

Научная статья

УДК 541.49

DOI: 10.26730/1999-4125-2023-3-35-43

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II) С НОВЫМ ЛИГАНДОМ
2,6-БИС(1Н-ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)-4-МЕТОКСИПИРИДИНОММорозова Татьяна Дмитриевна,
Шакирова Ольга Григорьевна

Комсомольский-на-Амуре государственный университет

*для корреспонденции: Morozova_Tatiana_Dmitrievna@mail.ru

**Информация о статье**

Поступила:

27 декабря 2022 г.

Одобрена после
рецензирования:

15 июня 2023 г.

Принята к публикации:

20 июня 2023 г.

Опубликована:

30 июня 2023 г.

Ключевые слова:синтез, комплекс, железо(II),
медь(II), 2,6-бис(1Н-имидазол-
2-ил)-4-метоксипиридин,
спектроскопия, магнитные
свойства**Аннотация.**

Синтезированы и исследованы координационные соединения железа(II) и меди(II) с 2,6-бис(1Н-имидазол-2-ил)-4-метоксипиридином (L) составов $[FeL_2]SO_4 \cdot 2H_2O$ (I) и $[CuLCl_2]$ (II). Соединения изучены с помощью рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, инфракрасной и электронной (спектры диффузного отражения) спектроскопии, статической магнитной восприимчивости. Показано, что новый лиганд координируется к металлу(II) по тридентатно-циклическому типу атомом N пиридина и двумя атомами N3 имидазольных циклов. В комплексе I реализуется координационный узел FeN_6 , в комплексе II координационный полиэдр меди(II) достраивается до тетрагональной пирамиды за счет двух ионов хлора – узел CuN_3Cl_2 . В электронном спектре комплекса I наблюдается полоса поглощения с максимумом при 936 нм (d-d-переход ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в слабом поле лигандов), характерная для спектров высокоспиновых октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами. Рассчитанные значения параметров расщепления указывают, что в комплексе I при охлаждении весьма вероятно проявление феномена спин-кроссовера ${}^5T_2 \leftrightarrow {}^1A_1$ (СКО). Экспериментальное изучение зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для комплекса железа(II) и его дегидрата подтвердило факт СКО, который сопровождается термохромизмом – оранжевый цвет образца при охлаждении обратимо меняется на темно-фиолетовый.

Для цитирования: Морозова Т.Д., Шакирова О.Г. Комплексы железа(II) и меди(II) с новым лигандом 2,6-бис(1Н-имидазол-2-ил)-4-метоксипиридином // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2023. № 3 (157). С. 35-43. DOI: 10.26730/1999-4125-2023-3-35-43, EDN: WKCNAV

При определенной силе поля лигандов в координационных соединениях железа(II) проявляется интересующий исследователей феномен спин-кроссовера (СКО) – изменения спиновой мультиплетности под воздействием внешних условий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны, внешнего магнитного поля, управляемой светом изомеризации лигандов, и сольватации/десольватации [1-8]. При этом в большинстве случаев СКО сопровождается термохромизмом – явлением обратимого изменения цвета, в связи с чем СКО-комплексы железа(II) могут быть востребованы в качестве бистабильных молекулярных сенсоров в области микроэлектроники и нанотехнологий (как устройства отображения и памяти, датчики [9], контрастные вещества МРТ [10], термоэлектрохимические ячейки [11] и т. д.)

В общем, для каждого комплекса железа(II) спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ всегда уникален – резкий или постепенный, полный или неполный, обратимый или нет, с гистерезисом или без него, одно- или двухступенчатый. Наш научный коллектив уже много лет исследует этот феномен [12-17].

Представлялось целесообразным синтезировать и продолжить изучение комплексов железа(II) с новым лигандом 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)-4-метоксипиридином, который был специально получен в лаборатории д.х.н. А.Я. Тихонова (НИОХ СО РАН, Новосибирск), при этом функционализирован ауксохромной группой с целью интенсификации окраски комплексов (L, Рис. 1):

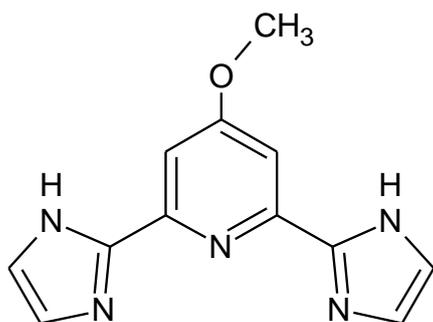


Рис. 1. Лиганд 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)-4-метоксипиридин (L)
Fig. 1. Ligand 2,6-bis(1*H*-imidazole-2-yl)-4-methoxypyridine (L)

Поскольку лиганд может в растворе подвергаться диссоциации по связи N–H и гидролизу по связи O–CH₃ и имеет склонность к полидентатности, крайне важно определить способ его координации прямым методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Но у комплексов железа(II) монокристаллы растут медленно и в процессе окисляются, поэтому в качестве аналога для роста монокристаллов выбраны соли меди(II).

