

УДК 541.49:538.214

**СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ КАРБОРАНОВ ЖЕЛЕЗА(II)  
С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ****О.Г. Шакирова<sup>1</sup>, В.А. Далецкий<sup>2</sup>, Л.Г. Лавренова<sup>2,3</sup>, В.А. Варнек<sup>2</sup>,  
Д.А. Рудаков<sup>4</sup>, В.И. Поткин<sup>4</sup>**<sup>1</sup>Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет,  
E-mail: Shakirova\_Olga@mail.ru<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск  
E-mail: ludm@niic.nsc.ru<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет<sup>4</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

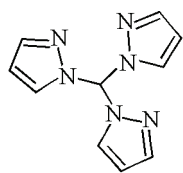
Статья поступила 2 декабря 2013 г.

Разработаны методики синтеза координационных соединений 1,5,6,10-тетра(R)-7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов(-1) (карборанов) железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном (HC(pz)<sub>3</sub>) состава [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]A<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (A = (7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>)<sup>-</sup> (I), (1,5,6,10-Br<sub>4</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sup>-</sup> (II), (1,5,6,10-I<sub>4</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sup>-</sup> (III), n = 0–2). Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости в диапазоне температур 160–500 К, электронной (спектры диффузного отражения), ИК и мессбауэровской спектроскопии. Показано, что комплексы обладают высокотемпературным спин-кроссовером <sup>1</sup>A<sub>1</sub> ↔ <sup>5</sup>T<sub>2</sub>. Температуры перехода (T<sub>c</sub>) для I–III составляют 370, 380 и 400 К соответственно. Спин-кроссовер сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый ↔ белый).

**Ключевые слова:** синтез, комплексы железа(II), карбораны, *трис*(пиразол-1-ил)метан, спин-кроссовер, магнетохимия, электронная, ИК и мессбауэровская спектроскопия.

Комплексы железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, изменение цвета которых обусловлено обратимым переходом низкий спин (НС) ↔ высокий спин (ВС), являются перспективными материалами для создания устройств систем записи и хранения информации [1–3], дисплеев [4, 5], электролюминесцентных устройств [6] и т.д. Известен также пример использования термохромных комплексов железа(II) в качестве температурно-чувствительных контрастных реагентов для магнитно-резонансной томографии [7]. Термохромизм соединений обусловлен особенностями *d*–*d*-переходов для состояний <sup>1</sup>A<sub>1</sub> и <sup>5</sup>T<sub>2</sub> железа(II) в октаэдрическом поле лигандов с хромофором FeN<sub>6</sub>. В спектрах диффузного отражения (СДО) низкоспиновых форм комплексов железа(II) с этими лигандами полоса *d*–*d*-перехода <sup>1</sup>A<sub>1</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1</sub> располагается в видимой области спектра (λ = 480–560 нм), что определяет их розово-пурпурный цвет. В спектрах высокоспиновых форм данных комплексов полоса *d*–*d*-перехода <sup>5</sup>T<sub>2</sub> → <sup>5</sup>E проявляется вне видимой области спектра (λ = 770–900 нм), вследствие чего они бесцветны. Получение и исследование термохромов является важной задачей химии материалов [8].

Работы по синтезу и исследованию комплексов различных солей Fe(II) с HC(pz)<sub>3</sub> были проведены рядом зарубежных авторов [9–16] и нашей научной группой [17–21]. До настоящего времени были синтезированы соединения состава [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]A<sub>n</sub>·mH<sub>2</sub>O (A = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,



Трис(пиразол-1-ил)  
метан ( $\text{HC}(\text{pz})_3$ )

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{TC}[4]\text{AS}_4^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ;  $n = 1, 2$ ;  $m = 0-7$ ). По данным методов РСА, РФА, электронной и ИК спектроскопии было установлено, что  $\text{HC}(\text{pz})_3$  имеет тридентатно-циклическую функцию. При получении комплексов два лиганда присоединяются к металлу тремя атомами  $\text{N}_2$  трех пиразольных циклов с образованием моноядерных соединений, имеющих октаэдрическое строение, координационный узел  $\text{FeN}_6$  (рис. 1). Магнетохимическое исследование показало, что на температуру спин-кроссовера (СКО) влияют природа внешнесферного аниона, присутствие и число молекул кристаллизационной воды, а также предыстория получения образца. Это позволяет получать комплексы с температурами перехода, располагающимися в широком диапазоне температур. Ранее нами были получены комплексы *клозо*-боратов железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  [21]. Представлялось интересным синтезировать новые соединения железа(II), содержащие в своем составе другие кластерные анионы — карбораны. 7,8-Дикарба-*нидо*-ундекаборат-ионы (как и *клозо*-бораты) являются перспективными соединениями для борнейтрон-захватной терапии рака [22—28], поэтому синтез новых соединений, содержащих функционализированные карборановые кластеры, является важной задачей.

