

УДК 541.49:(537.622+543.243+543.555.4)

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСЕ ПЕРРЕНАТА ЖЕЛЕЗА(II) С 2,6-БИС(БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИНОМ В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2024 г. В. В. Коковкин^{а,*}, И. В. Миронов^а, Е. В. Коротаев^а, Л. Г. Лавренова^а

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

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

Поступила в редакцию 08.09.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 24.11.2023 г.

Методами статической магнитной восприимчивости, кондуктометрии, спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра изучены физико-химические свойства растворов комплекса перрената железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (L) состава $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (I) в диметилсульфоксиде (ДМСО). Ранее было установлено, что соединение **1** обладает резким высокотемпературным спин-кроссовером (СКО) $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$. Изучение температурной зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ комплекса **1** в ДМСО показало, что СКО проявляется и в растворе. По данным электропроводности растворов в ДМСО при 298 К, комплекс **1** в исследованном концентрационном интервале 3.6×10^{-6} – 9.12×10^{-4} М практически полностью диссоциирован. В УФ-области спектра обнаружен пик поглощения, который практически не зависит от температуры. В видимой области наблюдаются два совмещенных пика поглощения при 520–560 нм, отвечающих за комплексообразование FeL^{2+} и FeL_2^{2+} и изменяющихся с температурой и концентрацией L.

Ключевые слова: комплексообразование, железо(II), 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин, спектрофотометрия, кондуктометрия, спин-кроссовер

DOI: 10.31857/S0044457X24050173, EDN: YEIRRD

ВВЕДЕНИЕ

Явление спин-кроссовера (СКО) [1, 2] неизменно привлекает внимание и является предметом многочисленных исследований [3–16]. Обратимое изменение спиновой мультиплетности центрального атома (низкий спин (НС) $\leftrightarrow$ высокий спин (ВС)) может наблюдаться в комплексах переходных металлов с электронной конфигурацией $3d^4$ – $3d^7$, имеющих октаэдрическую или псевдооктаэдрическую геометрию координационного полиэдра. Явление СКО проявляется под воздействием внешних условий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны, внешнего электрического или магнитного поля и других факторов. Соединения, существующие в двух спиновых состояниях с достаточно продолжительным временем жизни, могут применяться для разработки устройств молекулярной электроники, в частности для создания дисплеев, систем памяти и в других областях. Наиболее ярко явление СКО проявляется в комплексах железа(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами. Указанные соединения

представляют особый интерес, поскольку в них спин-кроссовер $^1\text{A}_1$ ($S = 0$, НС) $\leftrightarrow$ $^5\text{T}_2$ ($S = 2$, ВС) сопровождается термохромизмом. Это значительно расширяет практическое применение данных комплексов, например в МРТ в качестве контрастных веществ [6]. В последнее время большое внимание уделяется поиску соединений, проявляющих бифункциональные свойства [17–22].

Комплексы, проявляющие СКО, в твердой фазе изучают методами статической магнитной восприимчивости, мессбауэровской спектроскопии и др. Вместе с тем достаточное внимание уделяется и исследованию комплексов, проявляющих СКО, в растворах [23–28]. Большой вклад в развитие этих работ внес Н. Toftlund [28]. Характер СКО в твердой фазе комплексов зависит от многих факторов, в том числе от подготовки образца. В растворах можно ожидать более простой ситуации, поскольку не существует “эффектов решетки”, как в случае твердого состояния.

Новосибирская группа исследователей в течение ряда лет занимается дизайном, синтезом и изуче-

нием комплексов железа(II) с рядом полиазотсодержащих гетероциклов, в частности с производными 1,2,4-триазола [29], *трис*(пиразол-1-ил)метана [11] и 2,6-*бис*(1Н-имидазол-2-ил)пиридина [12]. Для большинства этих соединений наблюдается резкий СКО с гистерезисом на кривых зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$. Ранее были опубликованы результаты исследования растворов комплексов Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом и *трис*(пиразол-1-ил)метаном [30, 31].