Нам удалось получить и исследовать новый комплекс сульфата железа(II) с L состава $[FeL_2]SO_4 \cdot 2H_2O$, в котором проявляется спин-кроссовер и термохромизм при охлаждении, и вырастить монокристалл комплекса хлорида меди(II) состава $[CuLCl_2]$,

доказывающий сохранность нового лиганда в условиях синтеза и его тридентатно-циклический способ координации к металлу.

Синтез $[FeL_2]SO_4 \cdot 2H_2O$ (I). $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.5 ммоль) растворяли в 3 мл дистиллированной воды, подкисленной 0.05 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору медленно прибавляли раствор L (1 ммоль) в 10 мл этанола. После смешивания растворов образовывался ярко-оранжевый раствор, из которого в течение нескольких минут выпадал мелкий оранжевый осадок, который выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч. Осадок I отфильтровали, промыли несколько раз водой и этанолом, высушили на воздухе. Выход I составил 0,22 г (66%).

Синтез $[CuLCl_2]$ (II). $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05 ммоль) растворяли в 2 мл дистиллированной воды, подкисленной 0.005 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору медленно прибавляли раствор L (0.1 ммоль) в 5 мл этанола. После смешивания растворов образовывался зеленый раствор, из которого в течение недели выпадали зеленые кристаллы, которые отфильтровали, промыли несколько раз водой и этанолом, высушили на воздухе. Выход II составил 0,015 г (79%).

Элементный анализ на C, H, N, S выполнен в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Найдено для I: % C = 44.4; % H = 4.1; % N = 20.1; % S = 4.5.

Вычислено для $C_{24}H_{26}N_{10}O_8FeS$ (670.44 г/моль): % C = 43.0; % H = 3.9; % N = 20.9; % S = 4.8.

Найдено для II: % C = 37.8; % H = 3.1; % N = 18.1.

Вычислено для $C_{12}H_{11}N_5OCuCl_2$ (375.70 г/моль): % C = 38.4; % H = 3.0; % N = 18.6.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических соединений I, II выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (излучение $CuK\alpha$, Ni фильтр, сцинтилляционный детектор) при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплекса проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apeх, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150(2) К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск).

ИК-спектры поглощения снимали в области 400–4000 cm^{-1} на спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в KBr, а также в области 400–200 cm^{-1} на спектрометре Vertex 80 в полиэтилене.