Заметим, что в литературе отсутствуют сведения о комплексах Fe(II) с азотсодержащими гетероциклами, содержащих 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат(-1) и его 1,5,6,10-тетрагалоген-производные (рис. 2).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , перекристаллизованный из подкисленного  $\text{H}_2\text{SO}_4$  водного раствора; аскорбиновую кислоту "мед."; трис(пиразол-1-ил)метан синтезировали по методике, приведенной в [17]; КОН "х.ч."

Соли 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат(-1) тетраметиламмония  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})$  и 1,5,6,10-тетраиод-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат(-1) триметиламмония  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3](1,5,6,10\text{-I}_4\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})$

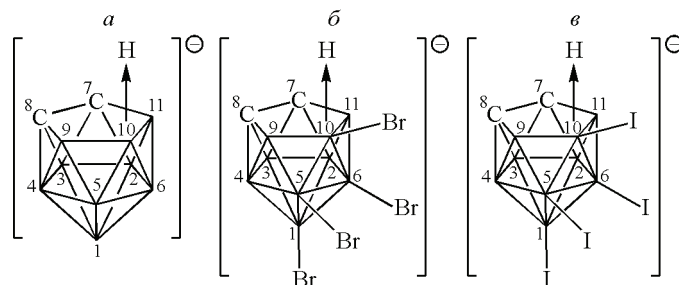


Рис. 2. Карбораны: 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат(-1) (а);  
1,5,6,10-тетрабром-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат(-1) (б);  
1,5,6,10-тетраиод-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат(-1) (в)

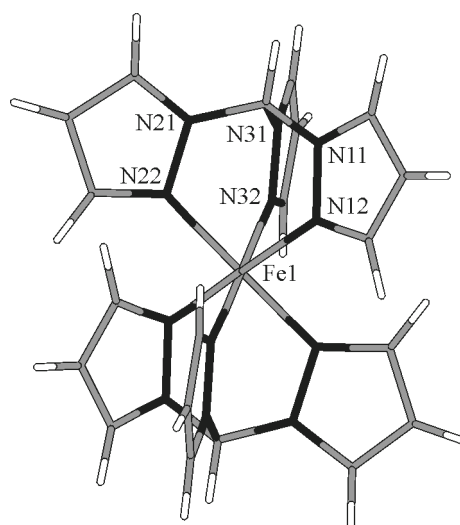


Рис. 1. Структура комплексного катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$ , координационный узел  $\text{FeN}_6$

7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>) получали по литературным методикам [29, 30]. Ранее не описанная соль 1,5,6,10-тетрабром-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1) триметиламмония [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1,5,6,10-Br<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>) синтезирована аналогичным образом, исходя из соответствующего *клозо*-кластера 8,9,10,12-Br<sub>4</sub>-1,2-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>, и идентифицирована на основании данных элементного анализа, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>11</sup>B спектров.

ЯМР <sup>1</sup>H δ, м.д.: 3,15 (5H, с, Me<sub>3</sub>NH), 3,14 (4H, с, Me<sub>3</sub>NH), 2,18 (2H, с, CH<sub>carb</sub>), 2,9—1,3 (5H, м, BH), 0,18 (1H, уш, кв, J 73 Гц, J 193 Гц, B(10)-H).

ЯМР <sup>11</sup>B δ, м.д.: -8,6 [2B, с, B(5,6)], -11,8 [2B, д, B(9,11), J<sub>B-H</sub> 147 Гц], -19,5 [1B, д, B(3), J<sub>B-H</sub> 150 Гц], -21,3 [2B, д, B(2,4), J<sub>B-H</sub> 153 Гц], -24,2 [1B, с, B(1)], -24,8 [1B, д, (B10—H, B10—Br)], константу спин-спиновой взаимодействия установить невозможно из-за наложения сигналов].

