

УДК 541.49:542.06:546.723

КОНВЕРСИЯ НИЗКОСПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ В МОНОХЕЛАТНОМ КОМПЛЕКСЕ Fe(III) С АСИММЕТРИЧНЫМ АЗОМЕТИНОВЫМ ТРИДЕНТАТНЫМ ЛИГАНДОМ**М.С. Груздев¹, Н.Е. Домрачева², А.И. Александров³, В.П. Осипова⁴, У.В. Червонова¹,
А.М. Колкер¹, Т.В. Пашкова³, Д.В. Барахтенко³**¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, e-mail: gms@isc-ras.ru²Казанский физико-технический институт КНЦ РАН³Ивановский государственный университет⁴Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

Статья поступила 12 июля 2011 г.

С доработки — 11 апреля 2012 г.

Получен железо(III)содержащий комплекс с асимметричным тридентатным азометиновым лигандом 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамином с противоионом PF_6^- . Наличие иона-комплексообразователя подтверждено Фурье-ИК спектрами в дальней области. Структура соединений установлена методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным анализатором (MALDI-ToF). Результаты масс-спектрометрических исследований согласуются с данными элементного анализа. Найдено, что реакция комплексообразования соли железа с асимметричным тридентатным лигандом приводит к получению соединений состава 1:1 с октаэдрической упаковкой иона металла в комплексе. Исследовано электрохимическое поведение соединения в органических растворителях. Методом ЭПР показано, что ионы железа(III) в комплексе находятся как в низкоспиновом (НС), так и высокоспиновом (ВС) состояниях. НС и ВС центры железа(III) связаны в димерную структуру, в которой молекула воды и противоион PF_6^- выполняют роль соединительных мостиков. Установлено также, что для НС комплексов, находящихся в низкотемпературной фазе (4,2—300 К), электронное состояние $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ является основным. Обнаружено, что перевод образца в высокотемпературную жидкокристаллическую (387—405 К) фазу сопровождается конверсией НС состояний иона Fe(III) $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1 \leftrightarrow (d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$. Переключение НС состояний обратимо по температуре и управляется температурой. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что полученное соединение состоит из димеров, образованных за счет водородной (O—H...F) связи.

Ключевые слова: комплексы Fe(III), основание Шиффа, электронный парамагнитный резонанс, строение, масс-спектрометрия, ИК спектроскопия, димер, водородная связь, надмолекулярная упаковка.

В современной координационной органической химии основания Шиффа — системы с азометиновыми связями C=N — занимают одно из главенствующих мест. Интерес к комплексам металлов на основе азометинов связан с возможностью широкого варьирования строения как лигандных, так и координационных систем [1, 2]. На основе азометиновых хелатов созданы биомиметрические модели активных центров негемовых металлопротеинов [3], катализаторы химических реакций [4], жидкокристаллические и люминесцирующие [5—7], а также полимерные материалы [8]. Отдельное место среди металлокомплексов с основаниями Шиффа

в качестве лигандов занимают магнитоактивные и спин-переменные материалы [9—11]. Объектом исследования в настоящей статье является монокелатный комплекс железа(III) на основе тридентатного азометинового лиганда 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-окси-2-гидроксibenзальдегида с противоионом PF_6^- .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реактивы и растворители имели квалификацию ХЧ и не подвергались дополнительной очистке. Синтез 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-окси-2-гидроксibenзальдегида проводили в соответствии с методикой, приведенной в [12, 13]. Синтезы целевых соединений проводили по схеме 1 непосредственно через образование основания Шиффа, без выделения лиганда из раствора, с последующим комплексообразованием с солью железа(III). Замену противоиона осуществляли метатезисом за счет добавления избытка гексафторфосфата калия в спиртовой среде. С целью проверки чистоты и индивидуальности полученного соединения были выполнены элементный анализ, ИК и ЯМР спектроскопические исследования.

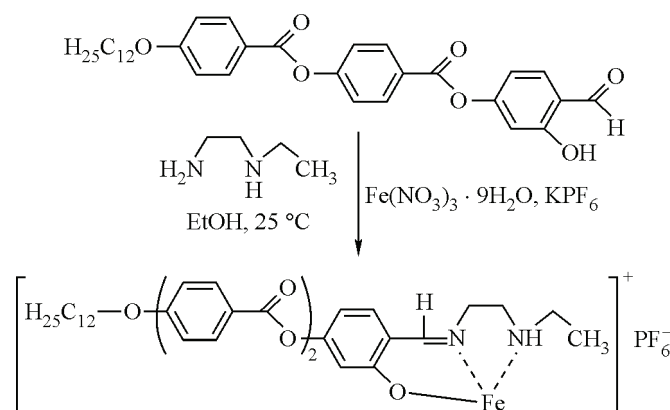


Схема 1. Получение комплекса железа **1** на основе азометина, производного 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-окси-2-гидроксibenзальдегида с противоионом PF_6^-

Спектральные характеристики полученного соединения приведены ниже.