Целью настоящей работы является изучение СКО в комплексе перрената железа(II) с 2,6-*бис*(2-бензимидазол-2-ил)пиридином (L) в растворе диметилсульфоксида (ДМСО). В работе использовали методы статической магнитной восприимчивости, кондуктометрии, спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра. Комплекс состава $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \times 1.5\text{H}_2\text{O}$ в твердой фазе обладает резким СКО с гистерезисом [32].

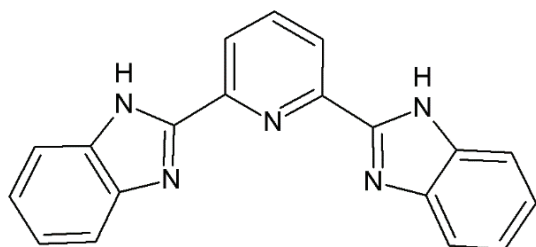


Схема 1. 2,6-Бис(бензимидазол-2-ил)пиридин (L).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics), NaReO_4 (Alfa Aesar), аскорбиновую кислоту “мед.”, 2,6-*бис*(имидазол-2-ил)пиридин (L, Sigma-Aldrich), диметилсульфоксид “ос. ч.”. Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Комплекс $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) синтезировали по методике, описанной в работе [32]. Проведенные исследования показали, что соединение **1** имеет искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра. Две молекулы 2,6-*бис*(бензимидазол-2-ил)пиридина координируются к иону железа(II) тридентатно-циклическим способом двумя атомами азота имидазольных циклов и атомом азота пиридина с образованием координационного узла FeN_6 . Для проверки методики и сопоставления результатов была синтезирована соль $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ (**2**), которую получали после растворения навески $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в воде, подкисленной аскорбиновой кислотой, добавки полторного избытка NaReO_4 и последующего неполного упаривания полученного

раствора. Осадок $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ выпадал примерно через сутки после смешивания компонентов.

В качестве растворителя для исследования был выбран ДМСО, который предварительно продували аргоном для удаления следов кислорода для предотвращения окисления железа(II).

Статическую магнитную восприимчивость образцов измеряли методом Фарадея в интервале температур 80–420 К. Температурную стабилизацию образца с точностью 1 К во время измерения осуществляли с помощью ПИД-регулятора DTB9696 фирмы DeltaElectronics. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла ~2–3 град/мин. Напряженность внешнего магнитного поля 7.3 кЭ при проведении исследований поддерживали с точностью стабилизации ~1%. Для проведения исследований дегидратированного комплекса образец помещали в открытую кварцевую ампулу, вакуумировали до остаточного давления в измерительной ячейке установки 10^{-2} мм рт. ст., затем создавали инертную атмосферу гелия при давлении 5 мм рт. ст. При проведении исследований исходного соединения и его 0.0025 М раствора в ДМСО образцы запаивали с атмосферным воздухом в кварцевые ампулы. Магнитную восприимчивость комплекса в растворе рассчитывали как разность между магнитной восприимчивостью раствора и ДМСО. Величину эффективного магнитного момента вычисляли как $\mu_{\text{эф}} = (8\chi'_M T)^{1/2}$, где χ'_M — молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнитный вклад по схеме Паскаля. Температуры прямого ($T_c^\uparrow$) и обратного ($T_c^\downarrow$) переходов исследованных комплексов определяли исходя из условия $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2 = 0$.

Растворы исследуемых соединений $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ в ДМСО готовили в боксе, заполненном аргоном. ДМСО перед приготовлением растворов также продували аргоном для удаления кислорода. Растворы готовили растворением навесок **1** и **2** в заданном объеме растворителя.

Электропроводность растворов измеряли при помощи кондуктометра Radelkis OK-102/1. Измерения проводили в диапазоне концентраций 1.23×10^{-5} – 9.12×10^{-4} моль/л для комплекса **1** и 7.97×10^{-6} – 0.0020 моль/л для $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$. Верхние границы концентраций примерно соответствуют растворимости в ДМСО. Величины электропроводности пересчитывали в удельную электропроводность (κ) с использованием постоянной ячейки, которую определяли из измерений в водных растворах KCl известной концентрации ($\kappa = 0.001413$ См/см для 0.0100 М при 25°C).