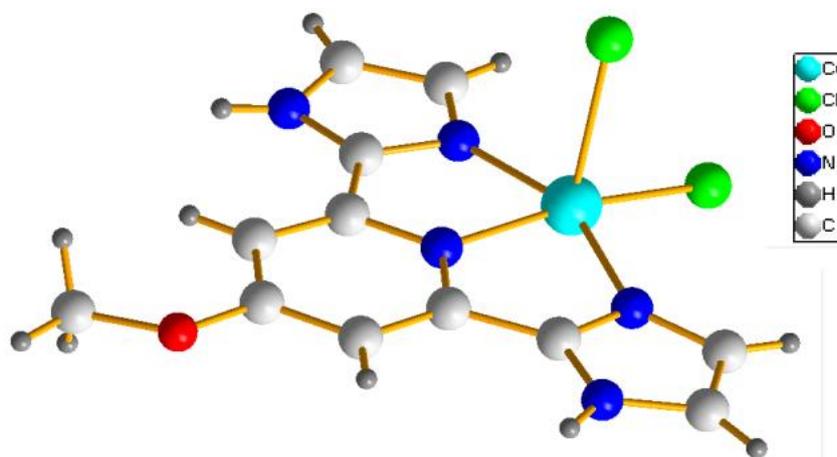


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса $[CuLCl_2]$

Fig. 2. Molecular structure of the $[CuLCl_2]$ complex

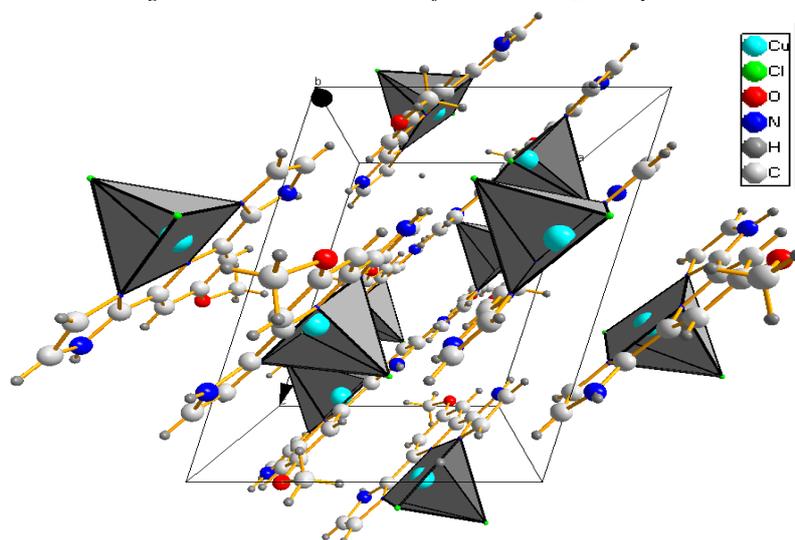


Рис. 3. Кристаллическое строение комплекса $[CuLCl_2]$

Fig. 3. Crystal structure of the $[CuLCl_2]$ complex

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 РС фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Статическую магнитную восприимчивость образцов измеряли методом Фарадея в интервале температур 80–400 К. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла ~ 2–3 К/мин. Напряженность внешнего магнитного поля при проведении исследований 7.3 кЭ поддерживалась с точностью стабилизации 2%. Значения эффективного магнитного момента вычисляли по формуле $\mu_{\text{эфф}} = (8\chi'_m T)^{1/2}$, где χ'_m – молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнитный вклад по схеме Паскаля. Температуры прямого ($T_{c\uparrow}$) и обратного ($T_{c\downarrow}$) переходов определены, исходя из условия $d^2\mu_{\text{эфф}}/dT^2 = 0$.

Результаты и их обсуждение

Комплексы получили из подкисленных водно-спиртовых растворов при мольных соотношениях M:L = 1:2. Элементный анализ полученных фаз показал, что фазы имеют различный состав. Полученные комплексы малорастворимы в воде, этаноле; при хранении на воздухе при комнатной температуре они устойчивы в течение длительного времени.

Анализ данных РФА свидетельствует о высокой кристалличности порошкообразных образцов, однако, монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, выделить из общей массы удалось только для комплекса II.

РСА комплекса II свидетельствует о том, что лиганд координируется к меди(II) по тридентатно-циклическому типу атомом N пиридина и двумя атомами N3 имидазольных циклов. Такой тип координации описан для широкого круга азотсодержащих тридентатно-циклических лигандов в обзоре по комплексам 3d-металлов с СКО [18]. Координационный полиэдр меди(II) достраивается до тетрагональной пирамиды за счет двух ионов хлора (Рис. 2). Кристаллическая структура относится к островному типу – молекулы упаковываются в пространстве без образования дополнительных водородных связей или π - π стекинговых взаимодействий друг с другом (Рис. 3).

В высокочастотной области ИК-спектра I наблюдаются полосы с максимумом при

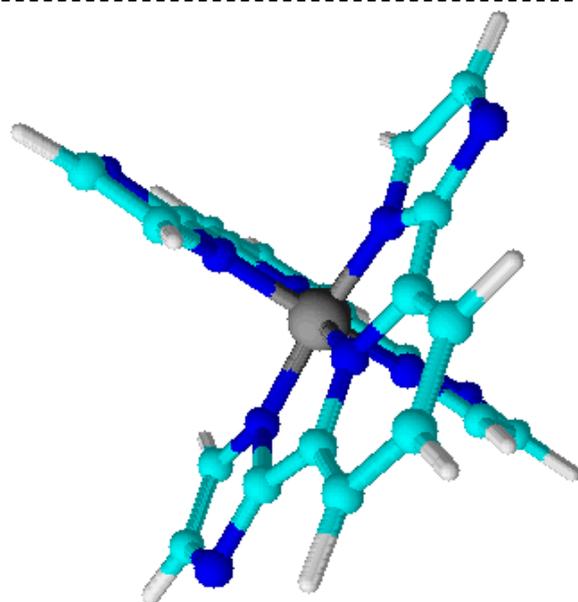


Рис. 4. Наиболее вероятная структура комплекса $[FeL_2]^{2+}$
Fig. 4. The most probable structure of the $[FeL_2]^{2+}$ complex

