

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49+537.622

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

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

© 2023 г. Л. Г. Лавренова<sup>а</sup>, \*, О. Г. Шакирова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Комсомольский-на-Амуре государственный университет,  
пр-т Ленина, 27, Комсомольск-на-Амуре, 681013 Россия

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

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 07.03.2023 г.

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

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

DOI: 10.31857/S0044457X2360010X, EDN: UGIBJD

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

хромизмом (отчетливо регистрируемым изменением цвета: розовый  $\leftrightarrow$  белый). Для дегидратированных комплексов с 1,2,4-триазолом значения  $T_c \uparrow$  в зависимости от аниона изменяются в пределах 246–397 К, а для комплексов с 4-амино-1,2,4-триазолом – в пределах 190–355 К. Анализ характеристик СКО для комплексов железа(II) с Htrz и NH<sub>2</sub>trz показывает, что они существенно зависят от состава соединения, который оказывает заметное влияние не только на значение  $T_c$ , но и на ширину петли гистерезиса. В комплексах с NH<sub>2</sub>trz переход менее резкий, чем с незамещенным Htrz, а при низких температурах, как правило, наблюдается более высокий остаточный магнитный момент. Анализ зависимости  $T_c \uparrow$  (К) в соединениях состава FeL<sub>3</sub>A<sub>2</sub> от заместителя в четвертом положении 1,2,4-триазола показывает, что не существует прямой зависимости величины  $T_c \uparrow$  от длины заместителя в четвертом положении 1,2,4-триазола, но есть тенденция к ее увеличению с уменьшением длины заместителя. Анализ величин  $T_c \uparrow$  для представительных рядов комплексов FeL<sub>3</sub>A<sub>n</sub>, содержащих один лиганд и различные анионы, показывает, что определенной зависимости  $T_c \uparrow$  от радиуса аниона для всех комплексов не существует. По-видимому, это связано не только с существенным различием размеров комплексного катиона и аниона, но и со способностью аниона к образованию водородных связей с молекулами лиганда и кристаллизационного растворителя или  $\pi$ – $\pi$ -стекингом, а также с энергией кристаллической решетки [50].

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

На присутствие воды в составе соединений указывают данные ИК-спектроскопии (область 3400–3600 см<sup>-1</sup>) и элементного анализа. Количество молекул кристаллизационной воды найдено по данным термогравиметрии. В электронных спектрах высокоспиновых комплексов при комнатной температуре проявляется по одной полосе в области 870–900 нм, которую можно отнести к  $d-d$ -переходу  $^5T_2 \rightarrow ^5E$  в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов, узел FeN<sub>6</sub>.

В работе [52] методом вакуумной адиабатической калориметрии проведено исследование изобарной теплоемкости комплекса [Fe(Htrz)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] · H<sub>2</sub>O при нагревании в интервале температур 80–350 К. Аномалия теплоемкости фиксируется при  $T_{tr} =$

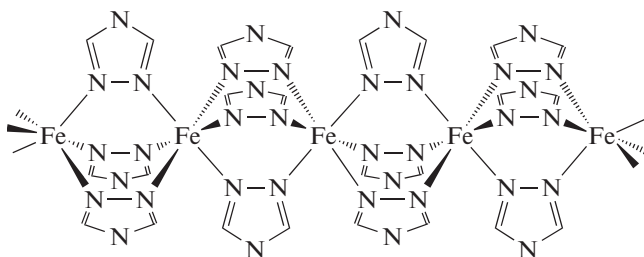


Рис. 1. Структура полиядерного комплексного катиона [Fe(Rtrz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

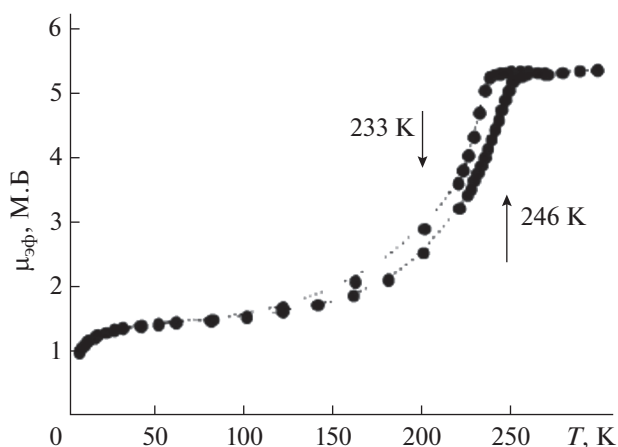


Рис. 2. Зависимость  $\mu_{эф}(T)$  для комплекса [Fe(Htrz)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] · H<sub>2</sub>O.

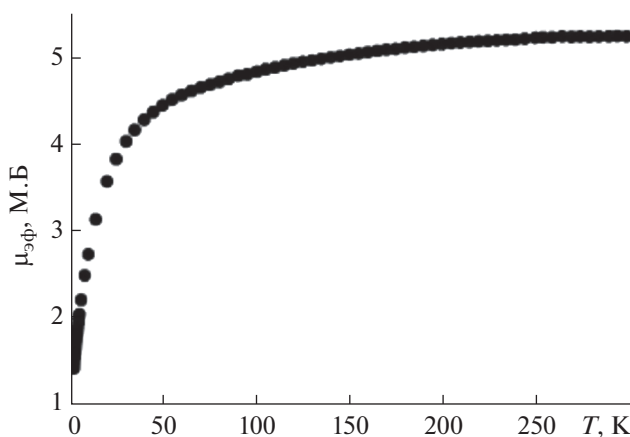


Рис. 3. Зависимость  $\mu_{эф}(T)$  для комплекса [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] · H<sub>2</sub>O.

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

Соединения додекагидро-клозо-додекаборатов и декагидро-клозо-докаборатов железа(II) состава

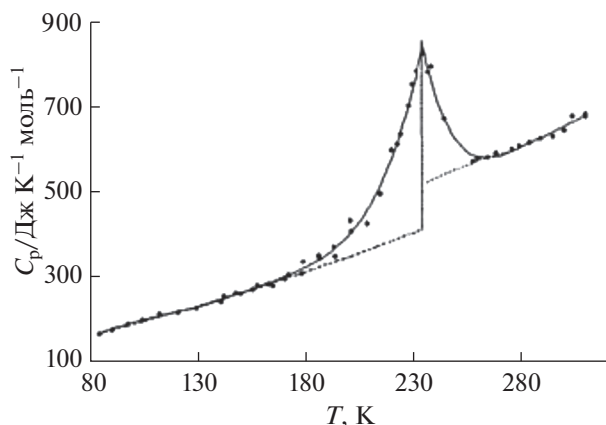


Рис. 4. Зависимость молярной теплоемкости комплекса  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  от температуры в изобарных условиях.

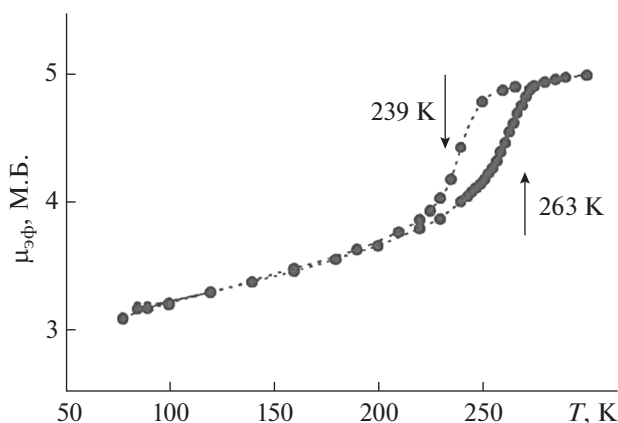


Рис. 5. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для комплекса  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

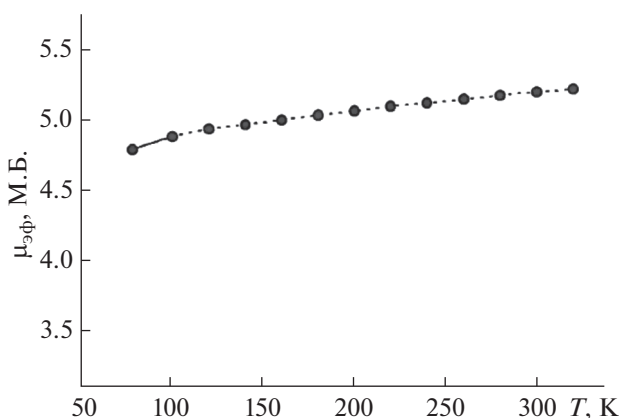


Рис. 6. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для комплекса  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

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

Поскольку монокристаллы комплексов не были получены, для вывода о способах координации лигандов наиболее информативным оказался анализ положения полос поглощения в области 1550–1510  $\text{cm}^{-1}$ . Так, полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов Htrz наблюдаются при 1540–1530  $\text{cm}^{-1}$ , а в ИК-спектрах комплексов они смещены на 10–15  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению с положением в спектре лиганда в низкочастотную область. Полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов  $\text{NH}_2\text{trz}$  наблюдаются при 1530–1520  $\text{cm}^{-1}$ , в спектрах комплексов они смещены на 10–15  $\text{cm}^{-1}$  в область высоких частот. Такое смещение и изменение интенсивности полос поглощения свидетельствуют о координации атомов азота гетероциклов к металлу [55].