Съемку спектров поглощения проводили на спектрофотометре Genesis-6 в плотно закрытых кюветах с $l = 0.10, 0.5$ и 1 см в диапазоне длин волн $300\text{--}800$ нм. Для изменения температуры кювет использовали терморегулируемый блок, соединенный с внешним водяным термостатом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Статическая магнитная восприимчивость

Результаты исследования статической магнитной восприимчивости исходного комплекса **1**, его дегидратированного аналога и раствора в ДМСО представлены на рис. 1. Комплекс **1** обладает спин-кроссовером как в исходном, так и в дегидратированном (**1a**) твердом состоянии, а также в растворе ДМСО (**1s**). Температуры прямого и обратного переходов представлены в табл. 1. Прежде всего важно отметить изменение величины эффективного магнитного

момента, а также сохранение гистерезиса между прямым и обратным переходами после растворения комплекса **1** в ДМСО. В высокоспиновом состоянии комплекс **1s** демонстрирует большее достигаемое значение $\mu_{\text{эф}}$ ($4.88 \mu_B$) по сравнению с исходным (**1**, $4.27 \mu_B$) и дегидратированным (**1a**, $4.51 \mu_B$) комплексами. Соответствующая величина лучше согласуется с теоретическим значением $4.9 \mu_B$ для иона Fe^{2+} [33–35], чем величины для исходного комплекса **1** и его дегидратированного аналога **1a**. Этот факт может указывать на то, что в случае твердотельных

Таблица 1. Температуры прямого ($T_c^\uparrow$) и обратного ($T_c^\downarrow$) переходов для изучаемых соединений

Соединение	$T_c^\uparrow$, K	$T_c^\downarrow$, K	ΔT_c , K
1s	360	345	15
1	392	381	11
1a	362	341	21

