

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 541.49+537.622

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ
ЖЕЛЕЗА(II) с 2,6-БИС(4,5-ДИМЕТИЛ-1Н-
ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИНОМ И КЛОЗО-БОРАТНЫМИ АНИОНАМИ

© 2022 г. А. Д. Иванова^а, Л. Г. Лавренова^а*, Е. В. Коротаев^а, С. В. Трубина^а,
А. Я. Тихонов^б, В. В. Кривенцов^с, С. А. Петров^д, К. Ю. Жижин^е, Н. Т. Кузнецов^е

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

^бНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 Россия

^сИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^дИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

^еИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 15.01.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2022 г.

Синтезированы новые координационные соединения железа(II) с 2,6-бис(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридином (L) и клозо-борат(2-)-анионами состава $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединения идентифицированы и исследованы методами CHN-анализа, электронной (спектроскопии диффузного отражения), ИК-, мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии, РФА, статической магнитной восприимчивости. Структура координационного узла комплексов $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ получена в процессе моделирования спектров EXAFS. Лиганд координируется к иону железа(II) тридентатно-циклическим способом двумя атомами азота циклов имидазола и атомом азота пиридина, координационный узел – FeN_6 . Изучение зависимости магнитной восприимчивости от температуры в диапазоне 80–500 К показало, что в полученных соединениях проявляется высокотемпературный спин-кроссовер ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$.

Ключевые слова: синтез координационных соединений, железо(II), 2,6-бис(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридин, клозо-борат(2-)-анионы, спин-кроссовер ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$

DOI: 10.31857/S0044457X22080177

ВВЕДЕНИЕ

Явление спин-кроссовера (СКО) неизменно привлекает внимание исследователей и интенсивно изучается [1–9]. СКО наблюдается в комплексах металлов с электронной конфигурацией $3d^4–3d^7$ преимущественно в октаэдрическом или псевдооктаэдрическом окружении лигандов. Под влиянием внешних условий (температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов) спиновая мультиплетность центрального атома может изменяться. Соединения с СКО обладают способностью к существованию в двух состояниях с достаточно продолжительным временем жизни: низкоспиновом (НС) и высокоспиновом (ВС). Это служит предпосылкой для их использования в качестве элементной базы электронных устройств [3, 10–15]. Комплексы железа(II) с полиазотсодержащи-

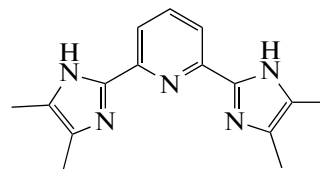
ми гетероциклическими лигандами являются перспективным классом соединений, обладающих такими свойствами. При определенной силе поля лиганда в них наблюдается СКО ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$. Новосибирской группой ранее были синтезированы и исследованы представительные ряды комплексов железа(II) с двумя классами полиазотистых лигандов: 1,2,4-триазолами [16–19] и трис(пиразол-1-ил)метанами [4, 9]. Получена серия соединений железа(II) с 1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными и различными внешнесферными анионами. Необходимо отметить, что интерес к 1,2,4-триазолам в качестве лигандов среди исследователей, занимающихся спин-кроссовером, не ослабевает на протяжении ряда лет. Совсем недавно были опубликованы две работы, в которых сообщается о новом, довольно неожиданном применении комплексов, синтези-

рованных в нашей группе [20, 21]. В статье [20] описан новый подход к развитию 4D-печати, основанный на применении нанокмозитов, обладающих СКО. Создание 4D-принтера заключается в применении умных, реагирующих на изменение внешних условий материалов, которые позволяют изменять форму и/или функциональность 3D-печатного объекта. Чтобы отличить эти объекты от статических 3D-печатных структур, использовали термин 4D-печать, где четвертое измерение относится ко времени. Для достижения этой цели в качестве комплекса, обладающего СКО, авторами был выбран и успешно применен синтезированный нами ранее комплекс железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом состава $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SO}_4$ [18]. Работа [21] посвящена поиску зависимости чувствительности взрывчатых веществ, обладающих СКО, от состояния центрального атома. Авторами был исследован полученный нами ранее комплекс перхлората железа(II) с незамещенным 1,2,4-триазолом состава $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{ClO}_4)_2$ [16, 19], в котором проявляется СКО. Исследование взаимосвязи между характеристиками спин-кроссовера и чувствительностью комплекса к внешним воздействиям — удару, трению и т.д. показало, что наблюдается корреляция между HS- или VS-формой комплекса и его чувствительностью. Обнаружено, что $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{ClO}_4)_2$ в HS-форме имеет более низкую чувствительность к удару по сравнению с VS-формой этого комплекса. Авторы ожидают, что соединения, обладающие СКО и чувствительностью к внешним воздействиям, станут новым классом переключаемых взрывчатых веществ.

В настоящее время мы занимаемся синтезом и исследованием комплексов Fe(II) с 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридинами. Нами и другими авторами были получены и изучены комплексы Fe(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином и различными внешнесферными анионами [22–26], которые обладают спин-кроссовером. Наряду с лигандами данного класса проводится изучение СКО в комплексах железа(II) с 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридином и его производными [27–29]. В продолжение наших исследований мы получили комплексы ряда солей железа(II) с новым синтезированным нами лигандом — 2,6-бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридином (L) [30], в которых наблюдается СКО $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. В данной работе мы синтезировали и изучили комплексы железа(II) с L и клозо-борат(2-)-ионами состава $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Соединения, содержащие кластерные анионы бора, перспективны для создания цитотоксических препаратов и препаратов для нейтронозахватной терапии опухолей [31–35]. Изучение полученных нами ранее комплексов железа(II) с рядом полиазотистых лигандов, содержащих в

качестве внешнесферных анионов $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [26, 36, 37], показало, что в них наблюдается спин-кроссовер. Представлялось целесообразным продолжить исследования в этом направлении.



2,6-Бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридин (L)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ фирмы AcrosOrganics, аскорбиновую кислоту “мед.”, этанол “ректификат”. $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ получали по методике [38]. Все реагенты использовали без дополнительной очистки. 2,6-Бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридин (L) синтезировали по методике [30], его спектральные характеристики соответствуют приведенным в литературе.