В области 600–700  $\text{cm}^{-1}$  спектр Htrz содержит две полосы торсионных колебаний кольца –  $\tau_1$  при 680  $\text{cm}^{-1}$  и  $\tau_2$  при 654  $\text{cm}^{-1}$ , в спектре  $\text{NH}_2\text{trz}$  присутствует одна полоса при 654  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tau_2$ ). В спектрах полученных комплексов железа(II) с Htrz наблюдается одна полоса  $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau_2$ ), с  $\text{NH}_2\text{trz}$  – полоса  $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau_2$ ), что указывает на бидентатно-мостиковую координацию Htrz или  $\text{NH}_2\text{trz}$  атомами N(1), N(2) цикла (симметрия  $C_{2v}$ ). Вывод о способе координации  $\text{NH}_2\text{trz}$  подтверждает анализ положения полосы экзоциклической связи  $\nu(\text{N}-\text{NH}_2)$  данного лиганда. Одна полоса в спектрах комплексов железа(II) с  $\text{NH}_2\text{trz}$  претерпевает высокочастотный сдвиг на 15–30  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению со спектром некоординированного  $\text{NH}_2\text{trz}$ . Такое смещение также указывает на N(1)-, N(2)-координацию  $\text{NH}_2\text{trz}$  [56].

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

указывает на взаимодействия  $\text{В}-\text{Н}^{\delta+} \dots \delta^-\text{НО}-\text{Н}$ -связей. Кроме этого, низкочастотные спектры высокоспиновых комплексов содержат полосу  $\nu(\text{Fe}_{\text{BC}}-\text{N})$  в области  $240-260 \text{ см}^{-1}$ . А в спектрах диффузного отражения этих комплексов при комнатной температуре проявляется по одной полосе в области  $850-900 \text{ нм}$ , которую можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$  в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов.

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

Трис(пиразол-1-ил)метан ( $\text{HC}(\text{pz})_3$ ) и его производные являются классом лигандов, перспективным для синтеза комплексов, обладающих СКО. Наличие способных координироваться к металлу атомов N(2) в трех пиразольных циклах обуславливает при координации двух молекул лиганда получение комплекса октаэдрического строения с координационным узлом  $\text{FeN}_6$ . В работах [57, 58] было показано, что данные лиганды координируются к железу(II) преимущественно по тридентатно-циклическому типу (симметрия  $\text{C}_3$ ) (рис. 7). Вместе с тем могут реализоваться бидентатно-циклическая и бидентатно-мостиковая координации  $\text{HC}(\text{pz})_3$  [59].

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

Получение и исследование магнитно-активных комплексов Fe(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$ , содержащих двухзарядные клозо-бораты  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ , является важной задачей [60, 61].

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

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

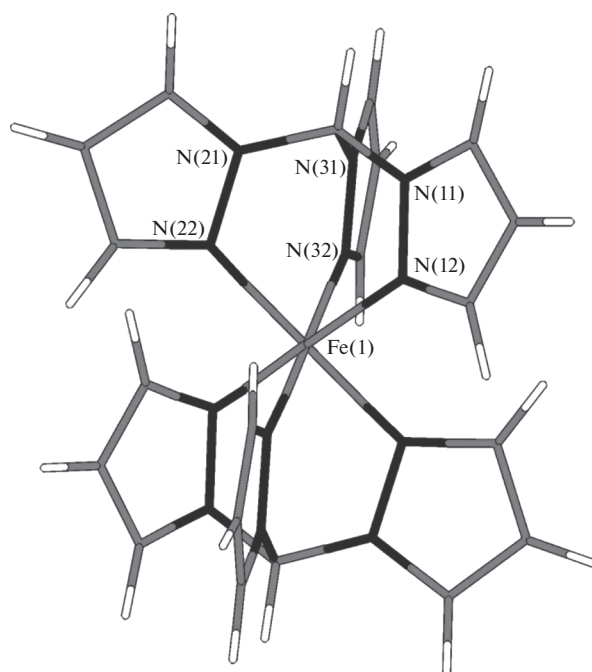


Рис. 7. Строение комплексного катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$ .

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

В СДО спектрах комплексов клозо-боратов наблюдается типичная широкая полоса поглощения в области  $450-550 \text{ нм}$  с максимумом при  $520 \text{ нм}$  ( $\nu = 19230 \text{ см}^{-1}$ ), которую можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, хромофор  $\text{FeN}_6$  [62, 63].

Магнетохимическое исследование показало, что комплексы клозо-боратов при комнатной температуре являются низкоспиновыми и обладают высокотемпературным СКО  ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$ . Соединение  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  разлагается при нагревании выше  $440 \text{ К}$ , вследствие чего значение  $T_c$  определить не удалось (рис. 8). Комплексы  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обладают достаточно полным обратимым спин-кроссовером  ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$  и термохромизмом (изменение цвета – розовый  $\leftrightarrow$  белый). Для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$   $T_c$  составляет  $375 \text{ К}$ . Для комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  измерения были проведены после дегидратации. На кривой зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$  наблюдали резкий и полный вы-

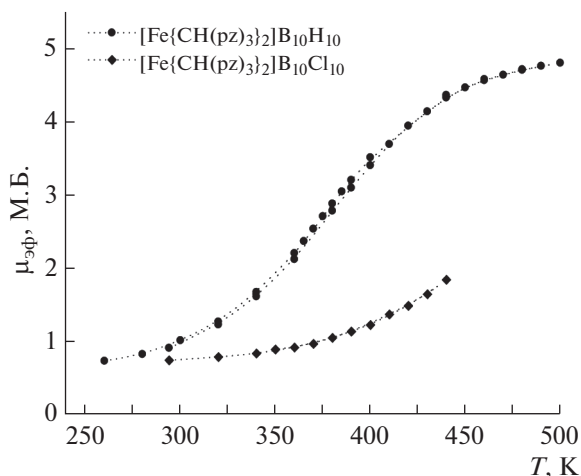


Рис. 8. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ .

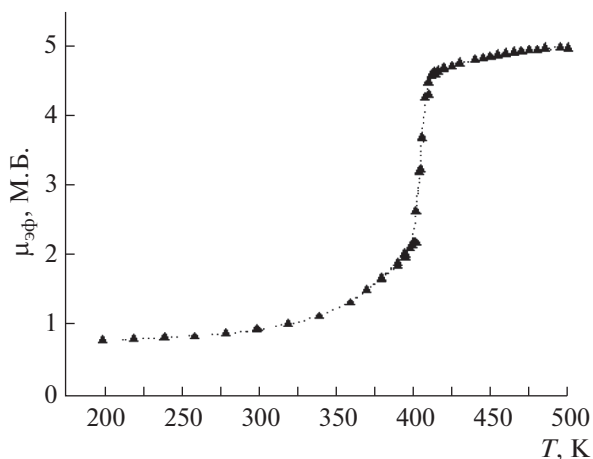


Рис. 9. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

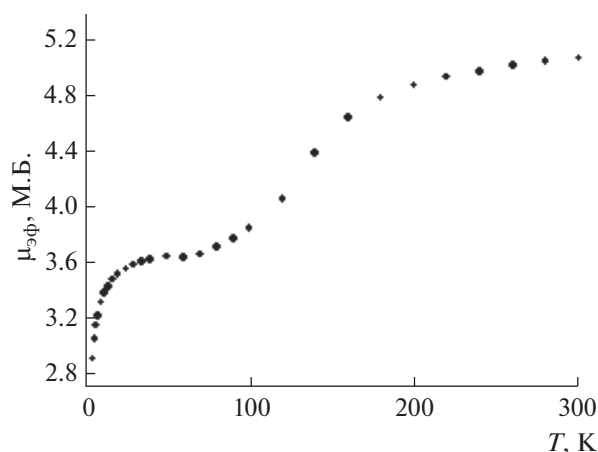


Рис. 10. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

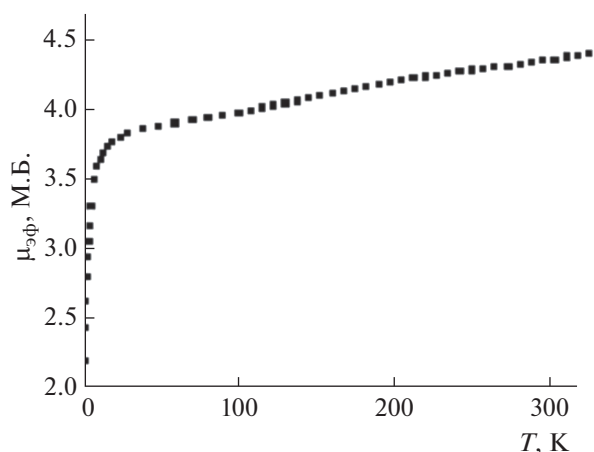


Рис. 11. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

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

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

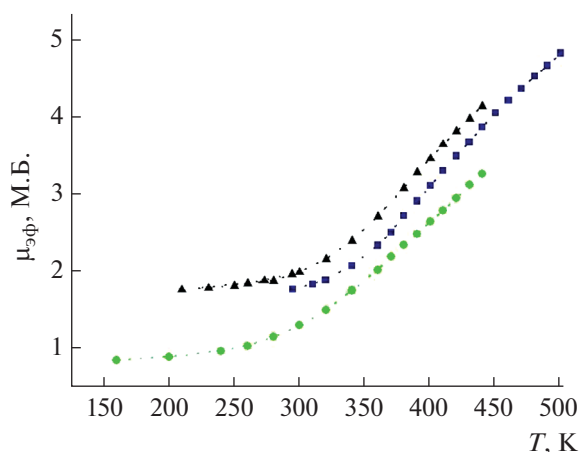
Сравнивая ИК-спектры комплексов карборанов и ранее синтезированных комплексов состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{A}_2$ , можно сделать вывод, что и в данных соединениях  $\text{HC}(\text{pz})_3$  является тридентатно-циклическим лигандом, который координируется к ионам железа(II) тремя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