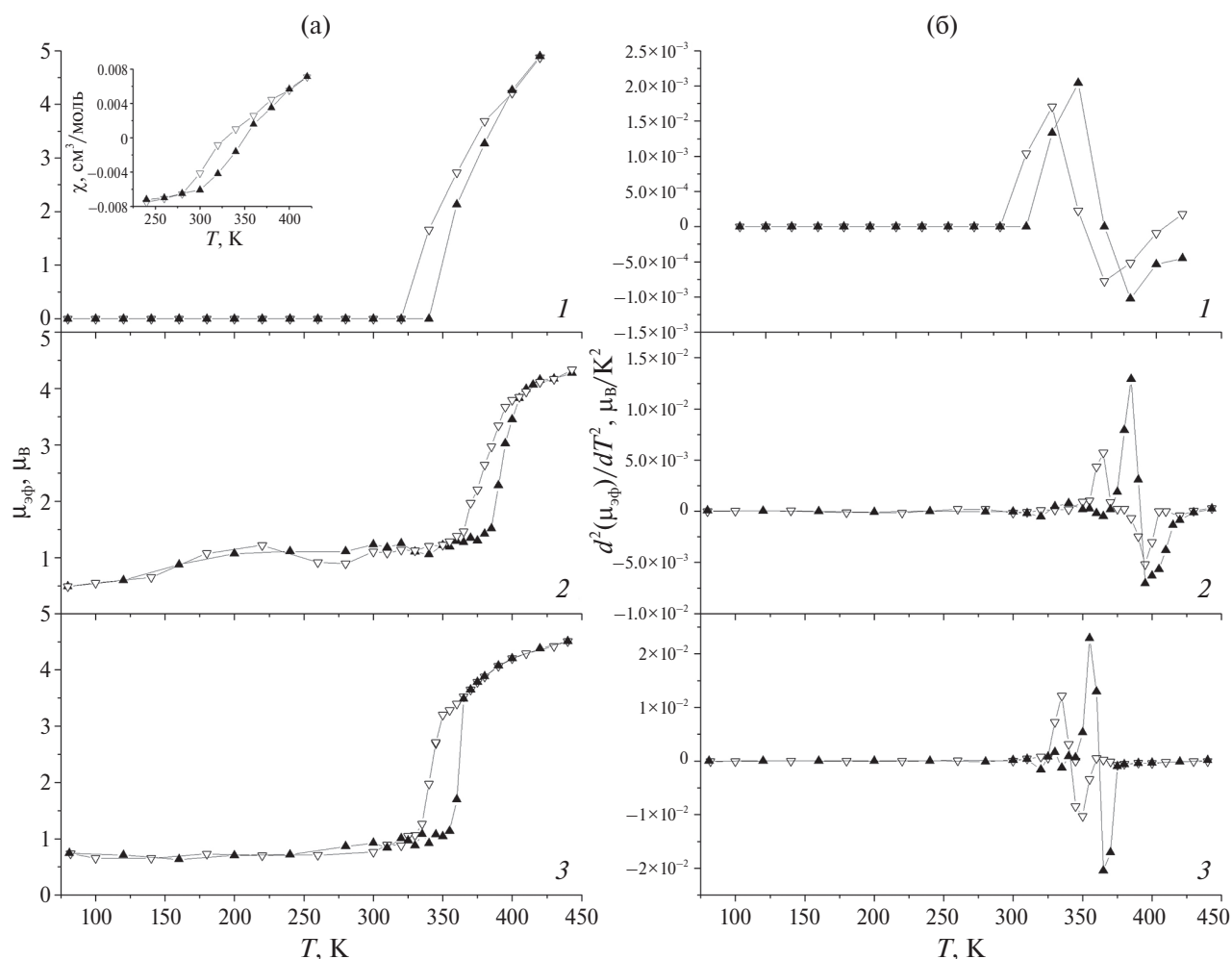


Рис. 1. Температурные зависимости $\mu_{\text{эф}}$ (а) и $d^2(\mu_{\text{эф}}^2)/dT^2$ (б) для комплексов **1s** (1), **1** (2) и **1a** (3) соответственно ($\blacktriangle$ — нагрев, ∇ — охлаждение). На вставке для температурной зависимости $\mu_{\text{эф}}$ в случае комплекса **1s** представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости.

образцов в высокоспиновом состоянии сохраняется часть ионов железа в низкоспиновом состоянии, в то время как в растворе их доля существенно меньше. В низкоспиновом состоянии комплекс **1s** является диамагнитным и демонстрирует отсутствие остаточного магнитного момента, в то время как он наблюдается для **1** ($0.49 \mu_B$) и **1a** ($0.73 \mu_B$). Наличие остаточного магнитного момента для комплексов **1** и **1a** может быть связано с наличием температурно-независимого парамагнетизма Ван Флека. Таким образом, можно заключить, что для комплекса **1s** наблюдается более полный переход по сравнению с кристаллическими образцами **1** и **1a**. С точки зрения температур прямого и обратного переходов наибольшие величины соответствуют исходному комплексу **1**. Дегидратация исходного комплекса и его растворение в ДМСО приводят к снижению температуры кроссовера, причем диапазоны температур, в которых происходит спин-кроссовер для комплексов **1a** и **1s**, перекрываются. При этом комплекс **1s** демонстрирует наименьшую температуру прямого перехода, хотя температура обратного перехода в случае **1a** ниже. Следует также отметить наличие существенного гистерезиса между прямым и обратным переходами, который наблюдается для всех изученных соединений как непосредственно на температурной зависимости $\mu_{\text{эф}}$, так и для его второй производной (рис. 1). Дегидратация комплекса **1** и его растворение в ДМСО сопровождаются увеличением гистерезиса между прямым и обратным переходами. Наибольший гистерезис соответствует комплексу **1a**, а комплекс **1s** демонстрирует промежуточную величину гистерезиса между величинами ΔT для **1** и **1a**.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что спин-кроссовер комплекса **1** проявляется и при растворении в ДМСО. Растворение приводит не только к изменению эффективного магнитного момента, но также влияет на температуру спин-кроссовера и величину гистерезиса.