Синтез комплексов $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 · 2H₂O), $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 · H₂O). Навеску 0.07 г (0.25 ммоль) соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 6 мл дистиллированной воды, подкисленной 0.05 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору при перемешивании прибавляли соли клозо-боратов: 0.09 г (0.4 ммоль) $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или 0.09 г (0.4 ммоль) $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в 5 мл воды. Затем медленно при перемешивании к каждому из полученных растворов прибавляли нагретый раствор 0.15 г (0.54 ммоль) L в 5 мл этанола. Сразу после смешивания растворов выпадали бордовые осадки, которые перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 ч. Осадки отфильтровывали, промывали по два раза 1 мл воды и 1 мл этанола, высушивали на воздухе. Выход соединений **1** и **2** составил 93 и 95% соответственно.

	C	H	N
Найдено, %:	48.9;	6.3;	18.4.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{B}_{10}\text{FeN}_{10}\text{O}_2$			
вычислено, %:	48.4;	6.5;	18.8.
Найдено, %:	46.9;	6.5;	17.8.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{B}_{12}\text{FeN}_{10}\text{O}_2$			
вычислено, %:	46.9;	6.6;	18.2.

Элементный анализ лиганда и комплексов на C, H, N проводили на приборе Euro EA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Дифрактометрическое исследование поликристаллических соединений выполнено на дифрак-

тометре Shimadzu XRD 7000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор) при комнатной температуре.

Рентгеновские спектры поглощения в области Fe K-края (150 до края—800 эВ выше края поглощения) получены на 8 канале накопителя ВЭПП-3 СЦСТИ (Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения) ИЯФ СО РАН [39]. Спектры получены в стандартном режиме на пропускание с использованием ионизационных камер, заполненных смесями газов Ar/He (мониторирующий детектор) и Xe (финальный детектор). В качестве входного кристалла монохроматора использовали прорезной монокристалл Si(111). Энергия накопительного кольца во время измерений составляла 2 ГэВ при значении тока 70–140 мА. Для проведения измерений образцы смешивали с порошковой целлюлозой в качестве наполнителя и прессовали в таблетки. Количество образца рассчитывали таким образом, чтобы скачок поглощения составлял величину $\Delta\mu_x = 0.8\text{--}1.0$ на Fe K-крае. Для измерения спектров поглощения при повышенной температуре для комплексов в ВС-состоянии образцы помещали в трубчатую печь, открытую с концов. Температуру в середине печи, где находился образец, поддерживали с помощью терморегулятора ТЕРМОДАТ 10К на уровне 420 ± 5 К.

ИК-спектры поглощения комплексов снимали на ИК-фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 в области $4000\text{--}400$ см^{-1} и Vertex 80 области $400\text{--}100$ см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле и полиэтилене. ИК-спектры лиганда регистрировали в таблетках KBr на спектрометре Bruker Vector-22, УФ-видимый спектр лиганда получали с использованием спектрофотометра Hewlett-Packard HP 8453.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C лиганда записывали на спектрометре Bruker AV-300 при 300 и 75 МГц соответственно. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточного растворителя (DMSO- d_6 : 2.50 м.д. для ядер ^1H и 39.5 м.д. для ядер ^{13}C), температуры плавления — на приборе Mettler Toledo FP-900.

Спектры диффузного отражения Кубелки—Мунка регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Статическую магнитную восприимчивость образцов измеряли методом Фарадея в интервале температур 80–520 К. Температурную стабилизацию образца с точностью 1 К во время измерения осуществляли с помощью ПИД-регулятора DTB9696 фирмы Delta Electronics. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла $\sim 2\text{--}3$ град./мин. Напряженность внешнего магнитного поля 7.3 кЭ при проведении исследований поддержи-

вали с точностью стабилизации $\sim 2\%$. Для исследования синтезированных соединений, содержащих кристаллизационную воду, образцы запаивали с атмосферным воздухом в кварцевые ампулы. Для исследования дегидратированных комплексов исходные соединения помещали в открытые кварцевые ампулы, вакуумировали до остаточного давления в измерительной ячейке установки 10^{-2} мм рт. ст., затем создавали инертную атмосферу гелия при давлении 5 мм рт. ст. Температуры прямого ($T_c \uparrow$) и обратного ($T_c \downarrow$) переходов определяли исходя из условия $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2 = 0$. Значения эффективного магнитного момента вычисляли по формуле $\mu_{\text{эф}} = \left(8\chi'_M T\right)^{1/2}$, где χ'_M — молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнетизм атомов по схеме Паскаля.

Мессбауэровские спектры комплексов измеряли при комнатной температуре на спектрометре NP-610 с источником ^{57}Co (Rh). В результате обработки спектров находили изомерный сдвиг δ (относительно α -Fe) и квадрупольное расщепление ϵ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения $[\text{FeL}_2]\text{V}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}_2]\text{V}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали из водно-этанольных растворов при концентрации соли железа(II) ~ 0.1 моль/л и стехиометрическом соотношении Fe : L. В качестве восстановителя и слабоподкисляющего реагента к раствору железа(II) добавляли аскорбиновую кислоту. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии получали раствор *клизо*-боратов железа(II) из водного раствора FeSO_4 с использованием полутора кратного избытка солей $\text{K}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$. На второй стадии к полученным растворам добавляли раствор лиганда в этаноле. Комплексы получали с высоким выходом ($>90\%$).

Параметры микроструктуры комплексов (состав и строение ближайших сфер окружения вокруг атома железа) получены на основании данных EXAFS-спектроскопии. Выделение осциллирующей части спектра поглощения (EXAFS-функции) из общего спектра проводили в программе VIPER 10.17 [40]. Функции радиального распределения вокруг атома железа получены преобразованием Фурье домноженных (взвешенных) на k^3 EXAFS-функций в диапазоне волновых чисел $\Delta k = 2.0\text{--}13.0$ \AA^{-1} (рис. 1).

