

УДК 541.49+548.736+537.622

## МАГНИТНО-АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ С 3-АМИНО-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛПИРАЗОЛОМ

© 2019 г. Л. Г. Лавренова<sup>1,2,\*</sup>, А. Д. Иванова<sup>1,2</sup>, А. С. Богомяков<sup>2,3</sup>,  
В. Ю. Комаров<sup>1,2</sup>, Л. А. Шелудякова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 03.08.2018 г.

После доработки 16.11.2018 г.

Принята к публикации 19.11.2018 г.

Синтезированы координационные соединения железа(II) и никеля(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом (L) состава  $FeL_2A_2$  ( $A = Cl^-$  (I),  $C_2N_3^-$  (II)),  $[FeL_2(NCS)_2(H_2O)_2]$  (III),  $NiL_2Br_2$  (IV). Соединения изучены методами РФА, ИК- и электронной спектроскопии (спектры диффузного отражения, СДО). Для комплекса III получен монокристалл и методом PCA (CIF file CCDC № 1857220) определена кристаллическая структура. Показано, что L координируется к металлу монодентатно атомом N(2) пиразольного цикла. Изучение температурной зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  в диапазоне 2–300 К показало, что в комплексах между ионами  $M^{2+}$  наблюдаются обменные взаимодействия антиферро- или ферромагнитного характера. Тип обменных взаимодействий зависит от состава соединения.

**Ключевые слова:** комплексы, 3d-металлы, 3-амино-4-этоксикарбонилпиразол, ИК-спектры, РФА, PCA, спектры диффузного отражения, магнетохимическое исследование

DOI: 10.1134/S0132344X19040054

Координационные соединения, обладающие откликом на изменение внешних условий, привлекают внимание исследователей. К этому классу относятся комплексы металлов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами. В комплексах 3d-металлов с электронной конфигурацией  $d^4-d^7$  октаэдрического или псевдооктаэдрического строения координационного полиэдра наблюдается спин-кроссовер  $^1A_1 \rightarrow ^5T_2$ . Изменение спиновой мультиплетности в данных соединениях происходит при определенной силе поля лигандов под влиянием температуры, давления или света определенной длины волны [1–3]. В комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II) с азотсодержащими лигандами, имеющих олиго- или полиядерное строение, проявляются обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов металлов антиферромагнитного или ферромагнитного характера.

Необходимым условием для реализации магнитных фазовых переходов являются кооперативные взаимодействия, наблюдающиеся в твердой фазе комплексов. Для получения соединений, обладающих такими свойствами, необходимо соединить парамагнитные центры мостиками — це-

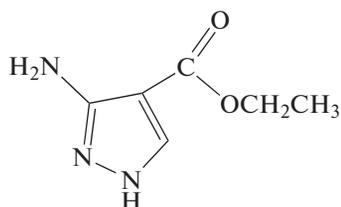
почкой атомов или одним мостиковым атомом (ионом). Эти цепочки (обменные каналы) не должны быть очень длинными, чтобы расстояние между ионами металла было не слишком велико [4–6]. Поиск новых молекулярных ферромагнетиков является важной задачей современной химии. По мнению А.Л. Бучаченко, “ферромагнетики принадлежат к числу материалов, составляющих фундамент современной цивилизации” [7]. В работах Р.З. Сагдеева и В.И. Овчаренко [6] развивается направление синтеза и исследования магнитно-активных комплексов металлов с парамагнитными лигандами. Мы проводили поиск новых комплексов переходных металлов, обладающих магнитной активностью, с диамагнитными полиазотсодержащими лигандами.

Полиазотсодержащие гетероциклы — перспективный класс лигандов для синтеза магнитно-активных соединений. В частности, синтезированы и исследованы представительные ряды комплексов 3d-металлов с 1,2,4-триазолами. 1,2,4-Триазол и его производные, не имеющие в боковой цепочке способных к координации заместителей, присоединяются к металлу преимущественно по бидентатно-мостиковому типу, благо-

даря чему образуются олиго- и/или полиядерные соединения [3, 8, 9]. В комплексах железа(II) с данной группой лигандов наблюдается спин-кроссовер [1, 3, 8], а в полиядерных комплексах кобальта(II), никеля(II) и меди(II) проявляются обменные взаимодействия [6, 9]. Наиболее часто эти взаимодействия антиферромагнитные. Вместе с тем в ряде соединений, в частности в комплексах Cu(II) и Ni(II) с незамещенным 1,2,4-триазолом, 4-этил-, 3,5-дифенил-4-амино-, 4-(3,4-дихлорфенил)-1,2,4-триазолами обнаружены обменные взаимодействия ферромагнитного характера [10–13].

