены соединения декагидро-клозо-декаборатов железа(II) состава $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ путем взаимодействия существенного избытка лиганда и соли $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с сульфатом железа(II) в водном растворе. Магнетохимическое исследование показало, что только первое из них обладает СКО с $T_c \uparrow = 246$ К, $T_c \downarrow = 233$ К (рис. 2), второе остается высокоспиновым (с проявлением антиферромагнитного упорядочения при низких температурах) (рис. 3).

На присутствие воды в составе соединений указывают данные ИК-спектроскопии (область 3400–3600 см^{-1}) и элементного анализа. Количество молекул кристаллизационной воды найдено по данным термогравиметрии. В электронных спектрах высокоспиновых комплексов при комнатной температуре проявляется по одной полосе в области 870–900 нм, которую можно отнести к d – d -переходу $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов, узел FeN_6 .

В работе [52] методом вакуумной адиабатической калориметрии проведено исследование изобарной теплоемкости комплекса $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при нагревании в интервале температур 80–350 К. Аномалия теплоемкости фиксируется при $T_{\text{tr}} =$

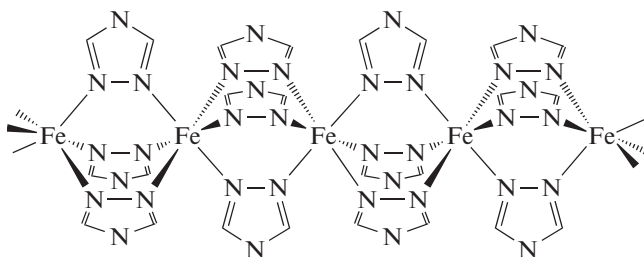


Рис. 1. Структура полиядерного комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]^{2+}$.

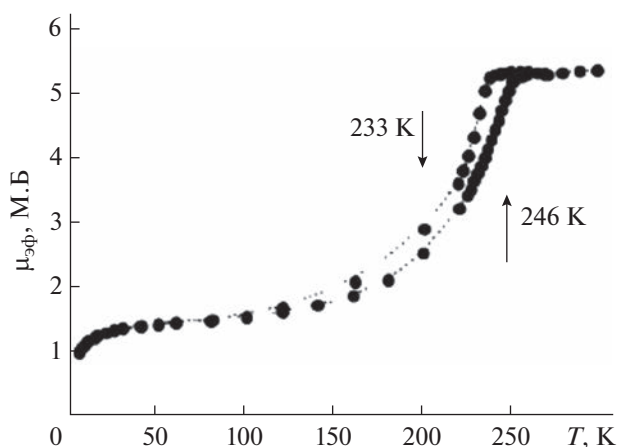


Рис. 2. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплекса $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

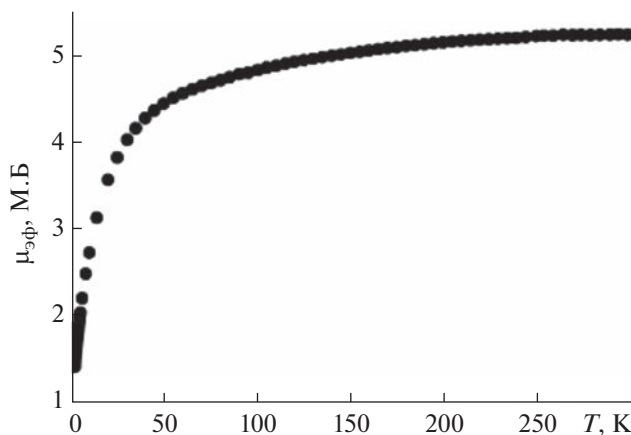


Рис. 3. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплекса $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$= 234.5$ К, форма кривой $C_p(T)$ характерна для фазового перехода первого рода (рис. 4), $\Delta_{\text{tr}}H = 10.1 \pm 0.2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{tr}}S = 43.0 \pm 0.8$ Дж/(моль · К).

Соединения додекагидро-клозо-декаборатов и декахлор-клозо-декаборатов железа(II) соста-

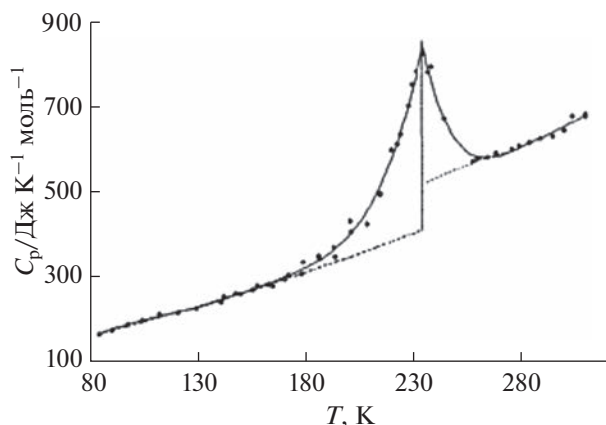


Рис. 4. Зависимость молярной теплоемкости комплекса $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ от температуры в изобарных условиях.

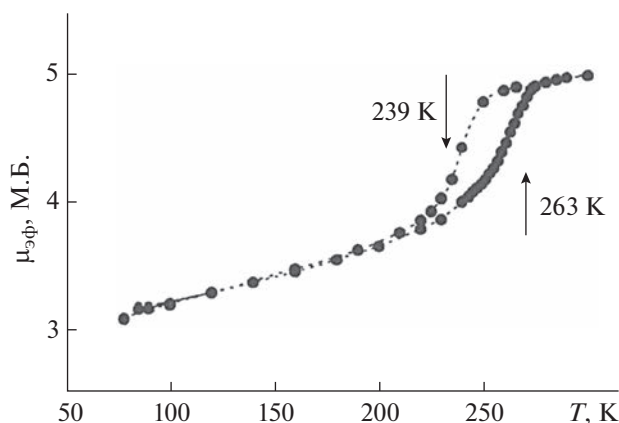


Рис. 5. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплекса $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

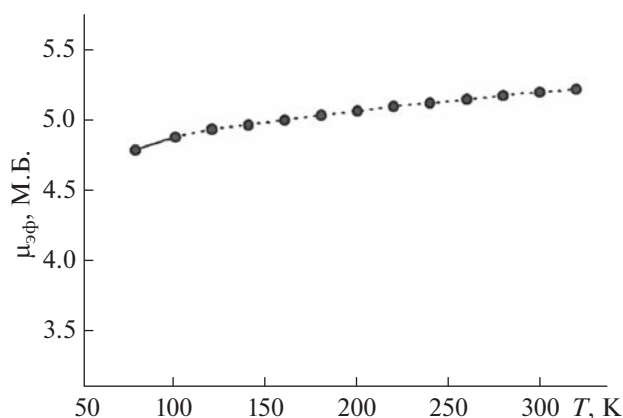


Рис. 6. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплекса $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

ва $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также получены при применении существенного избытка лиганда ($L : \text{Fe} = 6-12$) [53, 54]. Первый из них обладает СКО с $T_c^\uparrow = 263 \text{ K}$, $T_c^\downarrow = 239 \text{ K}$ с достаточно заметным остаточным парамагнетизмом при 78 K (рис. 5). Остальные полученные комплексы не обладают СКО, поэтому имеют белый цвет во всем исследованном интервале температур (рис. 6). Для $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ при охлаждении до 5 K наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами железа(II), $\mu_{\text{эф}}$ понижается до 2.6 М.Б.

Поскольку монокристаллы комплексов не были получены, для вывода о способах координации лигандов наиболее информативным оказался анализ положения полос поглощения в области $1550-1510 \text{ cm}^{-1}$. Так, полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов Htrz наблюдаются при $1540-1530 \text{ cm}^{-1}$, а в ИК-спектрах комплексов они смещены на $10-15 \text{ cm}^{-1}$ по сравнению с положением в спектре лиганда в низкочастотную область. Полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов NH_2trz наблюдаются при $1530-1520 \text{ cm}^{-1}$, в спектрах комплексов они смещены на $10-15 \text{ cm}^{-1}$ в область высоких частот. Такое смещение и изменение интенсивности полос поглощения свидетельствуют о координации атомов азота гетероциклов к металлу [55].

В области $600-700 \text{ cm}^{-1}$ спектр Htrz содержит две полосы торсионных колебаний кольца — τ_1 при 680 cm^{-1} и τ_2 при 654 cm^{-1} , в спектре NH_2trz присутствует одна полоса при 654 cm^{-1} (τ_2). В спектрах полученных комплексов железа(II) с Htrz наблюдается одна полоса $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ (τ_2), с NH_2trz — полоса $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ (τ_2), что указывает на бидентатно-мостиковую координацию Htrz или NH_2trz атомами N(1), N(2) цикла (симметрия C_{2v}). Вывод о способе координации NH_2trz подтверждает анализ положения полосы экзоциклической связи $\nu(\text{N}-\text{NH}_2)$ данного лиганда. Одна полоса в спектрах комплексов железа(II) с NH_2trz претерпевает высокочастотный сдвиг на $15-30 \text{ cm}^{-1}$ по сравнению со спектром некоординированного NH_2trz . Такое смещение также указывает на N(1)-, N(2)-координацию NH_2trz [56].

В ИК-спектрах комплексов проявляются также полосы поглощения анионов, свидетельствующие о внешнесферном их положении. Полосы колебаний ВН-связей внешнесферного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ при 2470 ($\nu(\text{ВН})$) и 1075 cm^{-1} ($\delta(\text{ВВН})$) в спектре комплекса $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смещаются в низкочастотную область по сравнению с таковыми в спектре исходной соли, что

указывает на взаимодействия $B-H^{\delta+} \dots -\delta NO-H$ связей. Кроме этого, низкочастотные спектры высокоспиновых комплексов содержат полосу $\nu(Fe_{BC}-N)$ в области $240-260\text{ см}^{-1}$. А в спектрах диффузного отражения этих комплексов при комнатной температуре проявляется по одной полосе в области $850-900\text{ нм}$, которую можно отнести к $d-d$ -переходу ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов.

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ И БОРСОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ

Трис(пиразол-1-ил)метан ($HC(pz)_3$) и его производные являются классом лигандов, перспективным для синтеза комплексов, обладающих СКО. Наличие способных координироваться к металлу атомов N(2) в трех пиразольных циклах обуславливает при координации двух молекул лиганда получение комплекса октаэдрического строения с координационным узлом FeN_6 . В работах [57, 58] было показано, что данные лиганды координируются к железу(II) преимущественно по тридентатно-циклическому типу (симметрия C_3) (рис. 7). Вместе с тем могут реализоваться бидентатно-циклическая и бидентатно-мостиковая координации $HC(pz)_3$ [59].

Комплексы железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метанами и клозо-боратными анионами

Получение и исследование магнитно-активных комплексов Fe(II) с $HC(pz)_3$, содержащих двухзарядные клозо-бораты $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, является важной задачей [60, 61].

Нами разработаны методики синтеза соединений железа(II) состава $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}Cl_{10}]$, $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}H_{10}]$ и $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2H_2O$ [54]. Комплексные катионы получали путем взаимодействия водного раствора нитрата железа(II) с этанольным раствором лиганда и избытком соли соответствующего кластерного аниона при соотношении $Fe : L : A = 1 : 2 : 3$. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости (78–500 К), электронной, ИК- и EXAFS-спектроскопии.

В ИК-спектрах комплексов кроме полос поглощения, свидетельствующих о координации атомов азота азольных циклов к металлу, наблюдаются полосы колебаний внешнесферного $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, которые в спектре комплекса не смещаются, $\nu(B-Cl) = 1073\text{ см}^{-1}$. Полосы колебаний связей $B-N$ внешнесферных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ при $2470\text{ (}\nu(BH)\text{)}$ и $1075\text{ см}^{-1}\text{ (}\delta(BBH)\text{)}$ смещаются в низкочастотную область по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей. Также наблюда-

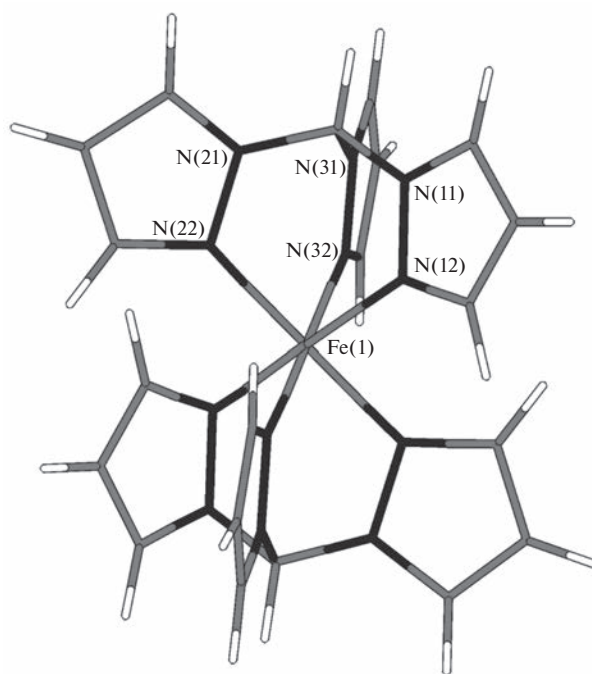


Рис. 7. Строение комплексного катиона $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$.