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

для  $\text{B}_4$ -карборана) и расщепляются (2854 и 2977  $\text{cm}^{-1}$  для карборана, 2860 и 2971  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{I}_4$ -карборана) по сравнению со спектрами исходных солей, что указывает на значительную деформацию аниона в составе комплекса. Полосы колебаний В–Н-связей внешнесферных анионов при 2514–2543  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{BH})$ ), 2138  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{B}-\text{HB})$ ) и 1019–1194  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{BHN})$ ) в спектрах комплексов смещаются и расщепляются по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей. Это указывает на образование В– $\text{H}^{\delta+} \dots \text{H}^{\delta-}\text{NO}-\text{H}$ -связей, а также на вторичные взаимодействия В– $\text{Na} \dots \text{H}(\text{HC}(\text{pz})_3)$ . Такой вывод был сделан нами и для *клозо*-боратных комплексов железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  [54].

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

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



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

Магнетохимическое исследование показало, что эти соединения обладают высокотемпературным СКО  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  (рис. 12). Для корректного сравнения магнетохимических данных комплексы изучали после дегидратации. Значения  $T_c$  определяли как точку перегиба кривой  $\mu_{\text{эф}}(T)$  по максимуму первой производной  $d\mu_{\text{эф}}/dT$ . Нам не удалось выйти на плато, соответствующее ВС-форме комплексов, вследствие высоких температур СКО.

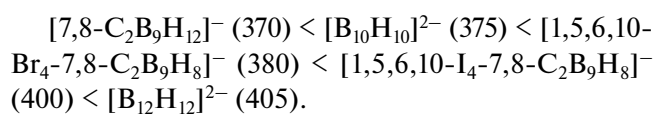
Сравнение данных для полученных комплексов показывает, что с увеличением размера кластерного аниона наблюдается увеличение  $T_c$  и термической стабильности соединения. При этом существенных изменений в характере СКО не наблюдается. Для соединений галоген-замещенных анионов на кривых зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$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

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

1-ил)метаном представляют собой слабо разрешенные линии с параметрами (химическим сдвигом  $\delta = 0.39, 0.37, 0.37$  мм/с и квадрупольным расщеплением  $\epsilon = 0.28, 0.25, 0.38$  мм/с соответственно). Значения  $\delta$  находятся в области сдвигов, характерных для низкоспиновых комплексов Fe(II), при этом они являются более низкими, чем для изученных нами ранее комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами (0.416–0.427 мм/с) [71], что свидетельствует о том, что химические связи Fe–N в новых комплексах являются более ковалентными. Малые квадрупольные расщепления свидетельствуют о слабом искажении октаэдрического окружения атомов железа в них (как и в комплексах Fe(II) с 1,2,4-триазолами). При этом более высокое значение  $\epsilon$  в иодированном аналоге указывает на то, что полиэдр  $\text{FeN}_6$  в данном комплексе искажен несколько сильнее двух других. Причина может быть связана с тем, что анион, имеющий большие размеры, становится еще более объемным при вхождении в него атомов иода, что создает стерические напряжения в его кристаллической решетке.

Измерения спектров Мессбауэра при 78 К показали, что вероятность эффекта Мессбауэра ( $f'$ ) в них при повышении температуры до 295 К понижается примерно в три раза, что заметно сильнее, чем для комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами, для которых  $f'$  понижается не более, чем в 1.7 раза. Этот факт можно связать с островной структурой комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и более слабым катион-анионным взаимодействием по сравнению с комплексами Fe(II) с 1,2,4-триазолами, имеющими полимерную цепочечную структуру. Следствием этого является ослабление кооперативных взаимодействий в кристаллических решетках, что уменьшает резкость СКО  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ .

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

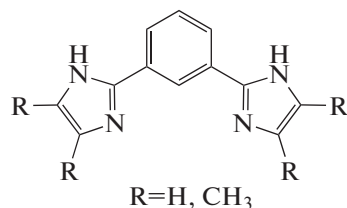


Приведенный ряд показывает, что с увеличением размеров как *клозо*-бората, так и карборана (за счет введения заместителя) наблюдается увеличение  $T_c$  и термической стабильности соединения, при этом существенных изменений в характере СКО не происходит. Этот вывод не является тривиальным, так как ранее на примере комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами состава  $\text{FeL}_3\text{A}_2$ , где  $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ , нами было показано, что в ряду анионов одной природы с увеличением размера внешнего сферного аниона  $T_c$  уменьшается [72].



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

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



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

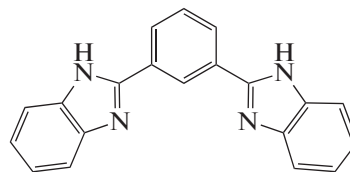


Схема 1.

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

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

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

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

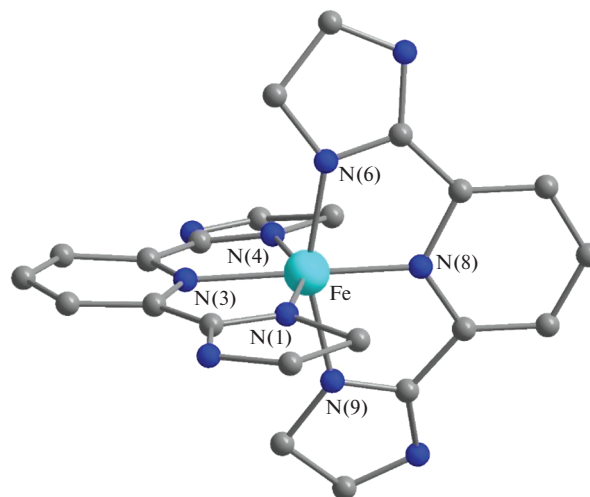


Рис. 13. Строение координационного узла комплексов  $1 \cdot H_2O$  и  $2 \cdot 1.5H_2O$ .

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

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

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

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

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

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

**Таблица 2.** Параметры спектров Мессбауэра комплексов **1** · H<sub>2</sub>O и **2** · 1.5H<sub>2</sub>O

Комплекс	$\delta$ , мм/с	$\epsilon$ , мм/с	$\Gamma$ , мм/с
<b>1</b> · H <sub>2</sub> O	0.278 (64%)	0.420	0.26
	0.925 (36%)	2.224	0.80
<b>2</b> · 1.5H <sub>2</sub> O	0.282	0.465	0.25

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

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

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

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

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

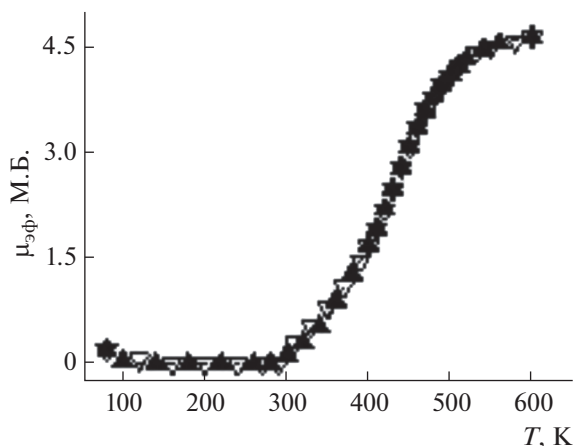


Рис. 14. Зависимость  $\mu_{эф}(T)$  для  $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

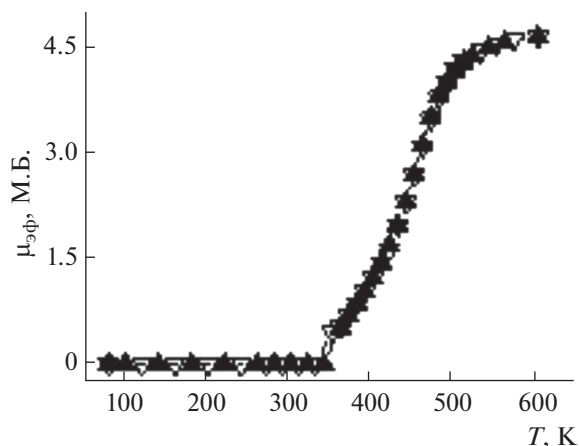


Рис. 15. Зависимость  $\mu_{эф}(T)$  для  $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ).

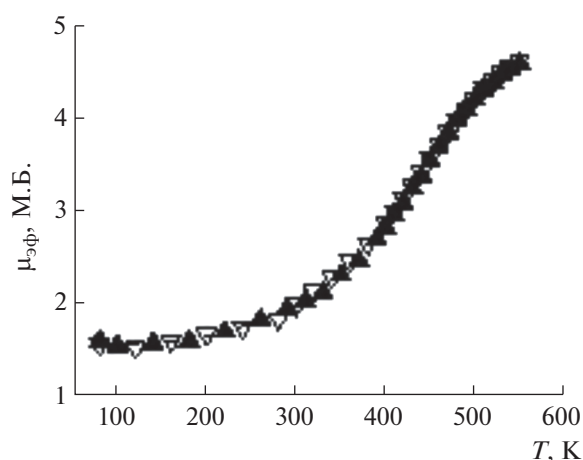


Рис. 16. Зависимость  $\mu_{эф}(T)$  дегидратированного комплекса 1.