В качестве исходной модели для расчета спектров комплексов в низкоспиновом состоянии использовали структуру комплекса с 2,6-*бис*(бензи-мидазол-2-ил)пиридином вследствие схожести структур координационного узла иона железа(II) с этим и исследуемым в данной работе лигандом (2,6-*бис*(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пири-

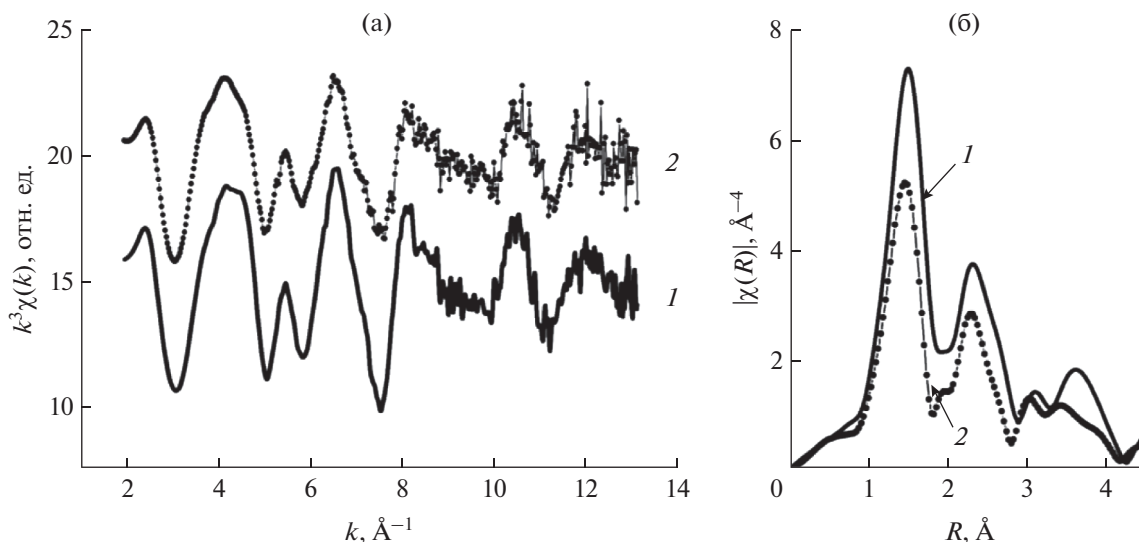


Рис. 1. Экспериментальные $\chi(k)k^3$ EXAFS-спектры в области Fe K -края поглощения (а) и функции радиального распределения без учета фазового сдвига (б) для исследуемых комплексов: $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – сплошная линия, $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – пунктирная линия.

дином) и предположение, что к иону железа(II) координируются два лиганда по тридентатно-циклическому типу. Моделирование локального окружения вокруг атома железа (межатомные расстояния R_i , координаты атомов, углы) проводили в программе EXCURVE 98 [41] для целой молекулы в приближении многократного рассеяния без учета атомов водорода, CH_3 -групп и анионов, так как они оказывают слабое влияние на форму EXAFS-спектра вследствие структурной удаленности от центрального атома железа. Это позволило снизить количество варьируемых параметров в процессе моделирования. Процедура моделирования была проведена в диапазоне волновых векторов $\Delta k = 3.0\text{--}12 \text{ \AA}^{-1}$ со взвешиваю-

щим коэффициентом $w = k^3$ и значением фактора амплитудного подавления $S_0^2 = 1.0$. Структура координационного узла и данные о локальном окружении атома железа, полученные при моделировании спектров EXAFS, приведены на рис. 2 и в табл. 1 соответственно.

На рис. 3 представлены (для сравнения) экспериментальный и модельный спектры комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в НС-состоянии.

Измерения спектров поглощения для комплексов в высокоспиновом состоянии удалось выполнить только для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с более низкой температурой перехода. На рис. 4 приведены XANES-спектры в области Fe

Таблица 1. Структура координационного узла комплексов $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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	$\omega, \text{ град}$	
	1 · 2H ₂ O	2 · H ₂ O		1 · 2H ₂ O	2 · H ₂ O
Fe(1)–N(1)	1.96	1.96	N(1)Fe(1)N(8)	106	104
Fe(1)–N(3)	1.98	1.82	N(1)Fe(1)N(6)	93.7	92.7
Fe(1)–N(4)	1.95	1.95	N(1)Fe(1)N(9)	94.5	94.6
Fe(1)–N(6)	1.94	1.95	N(1)Fe(1)N(3)	75.9	80.2
Fe(1)–N(8)	1.87	1.95	N(3)Fe(1)N(9)	101	100
Fe(1)–N(9)	1.96	1.96	N(3)Fe(1)N(4)	78.0	83.4
$2\sigma^2(\text{Fe–N}), \text{ \AA}^2$	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).

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

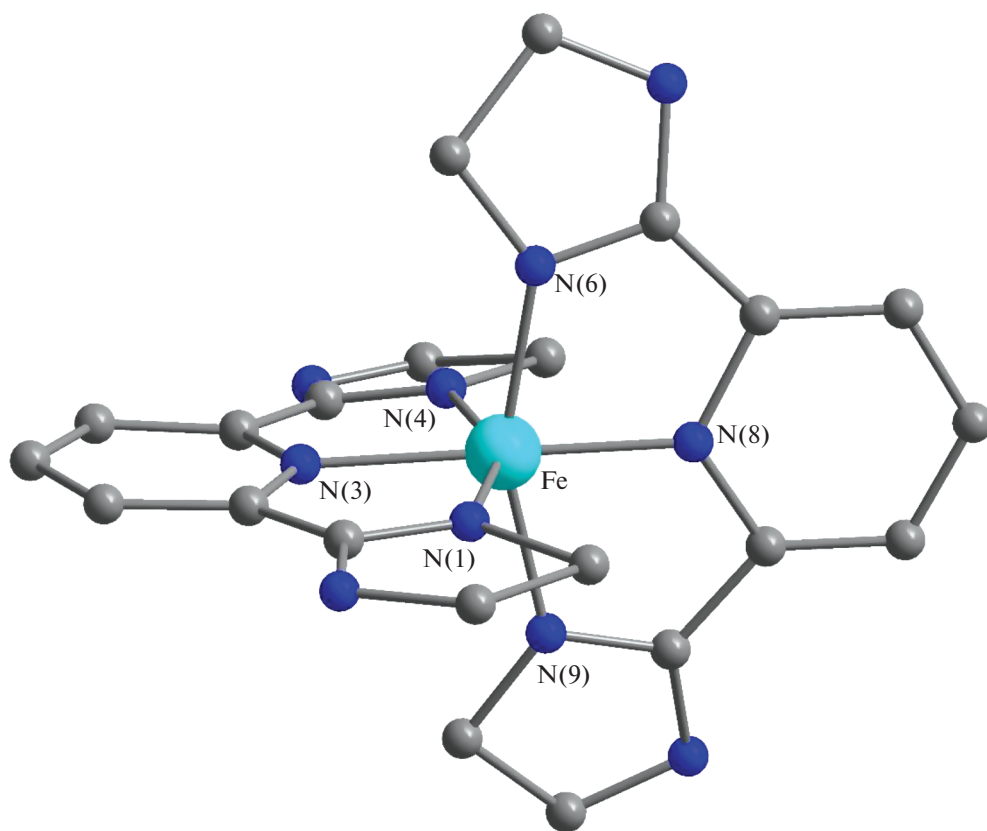


Рис. 2. Общий вид структуры координационного узла, полученный в процессе моделирования EXAFS-спектров комплексов $[\text{FeL}_2]\text{A}_2$, где $\text{A} = \text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$.