Пиразолы, не имеющие заместителей, способных к координации, присоединяются к металлу преимущественно монодентатно атомом N(2) гетероцикла (в отличие от пиразолат-ионов, которые, подобно 1,2,4-триазолам, координируются по бидентатно-мостиковому типу). Таким образом, для получения олиго- и полиядерных соединений металлов с пиразолами необходимо использовать атомы или группы атомов, которые потенциально могут проявлять мостиковую функцию. В [14] сообщалось о синтезе и исследовании ди- и тетраядерных комплексов меди(II) с производными пиразола, в которых обнаружены антиферромагнитные обменные взаимодействия. Ранее мы синтезировали и исследовали соединения хлоридов с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом (L) состава  $ML_2Cl_2$  ( $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ) и  $CuL_2Br_2$  [15, 16]. Комплексы имеют полиядерное цепочечное строение за счет мостиковой функции хлорид- и бромид-ионов. Изучение зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  в диапазоне 2–300 К показало, что в комплексах хлоридов состава  $ML_2Cl_2$  между парамагнитными ионами  $M^{2+}$  проявляются ферромагнитные обменные взаимодействия, а для  $CoL_2Cl_2$  и  $NiL_2Cl_2$ , обнаружен переход в магнитно-упорядоченное состояние с температурой Кюри  $T_c \sim 10–12$  К. Замена в составе комплекса  $CuL_2NaCl_2$  хлорид-иона на бромид-ион приводит к изменению характера обменных взаимодействий с ферромагнитного в  $CuL_2Cl_2$  на антиферромагнитный в  $CuL_2Br_2$ .

Представлялось целесообразным продолжить исследования в этом направлении. С этой целью мы синтезировали и изучили магнитные свойства новых комплексов Fe(II) и Ni(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов использовали  $NiBr_2 \cdot 3H_2O$  и  $KNCS$  квалификации “х. ч.”,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  фирмы Acros Organics, 3-амино-4-этоксикарбонилпиразол (L) и  $NaC_2N_3$  фирмы Aldrich, этанол “ректификат”.

**Синтез  $FeL_2Cl_2$  (I).** 0.001 моля (0.20 г)  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  и 0.2 г аскорбиновой кислоты растворяли совместно в смеси 5 мл этанола и 2 мл воды, раствор подкисляли 2 каплями концентрированной HCl. 0.002 моля (0.31 г) L растворяли в 5 мл этанола и прибавляли раствор лиганда к раствору  $FeCl_2$ . Полученный раствор упаривали на водяной бане до начала выпадения осадка и охлаждали в кристаллизаторе со льдом. Выпавший белый осадок отфильтровывали на фильтре Шотта (16 пор), промывали 2 раза небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе. Аналогично отфильтровывали и высушивали остальные осадки. Выход 0.36 г (82%).

Найдено, %: C 33.1; H 4.3; N 19.4.  
Для  $C_{12}H_{18}N_6O_4C_{12}Fe$  (I)  
вычислено, %: C 33.0; H 4.2; N 19.2.

**Синтез  $FeL_2(C_2N_3)_2$  (II).** 0.001 моля (0.28 г)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и 0.2 г аскорбиновой кислоты растворяли совместно в 8 мл воды при нагревании. К этому раствору прибавляли 0.006 моля (0.53 г)  $NaC_2N_3$  и перемешивали до его полного растворения. Затем приливали раствор 0.002 моля (0.32 г) L в 6 мл этанола. Раствор упаривали до половины первоначального объема на водяной бане, затем охлаждали в кристаллизаторе со льдом. Выпавший белый осадок отфильтровывали и промывали водой и этанолом. Выход 0.44 г (88%).

Найдено, %: C 38.4; H 3.5; N 33.6.  
Для  $C_{16}H_{18}N_{12}O_4Fe$  (II)  
вычислено, %: C 38.6; H 3.6; N 33.7.

**Синтез  $[FeL_2(NCS)_2(H_2O)_2]$  (III).** 0.0005 моля (0.14 г)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и 0.2 г аскорбиновой кислоты растворяли совместно в 5 мл воды при нагревании. К этому раствору прибавляли 0.003 моля (0.29 г)  $KNCS$ , перемешивали до полного его растворения и затем приливали раствор 0.003 моля (0.47 г) L в 6 мл этанола. Раствор упаривали до половины первоначального объема и охлаждали в кристаллизаторе со льдом. Выпавший белый осадок отфильтровывали и промывали водой и этанолом. Выход 0.27 г (52%). Монокристаллы комплек-

**Таблица 1.** Положения наблюдаемых рефлексов на дифрактограммах поликристаллических образцов I–IV в диапазоне углов  $2\theta$   $5^\circ$ – $20^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ )\*

Образец	$2\theta$ , град
I	< <b>5.00</b> ; 9.56; <b>14.12</b> ; <b>14.36</b> ; 16.32; 16.61; 19.85
II	12.59; 13.08; 13.48; <b>14.53</b> ; 15.80; 16.56; 17.14; 18.52
III	<b>12.34</b> ; 14.12; 15.09; 16.42; 17.55; 18.88; 19.76
IV	<b>5.08</b> ; <b>9.64</b> ; 10.20; 13.04; 13.20; <b>13.70</b> ; <b>14.48</b> ; 15.36; <b>16.58</b> ; 19.10; <b>19.97</b>

\* Интенсивные рефлексы выделены жирным.