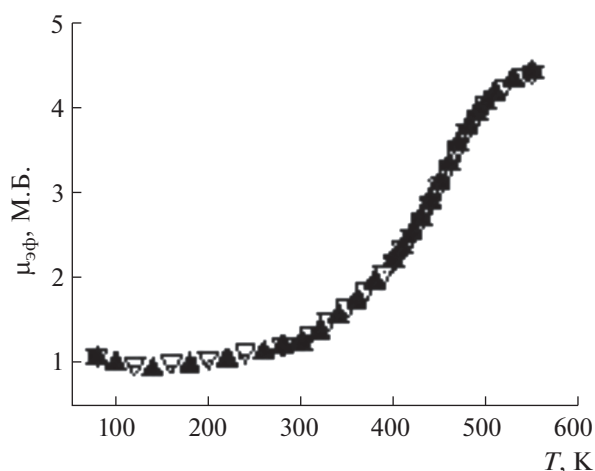


Рис. 17. Зависимость  $\mu_{эф}(T)$  дегидратированного комплекса 2.

рат(2–)-анионами состава  $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [46]. 2,6-Бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридин получен по методике, приведенной в [77]. Соединения выделены из водно-этанольных растворов при концентрации соли железа(II)  $\sim 0.1$  моль/л и стехиометрическом соотношении  $\text{Fe} : \text{L}^2$ . В качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента к раствору железа(II) добавляли аскорбиновую кислоту. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии получали раствор клозо-боратов железа(II) из водного раствора  $\text{FeSO}_4$  с использованием полуторакратного избытка солей  $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . На второй стадии к полученным растворам добавляли раствор лиганда в этаноле. Комплексы получены с высоким выходом ( $>90\%$ ).

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

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

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

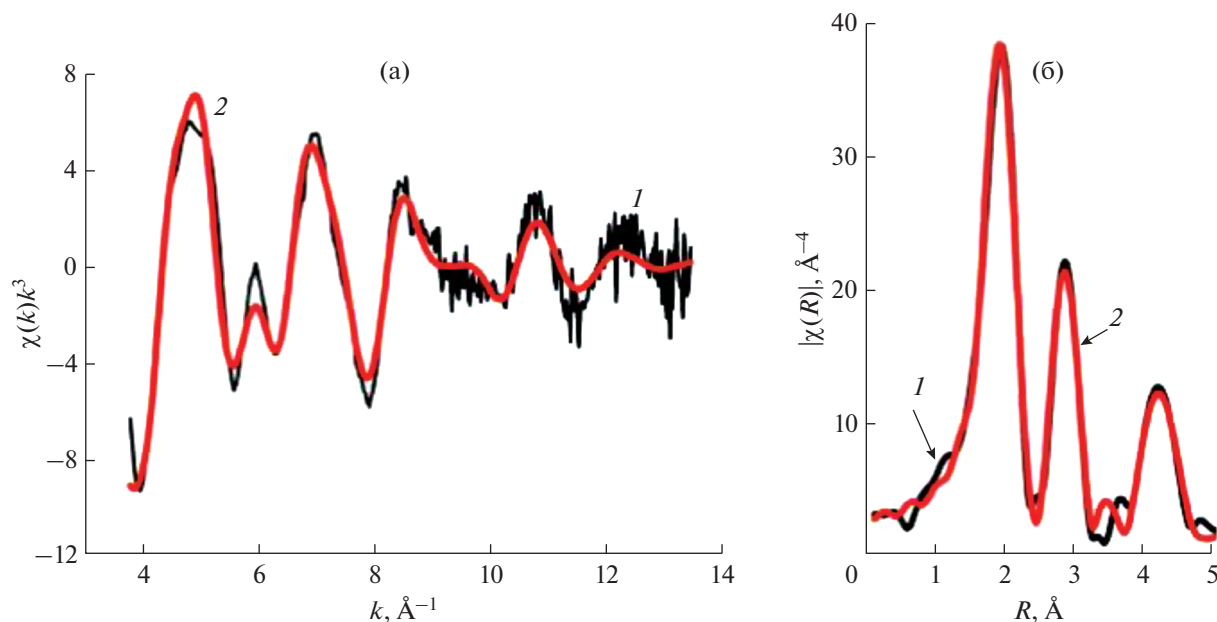


Рис. 18. Сравнение экспериментальных (черная кривая) и модельных (красная кривая) спектров EXAFS (а) и функций радиального распределения (б) для комплекса  $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в низкоспиновом состоянии.

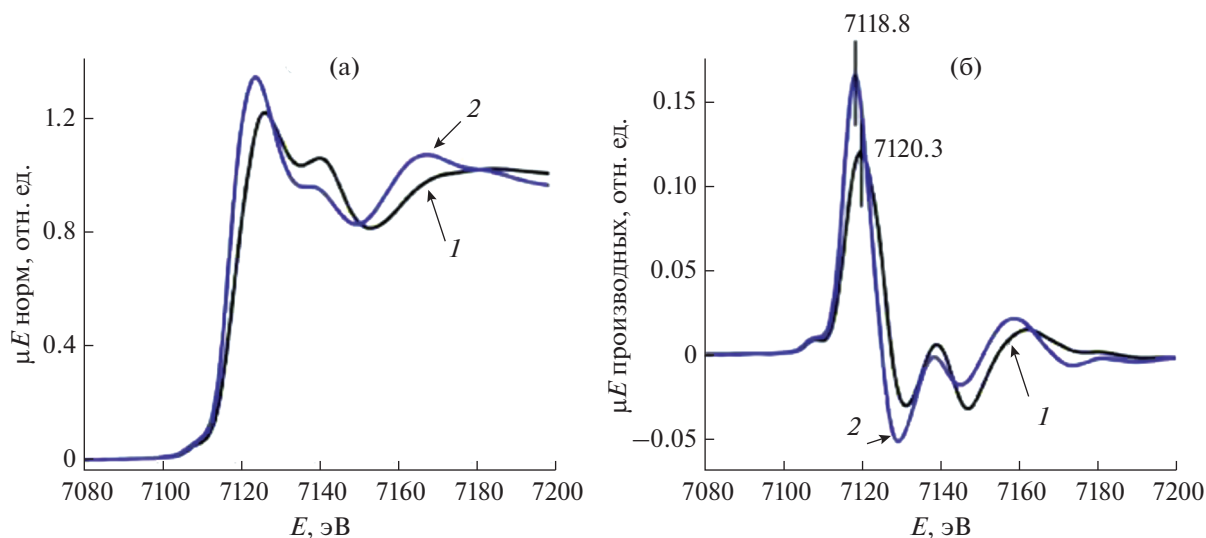


Рис. 19. Спектры поглощения рентгеновского излучения FeK-края вблизи краевой структуры (а) и первых производных (б) для комплекса  $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в низкоспиновом (300 К, 1) и высокоспиновом (420 К, 2) состояниях.

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

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

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

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

По данным PCA для  $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , две молекулы  $\text{L}^2$  координируются по тридентатно-циклическому типу, образуя искаженно-октаэдрический полиэдр, узел  $\text{CuN}_6$  (рис. 20) [77]. Два атома N имидазольных групп, расположенных в аксиальных позициях, имеют связи  $\text{Cu}\text{--}\text{N}$ , удлиненные на  $0.2\text{--}0.3 \text{ \AA}$  по сравнению с экваториальными позициями за счет эффекта Яна–Теллера.

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

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

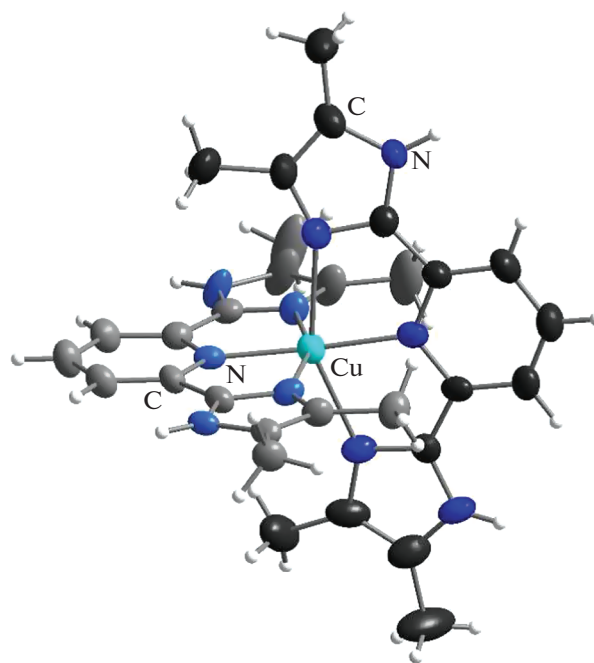


Рис. 20. Структура комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]^{2+}$ .