Найдено для [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1,5,6,10-Br<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>), %: С 12,0, Н 4,9, В 19,0, Br 62,5, N 2,7. Для С<sub>5</sub>Н<sub>18</sub>В<sub>9</sub>Br<sub>4</sub>N вычислено, %: С 11,8, Н 3,6, В 19,1, Br 62,8, N 2,8.

**Синтез [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>](7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>12</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (I).** Для перевода труднорастворимой соли 7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1) тетраметиламмония в раствор смешивали 1 ммоль (0,21 г) [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>12</sub>) и 1 ммоль (0,056 г) КОН в 100 мл воды и нагревали раствор до полного удаления гидроксида тетраметиламмония. Полученный раствор K(7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>12</sub>) нейтрализовывали до pH = 7 несколькими каплями 0,1 М азотной кислоты. 0,5 ммоль (0,14 г) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (с добавлением 0,05 г аскорбиновой кислоты) растворяли в 5 мл H<sub>2</sub>O и прибавляли раствор 0,32 г, 1,5 ммоль *трис*(пиразол-1-ил)метана в 5 мл изопропанола, при этом образовывался ярко-малиновый раствор координационного соединения [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>. Растворы K(7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>12</sub>) и [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> смешивали, при этом сразу выпадал розовый мелкодисперсный осадок.

**I.** Найдено, %: С 36,7, Н 6,2, N 21,5, Fe 7,2. Для С<sub>24</sub>Н<sub>48</sub>В<sub>18</sub>FeN<sub>12</sub>O<sub>2</sub> вычислено, %: С 36,6, Н 6,1, N 21,4, Fe 7,1.

**Синтез [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>](1,5,6,10-Br<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (II) и [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>](1,5,6,10-I<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>)<sub>2</sub> (III).** Для перевода труднорастворимых солей [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1,5,6,10-Br<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>) и [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1,5,6,10-I<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>) в раствор смешивали 1 ммоль, 0,51 г [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1,5,6,10-Br<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>) (или 0,70 г [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1,5,6,10-I<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>)) и 1 ммоль (0,056 г) КОН в 50 мл воды и нагревали раствор до полного удаления триметиламина. Растворяли 0,5 ммоль, 0,14 г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и 0,05 г аскорбиновой кислоты в 5 мл H<sub>2</sub>O и прибавляли раствор 1 ммоль, 0,21 г *трис*(пиразол-1-ил)метана в 5 мл воды, при этом образовывался ярко-малиновый раствор координационного соединения [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>. Объемные осадки розового цвета выпадали при смешивании полученных растворов [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> и K(1,5,6,10-Br<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>) (или K(1,5,6,10-I<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>)).

**II.** Найдено, %: С 20,3, Н 3,2, N 10,6, Fe 4,6. Для С<sub>24</sub>Н<sub>40</sub>В<sub>18</sub>Br<sub>8</sub>FeN<sub>12</sub>O<sub>2</sub> вычислено, %: С 20,3, Н 2,8, N 11,9, Fe 3,9.

**III.** Найдено, %: С 16,5, Н 2,3, N 9,2, Fe 4,3. Для С<sub>24</sub>Н<sub>36</sub>В<sub>18</sub>FeI<sub>8</sub>N<sub>12</sub> вычислено, %: С 16,4, Н 2,1, N 9,6, Fe 3,2.

Осадки I—III выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение часа, после отстаивания декантировали, прибавляли 20 мл воды, перемешивали еще 0,5 ч, отфильтровывали, многократно промывали водой, изопропанолом (I) или этанолом (II, III) и горячим гексаном. Высушивали вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном. Выход соединений I—III составлял 76, 85 и 68 % соответственно.

Элементный анализ на С, Н, N выполнен в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия). Анализ на содержание металлов проводили трилометрически после разложения проб комплексов при нагревании в смеси конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HClO<sub>4</sub> (1:2).

Статическую магнитную восприимчивость поликристаллических образцов измеряли методом Фарадея в интервале температур 160—500 К при напряженности внешнего магнитного поля до 5 кЭ. Значения эффективного магнитного момента вычисляли по формуле  $\mu_{\text{эфф}} = (8\chi'_M T)^{1/2}$ , где  $\chi'_M$  — молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнетизм. Скорость нагрева (охлаждения) в области СКО — 0,5 град./мин.