Кондуктометрические измерения

Это исследование проводили с целью первоначальной характеристики системы. На рис. 2 показана зависимость $\lg \kappa$ от $\lg C$ для растворов **1** и **2** различной концентрации в ДМСО. Зависимости имеют слабую кривизну с наклоном в средней части около 0.979 для **1** и 0.969 для **2**.

Из представленных кондуктометрических данных для комплекса **1** можно оценить среднюю величину эквивалентной электропроводности электролита

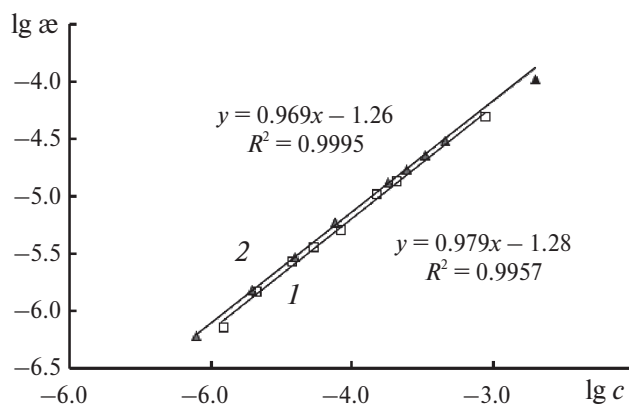


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности (κ) растворов ДМСО от концентрации при $t = 25^\circ\text{C}$: **1** — комплекс $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, **2** — соль $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$.

в ДМСО, которая равна $\Lambda_{\text{ДМСО}}^0(\mathbf{1}) = 1000 \times \kappa/C = 32.3 \text{ См см}^2/\text{экв}$. Пересчет на водный раствор проводили с использованием правила Вальдена—Писаржевского [36]:

$$\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \Lambda_{\text{ДМСО}}^0 \cdot \frac{\eta_{\text{ДМСО}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1)$$

где Λ^0 — значения предельной эквивалентной электропроводности комплекса **1** в воде и ДМСО, η — динамическая вязкость растворителей.

Величины динамической вязкости η для ДМСО и воды при 25°C равны 1.967×10^{-3} и 0.896×10^{-3} Па с. Пересчет с использованием уравнения (1) на водный раствор приводит к значению $\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 71.0 \text{ См см}^2/\text{экв}$. Для соли $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ в исследованном концентрационном интервале средняя величина $\Lambda_{\text{ДМСО}}^0 = 36.3 \text{ См см}^2/\text{экв}$. При пересчете на водный раствор с использованием уравнения (1) полученное значение $\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 80.0 \text{ См см}^2/\text{экв}$ существенно ниже рассчитанного с использованием известных [37] величин $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0$ для Fe^{2+} и ReO_4^- в предположении полной диссоциации: $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0(1/2\text{Fe}^{2+}) + \lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0(\text{ReO}_4^-) = 108.4 \text{ См см}^2/\text{экв}$. Следовательно, учитывая близкий к **1** наклон зависимости $\lg \kappa$ от $\lg C$ (рис. 2), можно сделать вывод, что $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ в ДМСО полностью диссоциирован лишь по первой ступени.

Пересчет данных для ReO_4^- с водного раствора на раствор в ДМСО приводит к значению $\lambda_{\text{ДМСО}}^0(\text{ReO}_4^-) = 25.0 \text{ См см}^2/\text{экв}$. Поскольку общая величина $\Lambda_{\text{ДМСО}}^0(\mathbf{1}) = 32.3 \text{ См см}^2/\text{экв}$, на долю большего комплексного катиона $[\text{FeL}_2]^{2+}$, имеющего хелатную структуру, приходится величина $\lambda_{\text{ДМСО}}^0(1/2\text{Fe}^{2+}) = 7.3 \text{ См см}^2/\text{экв}$. Таким образом, комплекс **1** существует в растворе ДМСО без внеш-

несферных анионов ReO_4^- . На последнее обстоятельство указывает также линейная зависимость $\lg \alpha$ от $\lg C$, которая с учетом электропроводности ДМСО должна иметь тангенс угла наклона 1.0. Это подтверждается данными рис. 2. Отметим также, что кондуктометрические измерения проводили при 25°C в течение короткого времени (до 20–30 мин). Из-за общей замедленности превращений маловероятно, что комплекс FeL_2^{2+} в значительной степени превратился в FeL^{2+} , хотя, поскольку заряд $L = 0$, такое превращение не могло бы сильно повлиять на результаты.