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

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

Связь	$R_i, \text{ \AA}$		Углы	$\omega, \text{ град}$	
	$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
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
$2\sigma^2(\text{Fe}\text{--}\text{N}), \text{ \AA}^2$	0.011	0.015	$F_i^{(a)}$	1.6	2.1

Примечание. Точность определения параметров из данных EXAFS: межатомные расстояния и углы —  $\pm 1\%$  (для ближайшей сферы окружения).  $^a F_i = \frac{\sum_i^N w_i^2 (\chi_i^{\text{exp}}(k) - \chi_i^{\text{th}}(k))^2}{\sum_i^N k_i^n |\chi_j^{\text{exp}}(k)|}$ .

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

Соединение	Центральный атом (Fe) – Рассеиватель	$N_i$	HC			BC		
			$R_i, \text{Å}$	$2\sigma_i^2, \text{Å}^2$	$F_i$	$R_i, \text{Å}$	$2\sigma_i^2, \text{Å}^2$	$F_i$
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	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		

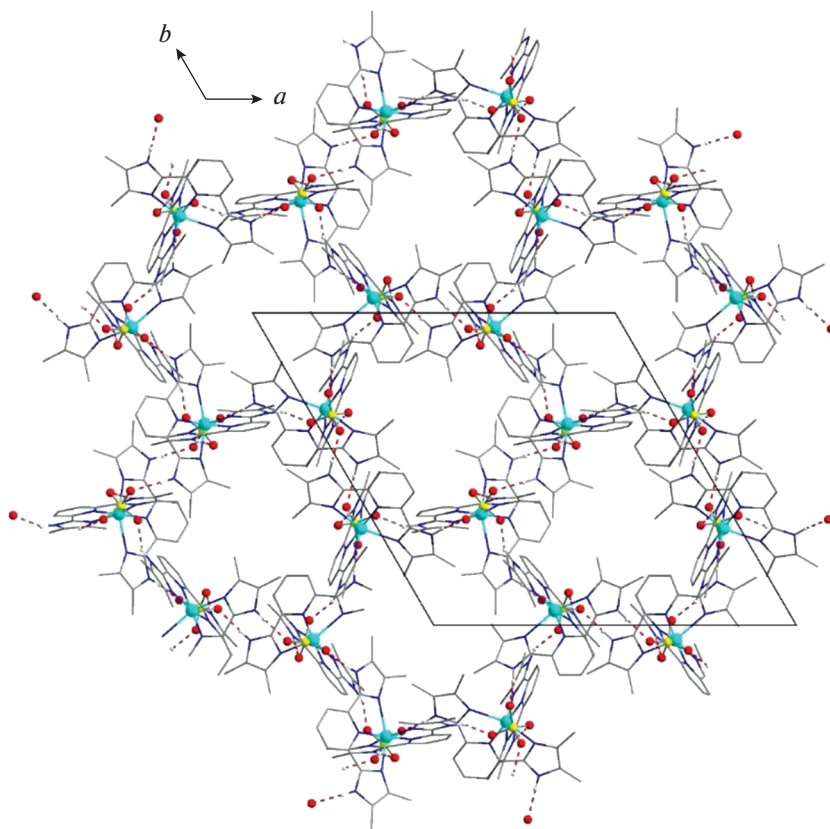
**Таблица 6.** Параметры спектров диффузного отражения комплексов и значения  $B$ ,  $C$ ,  $\Delta_{\text{HC}}$ 

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

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

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

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

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

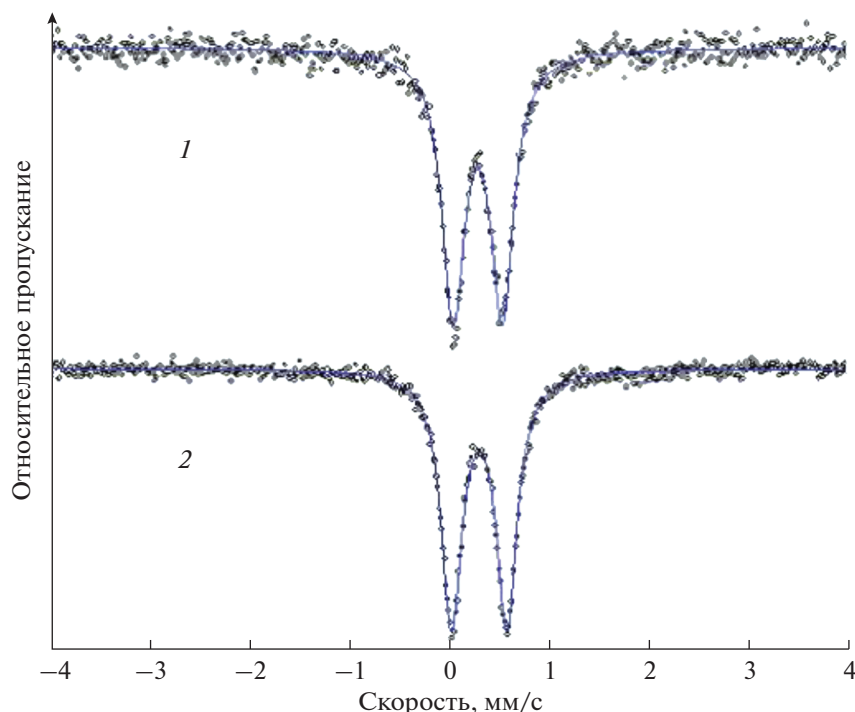


Рис. 22. Мессбауэровские спектры комплексов  $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).

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

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

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

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

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

Таблица 7. Параметры мессбауэровских спектров комплексов

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

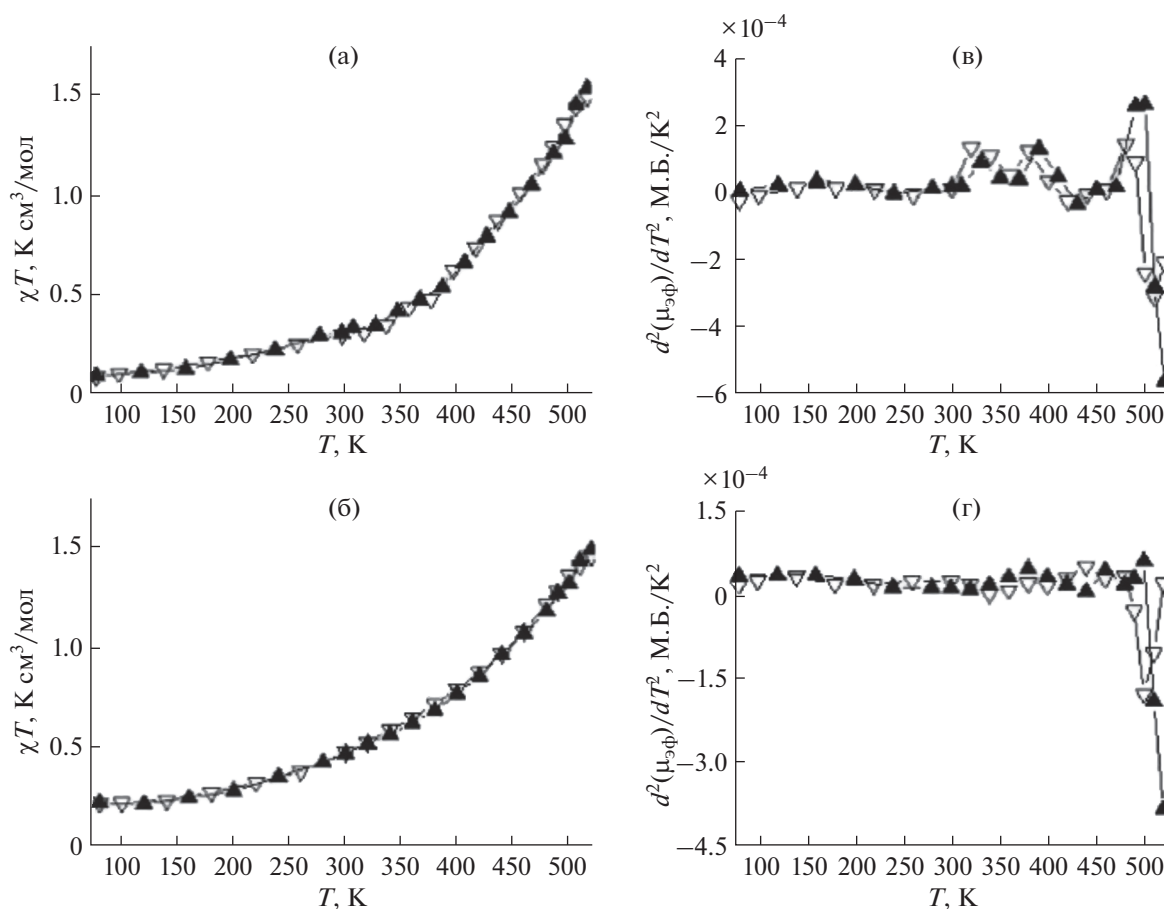


Рис. 23. Температурные зависимости (а, б)  $\chi T(T)$  и (с, д)  $d^2(\mu_{3\text{ф}}(T))/dT^2$  для комплексов  $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а, в) и  $3$  (б, г).