са получали из маточного раствора при медленном испарении растворителя.

Найдено, %: C 32.7; H 4.2; N 21.5.

Для  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2\text{Fe}$  (III)

вычислено, %: C 32.4; H 4.3; N 21.6.

**Синтез  $\text{NiL}_2\text{Br}_2$  (IV).** 0.003 моля (0.82 г)  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 7 мл этанола, 0.003 моля (0.47 г) L – в 5 мл этанола при нагревании. Растворы смешивали и удаляли избыток растворителя упариванием до 1/3 от первоначального объема на водяной бане. Выпавший желто-зеленый осадок отфильтровывали и промывали водой и этанолом. Выход 0.24 г (43%).

Найдено, %: C 26.9; H 3.6; N 15.4.

Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4\text{Br}_2\text{Ni}$  (IV)

вычислено, %: C 27.3; H 3.4; N 15.9.

Элементный анализ комплексов выполняли в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Рентгенографию поликристаллических образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор) при комнатной температуре. Образцы растирали в гептане и наносили на полированную сторону кварцевой кюветы. Съемку проводили в диапазоне углов  $5^\circ$ – $60^\circ$  с шагом  $0.03^\circ$  и экспозицией 1 с/точку. На всех дифрактограммах наблюдаются острые дифракционные пики, свидетельствующие о наличии кристаллических фаз. Положения наблюдаемых рефлексов в интервале  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $20^\circ$  приведены в табл. 1. В программе Topas–Academic version 6 [17] сравниваются экспериментальные дифрактограммы и ряд дифрактограмм, рассчитанных по известным структурным моделям. На всех дифрактограммах отсутствуют дифракционные рефлексы от структурно охарактеризованных исходных реагентов (CCDC № 631805 (L), 143569 ( $\text{NaC}_2\text{N}_3$ ); ICSD № 16589 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 9198 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )) и возможных неорганических продуктов реакций

ионного обмена и изменения гидратного числа (ICSD № 15597 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 249781 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 249782 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), 30505 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Дифрактограмма III согласуется с рассчитанной для структуры  $\text{FeL}_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , описанной в данной статье, с параметрами элементарной ячейки  $a = 22.459(7)$ ,  $b = 7.041(2)$ ,  $c = 14.912(4)$  Å;  $\beta = 105.63(3)^\circ$ ;  $V = 2271(1)$  Å<sup>3</sup>.

РСА кристалла III выполнен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker APEX Duo с двухкоординатным CCD-детектором ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор). Основные кристаллографические данные и детали уточнения приведены в табл. 2. Обработка данных проведена с использованием пакета программ APEX II [18]. Поглощение учтено эмпирически по интенсивностям эквивалентных отражений (SADABS). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELXTL [18, 19] и графической оболочки OLEX2 [20]. Атомы водорода 2-метил-1,2,4-триазоло[1,5-a]бензимидазола заданы геометрически и уточнены по модели “наездника”. Атомы H молекул воды локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении с фиксированными значениями  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ . Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1857220; [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

ИК-спектры поглощения снимали на спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 в области  $4000$ – $100$  см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах и полиэтилене. Спектры диффузного отражения регистрировали на сканирующем спектрометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Магнитные свойства поликристаллических образцов изучали на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в интервале  $2$ – $300$  К и в магнитном поле 5 кЭ. При вычислении парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) вводили диамагнитные

Таблица 2. Основные кристаллографические данные эксперимента для структуры III

Параметр	Значение
<i>M</i>	518.36
<i>a</i> , Å	22.411(10)
<i>b</i> , Å	7.0325(3)
<i>c</i> , Å	14.7646(8)
β, град	104.611(2)
Пр. гр.	<i>C2/c</i>
<i>Z</i>	4
Размер кристалла, мм	0.32 × 0.16 × 0.10
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2251.7(2)
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.529
μ, мм <sup>-1</sup>	0.903
Число измеренных/ независимых рефлексов	7417/2907
Число уточняемых параметров	157
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub>σ</sub>	0.0234/0.0309
GOOF	1.079
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> для <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	0.0362/0.0794
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> по всем данным	0.0486/0.0856
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å <sup>-3</sup>	-0.30/0.54

поправки согласно аддитивной схеме Паскаля. В парамагнитной области определяли эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) по формуле

$$\mu_{\text{эфф}} = \left( \frac{3k}{N_A \mu_B} \chi T \right)^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2},$$

где *k* – постоянная Больцмана, *N<sub>A</sub>* – число Авогадро,  $\mu_B$  – магнетон Бора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы I–IV выделяли из водно-этанольных растворов при различных соотношениях *M* : *L* (в зависимости от металла и аниона). Соединения железа(II) получали в присутствии аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента.