Спектрофотометрические измерения

Гистерезис магнитных моментов (рис. 1а), т.е. несовпадение зависимостей их изменения от температуры при нагреве и охлаждении, для комплексов в растворе может быть вызван только отсутствием равновесия между формами вследствие замедленного превращения их друг в друга. В этом случае при данной температуре концентрации форм не будут совпадать при нагревании и охлаждении. В указанной системе при $C_L/C_{\text{Fe}} \geq 2$ можно ожидать наличия двух форм: FeL^{2+} и FeL_2^{2+} , тем более что с ростом температуры устойчивость хелатных комплексов всегда значительно снижается [38]. Молекулы ДМСО также могут быть лигандами, однако по-

скольку их концентрация большая и постоянная, мы их не указываем. Из данных кондуктометрии следует, что ионы ReO_4^- практически не ассоциированы с FeL_2^{2+} . Известна лишь одна работа [23], в которой изучено равновесие $\text{FeL}^{2+} + L = \text{FeL}_2^{2+}$. Однако в качестве растворителя выбран метанол, что исключает возможность использования этих результатов в данной работе. Как отмечено выше, в выбранном растворителе скорости процессов комплексобразования низкие и равновесие не достигается, по крайней мере при пониженной температуре. Из магнитных измерений следует, что в широком диапазоне температур (рис. 1) в растворе присутствуют одновременно формы HC FeL_2^{2+} и BC FeL_2^{2+} , которые обычно имеют разную устойчивость. Однако указать точно, какая из подсистем (НС или ВС) является более инертной, затруднительно.

При замедленности превращений качественно аналогичное магнитным моментам несовпадение зависимостей при нагреве и охлаждении (гистерезис) может наблюдаться и в спектрах поглощения. При исследовании спин-кроссовера обычно большее внимание уделяют полосам $d-d$ -переходов. Однако в данной системе они полностью перекрыты намного более интенсивными полосами переноса заряда. Показанный на рис. 3 спектр относится одновременно к обеим формам: FeL^{2+} и FeL_2^{2+} . При изме-