комплексов в высокоспиновом состоянии составляет  $2.88 \text{ K cm}^3/\text{моль}$ , что близко к теоретическому значению  $3.0 \text{ K cm}^3/\text{моль}$  для Fe(II) в высокоспиновом состоянии и согласуется с экспериментальными величинами  $2.76\text{--}3.92 \text{ K cm}^3/\text{моль}$  для комплексов переходных металлов с конфигурацией  $3d^6$  [70]. В низкоспиновом состоянии величина остаточного магнитного момента составляет  $0.03 \text{ K cm}^3/\text{моль}$  для  $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $0.18 \text{ K cm}^3/\text{моль}$  для  $4$ . Таким образом, наличие кристаллизационной воды, как и в случае  $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ , обуславливает более низкие ве-

личины остаточного магнитного момента. Для комплекса  $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на кривой зависимости  $\chi T(T)$  можно отметить наличие гистерезиса ( $8^\circ$ , табл. 8). При переходе к дегидратированному комплексу  $4$  наблюдается снижение температуры перехода, а гистерезис на кривой отсутствует. Таким образом, кристаллизационная вода для  $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  оказывает более существенное влияние на параметры спин-кроссовера, чем в случае предыдущей пары комплексов.

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

В работе [45] представлены результаты синтеза и исследования комплексов железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином ( $\text{L}^3$ ) и клозо-борат(2-)-ионами состава  $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Комплексы выделены из водно-этанольных растворов при стехиометрическом соотношении Fe(II) :  $\text{L}^3$ . Выводы о структуре  $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сделаны на основании данных методов статической магнитной восприимчивости, ИК-, СДО и EXAFS-спектро-

Таблица 8. Характеристики спин-кроссовера в исследуемых комплексах клозо-боратов Fe(II) с  $\text{L}^2$

Соединение	$T_c \uparrow$ , K	$T_c \downarrow$ , K	$\Delta T_c$ , K
$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	505	492	13
<b>3</b>	502	488	14
$4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	395	387	8
<b>4</b>	325	325	0



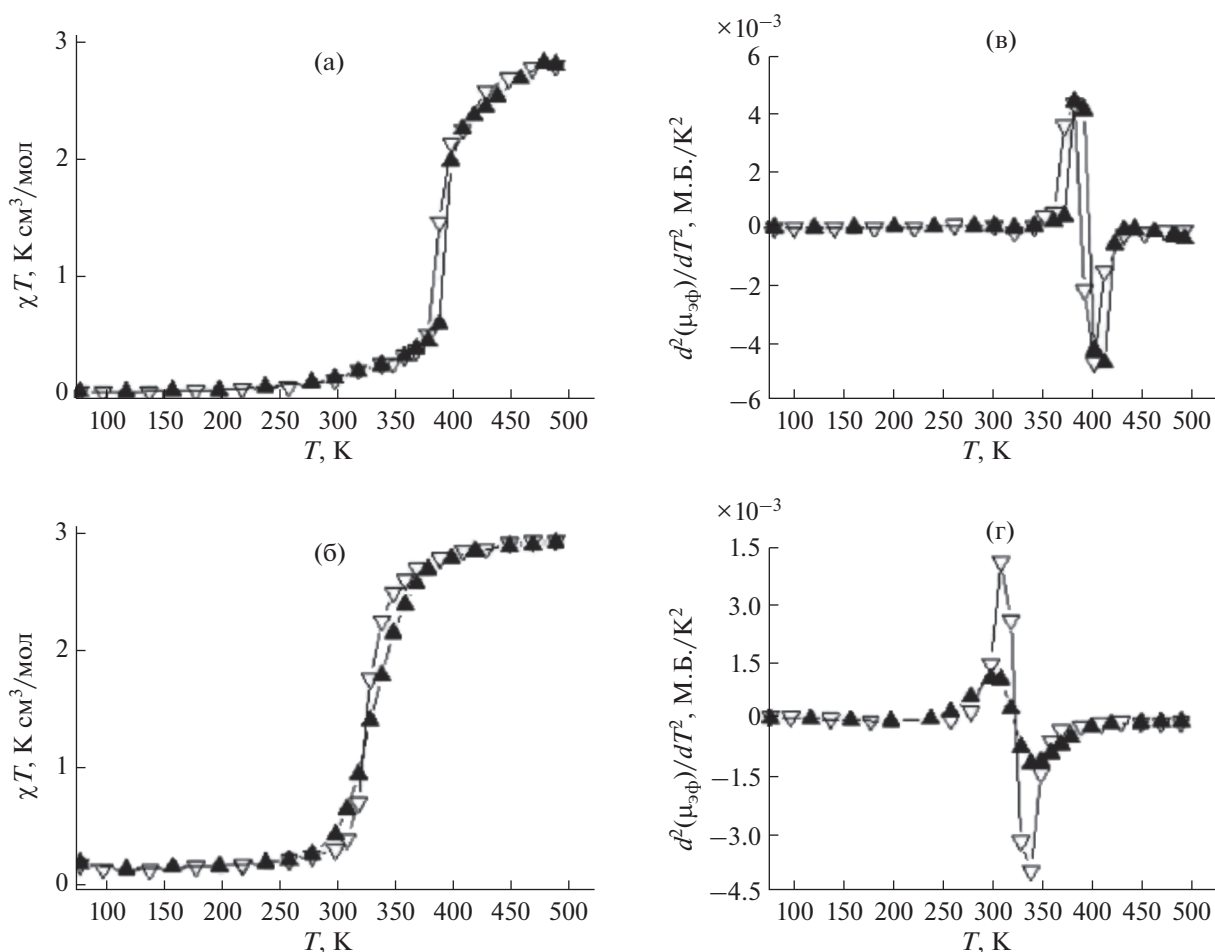


Рис. 24. Температурные зависимости (а, б)  $\chi T(T)$  и (с, д)  $d^2(\mu_{\text{эф}}(T))/dT^2$  для комплексов  $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а, в) и  $4$  (б, г).

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

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

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

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

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

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

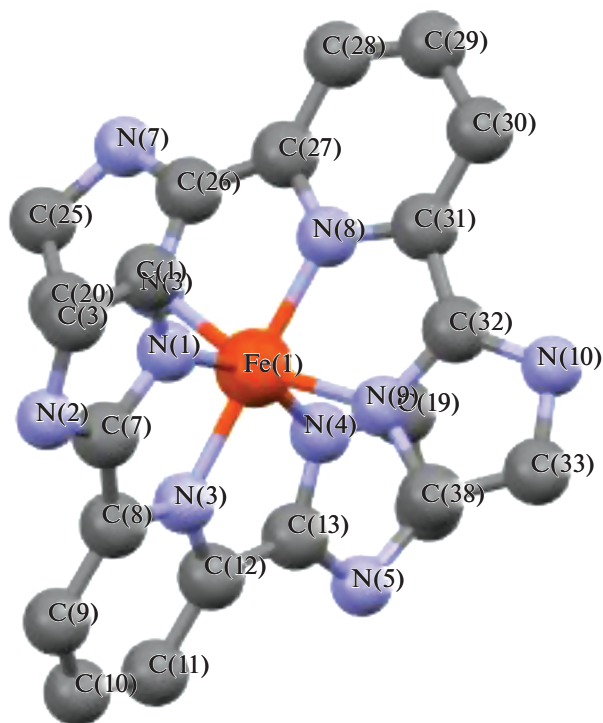


Рис. 25. Структура координационного узла, полученная в процессе моделирования спектра EXAFS комплекса  $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

трах комплексов полосы  $\nu(\text{NH})$  становятся более узкими и проявляются при 3210, 3183  $\text{cm}^{-1}$  ( $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и 3274  $\text{cm}^{-1}$  ( $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Смещение полос  $\nu(\text{NH})$  в высокочастотную область и более четкое их проявление по сравнению со спектром L связано с ослаблением водородных связей при переходе от лиганда к комплексам. В диапазоне 2500–2400  $\text{cm}^{-1}$

Таблица 9. Некоторые длины связей и валентные углы в структуре комплекса  $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  по данным EXAFS

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
Fe(1)–N(8)	1.90	N(1)Fe(1)N(8)	102.9
Fe(1)–N(1)	1.95	N(1)Fe(1)N(6)	93.3
Fe(1)–N(9)	1.98	N(1)Fe(1)N(9)	93.6
Фактор Дебая–Валлера	0.009; $T = 300$ К		
$\sigma^2(\text{Fe}–\text{N})$ , Å <sup>2</sup>	0.014; $T = 520$ К		
$F_{\text{EXAFS}}^{(a)}$	1.6		

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

$F_{\text{EXAFS}}$  – индекс, характеризующий качество моделирования. Точность определения параметров из данных EXAFS: межатомные расстояния  $\pm 1\%$  (для ближайшей сферы окружения), парциальные координационные числа  $\pm 10$ –20%.