3560 см^{-1} , связанные с колебаниями $\nu(\text{OH})$, что указывает на присутствие кристаллизационной воды в составе комплекса. В ИК-спектрах как лиганда, так и комплексов в области $3160\text{--}3110\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, связанные с колебаниями $\nu(\text{NH})$, причем для комплексов полосы несколько сдвинуты в высокочастотный диапазон, что может указывать на образование сети водородных связей. В диапазоне $3090\text{--}2830\text{ см}^{-1}$ расположены полосы $\nu(\text{CH})$ колец пиридина и имидазола и метильных групп L, положение которых во всех спектрах хорошо совпадает между собой. В спектрах как лиганда, так и комплексов в области $2815\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, связанные с колебаниями

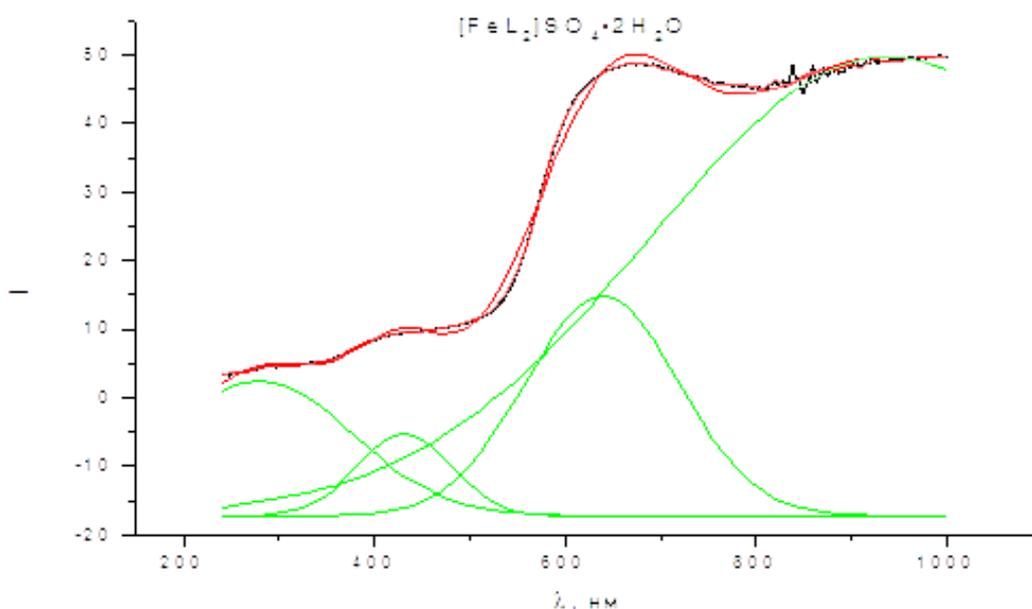


Рис. 5. Спектр диффузного отражения комплекса $[FeL_2]SO_4 \cdot 2H_2O$
Fig. 5. Diffuse reflection spectrum of the $[FeL_2]SO_4 \cdot 2H_2O$ complex

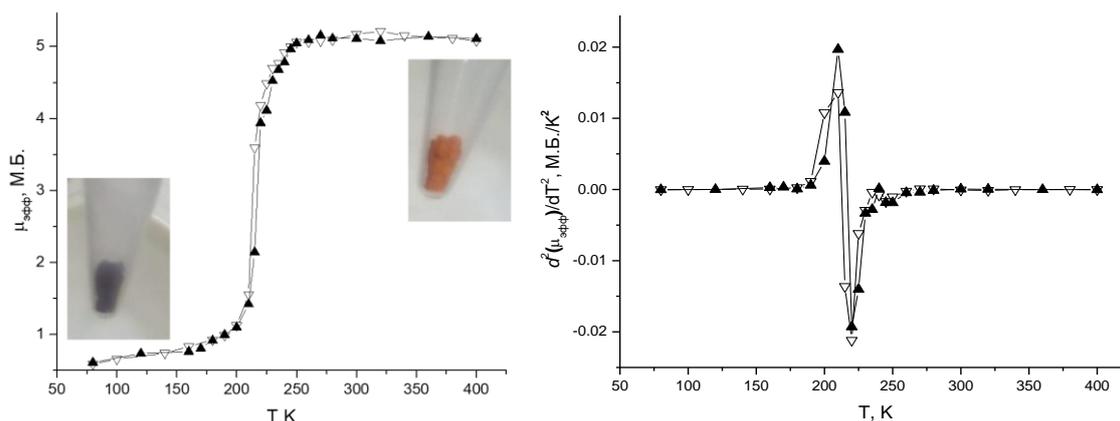


Рис. 6. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ комплекса $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$ (слева) и зависимость его второй производной (справа)