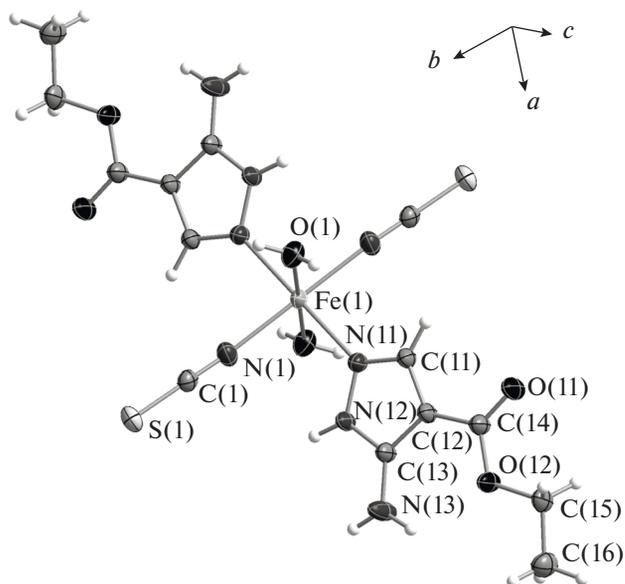
Согласно данным РСА, в молекулярном комплексе [FeL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (рис. 1), ион железа(II) находится в центре инверсии. Координационный узел FeN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> с геометрией слабо-искаженного октаэдра образован атомами азота двух пиразольных лигандов (N(11), N(1) пиразольного цикла по нумерации ИЮПАК), атомами азота роданид-ионов N(1) и двумя атомами кислорода молекул воды O(1). В соответствии с симметрией все однотипные лиганды находятся в *транс*-положениях. В табл. 3 приведены некоторые длины связей

и валентные углы в структуре III и их сравнение с данными из CCDC [21]. Средние значения и стандартные отклонения длин связей приведены для поисков по комплексам Fe(II) с пиразолсодержащими лигандами (Fe–N(L)), соединениям Fe(II) с NCS, координированным атомом азота (Fe–N(NCS)) и комплексам Fe(II) с аквалигандами (Fe–O). Расстояние Fe–O в III типично для комплексов Fe(II) с аквалигандами. Расстояние Fe–N(NCS) немного больше известных на данный момент. Расстояние Fe–N(L) попадает на второй максимум бимодального распределения, что свидетельствует о высокоспиновом состоянии Fe(II) в комплексе III. Геометрические характеристики лиганда *L* имеют значения, близкие с определенными ранее для комплексов с другими центральными атомами [22]. Удлинение эллипсоида атомного смещения для азота аминогруппы указывает на отсутствие полного сопряжения с ароматической системой, что характерно для других исследованных структур с похожими фрагментами [22] и подтверждается квантово-химическими расчетами [23]. Конформация лиганда *L* в III стабилизирована внутримолекулярной водородной связью между аминогруппой и карбоксильным атомом кислорода (рис. 2а).

В структуре III имеются цепочки, образованные водородными связями (BC), между карбоксильным кислородом и атомами водорода аминогруппы и

пиразольного кольца, расположенными вдоль кристаллографического направления  $b$  (рис. 2а). Можно предположить наличие сильного межмолекулярного взаимодействия между аминогруппами одной цепочки и карбоксильными группами другой, приводящего к формированию слоев, параллельных плоскости  $ab$ , состоящих из водородно-связанных цепочек (рис. 2б). Кратчайшие расстояния между неводородными атомами двух соседних молекул  $A$  и  $B$  из одного слоя  $C(14A)-N(13B)$  3.459(4) и  $O(12A)-N(13B)$  3.574(3) Å (рис. 2в). Аналогичные взаимодействия между молекулами из разных слоев, по-видимому, носят менее выгодный характер из-за сближения двух amino- и двух карбоксильных групп  $N(13A)-N(13B)$  4.111(4),  $O(12A)-O(12B)$  3.838(3) и  $O(12A)-C(14B)$  3.793(3) Å (рис. 2г).