ется значительное смещение полосы $\delta(BBH)$ при 1075 см^{-1} в комплексе $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2H_2O$ в низкочастотную область. Это, по-видимому, обусловлено взаимодействием $B-N \dots H-C(pz)_3$. В области валентных колебаний металл-лиганд ($348-392\text{ см}^{-1}$) спектры комплексов клозо-боратов содержат сложные полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям $\nu(Fe_{HC}-N)$.

В СДО спектрах комплексов клозо-боратов наблюдается типичная широкая полоса поглощения в области $450-550\text{ нм}$ с максимумом при 520 нм ($\nu = 19230\text{ см}^{-1}$), которую можно отнести к $d-d$ -переходу ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, хромофор FeN_6 [62, 63].

Магнетохимическое исследование показало, что комплексы клозо-боратов при комнатной температуре являются низкоспиновыми и обладают высокотемпературным СКО ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$. Соединение $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}Cl_{10}]$ разлагается при нагревании выше 440 К , вследствие чего значение T_c определить не удалось (рис. 8). Комплексы $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}H_{10}]$, $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2H_2O$ обладают достаточно полным обратимым спин-кроссовером ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ и термохромизмом (изменение цвета – розовый $\leftrightarrow$ белый). Для $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}H_{10}]$ T_c составляет 375 К . Для комплекса $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{12}H_{12}]$ измерения были проведены после дегидратации. На кривой зависимости $\mu_{эф}(T)$ наблюдали резкий и полный вы-

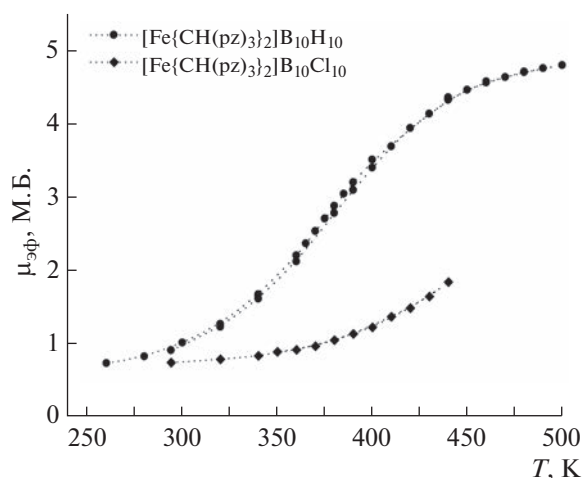


Рис. 8. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

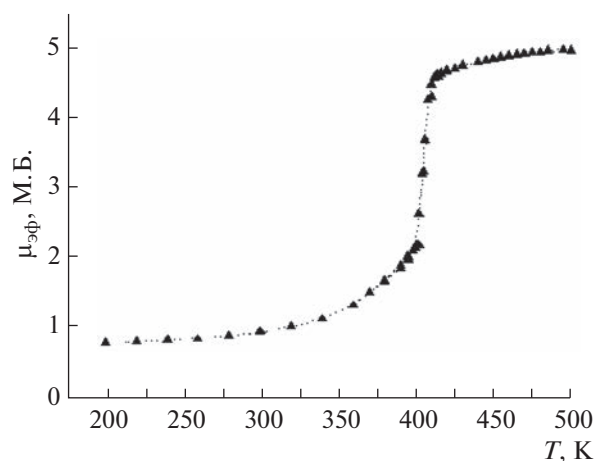


Рис. 9. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

сокотемпературный СКО без гистерезиса (рис. 9), значение $T_c = 405$ К.

Для комплексов *клозо*-боратов методом EXAFS-спектроскопии было проведено исследование пространственной структуры в высоко- и низкоспиновом состояниях комплексов с различными внешнесферными анионами. Так, для комплексов $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ межатомные расстояния Fe–N(1) в низкоспиновом состоянии составляют 1.96 Å, в высокоспиновом – 2.09, 2.13, 2.15 Å соответственно.

С целью расширения класса комплексов Fe(II), содержащих двухзарядные кластерные анионы бора, и для приближения T_c к комнатным температурам были разработаны методики синтеза координационных соединений железа(II) с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном $\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}$ и *клозо*-борат(2–)-ионами состава $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [64]. Комплексные катионы соединений получали при соотношении Fe : $\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3 = 1 : 4$. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости (2–325 К), электронной (спектры диффузного отражения, СДО) и ИК-спектроскопии.

Полосы колебаний ВН-связей анионов при 2470 см^{-1} в спектрах комплексов практически не смещаются по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей, что указывает на внешнесферное положение данных анионов. Смещение полосы $\delta(\text{ВВН})$ при 1075 см^{-1} в комплексах в низкочастотную область на 5 см^{-1} обусловлено очень слабым В–Н...Н–ОН-взаимодействием.

В СДО комплексов наблюдается по одной широкой полосе с максимумами при 802 (первый) и 825 нм (второй). Эти полосы можно отнести к пе-

реходу $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этих полос типично для спектров высокоспиновых октаэдрических комплексов железа(II) [65]. Значения параметров расщепления указывают на то, что в комплексах теоретически возможен СКО при охлаждении, так как $\Delta_{\text{BC}} \leq 12500\text{ см}^{-1}$ [66].

Изучение зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ показало, что в $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляется неполный низкотемпературный спин-кроссовер (рис. 10). При 300 К значение $\mu_{\text{эф}} = 5.06$ М.Б. и при понижении температуры понижается, выходя на небольшое плато ~ 3.5 М.Б. в интервале температуры 80–30 К, после чего уменьшается до 2.89 М.Б. при 5 К. Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эф}}$ хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 4.90 М.Б. для Fe(II) в высокоспиновом состоянии ($S = 2$) при g -факторе = 2. Резкое уменьшение $\mu_{\text{эф}}$ в температурном интервале 300–80 К обусловлено СКО. Значение $\mu_{\text{эф}}$ на плато соответствует переходу лишь половины ионов Fe(II) из высокоспинового в низкоспиновое состояние. В $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температурах < 90 К между неспаренными электронами железа(II) проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера (рис. 11).

Комплексы железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и карборанами

Следующим этапом был синтез новых соединений железа(II), содержащих в своем составе другие кластерные анионы, в частности, карбораны. 7,8-Дикарба-*нидо*-ундекаборат-ионы (как и *клозо*-бораты) также являются перспективными соединениями для БНЗТ рака, поэтому синтез новых соединений, содержащих функционализи-

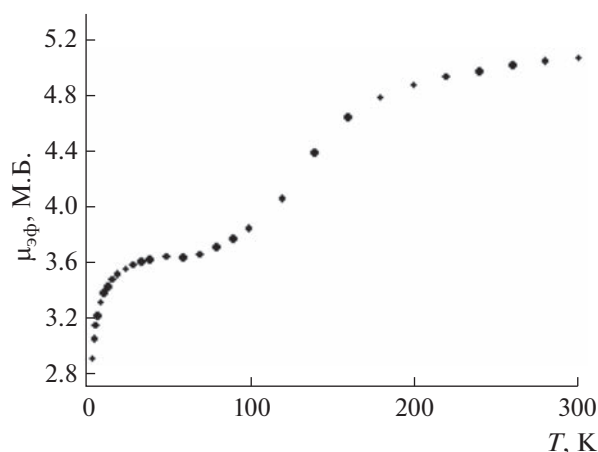


Рис. 10. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

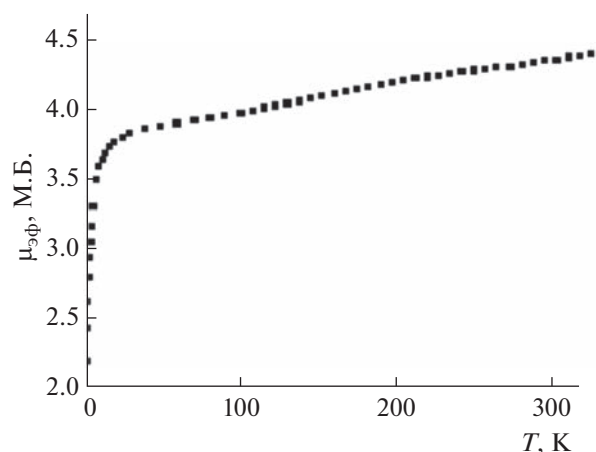


Рис. 11. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

рованные карборановые кластеры, представляется важной задачей. Нами были разработаны методики синтеза координационных соединений 1,5,6,10-тетра(R)-7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов(-1) железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном ($\text{HC}(\text{pz})_3$) состава $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (где $\text{A} = [7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$, $[1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$, $[1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$, $n = 0\text{--}2$) [67]. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости в диапазоне температур 160–500 К, электронной (спектры диффузного отражения, СДО) и ИК-спектроскопии.

Координационные соединения карборанов получали путем обменной реакции между водно-спиртовым раствором $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4$ ($c \sim 0.005$ моль/л) и водным раствором калиевой соли соответствующего карборана при соотношении комплекс : соль = 1 : 2 с применением аскорбиновой кислоты. Синтезированные соединения обладают термохромизмом: при нагревании до 150°C на воздухе цвет розовых комплексов становится белым, при охлаждении розовый цвет возвращается.

Сравнивая ИК-спектры комплексов карборанов и ранее синтезированных комплексов состава $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{A}_2]$, можно сделать вывод, что и в данных соединениях $\text{HC}(\text{pz})_3$ является тридентатно-циклическим лигандом, который координируется к ионам железа(II) тремя атомами азота N(2) пиразольных циклов.

В ИК-спектре исходной соли $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ можно выделить полосу валентных колебаний карборана $\nu(\text{CH})$ при 3030 cm^{-1} [68, 69]. В спектрах $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3][1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]$ и $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3][1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]$ эти полосы находятся при 3047 и 3041 cm^{-1} соответственно. Указанные полосы $\nu(\text{CH})$ в спектрах комплексов смещаются в низкочастотную область (2983 cm^{-1}

для Br_4 -карборана) и расщепляются (2854 и 2977 cm^{-1} для карборана, 2860 и 2971 cm^{-1} для I_4 -карборана) по сравнению со спектрами исходных солей, что указывает на значительную деформацию аниона в составе комплекса. Полосы колебаний В–Н-связей внешних сферных анионов при 2514–2543 cm^{-1} ($\nu(\text{BH})$), 2138 cm^{-1} ($\nu(\text{B}=\text{NB})$) и 1019–1194 cm^{-1} ($\delta(\text{BBH})$) в спектрах комплексов смещаются и расщепляются по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей. Это указывает на образование $\text{B}=\text{H}^{\delta+} \dots \text{H}^{\delta-}\text{NO}=\text{H}$ -связей, а также на вторичные взаимодействия $\text{B}=\text{Hal} \dots \text{H}(\text{HC}(\text{pz})_3)$. Такой вывод был сделан нами и для *клозо*-боратных комплексов железа(II) с $\text{HC}(\text{pz})_3$ [54].

Анализ ИК-спектров комплексов карборанов в области валентных колебаний металл–лиганд (200–400 cm^{-1}) и сравнение с литературными данными показали, что при комнатной температуре в комплексе содержится железо(II) как в низкоспиновом ($\text{Fe}_{\text{НС}}$), так и в высокоспиновом ($\text{Fe}_{\text{ВС}}$) состоянии. Сложные полосы в области 348–382 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям $\nu(\text{Fe}_{\text{НС}}-\text{N})$, а полосы при 265–298 cm^{-1} – к $\nu(\text{Fe}_{\text{ВС}}-\text{N})$.

Используя данные СДО при комнатной температуре, оценивали изменение силы поля лиганда *трис*(пиразол-1-ил)метана в комплексах карборанов – величины $\Delta_{\text{НС}}$ составили 20250, 21320, 20880 cm^{-1} соответственно аниону. Видно, что природа и размер аниона существенно влияют на силу поля лиганда. Так, введение в состав аниона заместителя (Br, I), повышающего электронную плотность по системе сопряженных трехцентровых двухэлектронных связей, привело к увеличению силы поля *трис*(пиразол-1-ил)метана. Условие: 19000 $\text{cm}^{-1} \leq \Delta_{\text{НС}} \leq 22000 \text{ cm}^{-1}$, обуславливающее появление СКО, выполняется.

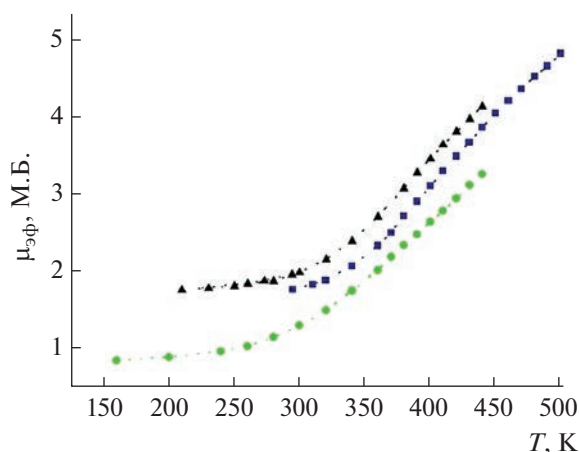


Рис. 12. Кривые зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$: ▲ — $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]_2^-$; ■ — $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]_2^-$; ● — $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]_2^-$.