Fig. 6. The dependence of $\mu_{\text{eff}}(T)$ of the $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$ complex (left) and the dependence of its second derivative (right)

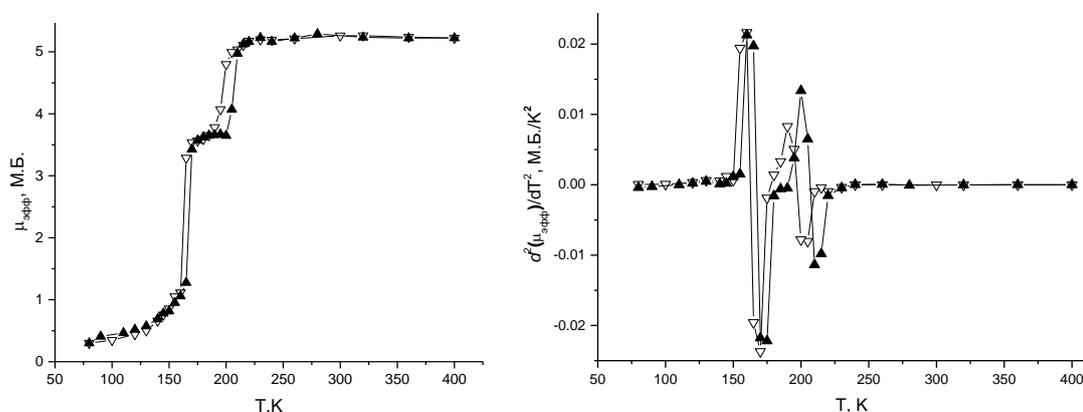


Рис. 7. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ комплекса I (слева) и зависимость его второй производной (справа)

$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$, причем для комплексов полосы немного сдвинуты в низкочастотный диапазон. В ИК-спектре L в области $1610-1430 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются полосы валентно-деформационных колебаний гетероциклов, которые весьма чувствительны к координации. В спектрах I, II эти полосы проявляются в диапазоне $1680-1400 \text{ cm}^{-1}$. Существенное изменение диапазона указывает на координацию к M(II) атомов N имидазола и пиридина [19].

Следует отметить, что спектры комплексов I, II практически совпадают не только в области $\nu(\text{C}-\text{N})$, но и в области скелетных колебаний в интервале $1400-700 \text{ cm}^{-1}$. Это позволяет сделать вывод о изотипности координации в исследуемых соединениях. Следовательно, два тридентатно-циклических лиганда L в комплексе I реализуют координационный узел FeN_6 (Рис. 4), что является предпосылкой к возникновению спин-кроссовера.

В спектре I присутствуют также полосы валентных колебаний сульфат-аниона, которые не расщеплены и не смещены по сравнению с положением полос в ИК-спектре K_2SO_4 , что свидетельствует об их внешнесферном положении.

В низкочастотном спектре I при 332 cm^{-1} проявляются полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям Fe-N.

В электронном спектре (Рис. 5) комплекса I в области $1000-900 \text{ nm}$ наблюдается одна широкая полоса поглощения с максимумом при 936 nm , ее можно отнести к d-d-переходу ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение полосы характерно для спектров высокоспиновых октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами.

Кроме того, в области $450-650 \text{ nm}$ наблюдаются интенсивные полосы переноса заряда металл-лиганд $\nu_1(e_g \rightarrow \pi_L^*)$ ($\lambda_{\text{макс}} = 433 \text{ nm}$) и $\nu_2(t_{2g} \rightarrow \pi_L^*)$ ($\lambda_{\text{макс}} = 639 \text{ nm}$). Из этих данных легко рассчитать значения параметра расщепления в кристаллическом поле высокоспиновых

комплексов Fe(II): $\Delta_{BC} = \nu(^5T_2 \rightarrow ^5E) = 10685 \text{ см}^{-1}$ и параметры Рака $B = \Delta_{BC} / 19 = 562 \text{ см}^{-1}$; $C = 4,41B = 2478 \text{ см}^{-1}$. Средняя энергия спаривания электронов (P) для ионов высокоспинового железа(II) была приближенно вычислена на основании полученных спектральных данных по формуле [20]: $P = \nu_1 + \Delta_{BC} - \nu_2 = 18130 \text{ см}^{-1}$. Полученные значения немного выше значения $P = 17600 \text{ см}^{-1}$ для высокоспинового комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [21].