В табл. 4 представлены колебательные частоты и их отнесение для функциональных групп лиганда  $L$  и комплексов I–IV. В ИК-спектре  $L$  в высокочастотной области, кроме узкой полосы  $\nu(NH_2)$  при  $3480\text{ см}^{-1}$ , присутствует широкая структурированная полоса в интервале  $3300-2400\text{ см}^{-1}$ , указывающая на наличие ВС, в образовании которых могут участвовать группы  $NH$ ,  $NH_2$  и  $C=O$ . В спектрах всех комплексов полосы  $\nu(NH)$  смещаются в высокочастотную область по сравнению с их положением в спектре лиганда  $L$ . По-видимому, это связано с изменением характера ВС при комплексообразовании. Полосы  $\nu(C=O)$  также сдвигаются в область высоких энергий, что свидетельствует об отсутствии координации групп  $C=O$  к иону металла. Характер спектров в диапазоне колебаний кольца и появление полос в низкочастотной области, отсутствующих в спектре лиганда  $L$  (табл. 4), которые можно отнести к  $\nu(M-N)$ , указывают на координацию атомов азота пиразольного кольца к металлу. В ИК-спектре комплекса II полосы аниона  $\nu(N(CN)_2^-)$  сдвигаются как в низкочастотную, так и в высокочастотную область, что говорит о вхождении этого аниона в состав координационного узла иона



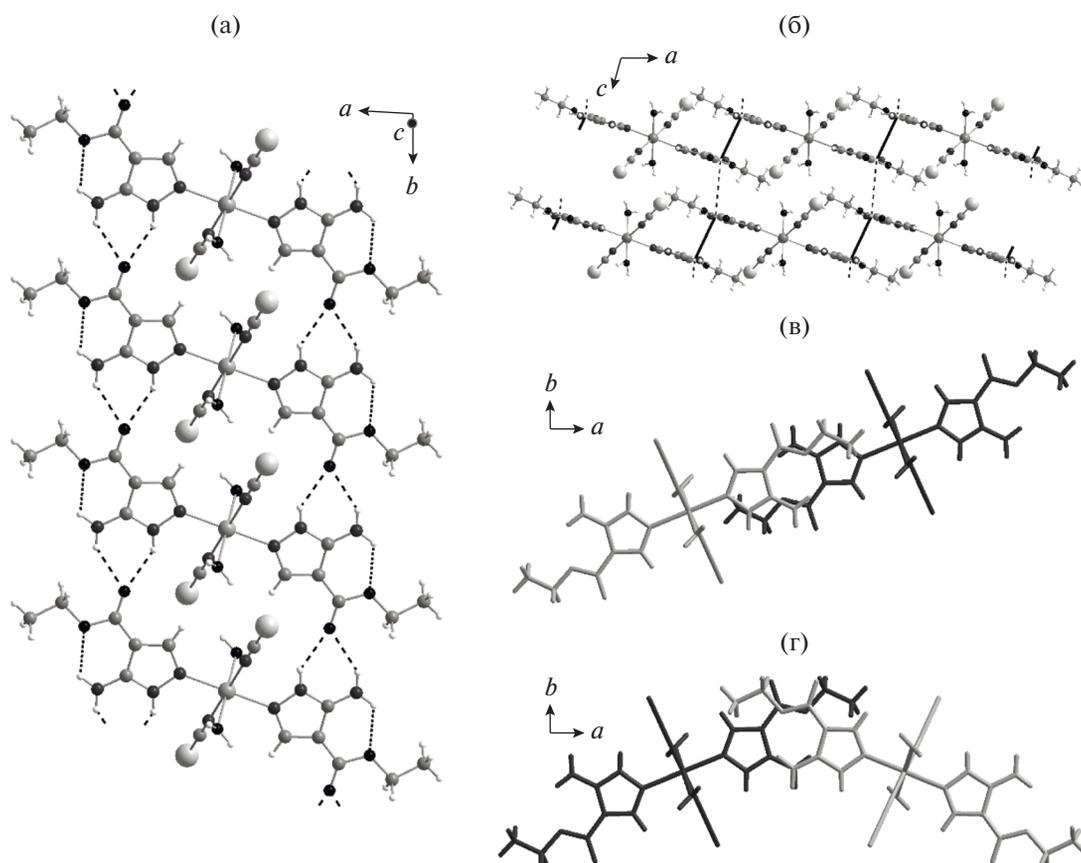
**Рис. 1.** Структура комплекса  $[FeL_2(H_2O)_2(NCS)_2]$ . Эллипсоиды атомных смещений приведены для 50%-ной вероятности.

$Fe^{2+}$ . В ИК-спектре III наблюдается расщепление полосы  $\nu(NCS^-)$  и ее заметный сдвиг по сравнению со спектром соли  $KNCS$  [24] в область высоких энергий. Это свидетельствует о координации роданид-иона к  $Fe^{2+}$ , что согласуется с данными РСА.