Т а б л и ц а 1

Основные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) комплексов железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном

HC(pz) <sub>3</sub>	Kt <sup>+</sup> A <sup>-</sup>			Комплекс			Отнесение
	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> )	[NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](1,5,6,10-Br <sub>4</sub> -7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>8</sub> )	[NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](1,5,6,10-I <sub>4</sub> -7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>8</sub> )	I	II	III	
				3600—3400	3600—3300		$\nu(\text{O—H})$
	3207	3196, 3153	3111				$\nu(\text{N—H})$ , $\nu(\text{N—C})$
	3030	3047	3041	2977, 2854	2983	2971, 2860	$\nu(\text{C—H})$
3123, 2976				3141, 3124, 3000	3122	3121	$\nu(\text{C—H})$ апикал
	2925	2925	2924	2924	2922	2926	$\nu(\text{C—H})$ нидо—карб
	2957, 2858	2960, 2854	2958, 2854				$\nu(\text{C—H})$ метил
	2514 2138	2541	2543	2520 2146	2568	2559	$\nu(\text{B—H})$ $\delta(\text{B—H}\cdots\text{B})$
1748, 1612	1741, 1617	1620	1619	1710, 1616	1740, 1596	1742, 1703, 1616	$\nu(\text{B—B})$
1566, 1547, 1513, 1428				1514, 1445	1514, 1441	1515 1440	$R_{\text{кольца pz}}$
	1481, 1416, 1313	1416, 1307	1412, 1306	1411	1408	1408	$\delta(\text{C—C})$ , $\delta(\text{C—B})$
1172, 1087, 1045	1194, 1168, 1092, 1026	1193, 1086, 1019	1171, 1081, 1043	1171, 1092, 1058, 1027	1165, 1092, 1059, 1019	1164, 1090, 1057, 1015	$\delta(\text{B—B—H})$ , $\delta(\text{N—C—H})$
					382, 348	384, 372	$\nu(\text{Fe}_{\text{HC}}\text{—N})$
					292, 283, 266	298, 265	$\nu(\text{Fe}_{\text{BC}}\text{—N})$

ИК спектры поглощения снимали на ИК—Фурье спектрометрах Scimitar FTS 2000 в области 400—4000  $\text{см}^{-1}$  и Vertex 80 в области 100—400  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах. Основные характеристические частоты в ИК спектрах лиганда, солей анионов и комплексов представлены в табл. 1. Спектры диффузного отражения регистрировали на сканирующем спектрометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Мессбауэровские спектры измеряли при 295 К на спектрометре NP-610 с источником <sup>57</sup>Co(Rh).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексные соединения карборанов **I—III** получали путем обменной реакции между водно-спиртовым раствором  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4$  ( $C \approx 0,05$  моль/л) и водным раствором калиевой соли соответствующего карборана при соотношении комплекс:соль = 1:2.

Синтезированные соединения нерастворимы в воде, ацетоне, бензоле, гексане; растворимы в изопропанол и этаноле. Следует отметить, что комплекс **III** при растворении в этаноле постепенно разлагается — раствор приобретает бурую окраску вследствие выделения  $\text{I}_2$  (положительная крахмальная проба). Соединения **I—III**, как и большинство синтезированных ранее комплексов железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$ , при хранении на воздухе при комнатной температуре устойчивы в течение длительного времени, не гигроскопичны.

Данные элементного анализа и ИК спектроскопии (см. табл. 1) показали, что в составе комплексов **I** и **II** присутствуют молекулы кристаллизационной воды (область  $3400\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ ). Сравнение ИК спектров  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4$  со спектрами полученных фаз показало, что в **I—III** отсутствует примесь исходного комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4$ , а в **I** — примесь комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$ , который мог бы образоваться из-за подкисления раствора азотной кислотой.

Для вывода о способах координации гетероциклических лигандов наиболее информативным является анализ положения полос поглощения в области  $1400\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ . В спектре  $\text{HC}(\text{pz})_3$  в области  $1428\text{—}1566\text{ см}^{-1}$  расположены чувствительные к координации полосы, соответствующие валентно-деформационным колебаниям пиразольных колец. Однако в спектрах исходных солей карборанов в области  $1300\text{—}1480\text{ см}^{-1}$  также расположены чувствительные к окружению полосы валентно-деформационных колебаний связей В—В, В—С, С—С, поэтому интерпретация спектров комплексов затруднительна. Основываясь на ряде ранее полученных экспериментальных данных, в том числе для комплексов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  с *клозо*-борат-ионами, нам удалось выделить полосы колебаний пиразольных колец лиганда. В спектрах **I—III** эти полосы наблюдаются в интервале  $1440\text{—}1515\text{ см}^{-1}$ . По сравнению со спектром  $\text{HC}(\text{pz})_3$  они заметно смещены, что свидетельствует о координации атомов азота пиразольного цикла к иону железа(II). Сравнивая ИК спектры **I—III** со спектрами ранее синтезированных комплексов состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{A}_2$ , мы можем сделать вывод, что и в данных соединениях  $\text{HC}(\text{pz})_3$  является тридентатно-циклическим лигандом, который координируется к ионам железа(II) атомами азота N(2) пиразольных циклов.