В обзорах [22-24] определено условие существования СКО: если $\Delta_{BC} = 10Dq^{BC} \cong 11000 - 12500 \text{ см}^{-1}$, комплекс претерпевает СКО при охлаждении. В нашем случае выполнение нестроого равенства для значения параметров расщепления указывает на то, что проявление СКО в комплексе I при охлаждении весьма вероятно.

На Рис. 6 приведена кривая зависимости эффективного магнитного момента от температуры для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$, измеренного в атмосфере гелия после удаления кристаллизационной воды из I. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет 5 μ_B , что хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 4,90 μ_B для иона Fe(II) [25]. При охлаждении соединение претерпевает достаточно резкий и полный СКО при $T_{c\downarrow} = 213 \text{ К}$; при последующем нагревании СКО происходит при $T_{c\uparrow} = 217 \text{ К}$; величина петли гистерезиса составила 4 градуса. Переходы сопровождаются изменением цвета из оранжевого в темно-фиолетовый и обратно.

При запаивании в ампулу комплекса I (и, следовательно, сохранения кристаллизационной воды в составе) наблюдается изменение его магнитного поведения. Так, переход в комплексе I является двухступенчатым (Рис. 7): $T_{c1\downarrow} = 163$, $T_{c1\uparrow} = 167 \text{ К}$, $\Delta T_{c1} = 4 \text{ К}$; $T_{c2\downarrow} = 197$, $T_{c2\uparrow} = 207 \text{ К}$, $\Delta T_{c2} = 10 \text{ К}$.

На основании проведенного исследования показано, что введение ауксохромной метокси группы в состав тридентатного лиганда положительно повлияло на термохромные свойства комплексов железа(II) с ним, расширило цветовую палитру, а также значительно сместило спин-кроссовер в область низких температур.

Исследования выполнялись в рамках гранта Министерства образования и науки Хабаровского края ХК 84С/2022. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

Авторы выражают благодарность коллегам ИНХ СО РАН: к.х.н. Н.В. Куратьевой за измерения РСА, к.х.н. С.А. Мартыновой за получение низкочастотных ИК-спектров, И.В. Юшиной за съемку спектров диффузного отражения, к.х.н. Е.В. Коротаеву за измерение эффективного магнитного момента.

Научный материал прошел апробацию на VI Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», КузГТУ [26] и на Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения профессора Ф.Ф. Ниязи, Юго-Западный государственный университет, Курск [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gütlich P., Goodwin H. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III. Top Curr. Chem. Springer Berlin Heidelberg. 2004. Т. 233–235.
- Halcrow M. A. Spin-Crossover Materials Properties and Applications. U.K: J. Wiley & Sons Ltd. 2013. 562 с.
- Levchenko G. G., Khristov A. V., Varyukhin V. N. Low Temperature Physics. 2014. Т. 40. С. 571–585.
- Gütlich P. Coordination Chemistry Reviews. 2001. Т. 219-221. С. 839–879.
- Halcrow M. A. Crystals. 2016. Т. 6. N. 5. С. 58.
- Boillot M.-L., Zarembowitch J., Sour A. Spin Crossover in Transition Metal Compounds II, Top Curr. Chem. Springer Berlin Heidelberg. 2004. С. 261–276.
- Miller R. G., Brooker S. Chem. Sci. 2016. Т. 7. С. 2501–2505.
- Shakirova O. G., Lavrenova L. G. Crystals. 2020. Т. 10. С. 843.
- Bousseksou A., Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W. Chem. Soc. Rev. 2011. Т. 40. С. 3313–3335.
- Molnár G., Rat S., Salmon L., Nicolazzi W., Bousseksou A. Adv. Mater. 2018. Т. 30. С. 1703862.
- Ibrahim N. M. J. N. [et al.] Materials Research Bulletin. 2020. Т. 126. С. 110828.
- Шакирова О. Г., Лавренова Л. Г., Куратьева Н. В. и др. Журн. Структ. Химии. 2017. Т. 58, № 5. С. 958-964.
- Шакирова О. Г. Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства : специальность 02.00.01 "Неорганическая химия" : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Новосибирск, 2018. 321 с.
- Шакирова О. Г. Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического

университета. 2020. Т. 1, № 1(41). С. 113-118.