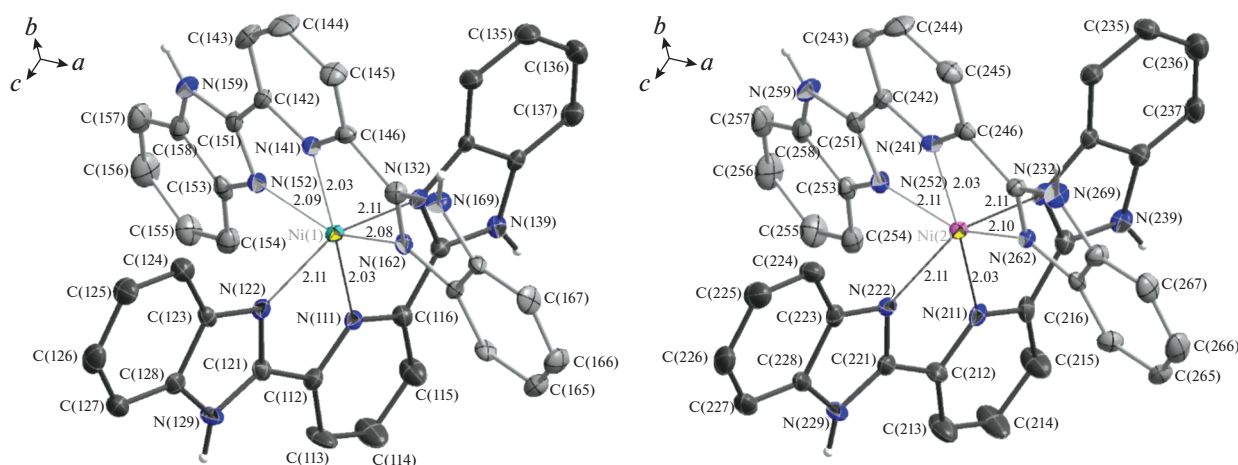
проявляются полосы валентных колебаний В–Н. Положение полос в области колебаний колец в спектрах комплексов  $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  заметно изменяется по сравнению со спектром  $\text{L}^3$ , что указывает на координацию атомов азота гетероциклов к железу(II). Это подтверждается и характером спектров  $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в низкочастотной области. Здесь обнаруживаются полосы при 280  $\text{cm}^{-1}$ , отсутствующие в спектре лиганда, которые можно отнести к валентным колебаниям М–N.

В СДО комплексов  $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в видимой и ближней инфракрасной областях присутствуют две широкие полосы поглощения: 537 и 755 нм (1); 510 и 709 нм (2). Полосы в интервале 500–540 нм с максимумами при 537 ( $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и 510 ( $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к  $d$ – $d$ -переходу  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этих полос типично для низкоспиновых (НС) октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами, имеющих хромофор  $\text{FeN}_6$  [43, 49]. Полосы поглощения в интервале 700–760 нм с максимумами 755 ( $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и 709 нм ( $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) относятся к  $d$ – $d$ -переходу  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$  в высокоспиновых октаэдрических комплексах Fe(II) с азотсодержащими лигандами. Для этих форм комплексов  $\nu_{\text{BC}} = \Delta_{\text{BC}}$ . Мы рассчитали значения параметров расщепления для  $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с использованием приближений:  $\nu_{\text{HC}} = \Delta_{\text{HC}} - C + 86B^2/\Delta_{\text{HC}}$ ;  $\Delta_{\text{BC}} \sim 19B$ ;  $C = 4.41B$  [65, 66, 74] (табл. 10).

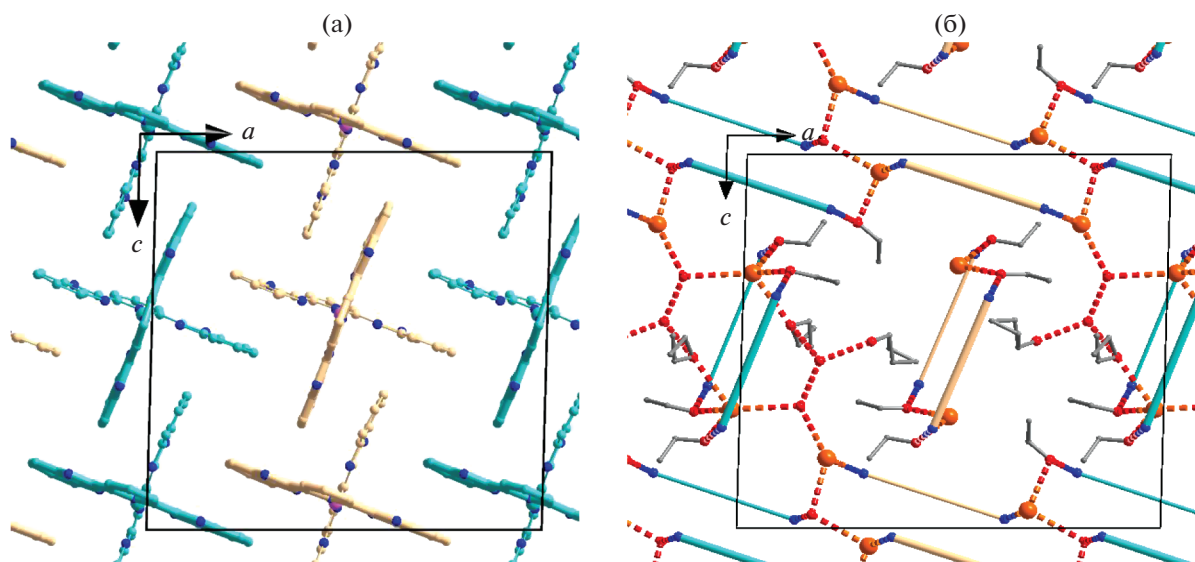
Сравнение значений параметров расщепления для трех классов изучаемых нами соединений – комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами [43], *трис*(пиразол-1-ил)метанами [8, 43] и 2,6-*бис*(1Н-имидазол-2-ил)пиридинами [45–47, 77, 79] показывает, что 2,6-*бис*(1Н-имидазол-2-ил)пиридин являются лигандами более сильного поля по сравнению с 1,2,4-триазолами, в то время как значения параметров расщепления  $\Delta_{\text{HC}}$  и  $\Delta_{\text{BC}}$  в комплексах с *трис*(пиразол-1-ил)метанами и 2,6-*бис*(1Н-имидазол-2-ил)пиридинами близки.

Мессбауэровские спектры комплексов, приведенные на рис. 29, представляют собой суперпозицию линий, относящихся к низкоспиновому и высокоспиновому состояниям атомов железа(II). В результате обработки спектров находили химический сдвиг  $\delta$  (относительно  $\alpha$ -Fe) и квадрупольное расщепление  $\epsilon$  для каждой из форм (табл. 11). В обоих случаях основной является НС-форма с более низкими значениями  $\delta$  и  $\epsilon$ , при этом значение  $\alpha_{\text{BC}}$  для комплекса с анионом  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  почти в 2 раза выше, чем для комплекса с анионом  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ .

Результаты исследования статической магнитной восприимчивости изучаемых соединений представлены на рис 30, 31. Оба изученных ком-



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



**Рис. 27.** Катионный (а) и сольватно-анионный (б) слой. Симметрично неэквивалентные катионы показаны синим цветом для  $\{\text{Ni}1\}$  и бежевым цветом для  $\{\text{Ni}2\}$ . В (б) лиганды показаны схематически в виде сегментов соответствующего цвета, атомы Н опущены, водородные связи обозначены пунктирной линией.

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

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

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

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

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

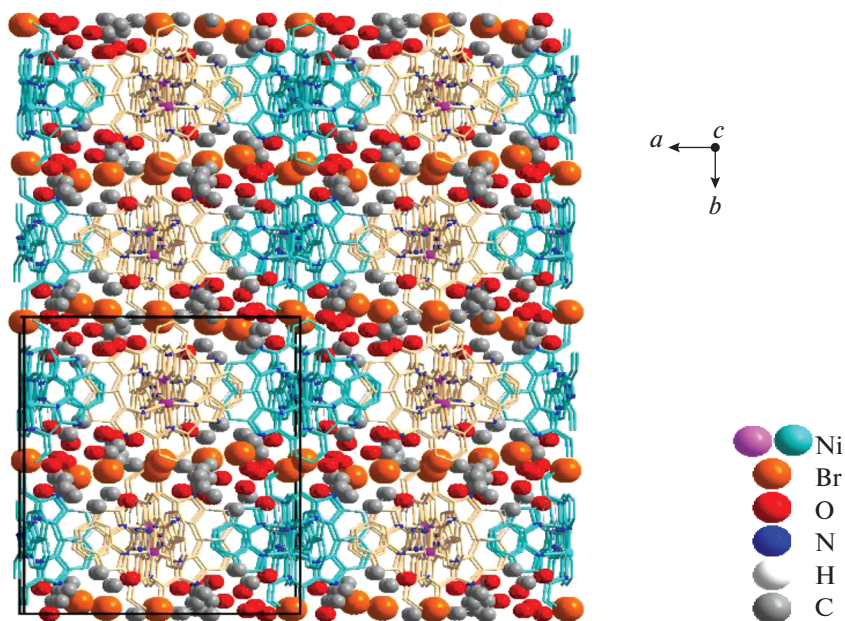


Рис. 28. Чередование катионного и сольватно-анионного слоев в структуре 7.

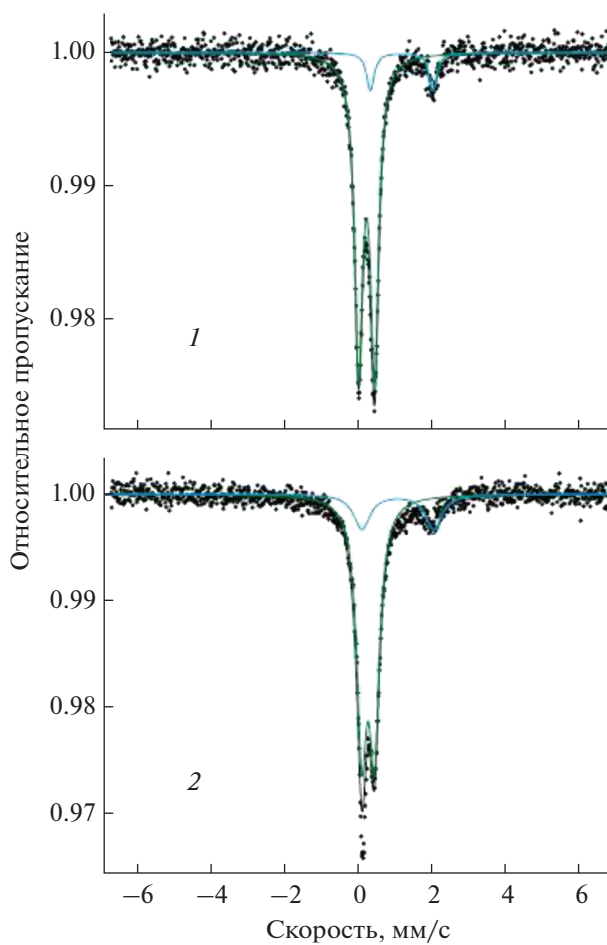


Рис. 29. Мессбауэровские спектры комплексов  $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).