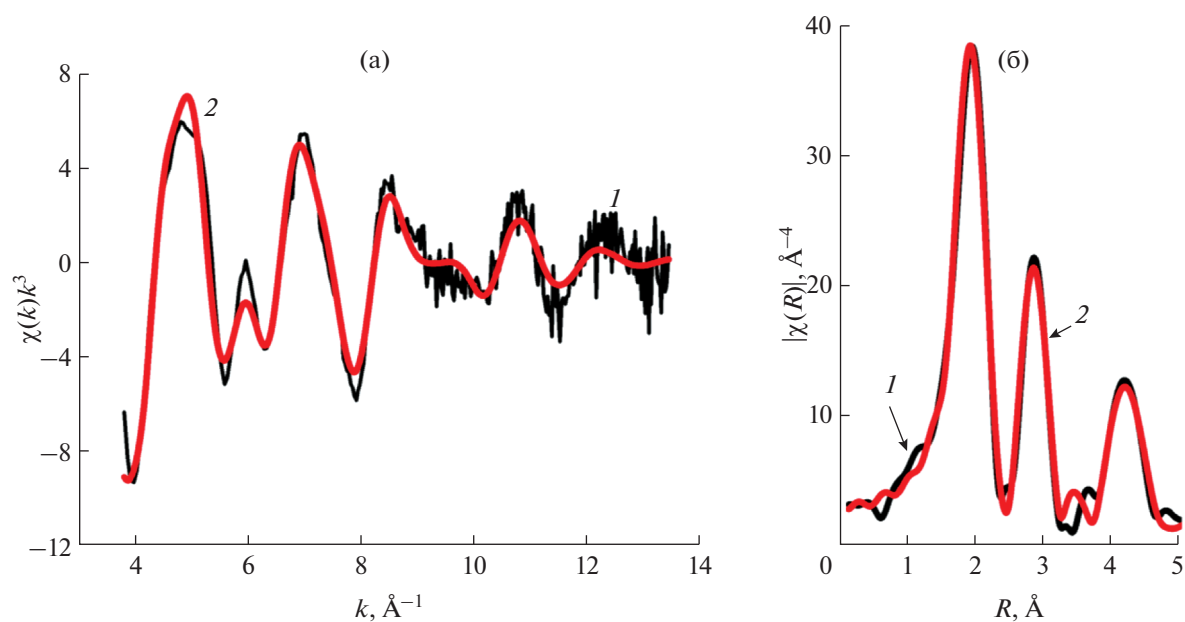


Рис. 3. Сравнение экспериментального (1) и модельного (2) EXAFS-спектров (а) и функций радиального распределения (б) для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{V}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в НС-состоянии.

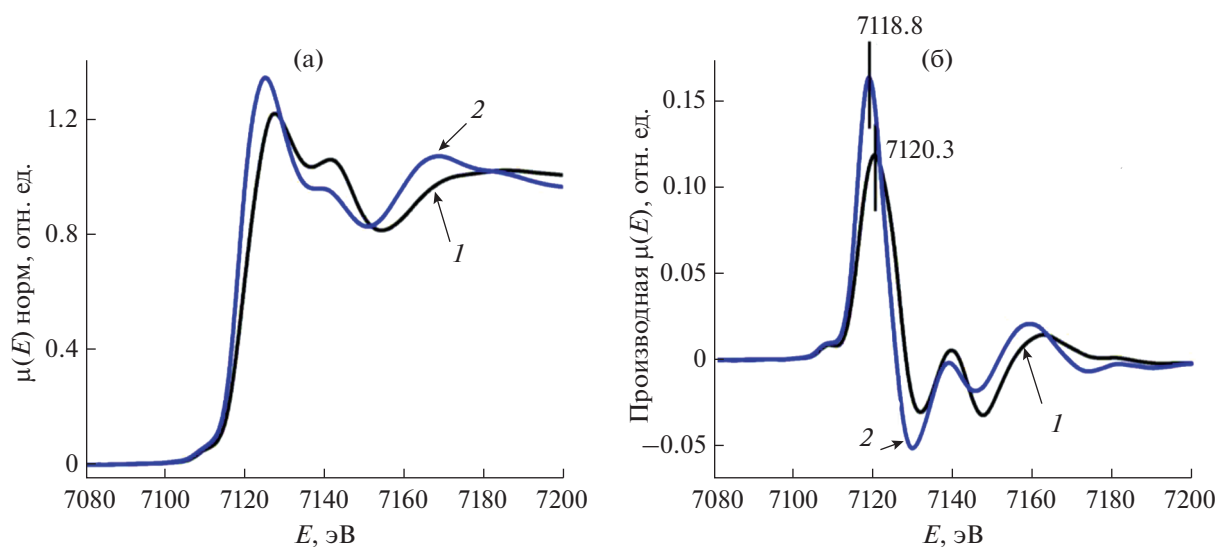


Рис. 4. XANES-спектры в области Fe *K*-края (а) и первые производные (б) для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в НС- (300 К, кривая 1) и ВС- (420 К, кривая 2) состояниях.