15. Shakirova O. G. Lecture Notes in Networks and Systems. 2021. Т. 200. С. 319-330.
16. Шакирова О. Г., Коротаев Е. В., Петров С. А. и др. Журнал структурной химии. 2022. Т. 63, № 9. С. 98903.
17. Заполоцкий Е. Н., Бабайлов С. П., Чуйков И. П. и др. Журнал структурной химии. 2022. Т. 63, № 6. С. 789-795.
18. Halcrow M. A. Chem. Lett. 2014. Т. 43. С. 1178–1188.
19. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир. 1991. 536 с.
20. Ливер Э., Гринберг Я. Х., Тульчинский М. Л. Электронная спектроскопия неорганических соединений: В 2-х ч. Ч. 2. М. : Мир. 1987.
21. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М. : Мир. 1979.
22. Sugano S. Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of transition metal ions, Pure and applied physics. Academic, NY. 1970. Т. 33.
23. Figgis B. N., Hitchman M. A. Ligand field theory and its application. Wiley-VCH, NY. 2000.
24. Hauser A. Ligand field theoretical considerations. Top. Curr. Chem. Springer Berlin Heidelberg. 2004. Т. 233. С. 49–58.
25. Carlin R. L. Magnetochemistry. Springer-Verlag. 1986.
26. Шакирова О.Г. Морозова Т.Д. Материалы VI Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2022. С. 127.1-127.5.
27. Морозова Т. Д., Шакирова О. Г. Сборник научных статей Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения профессора Ф.Ф. Ниязи, Курск, 16 ноября 2022 года / Юго-Западный государственный университет; Raunvísindastofnun Háskólans; University of Szeged; Омский государственный медицинский университет. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2022. С. 134-137.

© 2023 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Морозова Татьяна Дмитриевна, студент, Комсомольский-на-Амуре государственный университет, (681013, Россия, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27), e-mail: Morozova_Tatiana_Dmitrievna@mail.ru
Шакирова Ольга Григорьевна, доктор хим. наук, профессор, Комсомольский-на-Амуре государственный университет, (681013, Россия, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27), e-mail: Shakirova_Olga@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

Морозова Татьяна Дмитриевна – синтез комплексов, получение ИК спектров

Шакирова Ольга Григорьевна – постановка исследовательской задачи, обзор соответствующей литературы, научный менеджмент, идентификация комплексов, выводы, написание текста

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

**IRON(II) AND COPPER(II) COMPLEXES WITH A NEW LIGAND
2,6-BIS(1H-IMIDAZOLE-2-YL)-4-METHOXYPYRIDINE**

**Tatiana D. Morozova,
Olga G. Shakirova**

Komsomolsk-na-Amure State University

*for correspondence: Morozova_Tatiana_Dmitrievna@mail.ru

**Article info**

Received:

27 December 2022

Accepted for publication:

15 June 2023

Accepted:

20 June 2023

Published:

30 June 2023

Keywords: synthesis, complex, iron(II), copper(II), 2,6-bis(1H-imidazole-2-yl)-4-methoxy-pyridine, spectroscopy, magnetic properties

Abstract.

Coordination compounds of iron(II) and copper(II) with 2,6-bis(1H-imidazole-2-yl)-4-methoxy-pyridine (L) of the compositions $[FeL_2]SO_4 \cdot 2H_2O$ (I) and $[CuLCl_2]$ (II) were synthesized and investigated. The compounds were studied using X-ray phase and X-ray diffraction analysis, infrared and electron (diffuse reflection spectra) spectroscopy, static magnetic susceptibility. It was shown that the new ligand is coordinated to metal(II) in a tridentate-cyclic type by an atom of N pyridine and two atoms of N3 imidazole cycles. In complex I, the FeN_6 coordination node is implemented. In complex II, the coordination polyhedron of copper(II) is completed to a tetragonal pyramid due to two chlorine ions, its node is CuN_3Cl_2 . In the electronic spectrum of complex I, an absorption band with a maximum at 936 nm (d-d transition ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ in a weak ligand field) is observed, it is characteristic of the spectra of high-spin octahedral iron(II) complexes with nitrogen-containing ligands. The calculated values of the splitting parameters indicate that in complex I, during cooling, the phenomenon of spin-crossover ${}^5T_2 \leftrightarrow {}^1A_1$ (SCO) is very likely to manifest. Experimental study of the dependence of the $\mu_{eff}(T)$ for the iron(II) complex and its hydrate confirmed the fact of SCO, which is accompanied by thermochromism – the orange color of the sample reversibly changes to dark purple upon cooling.