Магнетохимическое исследование показало, что эти соединения обладают высокотемпературным СКО $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ (рис. 12). Для корректного сравнения магнетохимических данных комплексы изучали после дегидратации. Значения T_c определяли как точку перегиба кривой $\mu_{\text{эф}}(T)$ по максимуму первой производной $d\mu_{\text{эф}}/dT$. Нам не удалось выйти на плато, соответствующее ВС-форме комплексов, вследствие высоких температур СКО.

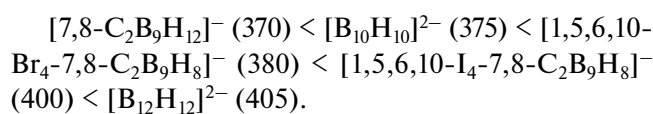
Сравнение данных для полученных комплексов показывает, что с увеличением размера кластерного аниона наблюдается увеличение T_c и термической стабильности соединения. При этом существенных изменений в характере СКО не наблюдается. Для соединений галоген-замещенных анионов на кривых зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ при 200 К наблюдается значительный остаточный парамагнетизм. Мы оценили вклад температурно-независимого парамагнетизма, используя формулы: $\mu_{\text{эф}}(\text{ТНП}) = (8\chi_{\text{ТНП}} T)^{1/2}$, $\chi_{\text{ТНП}} = 4/\Delta_{\text{НС}}$ [70]. При $T = 200$ К значение $\mu_{\text{эф}}(\text{ТНП})$ не должно превышать 0.6 М.Б. Примем для расчета, что для изученного класса соединений $\mu_{\text{эф}}(\text{ВС}) \sim 5.1$ М.Б. Тогда величины доли ВС-формы комплексов, рассчитанные по формуле $\alpha_{\text{ВС}} = (\mu_{\text{эф}}^2 - \mu_{\text{эф}}^2(\text{ТНП}))/\mu_{\text{эф}}^2(\text{ВС}) \cdot 100\%$, составляют $\sim 10\%$ при 200 К. Следовательно, каждый десятый из атомов железа(II) не переходит в НС-состояние. Возможной причиной большой величины $\alpha_{\text{ВС}}$ может быть существование структурно-неэквивалентных форм комплексов, одна из которых не принимает участие в процессе СКО. У комплекса с незамещенным анионом доля остаточной ВС-формы, рассчитанная аналогичным образом, составляет $< 0.5\%$.

Мессбауэровские спектры полученных карбоановых комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-

1-ил)метаном представляют собой слабо разрешенные линии с параметрами (химическим сдвигом $\delta = 0.39, 0.37, 0.37$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\epsilon = 0.28, 0.25, 0.38$ мм/с соответственно). Значения δ находятся в области сдвигов, характерных для низкоспиновых комплексов Fe(II), при этом они являются более низкими, чем для изученных нами ранее комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами (0.416–0.427 мм/с) [71], что свидетельствует о том, что химические связи Fe–N в новых комплексах являются более ковалентными. Малые квадрупольные расщепления свидетельствуют о слабом искажении октаэдрического окружения атомов железа в них (как и в комплексах Fe(II) с 1,2,4-триазолами). При этом более высокое значение ϵ в иодированном аналоге указывает на то, что полиэдр FeN_6 в данном комплексе искажен несколько сильнее двух других. Причина может быть связана с тем, что анион, имеющий большие размеры, становится еще более объемным при вхождении в него атомов иода, что создает стерические напряжения в его кристаллической решетке.

Измерения спектров Мессбауэра при 78 К показали, что вероятность эффекта Мессбауэра (f') в них при повышении температуры до 295 К понижается примерно в три раза, что заметно сильнее, чем для комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами, для которых f' понижается не более, чем в 1.7 раза. Этот факт можно связать с островной структурой комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и более слабым катион-анионным взаимодействием по сравнению с комплексами Fe(II) с 1,2,4-триазолами, имеющими полимерную цепочечную структуру. Следствием этого является ослабление кооперативных взаимодействий в кристаллических решетках, что уменьшает резкость СКО $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$.

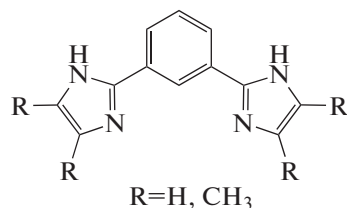
Учитывая ранее полученные данные для комплексов с *клозо*-боратами состава $[\text{FeL}_2]\text{A}$, можно построить ряд зависимости T_c (К) от внешне-сферного кластерного борсодержащего аниона:



Приведенный ряд показывает, что с увеличением размеров как *клозо*-бората, так и карборана (за счет введения заместителей) наблюдается увеличение T_c и термической стабильности соединения, при этом существенных изменений в характере СКО не происходит. Этот вывод не является тривиальным, так как ранее на примере комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами состава FeL_3A_2 , где $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$, нами было показано, что в ряду анионов одной природы с увеличением размера внешнесферного аниона T_c уменьшается [72].

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С 2,6-БИС(ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИНАМИ И КЛОЗО-БОРАТНЫМИ АНИОНАМИ

2,6-Бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридины являются перспективным классом органических соединений для синтеза комплексов с СКО. Данные лиганды, так же как описанные выше *трис*(пирозол-1-ил)метаны, координируются к иону железа(II) по тридентатно-циклическому типу с образованием координационного узла MN_6 . Для синтеза и исследования нами были выбраны 2,6-



бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридин (L^1), 2,6-бис(4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридин (L^2) и 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин (L^3) (схема 1). Получены комплексы железа(II) с лигандами этого класса и различными внешнесферными анионами состава $[FeL_2]A_i \cdot nH_2O$ ($L = L^1, L^2, L^3; i = 1, 2; n = 0, 2$). В данном обзоре приводим результаты по синтезу и исследованию комплексов Fe(II) с 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридинами и клозо-борат(2-)-анионами [45–47].

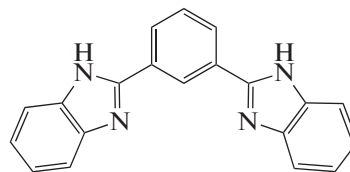


Схема 1.

Комплексы с 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридином

Синтезированы комплексы железа(II) с 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридином (L^1) и клозо-борат(2-)-анионами состава $[Fe(L^1)_2][B_{10}H_{10}] \cdot H_2O$ ($1 \cdot H_2O$), $[Fe(L^1)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 1.5H_2O$ ($2 \cdot 1.5H_2O$) [47]. Соединения выделены из водно-этанольных растворов при стехиометрическом соотношении $Fe : L^1$. Во избежание окисления железа(II) к растворам добавляли аскорбиновую кислоту в качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента. Синтезы проводили в две стадии. На первой стадии получали соответствующие соли железа(II) путем добавления к раствору $FeSO_4$ полуторакратного избытка соли $K_2[B_{10}H_{10}]$ или $K_2[B_{12}H_{12}]$. На второй стадии к полученному раствору соли прибавляли раствор L^1 в этаноле. Соединения изучены методами элементного анализа (спектроскопия диффузного отражения, СДО) электронной-, ИК-, EXAFS- и мессбаэровской спектроскопии, РФА, статической магнитной восприимчивости. Изучение зависимости $\mu_{эф}(T)$ в диапазоне температур 78–500 К показало, что полученные комплексы обладают высокотемпературным спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$.

Экспериментальные данные EXAFS-спектроскопии, полученные для комплексов $1 \cdot H_2O$ и $2 \cdot 1.5H_2O$ в НС-состоянии при комнатной температуре, моделировали для всей молекулы в приближении многократного рассеяния без учета атомов водорода и анионов, оказывающих лишь слабое влияние на форму спектра EXAFS из-за их пространственного удаления от центрального иона железа. Структуры комплексов $1 \cdot H_2O$ и $2 \cdot 1.5H_2O$ в НС-состоянии, полученные с помощью моделирования спектров EXAFS, представлены на рис. 13.

Исследование ИК-спектров комплексов $1 \cdot H_2O$ и $2 \cdot 1.5H_2O$ показало, что в высокочастотной области проявляются колебания $\nu(OH)$; в области 3200–3050 cm^{-1} находятся валентные колебания NH-групп, а в диапазоне 3100–2850 cm^{-1} – колебания $\nu(CH)$ и $\nu(CH_3)$. В интервале 1650–1450 cm^{-1} присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний колец гетероциклов. В спектрах комплексов в диапазоне колебаний кольца наблюдается изменение числа и положения полос имидазола и пиридина по сравнению со спектром L^1 , что свидетельствует о координации атомов азота циклов к ионам металла. Полосы колебаний связей В–Н внешнесферных анионов

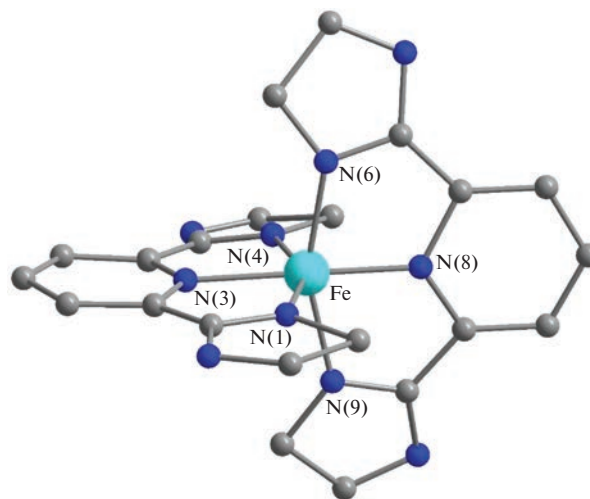


Рис. 13. Строение координационного узла комплексов $1 \cdot H_2O$ и $2 \cdot 1.5H_2O$.

Таблица 1. Параметры спектров диффузного отражения комплексов и значения B , C , $\Delta_{\text{НС}}$

Комплекс	$\lambda(^1A_1 \rightarrow ^1T_2)$	$\lambda(^1A_1 \rightarrow ^1T_1)$	Рассчитанные параметры		
			B	C	$\Delta_{\text{НС}}$
1 · H ₂ O	475	518	109.3	482.0	1.97×10^4
2 · 1.5H ₂ O	465	518	137.5	606.5	1.98×10^4

$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ имеют центры при волновых числах 2470 см^{-1} ($\nu(\text{ВН})$) и 1075 см^{-1} ($\delta(\text{ВВН})$). Эти полосы сдвинуты по отношению к наблюдаемым в спектрах исходных солей, что может быть вызвано образованием связей $\text{H}_2\text{O}^{\delta-} \dots \delta^+\text{Н}-\text{В}$. В дальней области спектров всех комплексов наблюдаются полосы переноса заряда $\text{Fe}(3d^6) - \text{лиганд}(\pi)$ и полосы колебаний $\text{М}-\text{N}$. Положение этих полос типично для спектров низкоспиновых октаэдрических комплексов железа(II), имеющих координационный узел FeN_6 [73].

В спектрах диффузного отражения комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O наблюдаются интенсивные полосы переноса заряда металл–лиганд $\nu_1(e_g \rightarrow \pi_L^*)$ в диапазоне длин волн $300\text{--}350 \text{ нм}$ ($\lambda_{\text{max}} \sim 324\text{--}326 \text{ нм}$). В интервале $400\text{--}600 \text{ нм}$ присутствуют полосы, которые можно отнести к $d-d$ -переходам $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ и $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ в сильном октаэдрическом поле лигандов (табл. 1). В спектрах комплексов отсутствует полоса $^5T_2 \rightarrow ^5E$, относящаяся к ВС-состоянию Fe(II) . Вследствие этого проводили расчет параметра расщепления, основываясь на разности частот $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ и $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ [65] для низкоспиновых форм комплексов. Величину B рассчитывали по формуле:

$$B = [\nu(^1A_1 \rightarrow ^1T_2) - \nu(^1A_1 \rightarrow ^1T_1)]/16.$$

Величины C и $\Delta_{\text{НС}}$ рассчитывали, используя следующие приближения: $\nu_{\text{НС}} = \Delta_{\text{НС}} - C + 86B^2/\Delta_{\text{НС}}$ и $C = 4.41B$ [65, 66, 74]. Полученное значение $\Delta_{\text{НС}}$ (табл. 1) указывает на то, что 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридин является лигандом сильного поля и подчиняется неравенству: $19000 \text{ см}^{-1} \leq \Delta_{\text{НС}} \leq 22000 \text{ см}^{-1}$, которое определяет условие проявления спин-кроссовера.

Таблица 2. Параметры спектров Мессбауэра комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O

Комплекс	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Γ , мм/с
1 · H ₂ O	0.278 (64%)	0.420	0.26
	0.925 (36%)	2.224	0.80
2 · 1.5H ₂ O	0.282	0.465	0.25

В табл. 2 представлены параметры спектров Мессбауэра комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O. Спектр **2** · 1.5H₂O представляет собой квадрупольный дублет, параметры которого соответствуют НС-состоянию железа(II). В спектре **1** · H₂O присутствует также уширенный дублет, связанный с ВС-формой комплекса (36%).