В низкочастотной области спектров комплексов I и IV проявляются полосы  $173$  и  $145\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к колебаниям  $\nu(M-Cl)$  и  $\nu(M-Br)$  соответственно. Положение этих полос позволяет предполагать мостиковую координацию галогенид-ионов к ионам металла и образование цепочечных полиядерных соединений I и IV. Об этом свидетельствует существенный сдвиг полос  $\nu(M-Cl)$  и  $\nu(M-Br)$  в ИК-спектрах I, IV в диапазоне  $600-100\text{ см}^{-1}$  в область малых энергий по сравнению с их положением в спектрах комплексов

**Таблица 3.** Некоторые длины связей и валентные углы в структуре III и их сравнение с литературными данными [21]

Длина связи/угол	$d, \text{Å}/\omega, \text{град}$	Распределения по CCDC (в фигурных скобках – количество соответствий)
Fe–N(L)	2.151(2)	1.98(3) и 2.18(4) {603}
Fe–N(NCS)	2.140(2)	1.90–2.12 {3}
Fe–O	2.142(2)	2.11(6) {267}
N(L)FeN(NCS)	90.33(6)/89.67(6)	
N(L)FeO	92.47(6)/87.53(6)	
N(NCS)FeO	92.20(7)/87.80(7)	



**Рис. 2.** Водородно-связанные цепочки вдоль направления  $b$  (а) и различия в межмолекулярных контактах между органическими лигандами из разных цепочек: вид вдоль водородно-связанных цепочек (б), контакты  $-\text{NH}_2\dots-\text{COO}-$  между цепочками из одного “слоя” (в) и контакты  $-\text{NH}_2\dots-\text{NH}_2$  и  $-\text{COO}-\dots-\text{COO}-$  между цепочками из разных слоев (г).

сов, содержащих координированные концевые галогенид-ионы.

В СДО комплексов железа(II) I–III наблюдаются полосы, которые можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов (табл. 5). Положение максимумов этих полос 10638 (I), 11669 (II), 11933  $\text{cm}^{-1}$  (III) согласуется с литературными данными для высокоспиновых октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами [3, 25]. Полученные нами ранее данные для комплексов M(II) с L (в том числе данные РСА [16]), а также определение кристаллической структуры комплекса III в настоящей работе и анализ ИК-спектров I–IV свидетельствуют о монодентатной координации L во всех соединениях. Координационные узлы в I, II и IV дополняются до октаэдрических за счет мостиковой функции анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  и  $\text{Br}^-$  соответственно.

Анализ спектров  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  и комплекса II, а также сравнение с литературными данными для комплексов с азотсодержащими лигандами и ди-

цианамид-ионами, в которых анион координируется к металлу по бидентатно-мостиковому типу [26–29], показывает, что характер смещения полос при координации аниона к металлу свидетельствует о бидентатно-мостиковой координации этого аниона.

Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  и  $1/\chi(T)$  для I представлены на рис. 3. При 300 К значение  $\mu_{\text{эфф}}$  составляет 5.55  $\mu_{\text{B}}$  и при понижении температуры постепенно возрастает до 14.15  $\mu_{\text{B}}$  при 14 К, после чего резко уменьшается до 9.73  $\mu_{\text{B}}$  при 5 К. Зависимость  $1/\chi(T)$  в интервале 300–50 К описывается законом Кюри–Вейсса с оптимальными значениями постоянных Кюри  $C$  и Вейсса  $\theta$ , равными 3.51  $\text{K cm}^3/\text{моль}$  и 29.7 К. Высокотемпературное значение  $\mu_{\text{эфф}}$  и константа Кюри несколько выше теоретических чисто спиновых значений 4.90  $\mu_{\text{B}}$  и 3.00  $\text{cm}^3/\text{моль}$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$ . Увеличение величины  $\mu_{\text{эфф}}$  при понижении температуры и положительное значение константы Вейсса свидетельствуют о том, что в соединении I наблюдаются обменные взаимодействия ферромагнитного характера. Уменьше-

**Таблица 4.** Основные колебательные частоты в спектрах L, комплексов I–IV, NaN(CN)<sub>2</sub> и KNCS

ν, см <sup>-1</sup>							
L	I	II	III	IV	NaN(CN) <sub>2</sub>	KNCS	Отнесение
3480	3483	3496	3491	3457			ν(NH <sub>2</sub> )
3295 пл.	3461	3376	3371 ш.	3424			ν(NH)
3238	3355	3344	3322 пл.	3353			ν(OH) + ν(NH)
3203	3335	3280	3211	3314			(для 3)
3049	3088	3080	3074	3079			ν(CH) <sub>кольцо</sub>
2980	2978	2995	2997	2989			ν(CH) <sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub></sub>
2905	2925	2959	2964	2934			
2861	2859	2901	2899	2857			
		2292			2287		ν <sub>s</sub> + ν <sub>as</sub> (C–N)
		2237			2233		ν <sub>as</sub> (C≡N)
		2175			2182		ν <sub>s</sub> (C≡N)
			2106			2053	ν(NCS <sup>-</sup> )
			2057				
1672	1694	1686	1667	1685			ν(C=O)
1621	1623	1627	1628	1619			δ(NH <sub>2</sub> )
1557	1571	1561	1562	1561			R <sub>кольца</sub>
1521		1545	1548				
1502							
	229	247	234, 255	246			ν(M–N)
	173			145			ν(M–Hal)