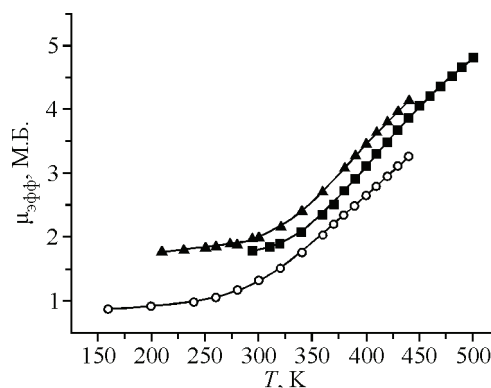
В ИК спектре исходной соли  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})$  можно выделить полосу валентных колебаний кластерного карборана  $\nu(\text{CH})$  при  $3030\text{ см}^{-1}$  [29, 31]. В спектрах  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3](1,5,6,10\text{-Bt}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$  и  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3](1,5,6,10\text{-I}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$  эти полосы находятся при  $3047\text{ см}^{-1}$  и  $3041\text{ см}^{-1}$  соответственно. Указанные полосы  $\nu(\text{CH})$  в спектрах комплексов **I—III** смещаются в низкочастотную область ( $2983\text{ см}^{-1}$  для **II**) и расщепляются ( $2854$  и  $2977\text{ см}^{-1}$  для **I**,  $2860$  и  $2971\text{ см}^{-1}$  для **III**) по сравнению со спектрами исходных солей, что указывает на значительную деформацию аниона в составе комплекса.

Полосы колебаний ВН-связей внешнесферных анионов при  $2514\text{—}2543\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{ВН})$ ),  $2138\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{ВНВ})$ ) и  $1019\text{—}1194\text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{ВВН})$ ) в спектрах комплексов **I—III** смещаются и расщепляются по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей. Это указывает на образование связей  $\text{В—Н}\delta^+\cdots\delta^-\text{НО—Н}$  в **I** и **II**, а также на вторичные взаимодействия  $\text{В—НaI}\cdots\text{Н}(\text{HC}(\text{pz})_3)$  в **II** и **III**. Такой вывод был нами сделан и для *клозо*-боратных комплексов железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  [21].

Анализ ИК спектров **II** и **III** в области валентных колебаний металл—лиганд ( $200\text{—}400\text{ см}^{-1}$ ) и сравнение с литературными данными [32] показали, что при комнатной температуре в комплексах содержится железо(II) не только в низкоспиновом ( $\text{Fe}_{\text{НС}}$ ), но и в высокоспиновом ( $\text{Fe}_{\text{ВС}}$ ) состояниях. Сложные полосы в области  $348\text{—}382\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям  $\nu(\text{Fe}_{\text{НС}}\text{—N})$ , а полосы при  $265\text{—}298\text{ см}^{-1}$  — к  $\nu(\text{Fe}_{\text{ВС}}\text{—N})$ .

В электронных спектрах комплексов **I—III** при комнатной температуре в области  $450\text{—}550\text{ нм}$  проявляется по одной широкой полосе ( $\lambda_{\text{макс}} = 520\text{ нм}$  (**I**),  $495$  (**II**),  $505\text{ нм}$  (**III**)), которую

Рис. 3. Кривые зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для дегидратированных комплексов I—III:  $\blacktriangle$  —  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2$ ;  $\blacksquare$  —  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2$ ;  $\circ$  —  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2$

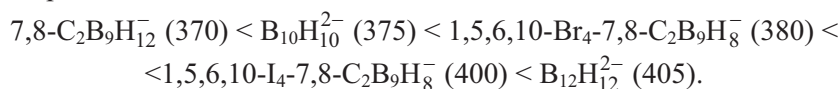


можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, узел  $\text{FeN}_6$ . Положение полос для II и III хорошо согласуется с полученными нами ранее данными для низкоспиновых комплексов состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]A_2$ .