Исследование температурной зависимости $\mu_{\text{эф}}$ комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O показало, что в них наблюдается полный СКО (рис. 14, 15). Значения $\mu_{\text{эф}}$, наблюдаемые в ВС-состоянии этих соединений, ниже теоретического значения для Fe(II) , однако они находятся в диапазоне экспериментальных значений $4.6\text{--}5.7 \text{ М.Б.}$, наблюдаемом для соединений Fe(II) [75, 76]. Низкоспиновые формы комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O проявляют диамагнетизм с нулевым значением $\mu_{\text{эф}}$. В табл. 3 представлены температуры прямого ($T_c \uparrow$) и обратного ($T_c \downarrow$) переходов.

Для исследования влияния кристаллизационной воды была изучена зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплексов **1** и **2**, полученных в результате дегидратации исходных фаз **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O (рис. 16, 17). Следует отметить, что в случае разреженной атмосферы разложение дегидратированных комплексов происходит в более низкой области температур, чем для исходных соединений. Тем не менее СКО наблюдается и в этом случае. Значение $\mu_{\text{эф}} = 4.65 \text{ М.Б.}$, достигнутое в ВС-состоянии для **1**, соответствует значению, наблюдаемому для исходного комплекса. В случае комплекса **2** значение $\mu_{\text{эф}}$ (4.6 М.Б.) увеличивается после дегидратации. Остаточные значения $\mu_{\text{эф}}$ ($\sim 1\text{--}1.5 \text{ М.Б.}$) зарегистрированы для обоих комплексов в НС-состоянии. Температура СКО увеличивается после дегидратации, комплекс **2** демонстрирует самые высокие значения температуры СКО, как и в случае исходного соединения. Таким образом, дегидратация комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O приводит к появлению остаточного значения $\mu_{\text{эф}}$ и повышению температуры СКО.

Комплексы с 2,6-бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридином

Синтезированы координационные соединения железа(II) с новым лигандом 2,6-бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридином (L^2) и клозо-бо-

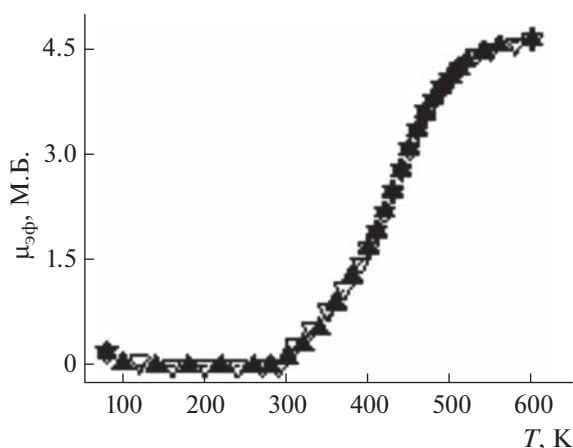


Рис. 14. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

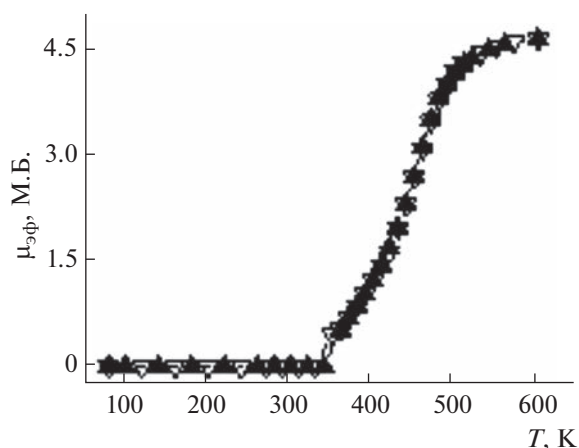


Рис. 15. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$).

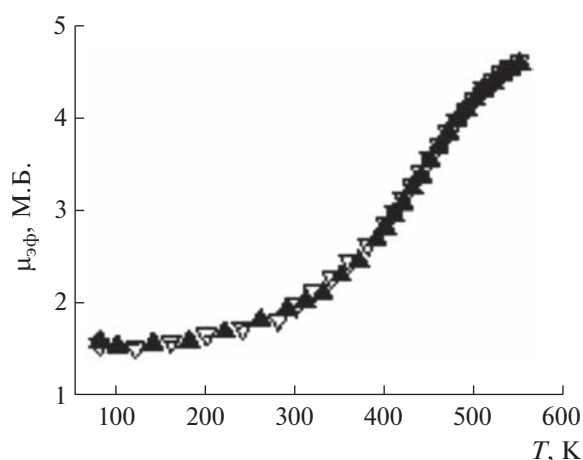


Рис. 16. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ дегидратированного комплекса 1.

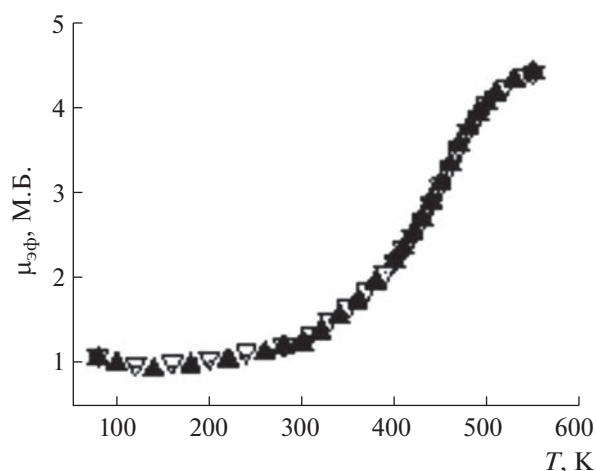


Рис. 17. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ дегидратированного комплекса 2.

рат(2–)-анионами состава $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [46]. 2,6-Бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридин получен по методике, приведенной в [77]. Соединения выделены из водно-этанольных растворов при концентрации соли железа(II) ~ 0.1 моль/л и стехиометрическом соотношении $\text{Fe} : \text{L}^2$. В качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента к раствору железа(II) добавляли аскорбиновую кислоту. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии получали раствор *клозо*-боратов железа(II) из водного раствора FeSO_4 с использованием полуторакратного избытка солей $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. На второй стадии к полученным растворам добавляли раствор лиганда в этаноле. Комплексы получены с высоким выходом ($>90\%$).

Выводы о строении координационного узла полученных комплексов сделаны на основании данных EXAFS-спектроскопии (рис. 18, 19) [46] и данных РСА для комплекса меди(II) с L^2 состава $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 20) [77]. Параметры микроструктуры комплексов (состав и строение

Таблица 3. Температуры прямого ($T_c^\uparrow$) и обратного ($T_c^\downarrow$) СКО изученных комплексов

Комплекс	$T_c^\uparrow$, К	$T_c^\downarrow$, К
$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	436	436
$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	455	455
$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	447	440
$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	458	458

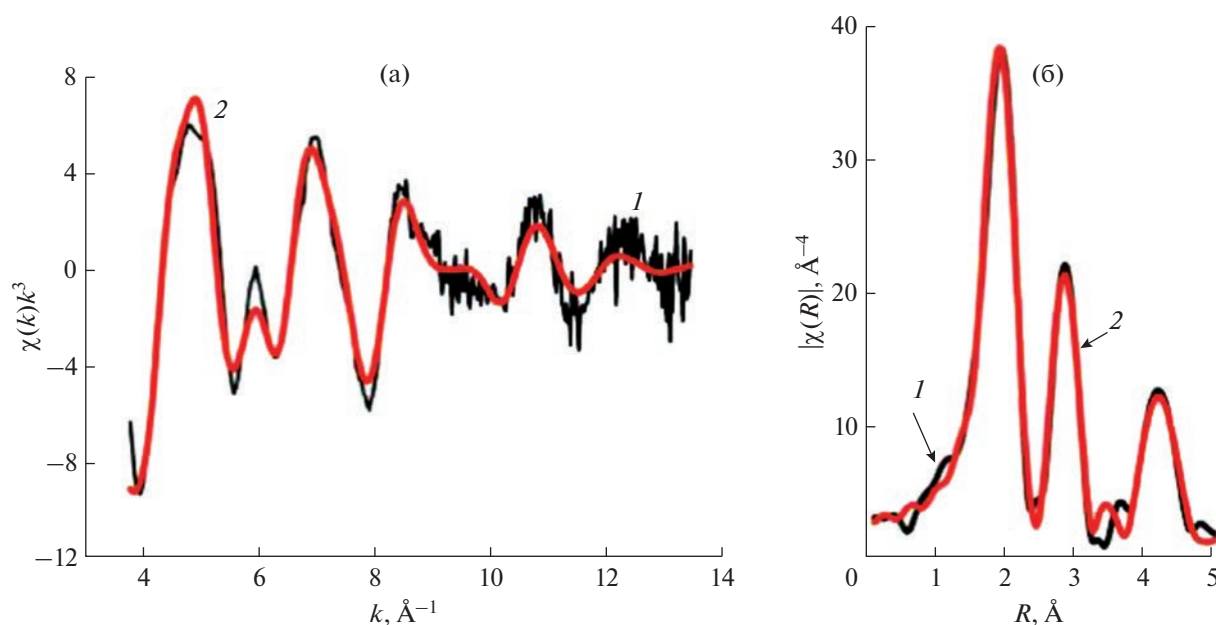


Рис. 18. Сравнение экспериментальных (черная кривая) и модельных (красная кривая) спектров EXAFS (а) и функций радиального распределения (б) для комплекса $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в низкоспиновом состоянии.

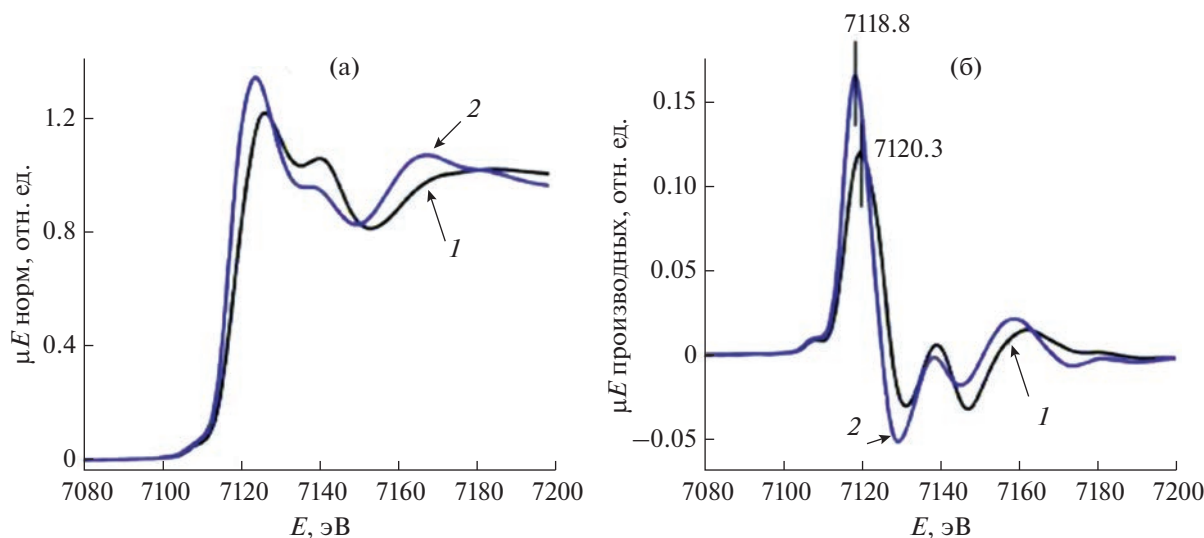


Рис. 19. Спектры поглощения рентгеновского излучения FeK-края вблизи краевой структуры (а) и первых производных (б) для комплекса $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в низкоспиновом (300 К, 1) и высокоспиновом (420 К, 2) состояниях.

ближайших сфер окружения вокруг атома железа), полученные на основании данных EXAFS-спектроскопии, представлены в табл. 4 (рис. 18). Измерения спектров поглощения для комплексов в высокоспиновом состоянии удалось выполнить только для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с более низкой температурой спин-кроссовера. На рис. 19 приведены XANES-спектры в области FeK-края поглощения и первые производные для комплекса в НС- и ВС-состоянии. Видно, что при нагреве комплекса до 420 К наблюдается

сдвиг края поглощения в область меньших энергий на 1.5 эВ, обусловленный сдвигом незанятых состояний и увеличением межатомных расстояний от центрального атома железа до соседних атомов (Fe–N) [78]. Это происходит вследствие того, что сила кристаллического поля лиганда в низкоспиновом состоянии комплекса выше, чем в высокоспиновом.

Для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ВС-состоянии моделирование спектра EXAFS было проведено в однократном приближении для фильтро-

ванного в реальном пространстве спектра ($\Delta R = 1.0\text{--}3.2 \text{ \AA}$). Координационные числа ближайших сфер окружения вокруг атома железа были фиксированы в соответствии с октаэдрической структурой координационного узла комплекса, полученного в процессе моделирования структуры комплекса в НС-состоянии в приближении многократного рассеяния. Усредненные данные локальной структуры вокруг атома железа для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в НС- и ВС-состоянии приведены в табл. 5.

По данным PCA для $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, две молекулы L^2 координируются по тридентатно-циклическому типу, образуя искаженно-октаэдрический полиэдр, узел CuN_6 (рис. 20) [77]. Два атома N имидазольных групп, расположенных в аксиальных позициях, имеют связи $\text{Cu}\text{--}\text{N}$, удлиненные на $0.2\text{--}0.3 \text{ \AA}$ по сравнению с экваториальными позициями за счет эффекта Яна–Теллера.