**Таблица 5.** Параметры СДО комплексов I–IV

Соединение	λ <sub>max</sub> , нм	Отнесение полос
FeL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (I)	940	<sup>5</sup> T <sub>2</sub> → <sup>5</sup> E
FeL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (II)	857	<sup>5</sup> T <sub>2</sub> → <sup>5</sup> E
[FeL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] (III)	838	<sup>5</sup> T <sub>2</sub> → <sup>5</sup> E
NiL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (IV)	722	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1</sub> (F)
	1292	<sup>3</sup> A <sub>2</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2</sub>

ние μ<sub>эфф</sub> ниже 14 К может быть связано с эффектами насыщения в магнитном поле и/или наличием более слабых обменных взаимодействий антиферромагнитного характера.

Зависимость μ<sub>эфф</sub>(T) для комплекса III представлена на рис. 4. Значение μ<sub>эфф</sub> при 340 К составляет 5.19 μ<sub>B</sub> и при понижении температуры до 290 К практически не изменяется, после чего наблюдается небольшое уменьшение (до 5.10 μ<sub>B</sub>) при 230 К. При дальнейшем охлаждении μ<sub>эфф</sub> не изменяется вплоть до 50 К, после чего уменьшается до 4.25 μ<sub>B</sub> при 5 К. Высокотемпературное значение μ<sub>эфф</sub> согласуется с теоретической чисто

спиновой величиной 4.97 μ<sub>B</sub> для одного иона Fe<sup>2+</sup> со спином S = 2 при g-факторе, равном 2.

Зависимости μ<sub>эфф</sub>(T) и 1/χ(T) для IV представлены на рис. 5. При 300 К значение μ<sub>эфф</sub> составляет 2.90 μ<sub>B</sub> и при понижении температуры постепенно возрастает до 3.27 μ<sub>B</sub> при 5 К. Зависимость 1/χ(T) в интервале 300–50 К описывается законом Кюри–Вейсса с оптимальными значениями постоянных Кюри C и Вейсса θ, равными 1.02 К см<sup>3</sup>/моль и 8.4 К. Высокотемпературное значение μ<sub>эфф</sub> и константа Кюри хорошо согласуются с теоретическими чисто спиновыми значениями 2.83 μ<sub>B</sub> и 1.00 см<sup>3</sup>/моль для иона Ni<sup>2+</sup>.

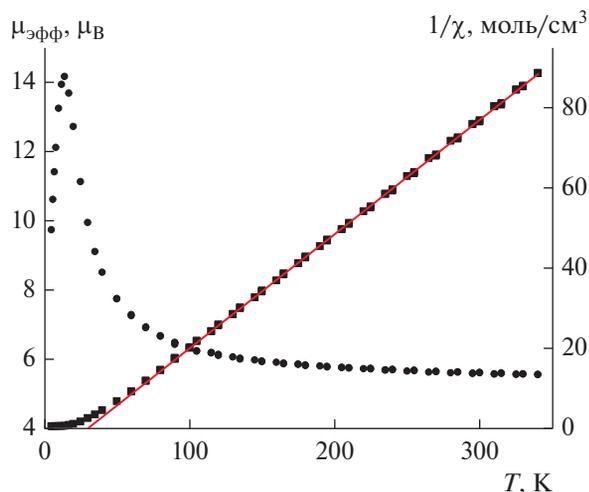


Рис. 3. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (●) и  $1/\chi(T)$  (■) для  $\text{FeL}_2\text{Cl}_2$  (I).

Увеличение  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  при понижении температуры и положительное значение постоянной Вейсса указывают на доминирование обменных взаимодействий ферромагнитного характера между спинами ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

Таким образом, мы синтезировали и охарактеризовали ряд новых комплексов  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом. Показано, что в комплексе III между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  наблюдаются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера, а в комплексах I и IV между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , соответственно, проявляются обменные взаимодействия ферромагнитного характера.