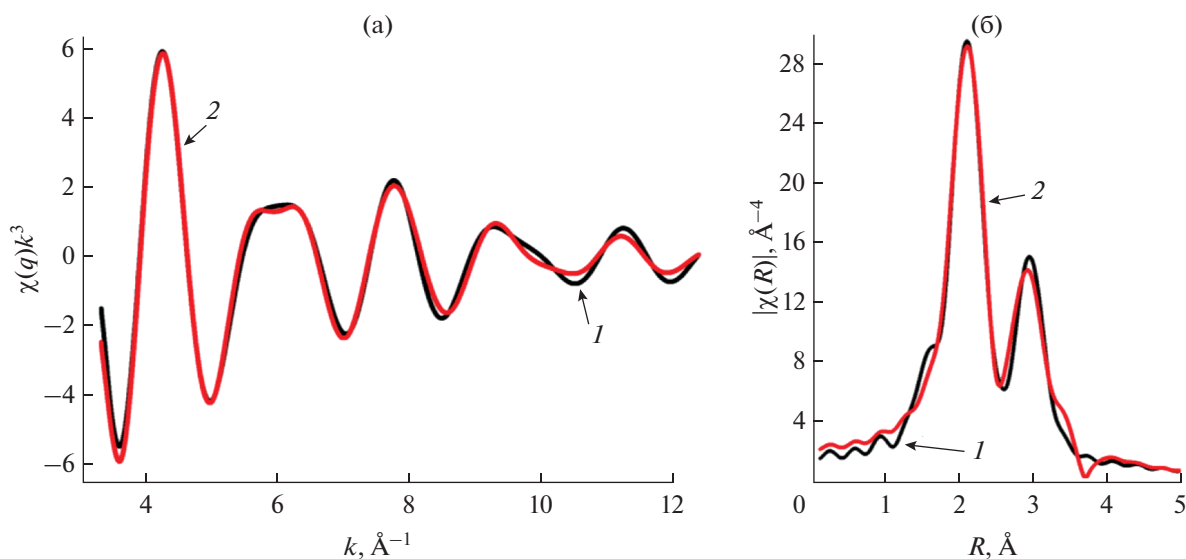


Рис. 5. Сравнение экспериментального (1) и модельного (2) EXAFS-спектров (а) и функций радиального распределения (б) для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ВС-состоянии.

K-края поглощения и первые производные для комплекса в НС- и ВС-состоянии.

Как видно из рис. 4, 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) [37, 42]. Это происходит вследствие того, что сила кристаллического поля лиганда в низкоспиновом состоянии комплекса выше, чем в высокоспиновом.

Для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ВС-состоянии моделирование EXAFS-спектра проведено в однократном приближении для фильтрованного в реальном пространстве спектра ($\Delta R = 1.0\text{--}3.2 \text{ \AA}$). Координационные числа ближайших сфер окружения вокруг атома железа фиксированы в соответствии с октаэдрической структурой координационного узла комплекса, полученного в процессе моделирования EXAFS спектра комплекса в НС-состоянии в приближении многократного рассеяния. Усредненные данные локальной структуры вокруг атома железа для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot$

Таблица 2. Структура локального окружения атома железа для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в HS- и VS-состоянии по данным EXAFS

Соединение	Ц.А. (Fe)– рассеиватель	N_i	НС			ВС		
			$R_i, \text{Å}$	$2\sigma_i^2, \text{Å}^2$	F_i	$R_i, \text{Å}$	$2\sigma_i^2, \text{Å}^2$	F_i
$[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	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		

$\cdot \text{H}_2\text{O}$ в HS- и VS-состоянии приведены в табл. 2, а сравнение модельных и экспериментальных спектров для данного комплекса в VS-состоянии показано на рис. 5.

В табл. 3 приведены основные колебательные частоты L и комплексов **1**, **2**. В спектрах комплексов в области $3600\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ регистрируются полосы валентных колебаний O–H. В спектре L 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 (**1**) и 3291 см^{-1} (**2**)) по сравнению со спектром L и становятся более четкими, что, вероятно, связано с ослаблением водородных связей при комплексообразовании. В области $3200\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы $\nu(\text{CH})$ и $\nu(\text{CH}_3)$, а в диапазоне $2480\text{--}2430 \text{ см}^{-1}$ – полосы валентных колебаний B–H. Число и положение полос валентных и деформационных колебаний колец в спектрах комплексов **1**, **2** изменяются по сравнению со спектром L, что свидетельствует о координации атомов азота гетероциклов к железу(II). Это подтверждается и данными спектров **1**, **2** 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 (табл. 3).

В СДО комплексов $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют полосы поглощения, которые относятся к переходам ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ в сильном октаэдрическом поле лигандов. В спектрах обоих комплексов отсутствует полоса ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$, относящаяся к высокоспиновому состоянию железа(II). Вследствие этого расчет параметров расщепления мы проводили по разности частот поглощения ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ [43]. Значения B рассчитывали по формуле: $16B = [\nu({}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2) - \nu({}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1)]$. Для вычисления значений C и $\Delta_{\text{НС}}$, приведенных в табл. 4, использовали следующие приближения: $\nu_{\text{НС}} = \Delta_{\text{НС}} - C + 86B^2/\Delta_{\text{НС}}$; $C = 4.41B$ [44, 45]. Полученные данные близки к рассчитанным значениям $\Delta_{\text{НС}}$ для полученных нами ранее низкоспиновых комплексов железа(II) с 2,6-бис(бензими-

дазол-2-ил)пиридином и рядом внешнесферных анионов [25, 26]. Это свидетельствует о том, что 2,6-бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридин является лигандом сильного поля. Рассчитанные величины параметров расщепления соответствуют неравенству, которое является условием проявления спин-кроссовера [44]: $19000 \leq \Delta_{\text{НС}} \leq 22000 \text{ см}^{-1}$.

Мессбауэровские спектры обоих комплексов представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 6, табл. 5), параметры которых соответствуют HS-состоянию железа.