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

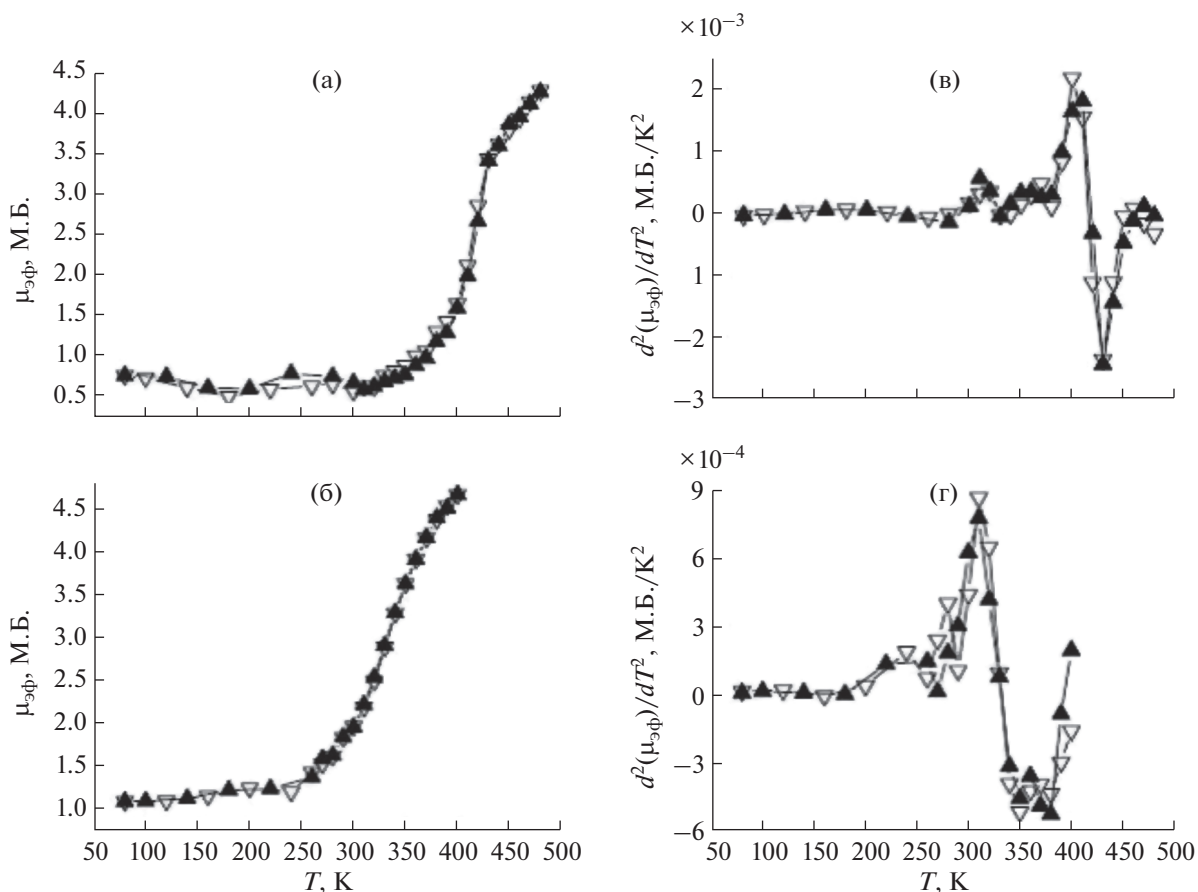
Комплекс	$\delta$ , мм/с	$\epsilon$ , мм/с	$\Gamma_{1,2}$ , мм/с	$\alpha_{\text{BC}}$
$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.272 (HC)	0.435	0.266	10.4
	1.223 (BC)	1.698	0.245	
$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$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

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

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

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

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



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

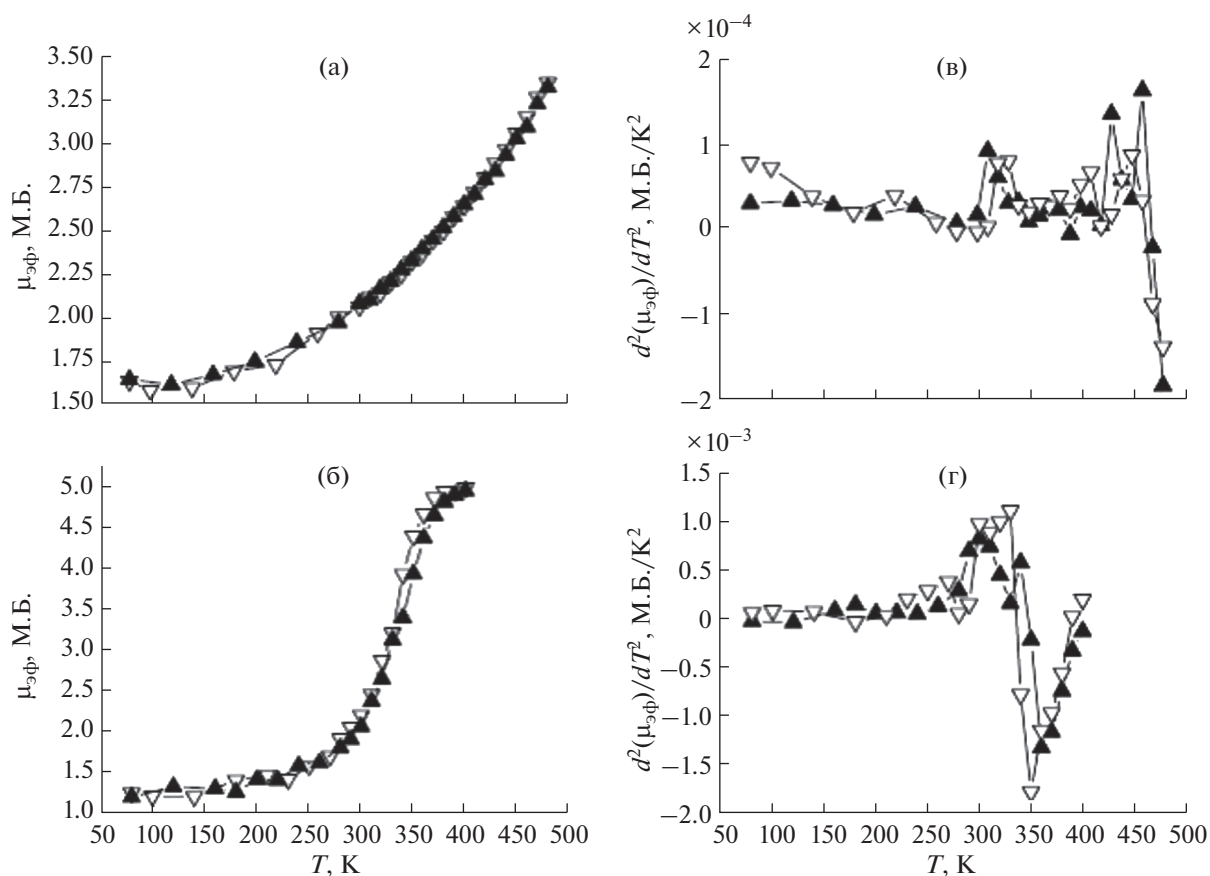


Рис. 31. Температурные зависимости  $\mu_{эф}$  (а и б) и  $d^2\mu_{эф}/dT^2$  (в и г) для дегидратированных комплексов  $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  и  $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  соответственно.

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

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

лигандов трех классов: 1,2,4-триазола, *трис*(пиразол-1-ил)метана и 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина общего состава  $[\text{FeL}_n]A_i \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2,3$ ;  $i = 1,2$ ;  $m = 0-2$ ), внешнесферное положение в которых занимают кластерные анионы бора. Все синтезированные комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра, координационный узел  $\text{FeN}_6$ . Проведенная на основании данных СДО оценка силы поля лигандов показала, что для производных 1,2,4-триазола сила поля лиганда несколько ниже, чем *трис*(пиразол-1-ил)метана и 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина. Вместе с тем для всех трех классов лигандов соблюдается условие проявления спин-кроссовера:  $19000 \leq \Delta_{\text{НС}} \leq 22000 \text{ см}^{-1}$ .

Изучение зависимости  $\mu_{эф}(T)$  синтезированных комплексов методом статической магнитной восприимчивости показало, что они обладают спин-кроссовером  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Исследованы характер спин-кроссовера, его резкость и температуры прямого и обратного переходов.

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

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

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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