В соединении $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ катионы и анионы связаны водородными связями $\text{N}\cdots\text{O}$ в сотовом слое, расположенном в плоскости ab (рис. 21). Соответствующие расстояния $\text{N}\cdots\text{O}$ находятся в диапазоне $2.66\text{--}2.76 \text{ \AA}$.

В ИК-спектрах комплексов в области $3600\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы валентных колебаний $\text{O}\text{--}\text{H}$. В спектре L^2 в интервале $3460\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ расположены широкие слаборазрешенные полосы валентных колебаний NH -групп, которые включены в водородные связи. В спектрах комплексов полосы $\nu(\text{NH})$ заметно смещаются (3250 см^{-1} в комплексе $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 3291 см^{-1} в $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) по сравнению со спектром L^2 и становятся более четкими, что, вероятно, связано с ослаблением водо-

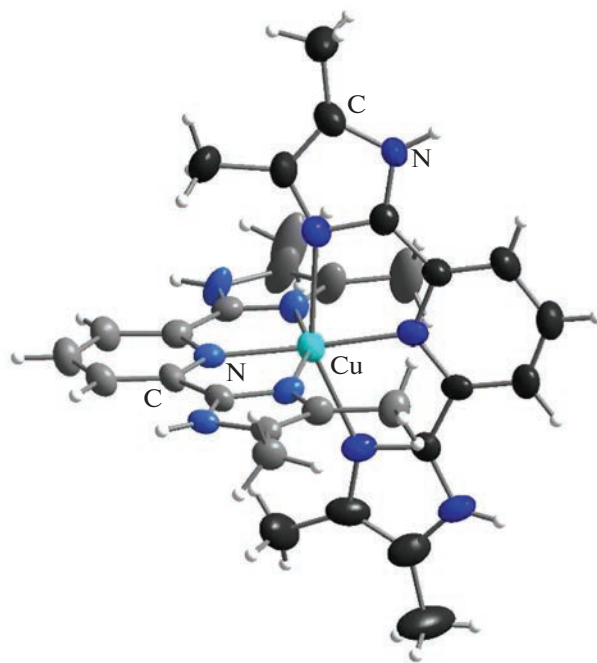


Рис. 20. Структура комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]^{2+}$.

родных связей при комплексообразовании. В области $3200\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы $\nu(\text{CH})$ и $\nu(\text{CH}_3)$, а в диапазоне $2480\text{--}2430 \text{ см}^{-1}$ — полосы валентных колебаний $\text{B}\text{--}\text{H}$. Число и положение полос валентных и деформационных колебаний колец в спектрах комплексов изменяется по сравнению со спектром L^2 , что свидетельствует о координации атомов азота гетероциклов к железу(II). Это подтверждается и данными спектров $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и

Таблица 4. Структура координационного узла комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по данным EXAFS. R_i — межатомные расстояния, $2\sigma_i^2$ — фактор Дебая–Валлера, F_i — индекс, характеризующий статистическую ошибку подгонки

Связь	$R_i, \text{ \AA}$		Углы	ω , град	
	$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(1)$	1.96	1.96	$\text{N}(1)\text{Fe}(1)\text{N}(8)$	106	104
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(3)$	1.98	1.82	$\text{N}(1)\text{Fe}(1)\text{N}(6)$	93.7	92.7
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(4)$	1.95	1.95	$\text{N}(1)\text{Fe}(1)\text{N}(9)$	94.5	94.6
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(6)$	1.94	1.95	$\text{N}(1)\text{Fe}(1)\text{N}(3)$	75.9	80.2
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(8)$	1.87	1.95	$\text{N}(3)\text{Fe}(1)\text{N}(9)$	101	100
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(9)$	1.96	1.96	$\text{N}(3)\text{Fe}(1)\text{N}(4)$	78.0	83.4
$2\sigma^2(\text{Fe}\text{--}\text{N}), \text{ \AA}^2$	0.011	0.015	$F_i^{(a)}$	1.6	2.1

Примечание. Точность определения параметров из данных EXAFS: межатомные расстояния и углы — $\pm 1\%$ (для ближайшей

сферы окружения). $a F_i = \sum_i^N w_i^2 \left(\chi_i^{\text{exp}}(k) - \chi_i^{\text{th}}(k) \right)^2$, $w_i = \frac{k_i^n}{\sum_i^N k_i^n \left| \chi_i^{\text{exp}}(k) \right|}$.

Таблица 5. Структура локального окружения атома железа для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в НС- и ВС-состоянии по данным EXAFS

Соединение	Центральный атом (Fe) – Рассеиватель	N_i	НС			ВС				
			$R_i, \text{\AA}$	$2\sigma_i^2, \text{\AA}^2$	F_i	$R_i, \text{\AA}$	$2\sigma_i^2, \text{\AA}^2$	F_i		
[Fe(L ²) ₂][B ₁₂ H ₁₂] · H ₂ O (4 · H ₂ O)	Fe – N	6	1.95	0.011	2.1	2.17	0.016	1.2		
	Fe – C	8	2.80	0.013		3.00	0.020			
	Fe – C	4	3.19			3.46				

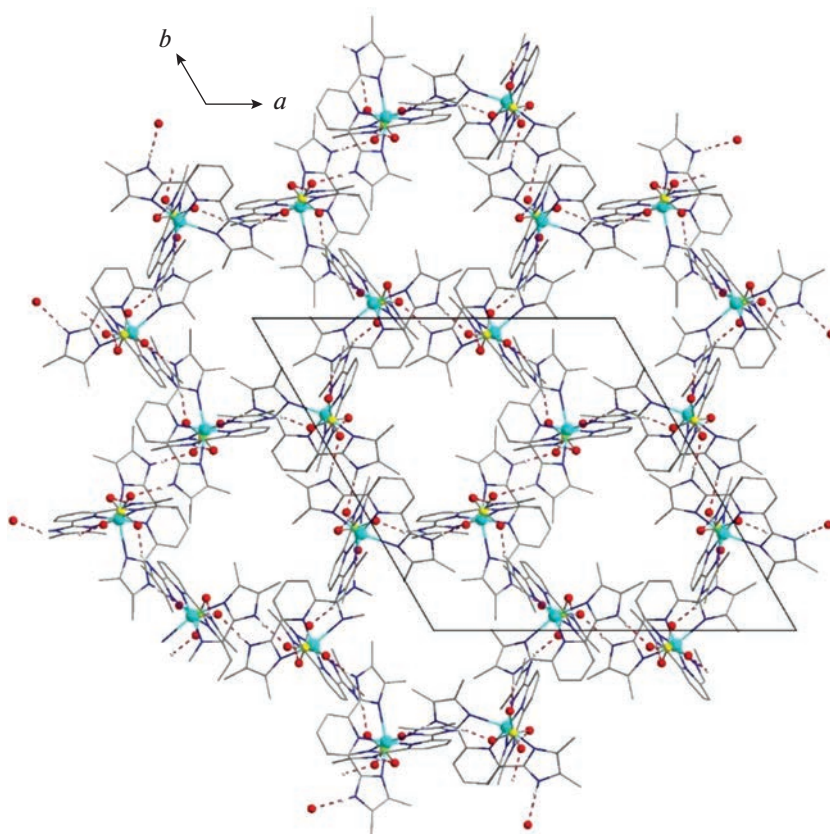
Таблица 6. Параметры спектров диффузного отражения комплексов и значения В, С, $\Delta_{\text{НС}}$

Комплекс	$\lambda(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2)$	$\lambda(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1)$	$\nu(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2) - \nu(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1)$	В	С	$\Delta_{\text{НС}}$
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	405	519	5423	161.8	713.5	1.92×10^4
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	450	524	3138	155.6	686.2	1.92×10^4

$4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в дальней области, где проявляются валентные колебания металл–лиганд. Здесь обнаруживаются отсутствующие в спектре лиганда полосы при 294 и 295 см^{-1} , которые принадлежат валентным колебаниям Fe–N.

В спектрах диффузного отражения комплексов $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют полосы погло-

щения, которые относятся к переходам $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ и $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ в сильном октаэдрическом поле лигандов. В спектрах обоих комплексов отсутствует полоса $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$, относящаяся к высокоспиновому состоянию железа(II). Расчет параметров расщепления проводили так же, как для комплексов с L^1 , по разности частот поглощения $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ и

**Рис. 21.** Структура сотового слоя соединения $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Водородные связи представлены красными пунктирными линиями. Атомы водорода, за исключением участвующих в водородных связях, не показаны.

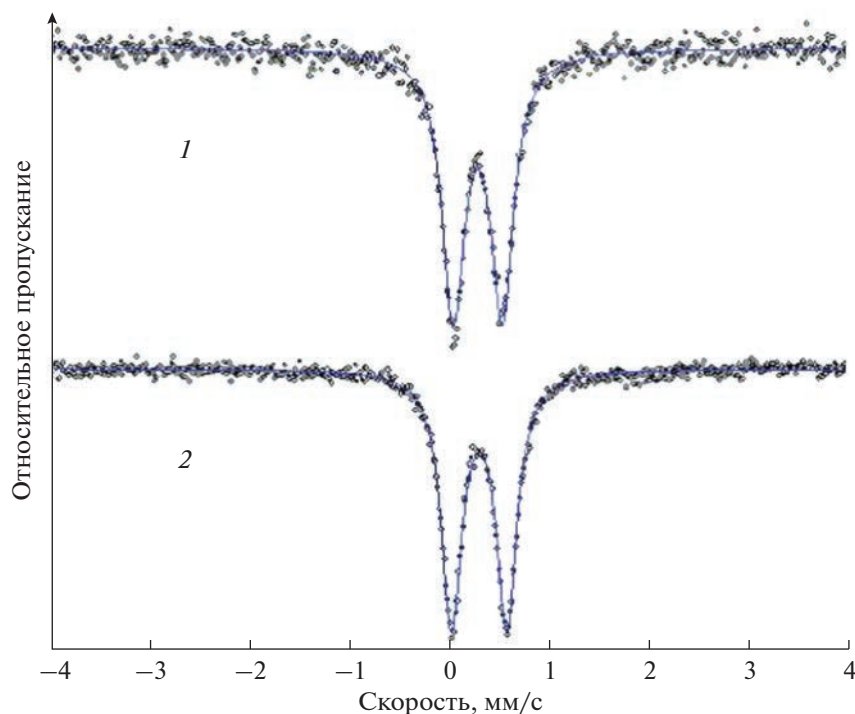


Рис. 22. Мессбауэровские спектры комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$. Полученные данные (табл. 6) свидетельствуют о том, что 2,6-бис(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридин является лигандом сильного поля. Рассчитанные величины параметров расщепления соответствуют неравенству, которое является условием проявления спин-кроссовера: $19000 \leq \Delta_{\text{НС}} \leq 22000 \text{ см}^{-1}$.

Мессбауэровские спектры обоих комплексов представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 22, табл. 7), параметры которых соответствуют НС-состоянию железа.

Температурные зависимости χT исследуемых комплексов и их дегидратированных аналогов представлены на рис. 23, 24. Спин-кроссовер $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ наблюдается как для синтезированной фазы комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), так и для его дегидрата (3) (рис. 23). Величина χT $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в эмпирически подобранном температурном диапазоне стабильности комплекса достигает значения $\sim 1.53 \text{ К см}^3/\text{моль}$. Комплекс полностью не переходит в высокоспиновое состояние ($\chi T_{\text{теор}} = 3 \text{ К см}^3/\text{моль}$) при нагреве до 520 К. Кристаллизационная вода существенно не сказывается на достигаемых в рассматриваемом температурном диапазоне величинах χT . Вместе с тем остаточная величина χT в низкоспиновом состоянии для дегидратированного комплекса увеличивается до $0.21 \text{ К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ относительно $0.1 \text{ К см}^3/\text{моль}$ для исходного $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оста-

точное значение $\chi T \neq 0$ может быть обусловлено наличием температурно-независимого парамагнетизма либо частичным “размораживанием” орбитального момента. Несмотря на неполный спин-кроссовер, в изученном температурном диапазоне выполняется условие $d^2(\mu_{\text{эф}}(T))/dT^2 = 0$, что позволяет определить температуры прямого ($T_c^\uparrow$) и обратного ($T_c^\downarrow$) переходов для $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 8). Видно, что температуры перехода при дегидратации несколько снижаются, в то время как гистерезис существенно не изменяется. Таким образом, дегидратация комплекса $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наиболее существенно сказывается на температуре прямого и обратного переходов.