Используя данные СДО ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) при комнатной температуре, мы оценили силу поля лиганда (параметр  $\Delta_{\text{НС}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) *tris*(пиразол-1-ил)метана в комплексах I—III. Применяли следующие приближения, справедливые для октаэдрических азотсодержащих комплексов железа(II):  $\nu^1A_1 \rightarrow {}^1T_1 = \Delta_{\text{НС}} - C + 86 \cdot B^2/\Delta_{\text{НС}}$  [32];  $B \approx (0,7 \div 0,8) \cdot B_{\text{свободн. иона}}$ . Учитывая, что  $B_{\text{свободн. иона}} = 917 \text{ см}^{-1}$  [33] и  $C = 4,41B$  [34], нашли  $B \approx 690 \text{ см}^{-1}$ ;  $C \approx 3040 \text{ см}^{-1}$ .

Найденные величины  $\Delta_{\text{НС}}$  составили  $20250 \text{ см}^{-1}$  для I,  $21320 \text{ см}^{-1}$  для II,  $20880 \text{ см}^{-1}$  для III. Видно, что природа и размер аниона заметно влияют на силу поля лиганда. Так, введение в состав аниона заместителя (Br, I), повышающего электронную плотность по системе сопряженных трехцентровых двухэлектронных связей, привело к увеличению силы поля *tris*(пиразол-1-ил)метана. Условие  $19000 \text{ см}^{-1} \leq \Delta_{\text{НС}} \leq 23000 \text{ см}^{-1}$  [30], обуславливающее появление СКО, выполняется.

Магнетохимическое исследование показало, что соединения I—III обладают высокотемпературным СКО  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  (рис. 3). Для корректного сравнения магнетохимических данных комплексы I и II изучали после дегидратации. Значения  $T_c$  определяли как точку перегиба кривой  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  по максимуму первой производной  $d\mu_{\text{эфф}}/dT$ . Нам не удалось выйти на плато, соответствующее высокоспиновой форме комплексов I—III, из-за высоких температур СКО и разложения I и II при нагревании выше 425 и 440 К соответственно. Комплекс III оказался термически устойчивым до 500 К. Учитывая ранее полученные данные [21] для комплексов с клозоборатами состава  $[\text{FeL}_2]A$ , можно построить ряд зависимости  $T_c$  (К) от внешнесферного кластерного бор-содержащего аниона:



Приведенный ряд показывает, что с увеличением размеров как клозо-бората, так и карборана (за счет введения заместителя)  $T_c$  увеличивается. Этот вывод не является тривиальным, так как ранее на примере комплексов  $\text{Fe}(\text{II})$  с 1,2,4-триазолами состава  $\text{FeL}_3A_2$ , где  $A = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ , нами было показано, что в ряду анионов одной природы с увеличением размера внешнесферного аниона  $T_c$  уменьшается [35].

Для соединений II и III на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  при 200 К наблюдается значительный остаточный парамагнетизм. Мы оценили вклад температурно-независимого парамагнетизма, используя формулы:  $\mu_{\text{эфф}}(\text{ТНП}) = (8\chi_{\text{ТНП}}T)^{1/2}$ ,  $\chi_{\text{ТНП}} = 4/\Delta_{\text{НС}}$  [36]. При  $T = 200 \text{ К}$   $\mu_{\text{эфф}}(\text{ТНП})$  не должно превышать 0,6 М.Б. Примем для расчета, что для изученного класса соединений  $\mu_{\text{эфф}}(\text{ВС}) \approx 5,1 \text{ М.Б.}$  [20]. Тогда величины доли высокоспиновой формы комплексов II и III, рассчитанные по формуле  $\alpha_{\text{ВС}} = 100(\mu_{\text{эфф}}^2 - \mu_{\text{эфф}}^2(\text{ТНП}))/\mu_{\text{эфф}}^2(\text{ВС})$ , 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 участия в процессе СКО. У комплекса с незамещенным анионом доля остаточной ВС формы, рассчитанная аналогичным образом, составляет менее 0,5 %.