For citation: Morozova T.D., Shakirova O.G. Iron(II) and copper(II) complexes with a new ligand 2,6-bis(1H-imidazole-2-yl)-4-methoxy-pyridine. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2023; 3(157):35-43. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2023-3-35-43, EDN: WKCNAV

REFERENCES

- Gütlich P., Goodwin H. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III. Top Curr. Chem. Springer Berlin Heidelberg. 2004; 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 Physics. 2014; 40:571-585.
- Gütlich P. Coordination Chemistry Reviews. 2001; 219–221:839–879.
- Halcrow M. A. Crystals. 2016; 6(5):58.
- Boillot M.-L., Zarembowitch J., Sour A. Spin Crossover in Transition Metal Compounds II, Top Curr. Chem. Springer Berlin Heidelberg. 2004. P. 261–276.
- Miller R.G., Brooker S. Chem. Sci. 2016; 7:2501–2505.
- Shakirova O.G., Lavrenova L.G. Crystals. 2020; 10:843.
- Bousseksou A., Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W. Chem. Soc. Rev. 2011; 40:3313–3335.
- Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W., Bousseksou A. Adv. Mater. 2018; 30:1703862.
- Ibrahim N.M.J.N. [et al.] Materials Research Bulletin. 2020; 126:110828.
- Shakirova O. G., Lavrenova L. G., Kuratieva N. V. et al. Journal of Structural Chemistry. 2017; 58(5):919-925.
- Shakirova O. G. Magnetically active coordination compounds of Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with N,O-heterocyclic ligands: synthesis, structure, properties : specialty 02.00.01 "Inorganic Chemistry" : dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences. Novosibirsk, 2018. 321 p.
- Shakirova O. G. Scientific notes of Komsomolsk-na-Amure State Technical University. 2020; 1(1(41)):113-118.

15. Shakirova O. G. Lecture Notes in Networks and Systems. 2021; 200: 319-330.
16. Shakirova O. G., Korotaev E. V., Petrov S. A. Journal of Structural Chemistry. 2022; 63(9):1538-1550.
17. Zapolotsky E. N., Babailov S. P., Kokovkin V. V. et al. Journal of Structural Chemistry. 2022; 63(6):923-929.
18. Halcrow M.A. Chem. Lett. 2014; 43:1178–1188.
19. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. John Wiley & Sons; 1986.
20. Lever A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy. Studies in physical and theoretical chemistry. 1984; 33.
21. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. New York: J. Wiley and Sons; 1999.
22. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of transition metal ions, Pure and applied physics. Academic, NY. 1970; 33.
23. Figgis B.N., Hitchman M.A. Ligand field theory and its application. Wiley-VCH, NY. – 2000.
24. Hauser A. Ligand field theoretical considerations. Top. Curr. Chem. Springer Berlin Heidelberg. 2004; 233:49–58.
25. Carlin R.L. Magnetochemistry. Springer-Verlag. 1986.
26. Shakirova O. G., Morozova T. D. Materials of the VI All-Russian Conference "Chemistry and Chemical Technology: achievements and prospects", Kemerovo: Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, 2022; 127.1-127.5.
27. Morozova T. D., Shakirova O. G. Collection of scientific articles of the International Scientific and Practical Conference of students, postgraduates and young scientists dedicated to the 80th anniversary of the birth of Professor F.F. Niyazi, Kursk, November 16, 2022 / Southwest State University; Raunvísindastofnun Háskólans; University of Szeged; Omsk State Medical University. Kursk: Southwest State University, 2022; 134-137.

© 2023 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Tatiana D. Morozova, student, Komsomolsk-na-Amure State University, (27 Lenin Prospect, Komsomolsk-on-Amur, 681013, Russian Federation), e-mail: Morozova_Tatiana_Dmitrievna@mail.ru

Olga G. Shakirova, Dr. Sc. in Chemistry, professor, (27 Lenin Prospect, Komsomolsk-on-Amur, 681013, Russian Federation), e-mail: Shakirova_Olga@mail.ru

Contribution of the authors:

Tatiana D. Morozova– synthesis of complexes, obtaining IR spectra

Olga G. Shakirova– formulation of a research task, review of relevant literature, scientific management, identification of complexes, conclusions, writing a text

All authors have read and approved the final manuscript.