В отличие от предыдущих комплексов, для $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (4) наблюдается полный спин-кроссовер (рис. 24). Следует отметить, что в сравнении с предыдущей парой комплексов наблюдаемые температуры прямого СКО, $T_c^\uparrow$, ниже на 110–177 К (табл. 8 в сравнении с табл. 3). Величина χT для данных

Таблица 7. Параметры мессбауэровских спектров комплексов

Соединение	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Γ , мм/с
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.296	0.49	0.27
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.311	0.55	0.25

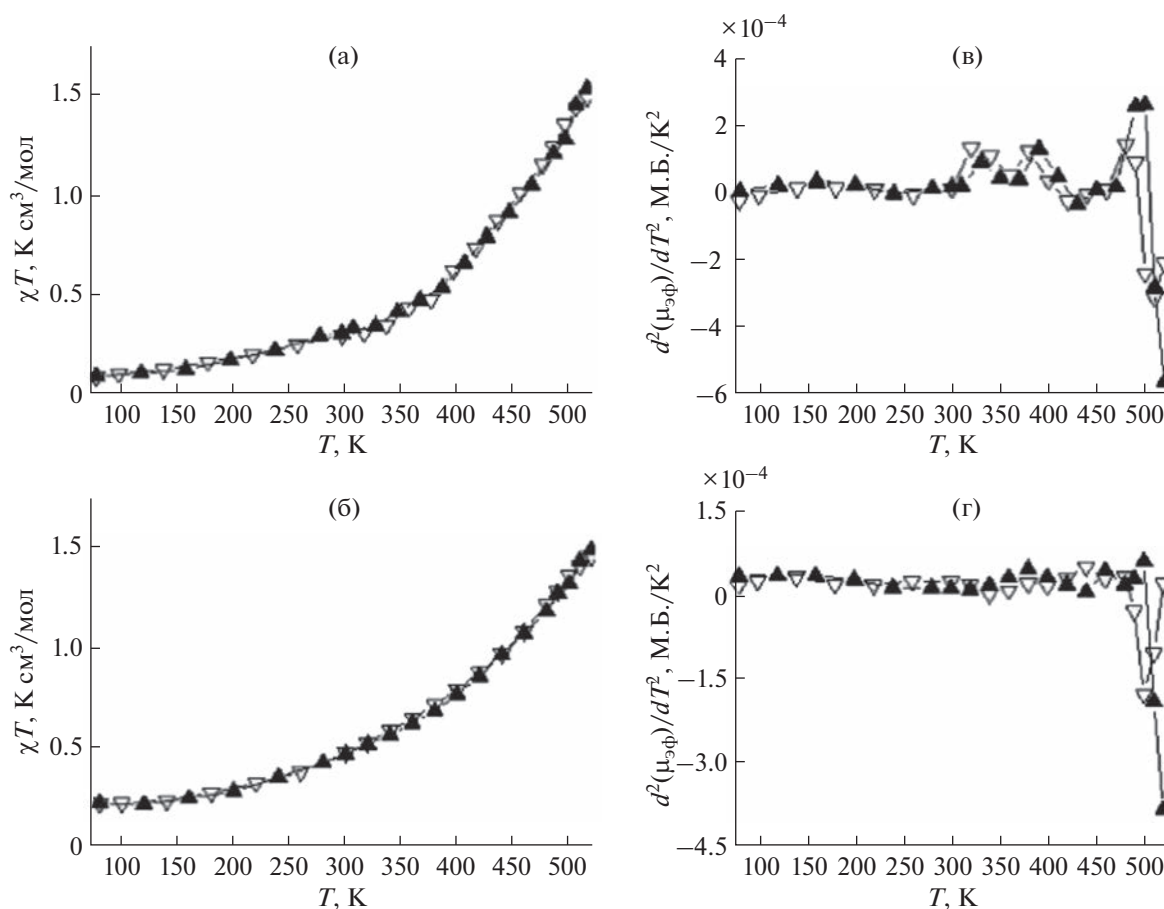


Рис. 23. Температурные зависимости (а, б) $\chi T(T)$ и (с, д) $d^2(\mu_{3\text{ф}}(T))/dT^2$ для комплексов **3** · 2H₂O (а, в) и **3** (б, г).

комплексов в высокоспиновом состоянии составляет 2.88 К см³/моль, что близко к теоретическому значению 3.0 К см³/моль для Fe(II) в высокоспиновом состоянии и согласуется с экспериментальными величинами 2.76–3.92 К см³/моль для комплексов переходных металлов с конфигурацией 3d⁶ [70]. В низкоспиновом состоянии величина остаточного магнитного момента составляет 0.03 К см³/моль для **4** · H₂O и 0.18 К см³/моль для **4**. Таким образом, наличие кристаллизационной воды, как и в случае [Fe(L²)₂][B₁₀H₁₀] · 2H₂O и [Fe(L²)₂][B₁₀H₁₀], обуславливает более низкие ве-

личины остаточного магнитного момента. Для комплекса **4** · H₂O на кривой зависимости $\chi T(T)$ можно отметить наличие гистерезиса (8°, табл. 8). При переходе к дегидратированному комплексу **4** наблюдается снижение температуры перехода, а гистерезис на кривой отсутствует. Таким образом, кристаллизационная вода для [Fe(L²)₂][B₁₂H₁₂] · H₂O и [Fe(L²)₂][B₁₂H₁₂] оказывает более существенное влияние на параметры спин-кроссовера, чем в случае предыдущей пары комплексов.

Комплексы с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином

В работе [45] представлены результаты синтеза и исследования комплексов железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (L³) и клозо-борат(2-)–ионами состава [Fe(L³)₂][B₁₀H₁₀] · 2H₂O (**5** · 2H₂O), [Fe(L³)₂][B₁₂H₁₂] · H₂O (**6** · H₂O). Комплексы выделены из водно-этанольных растворов при стехиометрическом соотношении Fe(II) : L³. Выводы о структуре **5** · 2H₂O и **6** · H₂O сделаны на основании данных методов статической магнитной восприимчивости, ИК-, СДО и EXAFS-спектро-

Таблица 8. Характеристики спин-кроссовера в исследуемых комплексах клозо-боратов Fe(II) с L²

Соединение	$T_c \uparrow$, К	$T_c \downarrow$, К	ΔT_c , К
3 · 2H ₂ O	505	492	13
3	502	488	14
4 · H ₂ O	395	387	8
4	325	325	0

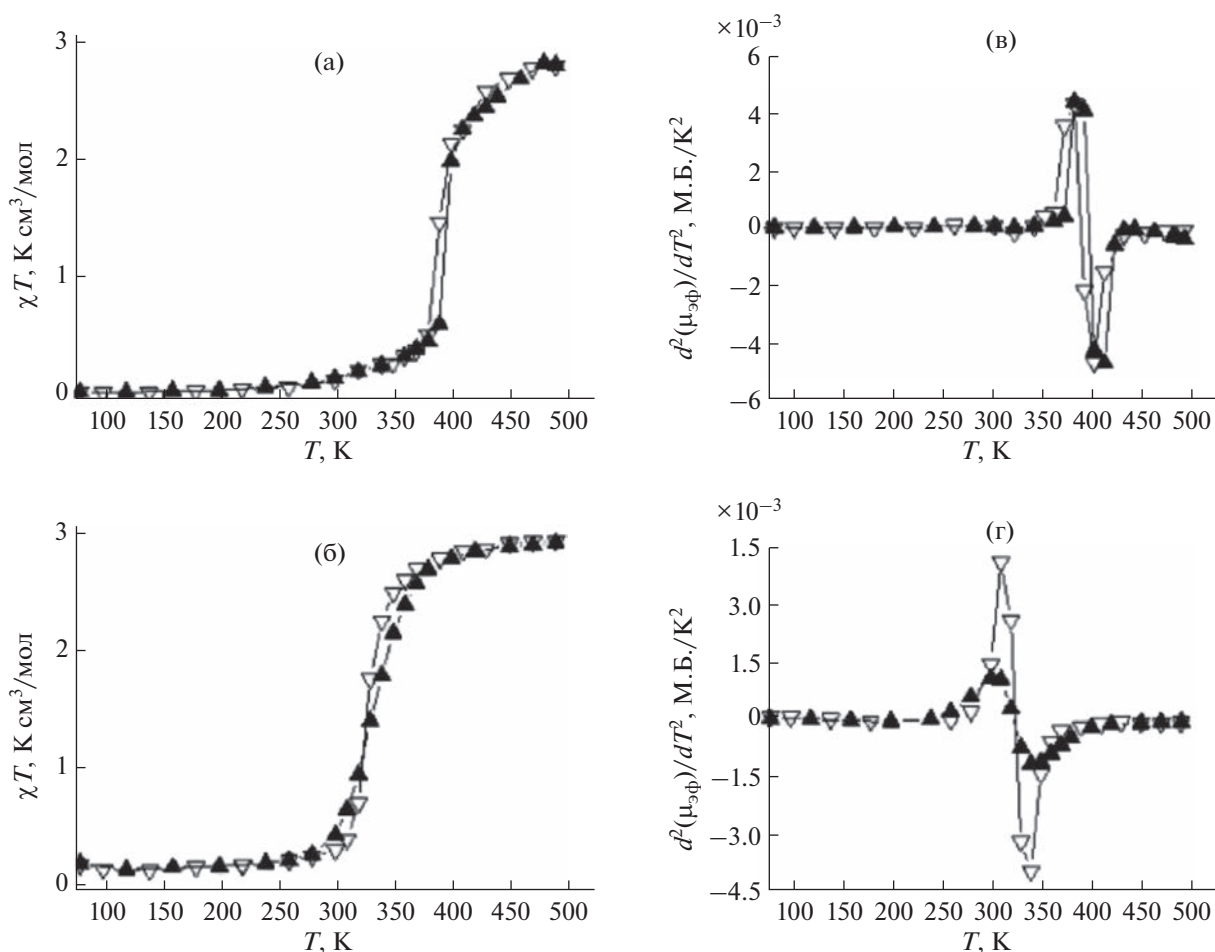


Рис. 24. Температурные зависимости (а, б) $\chi T(T)$ и (с, д) $d^2(\chi_{эф}(T))/dT^2$ для комплексов $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а, в) и 4 (б, г).

скопии, РФА и РСА для комплекса бромида никеля(II) с L^3 состава $[\text{Ni}(L^3)_2]\text{Br}_2 \cdot 1.23\text{H}_2\text{O} \cdot 3.33\text{EtOH}$ (7), имеющего такое же строение координационного полиэдра, как и комплекс железа(II) [79].

На рис. 25 и в табл. 9 приведены структурные данные для координационного узла, полученные в процессе моделирования спектра EXAFS комплекса $[\text{Fe}(L^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Точность определения параметров из данных EXAFS: межатомные расстояния $\pm 1\%$ (для ближайшей сферы окружения).

Фаза 7 кристаллизуется в моноклинной сингонии. В независимой части находятся два комплексных катиона $[\text{Ni}(L^3)_2]^{2+}$ (рис. 26), расположенных в общих позициях.

Ион никеля имеет искаженно-октаэдрическое координационное окружение из-за присущей хелатным циклам стерической жесткости: «центральные» расстояния Ni–N в среднем на 0.08 Å короче «боковых» (2.03 и 2.11 Å соответственно), а хелатные углы NNiN находятся в диапазоне 77.15°–77.97°. Молекулы лиганда имеют небольшое, но весьма значительное отклонение от пла-

нарности: угол наклона среднеквадратичных плоскостей бензимидазольных фрагментов по отношению к плоскостям соответствующих пиридинных фрагментов составляет 3.4°–7.6°. Сложные катионы образуют псевдосимметричные слои (псевдо = $a/2$), перпендикулярные направлению b , чередующиеся с водородно-связанными сольватно-анионными слоями, нарушающими псевдосимметрию (рис. 27, 28). Катионы {Ni1} образуют три водородные связи N–H...O с молекулами спирта ($d\text{N}\dots\text{O}$ 2.79, 2.78 и 2.75 Å) и одну связь N–H...O с молекулой воды ($d\text{N}\dots\text{O}$ 2.87 Å). Катионы {Ni2} образуют только две водородные связи с молекулами спирта ($d\text{N}\dots\text{O}$ 2.74 и 2.73 Å) и еще две с внешнесферными ионами брома ($d\text{N}\dots\text{Br}$ 3.27, 3.19 Å).

В высокочастотной области спектров комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3460–3630 cm^{-1}) проявляются полосы валентных колебаний O–H. В спектре L^3 в области 3400–2800 cm^{-1} расположены широкие полосы валентных колебаний NH-групп, участвующих в водородных связях. В спек-

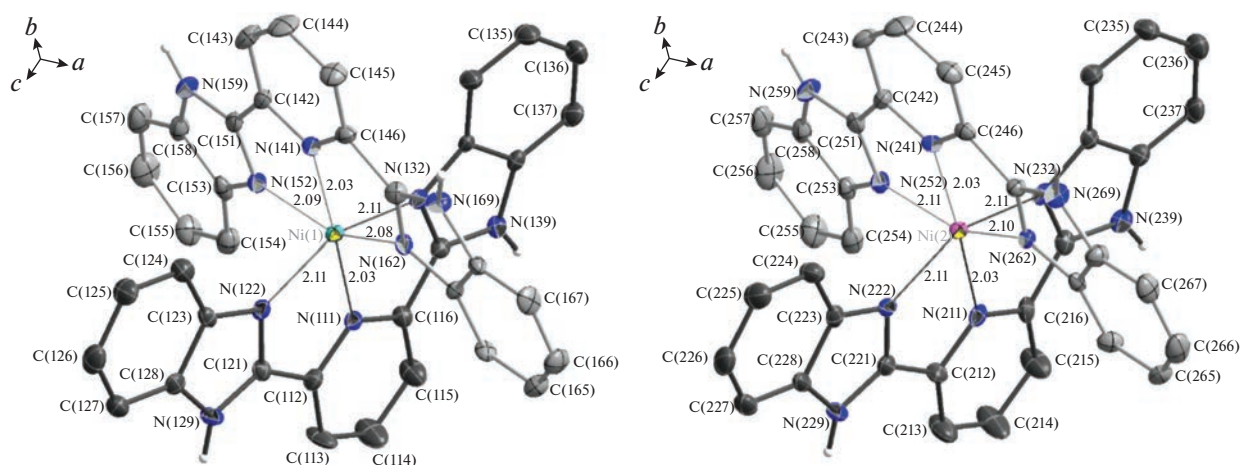


Рис. 26. Нумерация неводородных атомов и длина координационных связей в комплексных катионах $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]^{2+}$. Не-водородные атомы показаны как эллипсоиды с вероятностью 50%. Атомы водорода, связанные с атомами углерода, для простоты опущены.