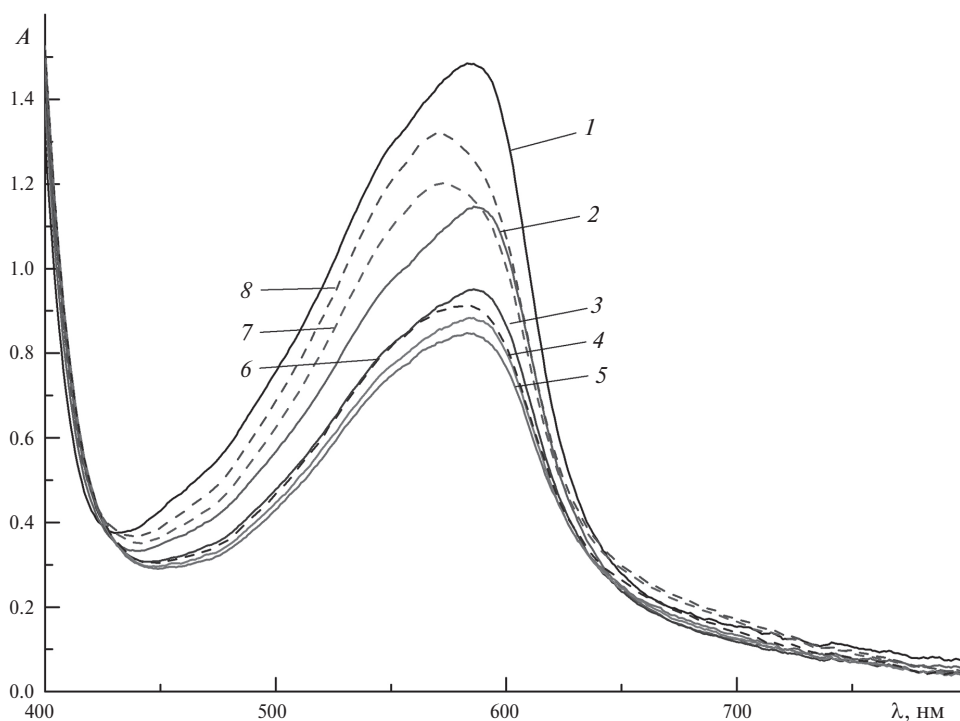


Рис. 3. Спектр раствора, содержащего $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)$ (3.6×10^{-4} моль/л) и L (1.83×10^{-3}) в ДМСО, $l = 1$ см. Сплошные линии — нагрев (1 — 25°C , 2 — 35°C , 3 — 45°C , 4 — 55°C , 5 — 65°C); пунктирные линии — охлаждение (6 — 55°C , 7 — 40°C , 8 — 25°C).

нении температуры он значительно меняется. В примере на рис. 3 при нагревании до 65°C (~1 град/мин) интенсивность в максимуме снижается приблизительно вдвое. Положение максимума при этом изменяется незначительно (<2 нм). Однако при обратном охлаждении до исходных температур наблюдается как заметное изменение формы спектра, так и смещение максимума с 586 до 572 нм. При этом интенсивность в максимуме по сравнению с состоянием до начала нагревания снижается на 16%. Аналогичная картина наблюдается и в других случаях: спектр после охлаждения никогда не совпадает с исходным (до нагревания) и имеет меньшую интенсивность в максимуме.

Это согласуется с гистерезисом магнитной восприимчивости (вставка для **1s** на рис. 1а) в области комнатных температур. В данной температурной области превалирует НС-состояние иона железа, магнитная восприимчивость отрицательна ($\mu_{\text{эф}} = 0$) и продолжается ее уменьшение. Кривые, соответствующие нагреву и охлаждению образца, начинают совпадать в области температур < 280 К.

Помимо полосы, приведенной на рис. 3, в спектре комплекса присутствует также интенсивная полоса при 330 нм с $\epsilon = 1.8 \times 10^4$, характеристики которой совершенно не зависят от температуры. По-видимому, это интралигандная полоса, обусловленная π – π -переходами в L.

Анион ReO_4^- в используемой области не поглощает. При $\lambda < 300$ нм наблюдается интенсивное поглощение ДМСО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-химические свойства комплекса перрената железа(II) с 2,6-бис(2-бензимидазол-2-ил)пиридином (L) состава $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО методами статической магнитной восприимчивости, кондуктометрии и спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра. Комплекс обладает резким спин-кроссовером как в твердом (исходном и дегидратированном) состоянии, так и в растворе ДМСО. Определены температуры прямого и обратного спиновых переходов.

Спектры растворов в области полос переноса заряда также сильно зависят от температуры: интенсивность полос снижается при нагреве и возрастает при охлаждении, однако полного восстановления спектров после охлаждения до исходной температуры не происходит. Наблюдаемые несовпадения (гистерезис) объяснены замедленными процессами при образовании комплексов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700315-2 и 121031700313-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III / Eds. G. Tlich P., Goodwin H.A. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004.
2. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Wiley, 2013. 562 p.
3. Kumar K.S., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.024>
4. Scott H.S., Staniland R.W., Kruger P.E. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 362. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.001>
5. Yang X., Enriquez-Cabrera A., Dorian Toha D. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52. P. 10828. <https://doi.org/10.1039/d3dt02003g>
6. Kahn O., Krober J., Jay C. // Adv. Mater. 1992. V. 4. P. 718. <https://doi.org/10.1002/adma.19920041103>
7. 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>
8. Kumar K.S., Vela S., Heinrich B. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 1022. <https://doi.org/10.1039/C9DT04411F>
9. Kuppusamy S.K., Mizuno A., Garcia-Fuente A. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 16. P. 13654. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07217>
10. Molnar G., Rat S., Salmon L. et al. // Adv. Mater. 2018. V. 30. P. 1703862. <https://doi.org/10.1002/adma.201703862>
11. Shakirova O.G., Lavrenova L.G. // Crystals. 2020. V. 10. P. 843. <https://doi.org/10.3390/cryst10090843>
12. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 6. С. 774. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2360010X>
13. Guo W., Daro N., Pillet S. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 57. P. 12927. <https://doi.org/10.1002/chem.202001821>
14. Ribeiro P.O., Alho B.P., Ribas R.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 489. P. 165340. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165340>
15. 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>