При сравнении параметров низкоспиновых дублетов с аналогичными параметрами соединений Fe(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином, которые были изучены нами ранее [26], следует отметить увеличение и химических сдвигов, и величин квадрупольных расщеплений. Можно

Таблица 3. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в спектрах L и комплексов

L	Соединение		Отнесение
	$[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	3515	3599 3568 3542	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3455 3215	3250	3291	$\nu(\text{N-H})$
3172 3107 3040	2955	3098 3066	$\nu(\text{C-H})$
2919 2862	2924 2857 2470	2922 2855 2480 2464 2431	$\nu(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{B-H})$
1589 1567 1523	1598 1583 1528	1603 1587 1536 1526	$R_{\text{кольца}}$
	294	295	$\nu(\text{M-N})$

Таблица 4. Параметры спектров диффузного отражения комплексов и значения B , C , $\Delta_{НС}$

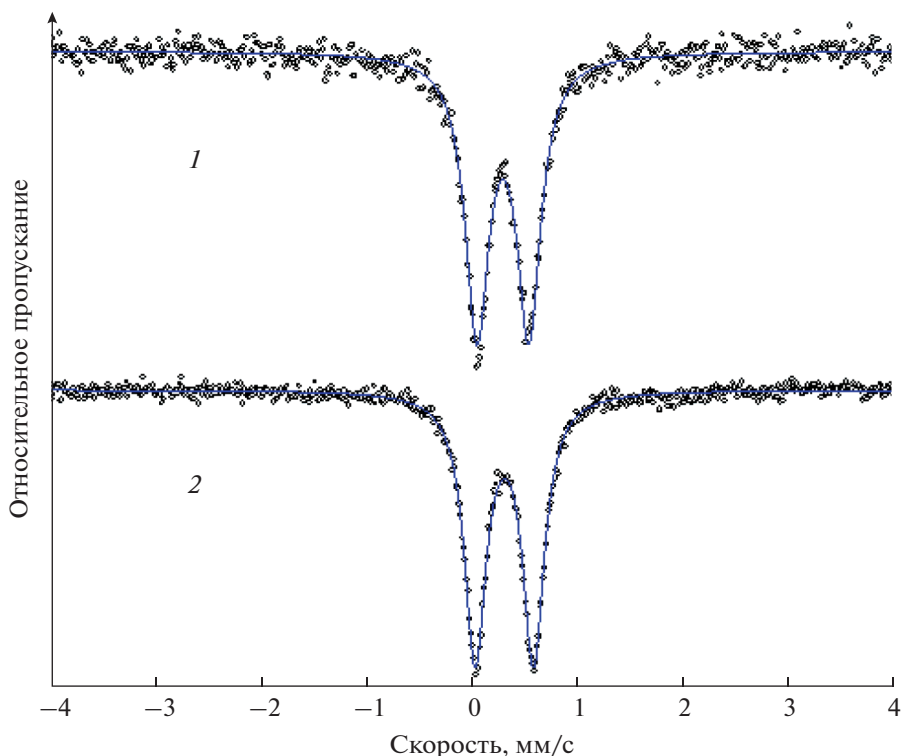
Комплекс	$\lambda(^1A_1 \rightarrow ^1T_2)$	$\lambda(^1A_1 \rightarrow ^1T_1)$	$\nu(^1A_1 \rightarrow ^1T_2) - \nu(^1A_1 \rightarrow ^1T_1)$	B	C	$\Delta_{НС}$
$[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	405	519	5423	161.8	713.5	1.92×10^4
$[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	450	524	3138	155.6	686.2	1.92×10^4

Таблица 5. Параметры мессбауэровских спектров комплексов

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

предположить, что увеличение химических сдвигов связано с увеличением плотности $3d$ -электронов железа из-за большей электронной плотности на атомах азота, координирующихся к Fe(II) , в случае комплексов с 2,6-бис(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридином. Увеличение значений квадрупольных расщеплений, по-видимому, обусловлено увеличением градиента электрического поля на ядрах железа из-за уменьшения расстояния от внешнесферных анионов до железа(II), связанного с уменьшением размера лиганда.

Температурные зависимости χT исследуемых комплексов и их дегидратированных аналогов представлены на рис. 7, 8. Спин-кроссовер наблюдается как для синтезированной фазы комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и для его дегидрата. Величина χT $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 $0.21 \text{ К см}^3/\text{моль}$ по сравнению с $0.1 \text{ К см}^3/\text{моль}$ для исходного $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Остаточное значение $\chi T \neq 0$ может быть обусловлено наличием температур-