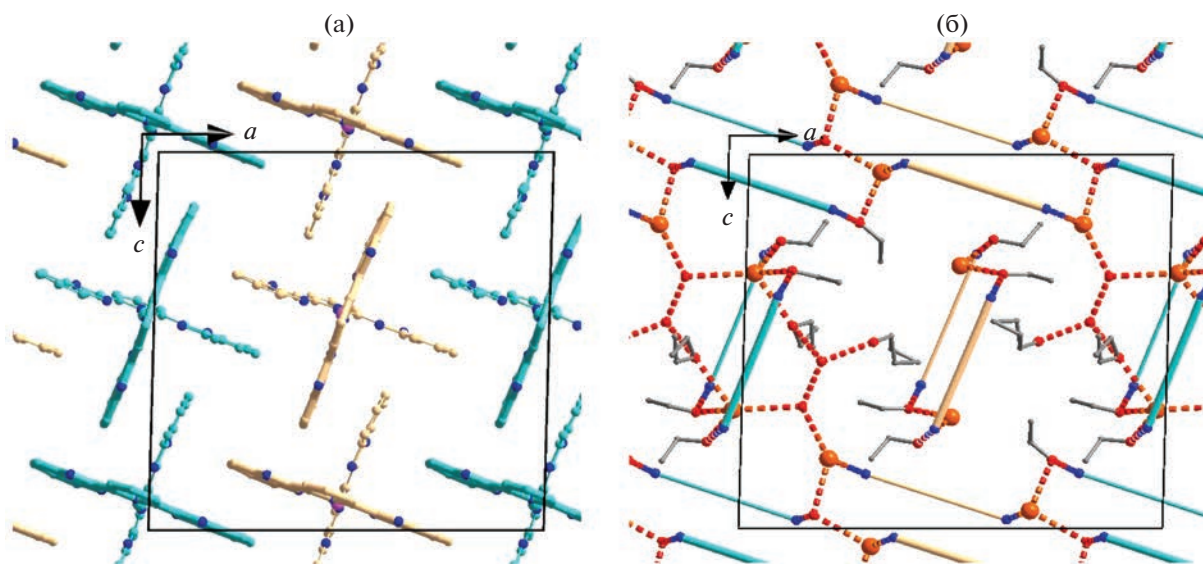


Рис. 27. Катионный (а) и сольватно-анионный (б) слой. Симметрично неэквивалентные катионы показаны синим цветом для {Ni1} и бежевым цветом для {Ni2}. В (б) лиганды показаны схематически в виде сегментов соответствующего цвета, атомы Н опущены, водородные связи обозначены пунктирной линией.

плекса в эмпирически подобранных температурных диапазонах стабильности комплексов демонстрируют спин-кроссовер как при наличии кристаллизационной воды (комплексы $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), так и в дегидратированном состоянии

(комплексы **5** и **6**). Температуры прямого и обратного переходов представлены в табл. 12.

В случае комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в высоко-спиновой форме достигаются значения $\mu_{\text{эф}} = 4.5\text{--}4.7$ М.Б., что несколько ниже теоретического зна-

Таблица 10. Параметры спектров диффузного отражения комплексов и значения B , C , $\Delta_{\text{НС}}$

Комплекс	$\nu(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1)$, см^{-1}	$\nu(^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E})$, см^{-1}	B , см^{-1}	C , см^{-1}	$\Delta_{\text{НС}}$, см^{-1}
$5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.86×10^4	1.32×10^4	697	3.07×10^3	1.96×10^4
$6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.96×10^4	1.41×10^4	742	3.27×10^3	2.06×10^4

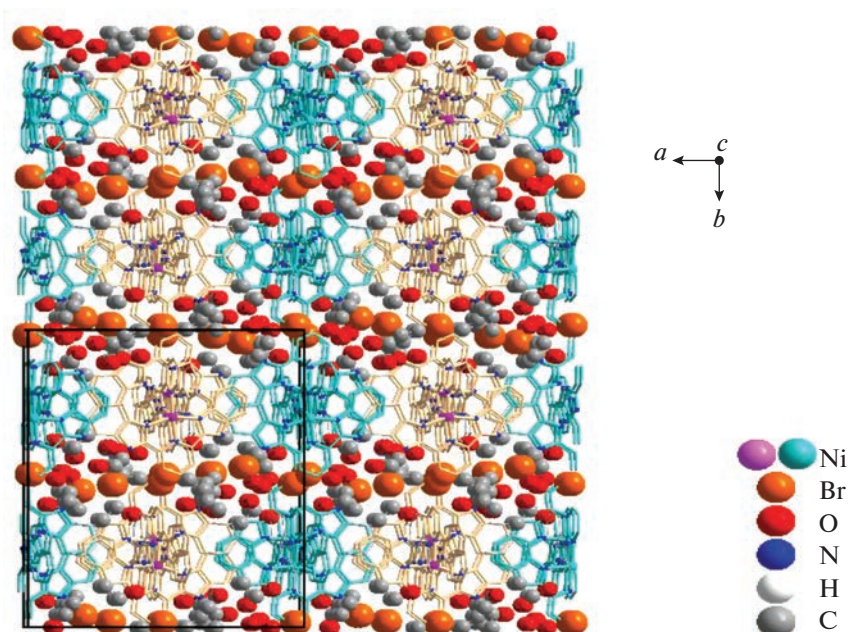


Рис. 28. Чередование катионного и сольватно-анионного слоев в структуре 7.

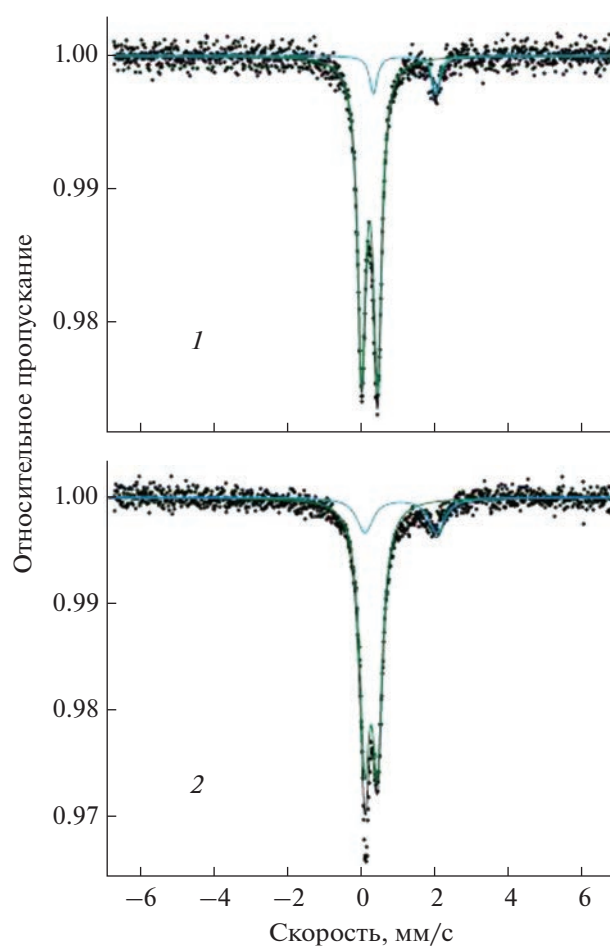


Рис. 29. Мессбауэровские спектры комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

Таблица 11. Параметры мессбауэровских спектров комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Комплекс	δ , мм/с	ϵ , мм/с	$\Gamma_{1,2}$, мм/с	α_{BC}
$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.272 (HC)	0.435	0.266	10.4
	1.223 (BC)	1.698	0.245	
$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.289 (HC)	0.344	0.350	19.2
	1.094 (BC)	1.939	0.531	
Абсолютная погрешность	± 0.001	± 0.002	± 0.010	

чения 4.9 М.Б. В низкоспиновой форме для данных соединений наблюдаются значения остаточного $\mu_{\text{эф}} = 0.5\text{--}1.0$ М.Б. Переход от соединения $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ сопровождается снижением температур кроссовера на ~ 80 К и исчезновением гистерезиса (ΔT_c) для прямого и обратного переходов.

При дегидратации комплексов наблюдается увеличение максимальной температуры переходов и остаточного магнитного момента в низкоспиновом состоянии до величин $\mu_{\text{эф}} = 1.2\text{--}1.6$ М.Б. Сохраняется тенденция уменьшения температур СКО при переходе от $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ к

$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. При этом для $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в температурном диапазоне стабильности достигаются значения $\mu_{\text{эф}} = 3.3$ М.Б. При удалении молекул кристаллизационной воды также наблюдается увеличение/появление гистерезиса для прямого и обратного переходов в изучаемых комплексах (табл. 12).

Следует отметить, что значения $T_c \uparrow$ в комплексах *клозо*-боратов железа(II) с L^2 и L^3 выше для $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ в качестве противоиона по сравнению с $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, в то время как в комплексах с L^1 , напротив, $T_c \uparrow$ выше для $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Это происходит вследствие того, что температуры прямого и об-

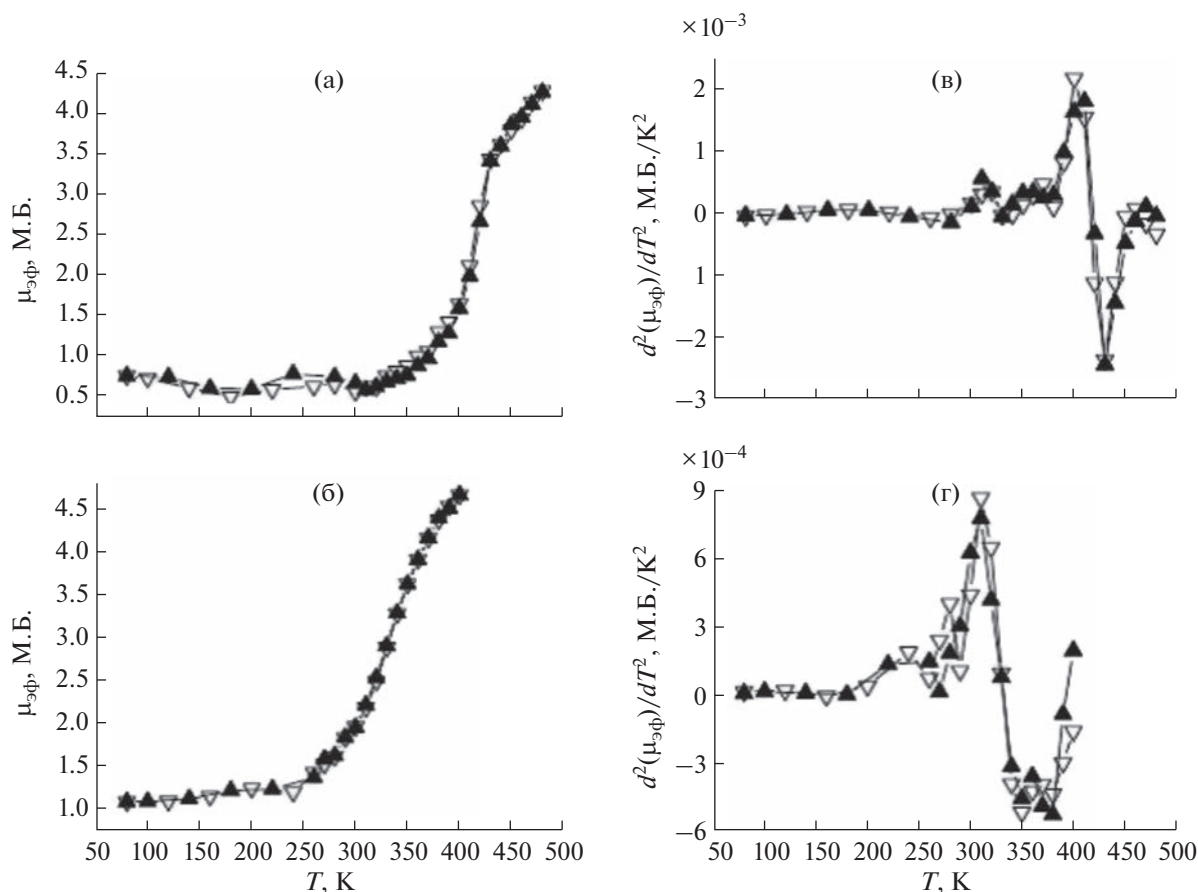


Рис. 30. Температурные зависимости $\mu_{\text{эф}}$ (а, б) и $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2$ (в, г) для $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно.