Т а б л и ц а 2

Параметры мессбауэровских спектров I—III при 295 К

Комплекс	$\delta$ , мм/с	$\varepsilon$ , мм/с
I	0,39	0,28
II	0,37	0,25
III	0,37	0,38
Погрешность	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$

Мессбауэровские спектры I—III представляют собой слабо разрешенные линии с параметрами (химическим сдвигом  $\delta$  и квадрупольным расщеплением  $\varepsilon$ ), приведенными в табл. 2. 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) [37], что свидетельствует о том, что химические связи Fe—N в комплексах I—III являются более ковалентными. В свою очередь, этот факт подтверждает вывод, сделанный нами в [38], что *трис*(пиразол-1-ил)метан является лигандом более сильного поля по сравнению с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом. Это позволяет понять основную причину того, почему значения температуры СКО в комплексах железа(II) с HC(pz)<sub>3</sub> более высоки, чем в комплексах с 1,2,4-триазолами [39]. В то же время прямой пропорциональности между  $T_c$  и  $\Delta_{HC}$  не наблюдается.

Малые квадрупольные расщепления для I—III свидетельствуют о слабом искажении октаэдрического окружения атомов железа в них (как и в комплексах Fe(II) с 1,2,4-триазолами [37]). При этом более высокое значение  $\varepsilon$  в III указывает на несколько более сильное искажение полиэдра FeN<sub>6</sub> в данном комплексе, чем в I и II. Причина может быть в том, что анион, имеющий большой размер, становится еще более объемным при вхождении в него атомов иода, что создает стерические напряжения в кристаллической решетке III.

Предварительные измерения спектров I—III 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 [37]. Этот факт можно связать с островной структурой I—III 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 решетках I—III, что уменьшает резкость СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ .

При сопоставлении полученных результатов с данными ИК спектроскопии и магнетохимии для II и III обнаруживается некоторое расхождение — в мессбауэровских спектрах мы не выявили линий, относящихся к ионам Fe(II) в ВС состоянии. Причину этого расхождения предстоит выяснить в дальнейшей работе.

Таким образом, в работе синтезированы и изучены три новых комплекса железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном состава [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]A<sub>2</sub>, содержащих во внешней сфере 7,8-дикарба-нидо-ундекаборат-анионы. Сравнение ИК спектров соединений I—III со спектрами комплексов, содержащих катион [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> и другие внешнесферные анионы, структура которых достоверно установлена данными РСА, дают основание предположить аналогичное искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра (узел FeN<sub>6</sub>) и в I—III. Обнаружено, что соединения I—III обладают высокотемпературным СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  и термохромизмом (переход цвета розовый  $\leftrightarrow$  белый). 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.

Авторы благодарят научного сотрудника ИНХ СО РАН И.В. Юшину за съемку спектров диффузного отражения и старшего научного сотрудника ИНХ СО РАН, к.ф.-м.н. Л.А. Шелудякову за съемку ИК спектров.