16. 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>
17. 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>
18. Nguyen T.D., Veauthier J.M., Angles-Tamayo G.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 10. P. 4842.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b13835>
19. Luo B.-X., Pan Y., Meng Y.-Sh. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 38. P. 3992.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100622>
20. Turo-Cortes R., Meneses-Sanchez M., Delgado T. et al. // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. P. 10686.
<https://doi.org/10.1039/D2TC02039D>
21. 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>
22. Ribeiro P.J., Alho B.P., Ribas R.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 489. P. 165340.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165340>
23. Strauss B., Linert W., Gutmann V. et al. // Monatsh. Chem. 1992. V. 123. P. 537.
24. Boca M., Jameson R.F., Linert W. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 290.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.09.010>
25. Bräunlich I., Sánchez-Ferrer A., Bauer M. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 3546.
<https://doi.org/10.1021/ic403035u>
26. Sundaresan S., Kitchen J.A., Brooker S. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 2050.
<https://doi.org/10.1039/c9qi01478k>
27. Nikovskiy I., Polezhaev A., Novikov V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5629.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000047>
28. Toftlund H. // Coord. Chem. Rev. 1989. V. 94. P. 67.
29. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 5–6. P. 670.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200980>
30. Kokovkin V.V., Mironov I.V., Korotaev E.V. et al. // Chem. Select. 2019. V. 4. P. 9360.
<https://doi.org/10.1002/slct.201901424>
31. Коковкин В.В., Коротаев Е.В., И.В. Миронов И.В. и др. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 8. С. 1277.
https://doi.org/10.26902/JSC_id78495
32. Лавренова Л.Г., Дюкова И.И., Коротаев Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 34.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20010109>
33. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. литер., 1958. 458 с.
34. Ракитин Ю.В., Калиников В.Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 276 с.
35. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия / Пер. с англ. М.: Химия, 1976. 568 с.
36. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Лань, 2015. 672 с.
37. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков / Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 365 с.
38. Никитина М.Г., Пырзу Д.Ф. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1482.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21100123>

STUDY OF SPIN CROSSOVER PHENOMENON IN DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTIONS OF AN IRON(II) PERRHENATE COMPLEX WITH 2,6-BIS(BENZIMIDAZOL-2-YL)PYRIDINE

V. V. Kokoivkin*, I. V. Mironov, E. V. Korotaev, L. G. Lavrenova

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

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

By methods of static magnetic susceptibility, conductometry and spectrophotometry measurements in UV and visible spectra ranges, there were studied physicochemical properties of solutions of perrhenate iron(II) complexes with 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine (L) of composition $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) in dimethylsulfoxide (DMSO). As it was established previously, **1** provides a sharp high-temperature spincrossover (SCO) $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$. The study of the temperature dependence of $\mu_{\text{eff}}(T)$ of complex **1** in DMSO showed that the SCO also reveals itself in solution. According to the electrical conductivity of solutions in DMSO at 298 K, the complex **1** in the studied concentration range $3.6 \times 10^{-6} - 9.12 \times 10^{-4}$ M is almost completely dissociated. An absorption peak was found in the UV region of the spectrum, which is practically independent on temperature. In the visible region, two combined absorption peaks are observed at 520–560 nm, which are responsible for the complex formation of FeL^{2+} and FeL_2^{2+} and vary with temperature and L concentration.

Keywords: complex formation, iron(II), 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine, spectrophotometry, conductivity measurements, spincrossover