**Рис. 6.** Мессбауэровские спектры комплексов $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

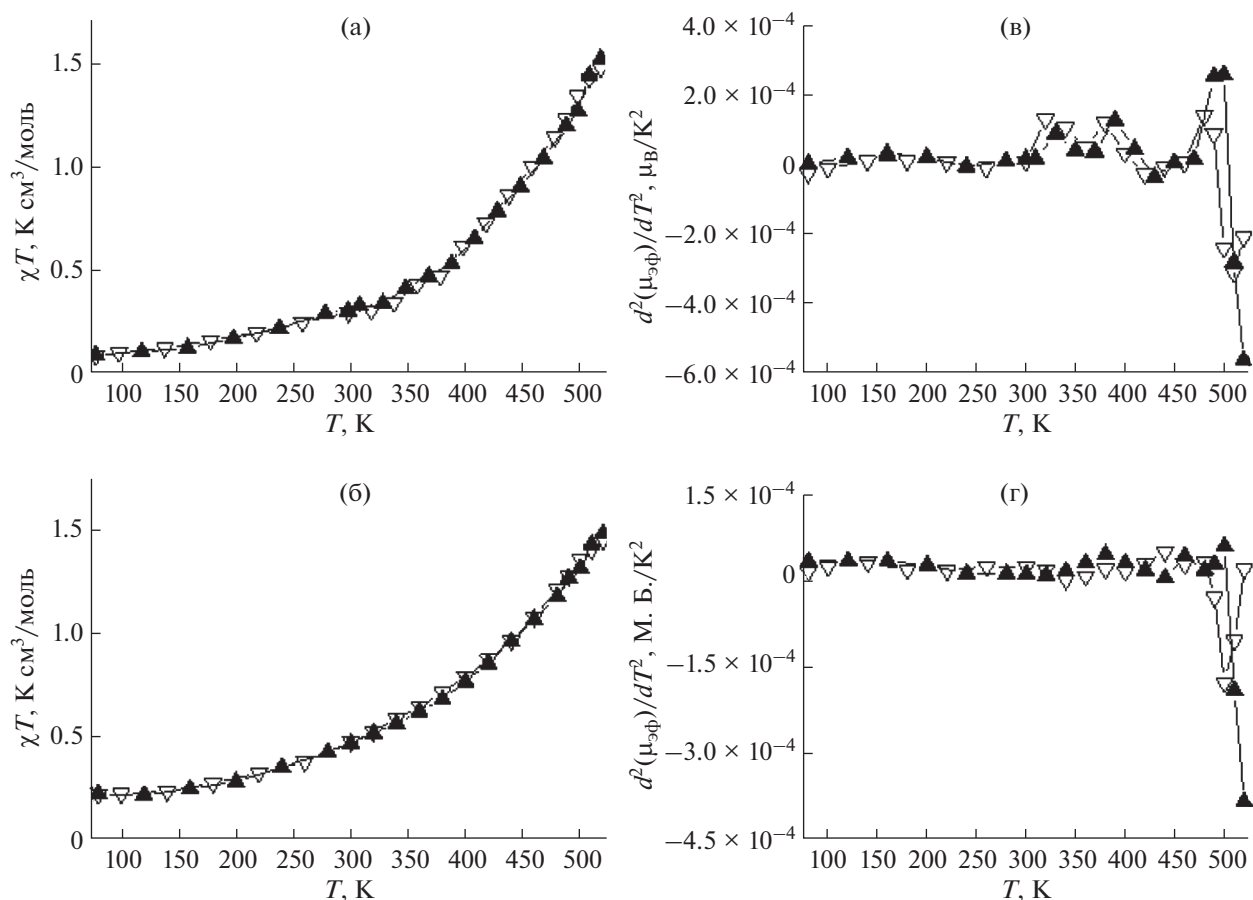


Рис. 7. Температурные зависимости $\chi T(T)$ (а, б) и $d^2(\mu_{\text{эф}}(T))/dT^2$ (в, г) для комплексов $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а, в) и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (б, г).

но-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 переходов (рис. 7в, 7г). Температуры прямого (T_c^\uparrow) и обратного (T_c^\downarrow) переходов для $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представлены в табл. 6. Видно, что температуры перехода при дегидратации несколько снижаются, в то время как гистерезис существенно не изменяется. Таким образом, дегидратация комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

наиболее существенно сказывается на температуре прямого и обратного переходов.

В отличие от предыдущих комплексов, для $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ наблюдается полный спин-кроссовер (рис. 8). Следует отметить, что по сравнению с предыдущей парой комплексов наблюдаемые температуры прямого СКО (T_c^\uparrow) ниже на 110–177 К (табл. 6). Величина χT для данных 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 $3d^6$ [46]. В низкоспиновом состоянии величина остаточного магнитного момента составляет 0.03 К см³/моль для $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0.18 К см³/моль для $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Таким образом, наличие кристаллизационной воды, как и в случае $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, обуславливает более низкие величины остаточного магнитного момента.

Таблица 6. Характеристики спин-кроссовера в исследуемых комплексах

Соединение	T_c^\uparrow , К	T_c^\downarrow , К	ΔT_c , К
$[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	505	492	13
$[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	502	488	14
$[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	395	387	8
$[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	325	325	0

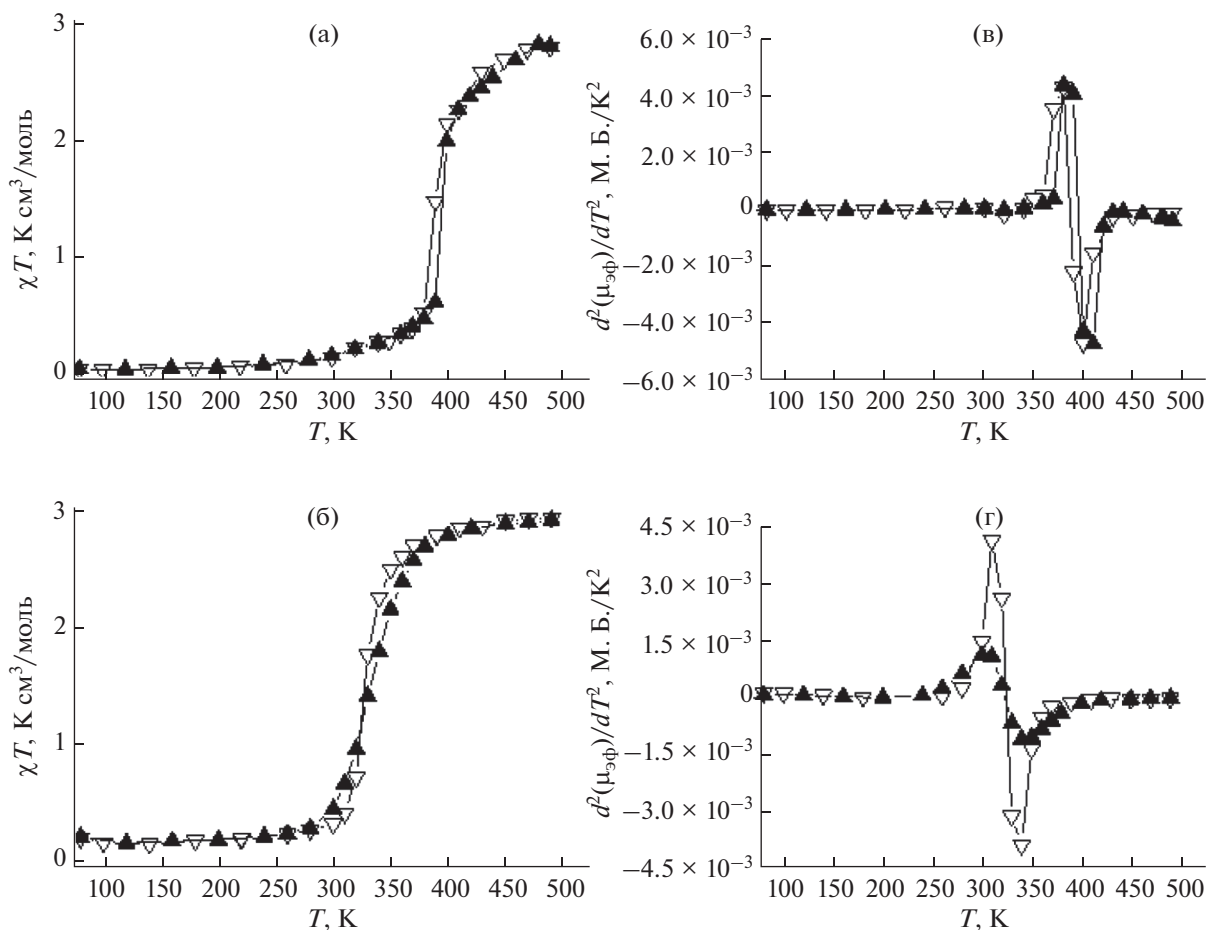


Рис. 8. Температурные зависимости $\chi T(T)$ (а, б) и $d^2(\mu_{\text{эф}}(T))/dT^2$ (в, г) для комплексов $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а, в) и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (б, г).