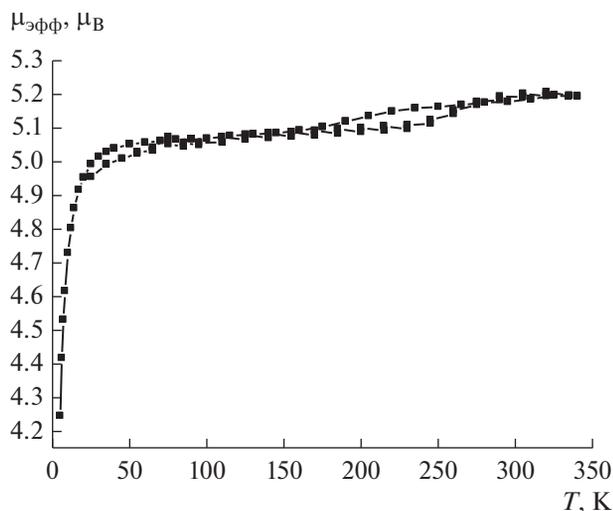


Рис. 4. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2]$  (III).

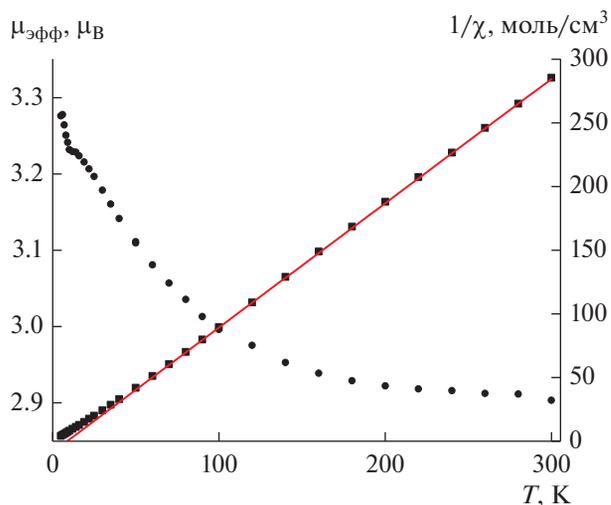


Рис. 5. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (●) и  $1/\chi(T)$  (■) для  $\text{NiL}_2\text{Br}_2$  (IV).

Авторы выражают благодарность И.В. Юшиной за съемку СДО и Н.П. Короткевич – за получение дифрактограмм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-53-00020 Bel\_a и № 18-53-00006 Bel\_a).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III / Eds. Gutlich P., Goodwin H. Top Curr. Chem. Springer Verlag, 2004. V. 233–235.
2. Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials Properties and Applications. U.K: J. Wiley & Sons Ltd., 2013. 562 p.
3. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 5–6. P. 670.
4. Inoue M., Kubo M. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 21. № 1. P. 1.
5. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 4. С. 529.
6. Овчаренко В.И., Сагдеев П.З. // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 381.
7. Бучаченко А.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 12. С. 2393.
8. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
9. Haasnoot J.G. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 200–202. P. 131.
10. Engelfried D.W., Groeneveld W.L., Nap G.M. // Z. Naturforsch. A. 1980. V. 35. P. 1382.
11. Vos G., Haasnoot J.G., Verschoor C.C. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 105. P. 31.
12. Бушувев М.Б., Вировец А.В., Наумов Д.Ю. и др. // Коорд. химия. 2006. V. 32. № 5. С. 323. (Bushuev M.B., Virovets A.V., Naumov D.Yu. et al. // Russ. J. Coord.

- Chem. 2006. V. 32. № 5. P. 309. doi 10.1134/S1070328406050010).
13. *Лидер Е.В., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г. и др.* // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 1. С. 39. (*Lider E.V., Lavrenova L.G., Shvedenkov Yu.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 1. P. 37. doi 10.1134/S107032840701006X).
  14. *Keij F.S., Haasnoot J.G., Oosterling A.J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 181. P. 185.
  15. *Лавренова Л.Г., Жилин А.С., Богомяков А.С. и др.* // Журн. структур. химии. 2013. Т. 54. № 4. С. 668.
  16. *Лавренова Л.Г., Иванова А.Д., Богомяков А.С. и др.* // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 2. С. 85.
  17. *Coelho A.A.* // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. P. 210.
  18. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
  19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
  20. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
  21. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C.* // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
  22. *Berezin A.S., Ivanova A.D., Komarov V.Yu. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 4902.
  23. *Sukhikh T.S., Komarov V.Yu., Konchenko S.N., Benassi E.* // Polyhedron. 2018. V. 139. P. 33.
  24. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М: Мир, 1991.
  25. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М.: Мир, 1987. 443 с.
  26. *De La Pinta N., Martin S., Urtiaga M. K.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 22. P. 10445.
  27. *Kohler Von H., Kolbe A., Lux G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. V. 428. P. 103.
  28. *Mautner F.A., Traber M., Fischer R.C. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 138. P. 13.
  29. *Vangdal B., Carranza J., Lloret F. et al.* // Dalton Trans. 2002. P. 566.