Исследования выполнялись в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628 по Федеральной целевой программе "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 и гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-98502-р\_восток\_а. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcia Y., Ksenofontov V., Guetlich P. // *Hyperfine Interactions*. – 2002. – **139-140**, N 4. – P. 543.
2. Real J.A., Gaspar A.B., Munoz M.C. // *Dalton Trans.* – 2005. – N 12. – P. 2062.
3. Halcrow M.A. // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – **40**, N 7. – P. 4119.
4. Kahn O., Kröber J., Jay C. // *Adv. Mater.* – 1992. – **4**, N 11. – P. 718.
5. Kahn O., Martinez C.J. // *Science*. – 1998. – **279**. – P. 44.
6. Matsuda M., Isozaki H., Tajima H. // *Chem. Lett.* – 2008. – **37**, N 3. – P. 374.
7. Muller R.N., Elst V., Laurent S. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2003. – **125**. – P. 8405.
8. Sone K., Fukuda Y. *Inorganic Thermochromism*. – Berlin: Springer-Verlag, 1987.
9. Trofimenko S. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1970. – **92**. – P. 5118.
10. Long G.J., Grandjean F., Reger D.L. // *Top Curr. Chem.* – 2004. – **233**. – P. 91.
11. Bigmore H.R., Lawrence S.C., Mountford P., Tredget C.S. // *Dalton Trans.* – 2005. – N 4. – P. 635.
12. Mani F. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1979. – **15**. – P. 297.
13. McGarvey J.J., Toftlund H., Al-Obaidi A.H.R., Taylor K.P., Bell S.E.J. // *Inorg. Chem.* – 1993. – **32**. – P. 2469.
14. Anderson P.A., Astley T., Hitchman M.A., Keene F.R., Moubaraki B., Murrell K.S., Skelton B.W., Tiekink E.R.T., Toftlund H., White A.H. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2000. – P. 3505.
15. Reger D.L., Little C.A., Rheingold A.L., Lam M., Liable-Sands L.M., Rhagitan B., Concolino T., Mohan A., Long G.J., Briois V. // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**. – P. 1508.
16. Paulsen H., Duelund L., Zimmermann A., Averseng F., Gerdan M., Winkler H., Toftlund H., Trautwein A.X. // *Monat. Chem.* – 2003. – **134**. – P. 295.
17. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Далецкий В.А., Шелудякова Л.А., Логвиненко В.А., Василевский С.Ф. // *Координац. химия*. – 2010. – **36**, № 4. – С. 275 [Russ. J. Coord. Chem. – 2010. – **36**, N 4. – P. 275 (Engl. Transl.)].
18. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Шушарина Е.А., Шелудякова Л.А., Василевский С.Ф. // *Координац. химия*. – 2011. – **37**, № 7. – С. 511 [Russ. J. Coord. Chem. – 2011. – **37**, N 7. – P. 511 (Engl. Transl.)].
19. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Daletsky V.A., Shusharina E.A., Griaznova T.P., Katsyuba S.A., Syakayev V.V., Skripacheva V.V., Mustafina A.R., Soloveva S.E. // *Inorg. Chim. Acta*. – 2010. – **363**. – P. 4059.
20. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Naumov D.Yu., Daletsky V.A., Sheludyakova L.A. // *Polyhedron*. – 2012. – **31**. – P. 64.
21. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г., Трубина С.В., Эренбург С.Б., Жижин К.Ю., Кузнецов Т.Н. // *Журн. неорган. химии*. – 2013. – **58**, № 6. – С. 739. [Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – **58**, N 6. – P. 650 (Engl. Transl.)].
22. Hawthorne M.F., Maderna A. // *Chem. Rev.* – 1999. – **99**, N 12. – P. 3421.
23. Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Книжников В.А., Бажанов А.В., Вечер Е.И., Майер Н.А., Поткин В.И., Рябцев А.Н., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Еременко И.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2004. – С. 2448.
24. Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Поткин В.И., Майер Н.А., Брагин В.И., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кисин А.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – С. 1553.
25. Vitale A.A., Hoffmann G., Pomilio A.B. // *Molec. Med. Chem.* – 2005. – **8**, N 4. – P. 1.
26. Лисовский М.В., Плявник Н.В., Малинина Е.А., Серебренникова Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // *Рос. Биотерап. журн.* – 2005. – **4**, № 1. – С. 95.
27. Григорьева Е.Ю., Колдаева Е.Ю., Найденов М.Г., Стукалов Ю.С., Масько А.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Лисовский М.В., Борисов Г.И. // *Рос. Биотерап. журн.* – 2007. – **6**, № 1. – С. 82.
28. Ядровская В.А., Корякин С.Н., Ульяновко С.Е., Исаева Е.В., Бекетов Е.Е., Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Поткин В.И. // *Хим.-фарм. журн.* – 2011. – **45**, № 10. – С. 89.
29. Wiesboeck R.A., Hawthorne M.F. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1964. – **86**, N 8. – P. 1642.
30. Рудаков Д.А., Курман П.В., Поткин В.И. // *Журн. общ. химии*. – 2011. – **81**. – С. 943.
31. Кононова Е.Г. Колебательные спектры и особенности электронного строения 11-вершинных клозо- и нидо-карборанов. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 – М. 2005. – 120 с. РГБ ОД, 61:06-2/10.
32. Ливер Э. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. – М.: Мир, 1987. Т. 2. 443 с.
33. Hauser A. // *Adv. Polym. Sci.* – 2004. – **233**. – P. 49.
34. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. // *Pure Appl. Phys.* – 1970. – **33**. – P. 1.
35. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. // *Координац. химия*. – 2003. – **29**, № 1. – С. 24 [Russ. J. Coord. Chem. – 2003. – **29**, N 1. – P. 24 (Engl. Transl.)].
36. Karlin R. *Magnetochemistry*. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1986.
37. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. // *Журн. структур. химии*. – 1995. – **36**, № 1. – С. 120.
38. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – N 5-6. – С. 670.
39. Варнек В.А. // *Журн. структур. химии*. – 1994. – **35**, № 6. – С. 94.