Для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ на кривой зависимости $\chi T(T)$ можно отметить наличие гистерезиса (8° , табл. 6). При переходе к дегидратированному комплексу $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ наблюдается снижение температуры перехода, а гистерезис на кривой отсутствует. Таким образом, кристаллизационная вода для $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ оказывает более существенное влияние на параметры спин-кроссовера, чем в случае предыдущей пары комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые комплексы *клозо*-боратов железа(II) с 2,6-бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридином состава $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Показано, что и исходные соединения, и их дегидратированные аналоги обладают термоиндуцированным спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Следует отметить, что замена аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ на $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в составе дегидратированных комплексов приводит к изменению значения

температуры прямого СКО ($T_c \uparrow$) на 177 К. Сравнение выполнено для дегидратов комплексов с целью исключения влияния сольватных молекул воды. Кроме того, отметим общую тенденцию к снижению температур прямого и обратного переходов и увеличению остаточного магнитного момента при удалении кристаллизационной воды для комплексов $[\text{FeL}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 20-63-46026) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проекты № 121031700313-8, 121031700314-5, 1021051403061-8-1.4.1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III / Eds. Gutlich P., Goodwin H. Springer, 2004. P. 233.
- Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials Properties and Applications / Wiley&Sons, 2013. 562 p.
- Kahn O., Krober J., Jay C.* // *Adv. Mater.* 1992. V. 4. P. 718.
<https://doi.org/10.1002/adma.19920041103>
- Shakirova O.G., Lavrenova L.G.* // *Crystals.* 2020. V. 10. P. 843.
<https://doi.org/10.3390/cryst10090843>
- Shatruck M., Phan H., Chrisostomo B.A., Suleimenova A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 289. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.09.018>
- Feltham H.L.C., Barltrop A.S., Brooker S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 344. P. 26.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.10.006>
- 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>
- Melnikova E.K., Aleshin D.Yu., Nikovskiy I.A. et al.* // *Crystals.* 2020. V. 10. № 9. P. 793.
<https://doi.org/10.3390/cryst10090793>
- Lavrenova L.G.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2018. V. 67. № 7. P. 1142.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2195-3>
- Gamez P., Costa J.S., Quesada M., Aromi G.* // *Dalton Trans.* 2009. P. 7845.
<https://doi.org/10.1039/B908208E>
- Hayami S., Holmes S.M., Halcrow M.A.* // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 7775.
<https://doi.org/10.1039/C5TC90128F>
- Matsuda M., Isozaki H., Tajima H.* // *Chem. Lett.* 2008. V. 37. № 3. P. 374.
<https://doi.org/10.1246/cl.2008.374>
- Muller R.N., Elst V., Laurent S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 8405.
<https://doi.org/10.1021/ja0349599>
- Letard J.-F., Daro N., Aymonier C. et al.* EP Pat. 2391631, 2011.
- Bousseksou A., Vieu C., Letard J.-F. et al.* EU Pat. 1430552, 2004.
- Lavrenova L.G., Larionov S.V.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 1998. V. 24. № 6. P. 379.
- Lavrenova L.G., Shakirova O.G.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. P. 670.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200980>
- Lavrenova L.G., Shakirova O.G., Ikorskii V.N. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2003. V. 29. № 1. С. 22.
<https://doi.org/10.1023/A:1021834715674>
- Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А. и др.* // *Коорд. химия.* 1990. Т. 16. № 5. С. 654.
- Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J.E., Courson R. et al.* // *J. Mater. Chem C.* 2020. V. 8. P. 6001.
<https://doi.org/10.1039/D0TC01532F>
- Nguyen T.D., Veauthier J.M., Angles-Tamayo G.F. et al.* // *JACS.* 2020. V. 142. P. 4842.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b13835>
- Boča M., Jameson R.F., Linert W.* // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. P. 290.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.09.010>
- Boča R., Baran P., Boča M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1998. V. 278. P. 190.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(98\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00023-1)
- Lavrenova L.G., Dyukova I.I., Korotaev E.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Т. 65. № 1. С. 30.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010106>
- 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>
- Ivanova A.D., Lavrenova L.G., Korotaev E.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1687.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620110078>
- Cook L.J.K., Mohammed R., Sherborne G. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 289. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.08.006>
- Pavlov A.A., Aleshin D.Yu., Nikolskiy I.A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. № 23. P. 2819.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900432>
- García-López V., Palacios-Corella M., Gironés-Pérez V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 12199.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01526>
- 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>
- Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кузнецов Н.Т.* // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2002. № 8. С. 1256.
- Hawthorne M.F.* // *Molecular Medicine Today.* 1998. V. 4. № 4. P. 174.
[https://doi.org/10.1016/S1357-4310\(98\)01226-X](https://doi.org/10.1016/S1357-4310(98)01226-X)
- Zhu Y., Lin Y., Zhu Y.Z. et al.* // *J. Nanomaterials.* 2010. V. 2010. Art. 409320.
<https://doi.org/10.1155/2010/409320>
- Спрышкова Р.А.* Биологические основы нейтронно-захватной терапии на Боре-10: Экспериментальное исследование. Дис. ... д-ра биол. наук. М., 1999.
- Hawthorne M.F.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1993. V. 32. P. 950.
<https://doi.org/10.1002/anie.199309501>

36. *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>
37. *Shakirova O.G., Daletskii V.A., Lavrenova L.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 6. P. 650.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613060211>
38. *Miller H.C., Muetterties E.L.* // Inorg. Synth. 1967. V. 10. P. 81.
39. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyakov A.V. et al.* // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
40. *Klementiev K.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 209.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/2/309>
41. *Binsted N., Campbell J.W., Gurman S.J., Stephenson P.C.* SERC Daresbury Laboratory Report, 1991.
42. *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>
43. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987.
44. *Hauser A.* // Top Curr. Chem. 2004. V. 233. P. 49.
<https://doi.org/10.1007/b13528>
45. *Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H.* Multiplets of transition – metal ions in crystals. N.Y.–London: Academic Press Pure and Applied Physics, 1970. 331 p.
46. *Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T.* Modern magnetochemistry. St. Petersburg: Nauka, 1994.