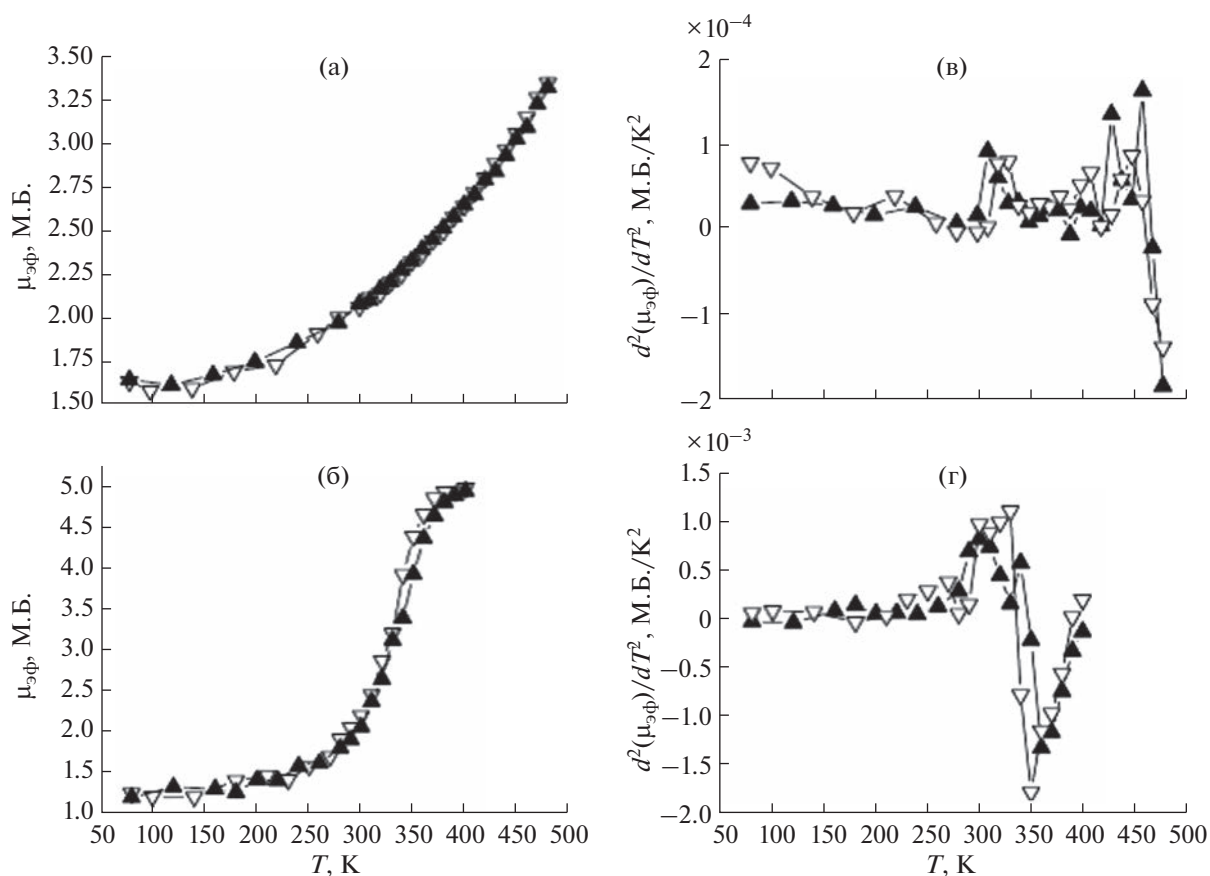


Рис. 31. Температурные зависимости $\mu_{\text{эф}}$ (а и б) и $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2$ (в и г) для дегидратированных комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ соответственно.

ратного СКО зависят от многих факторов и, в частности, от влияния внешнесферного аниона на силу поля лиганда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре приведены данные по синтезу и исследованию комплексов железа(II) с производными полиазотистых гетероциклических

лигандов трех классов: 1,2,4-триазола, *трис*(пиразол-1-ил)метана и 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина общего состава $[\text{Fe}(\text{L}_n)_2]\text{A}_i \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2,3$; $i = 1,2$; $m = 0-2$), внешнесферное положение в которых занимают кластерные анионы бора. Все синтезированные комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра, координационный узел FeN_6 . Проведенная на основании данных СДО оценка силы поля лигандов показала, что для производных 1,2,4-триазола сила поля лиганда несколько ниже, чем *трис*(пиразол-1-ил)метана и 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина. Вместе с тем для всех трех классов лигандов соблюдается условие проявление спин-кроссовера: $19000 \leq \Delta_{\text{HC}} \leq 22000 \text{ см}^{-1}$.

Изучение зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ синтезированных комплексов методом статической магнитной восприимчивости показало, что они обладают спин-кроссовером $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$. Исследованы характер спин-кроссовера, его резкость и температуры прямого и обратного переходов.

Таблица 12. Температуры прямого ($T_c^\uparrow$) и обратного ($T_c^\downarrow$) переходов для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Комплекс	$T_c^\uparrow$, К	$T_c^\downarrow$, К	ΔT_c , К
$5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	419	416	3
$6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	332	332	0
5	468	463	5
6	347	336	11

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gütlich P., Goodwin H.* Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III. // *Top Curr. Chem.* 2004. V. 233–235.
2. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials Properties and Applications. U.K: J. Wiley & Sons Ltd., 2013. 562 p.
3. *Levchenko G.G., Khristov A.V., Varyukhin V.N.* // *Low Temperature Phys.* 2014. V. 40. P. 571. <https://doi.org/10.1063/1.4891445>
4. *Gütlich P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 839. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00381-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00381-2)
5. *Halcrow M.A.* // *Crystals.* 2016. V. 6. № 5. P. 58. <https://doi.org/10.3390/cryst6050058>
6. *Boillot M.-L., Zarembowitch J., Sour A.* // in: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, *Top Curr. Chem.* 2004. V. 234. P. 261. <https://doi.org/10.1007/b95419>
7. *Miller R.G., Brooker S.* // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 2501. <https://doi.org/10.1039/c5sc04583e>
8. *Shakirova O.G., Lavrenova L.G.* // *Crystals.* 2020. V. 10. P. 843. <https://doi.org/10.3390/cryst10090843>
9. *Enriquez-Cabrera A., Rapakousiou A., Bello M.P. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 419. P. 213396. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213396>
10. *Kumar K.S., Vela S., Heinrich B. et al.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 1022. <https://doi.org/10.1039/C9DT04411F>
11. *Kuppusamy S.K., Mizuno A., García-Fuente A. et al.* // *ACS Omega.* 2022. V. 7. № 16. P. 13654. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07217>
12. *Bousseksou A., Molnár G., Salmon L. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3313. <https://doi.org/10.1039/C1CS15042A>
13. *Molnár G., Rat S., Salmon L. et al.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1703862. <https://doi.org/10.1002/adma.201703862>
14. *Ibrahim N.M.J.N., Said S.M., Mainal A. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2020. V. 126. P. 110828. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110828>
15. *Guo W., Daro N., Pillet S. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. № 57. P. 12927. <https://doi.org/10.1002/chem.202001821>
16. *Cuza E., Mekuimemba C.D., Cosquer N., et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6536. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00335>
17. *Craze A.R., Zenno H., Pfrunder M.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6731. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00553>
18. *Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J.E., Courson R. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. № 18. P. 6001. <https://doi.org/10.1039/D0TC01532F>
19. *Nguyen T.D., Veauthier J.M., Angles-Tamayo G.F. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 10. P. 4842. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13835>
20. *Luo B.-X., Pan Y., Meng Y.-Sh. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. № 38. P. 3992. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100622>
21. *Turo-Cortés R., Meneses-Sánchez M., Delgado T. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2022. V. 10. P. 10686. <https://doi.org/10.1039/D2TC02039D>
22. *Aleshin D.Yu., Nikovskiy I., Novikov V.V. et al.* // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 48. P. 33111. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05463>
23. *Shakirova O., Kokovkin V., Korotaev E. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2022. V. 146. P. 110112. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110112>
24. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 469. P. 214636. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
25. *Avdeeva V.V., Korolenko S.E., Malinina E.A. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. № 3. P. 393. <https://doi.org/10.1134/S1070363222030070>
26. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижикин К.Ю. и др.* // *Журн. неорг. химии.* 2020. Т. 65. № 4. С. 495. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040029>
27. *Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y. et al.* // *Inorganics.* 2022. V. 10. № 12. P. 238. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
28. *Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y.* // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
29. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T.* // *Russ. Chem. Bull.* 2002. V. 51. P. 1362. <https://doi.org/10.1023/A:1020942418765>
30. *Barba-Bon A., Salluce G., Lostalé-Seijo I. et al.* // *Nature.* 2022. V. 603. № 7902. P. 637. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04413-w>
31. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
32. *Fanfrlík J., Lepšík M., Horinek D. et al.* // *ChemPhysChem.* 2006. V. 7. № 5. P. 1100. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500648>
33. *Thirumamagal B.T.S., Zhao X.B., Bandyopadhyaya A.K. et al.* // *Bioconjugate chemistry.* 2006. V. 17. № 5. P. 1141. <https://doi.org/10.1021/bc060075d>
34. *Hu K., Yang Z., Zhang L. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 405. P. 213139. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213139>
35. *Goswami L.N., Ma L., Chakravarty S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 4. P. 1694. <https://doi.org/10.1021/ic3017613>
36. *Fink K., Uchman M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 431. P. 213684. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684>
37. *Pankhurst Q.A., Thanh N.T.K., Jones S.K. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. № 22. P. 224001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/22/224001>

38. Zimmermann L.W., Schleid T. // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. № 10. P. 558.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1634>
39. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 11. P. 2149.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201400137>
40. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 546.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040105>
41. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Polyakova I.N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. № 23. P. 1939.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700293>
42. Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 297.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420050024>
43. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 5–6. P. 670.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200980>
44. Lavrenova L.G. // Rus. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 7. P. 1142.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2195-3>
45. Иванова А.Д., Лавренова Л.Г., Коротаев Е.В. и др. // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1497.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620110078>
46. Иванова А.Д., Лавренова Л.Г., Коротаев Е.В. и др. // Журн. неорг. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1058.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22080177>
47. Lavrenova L.G., Shakirova O.G., Korotaev E.V. et al. // Molecules. 2022. V. 27. № 16. P. 5093.
<https://doi.org/10.3390/molecules27165093>
48. Goldstein P., Ladell J., Abowts G. // Acta Crystallogr. 1969. V. B25. № 1. P. 135.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869001865>
49. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
50. Зеленцов В.В. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 787.
51. Bushuev M.B., Lavrenova L.G., Shvedenkov Yu.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 3. P. 190.
<https://doi.org/10.1134/S107032840803007X>
52. Berezovskii G.A., Bushuev M.B., Pishchur D.P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 93. № 3. P. 999.
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8703-6>
53. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 6. С. 795.
54. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г. и др. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 6. С. 739.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613060211>
55. Haasnoot J.G., Vos G., Groeneveld W.L. // Z. Naturforsch. B. 1977. V. 32. № 12. P. 1421.
<https://doi.org/10.1515/znbb-1977-1212>
56. Синдицкий В.П., Сокол В.И., Фогельзанг А. И др. // Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32. № 8. С. 1950.
57. Trofimenko S. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 17. P. 5118.
<https://doi.org/10.1021/ja00720a021>
58. Reger D. L., Little C. A., Rheingold A. L. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 7. P. 1508.
<https://doi.org/10.1021/ic001102t>
59. Bigmore H.R., Lawrence S.C., Mountford P. et al. // Dalton Trans. 2005. P. 635.
<https://doi.org/10.1039/B413121E>
60. Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. № 7. P. 950.
<https://doi.org/10.1002/anie.199309501>
61. Спрышкова Р.А. Биологические основы нейтроннозахватной терапии на боре-10. Дис. ... докт. биол. наук. М.: ОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН. 1999.
62. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В. и др. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 4. С. 275.
<https://doi.org/10.1134/S1070328410040068>
63. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 7. С. 511.
<https://doi.org/10.1134/S107032841106008X>
64. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Богомяков А.С. и др. // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 869.
<https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
65. Ливер Э., Гринберг Я.Х., Тульчинский М.Л. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 2. 443 с.
66. Hauser A. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 233. P. 49.
<https://doi.org/10.1007/b13528>
67. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г. и др. // Журн. структ. химии. 2014. Т. 55. № 1. С. 50.
<https://doi.org/10.1134/S0022476614010077>
68. Wiesboeck R.A., Hawthorne M.F. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 8. P. 1642.
<https://doi.org/10.1021/ja01062a042>
69. Кононова Е.Г. Колебательные спектры и особенности электронного строения 11-вершинных клозо- и нидокарборанов. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2005. 120 с.
70. Carlin R.L. Magnetochemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1986. 328 p.
71. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. // Журн. структ. химии. 1995. Т. 36. № 1. С. 120.
72. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Икорский В.Н. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 1. С. 24.
<https://doi.org/10.1023/A:1021834715674>
73. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
74. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of transition – metal ions in crystals. N.Y.: Academic Press, Pure Appl. Chem., 1970.
75. Selwood P.W. Magnetochemistry 2nd E. Interscience Publishers. N.Y., 1956.
76. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994.
77. Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120746.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120746>
78. Vlasenko V.G., Kubrin S.P., Garnovskii D.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 136970.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136970>
79. Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu. et al. // New. J. Chem. 2020. V. 44. P. 5834.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ00474J>