Fe(III)-содержащий комплекс с анионом PF_6^- (1**).** Навеску 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-окси-2-гидроксibenзальдегида [12, 13] (1,5 г) растворяли в 30 мл этилового спирта при постоянном перемешивании. Добавляли N'-этил-N-этилендиамин (0,24 г) и KOH (0,209 г), растворенные в спирте (10 и 10 мл соответственно). Перемешивали в течение 30 мин. Затем медленно приливали спиртовый раствор (40 мл) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,55 г). Реакционную массу перемешивали в течение 30 мин. и добавляли раствор KPF_6 (1,01 г) в 10 мл спирта. Перемешивание вели в течение 2 ч, затем мелкодисперсный осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре. Продукт **1** — твердый мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Выход 1,91 г. Найдено, %: С 43,44, Н 4,69, N 5,69, O 15,92. $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_6\text{FeP}_2\text{F}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 43,37, Н 4,72, N 4,11, O 14,55.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3438,86 (с, валентные колебания OH), 3182,34, 3068,53 (с, ароматические, валентные C—H колебания), 2922,93 (с, —CH₃ — асимметричные колебания), 2857,06 (с, —(CH₂)_n— — асимметричные и симметричные колебания), 1735,70 (с, C=O), 1626,41 (с, C=N), 1602,42, 1542,0, 1505,57 (с, колебания ароматического кольца), 1255,58, 1202,57, 1162,03 (с, Alk—C—O—C(Ph), колебания простого эфира), 1056,85 (ср, NH-колебания); 845,73 (ср, симметричные колебания 1,4-дизамещенного ароматического кольца); 844,48, 556,61 (с, колебания неорганического иона PF_6^-), 763,97 (с, —(CH₂)_n— — маятниковые колебания).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , TMC): δ , м. д. 0,91 м (6H, —CH₃); 1,29 м (16H, —CH₂—Alk); 1,48 т (2H, —O—CH₂—CH₂—Alk); 1,85 с (2H, —CH₂—); 2,09 д (2H, —CH₂—Alk); 3,07 т (2H,

N—CH₂—); 3,73 т (2H, N—CH₂—CH₂—NH); 4,07 с (2H, —O—CH₂—Alk); 5,16 с (1H, —NH—CH₂—); 5,89 кв (1H, —CH=N—); 7,02 м (4H, H—Ph); 7,48 м (2H, H—Ph); 7,78 д (2H, H—Ph); 8,18 д (1H, H—Ph); 8,26 д (2H, H—Ph).

ИК спектры соединений были записаны на приборе Bruker Vertex 80V в областях 7500—370 см⁻¹ и 670—190 см⁻¹ в таблетках KBr и CsBr. ЯМР спектры на ядрах ¹H (500,17 МГц) регистрировали на приборе Bruker Avance-500. Элементный анализ для кристаллических соединений выполнен на анализаторе FlashEA 1112. Масс-спектры фиксировались с помощью метода MALDI-ToF на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex в режиме положительных ионов с использованием рефлектомода, напряжение мишени 20 кВ. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксибензойная кислота. Образцы готовили растворением исследуемого комплекса в хлороформе ($c = 10^{-4}$ — 10^{-6} моль/л) и смешивали в соотношении 1:1 с раствором матрицы (20 мг/мл) в 30%-м водном ацетонитриле. Число циклов сканирования от 300 до 1200.

Электрохимические исследования проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-pro в атмосфере аргона. Рабочий электрод — стационарный платиновый электрод диаметром 3 мм, вспомогательный электрод — платиновая пластина ($S = 18$ мм²). Электрод сравнения (Ag/AgCl/KCl) с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала 0,2 В/с. Циклические вольтамперограммы были получены по стандартным методикам [14] в дихлорметане на фоне 0,1 М ⁿBu₄NClO₄ при концентрации исследуемого соединения 5 мМ. Тетрабутиламмоний перхлорат (ⁿBu₄NClO₄ 99 %, Acros) дважды перекристаллизован из водного этанола и высушен в течение 48 ч в вакууме при 50 °С.

Спектры электронного парамагнитного резонанса регистрировали на CW-EPR EMXplus Bruker спектрометре в X-диапазоне (9,41 ГГц), оснащенном Oxford криостатом, позволяющим варьировать температуру от 4,2 до 300 К.

Рентгеносъемку проводили в фильтрованном (Zr фильтр) MoK_α-излучении с помощью многофункционального дифрактометра BRUKER AXS D8 с линейным многоканальным детектором VANTEC-1. Для регистрации малоугловых дифракционных максимумов использовали малоугловую рентгеновскую установку KPM-1 с линейным координатным детектором РКД-1 и CuK_α-излучение (Ni фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение целевого соединения исследовали методами инфракрасной спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии.

Инфракрасная спектроскопия. Исследование комплекса **1** методом колебательной инфракрасной спектроскопии преследовало две цели: подтверждение образования основания Шиффа и установление наличия координированного иона железа в структуре комплекса. Сильная полоса поглощения около 1639 см⁻¹, характерная для связи (HC=N) [15, 16], рядом с полосой колебаний карбоксильной группы C=O (1738—1734 см⁻¹) в составе сложноэфирного фрагмента молекулы [16, 17], указывает на образование азометина непосредственно в растворе между альдегидной и аминогруппой. Отсутствие в ИК спектре полосы поглощения фенольной группы ν(O—H) при 1617 см⁻¹ — фрагмента салицилового альдегида — указывает на координацию металла через кислород депротонированной гидроксигруппы лиганда. Образование координированного узла вокруг иона Fe³⁺ хорошо регистрируется в дальнем диапазоне ИК спектра. Участие фенольного кислорода и азота азометинового нитрата в ближайшем окружении железа проявляется в виде валентных колебаний полос Fe—O при 420 см⁻¹ и Fe—N при 511—518 см⁻¹ [18, 19]. В комплексе наблюдаются характеристические полосы связи M—X (X = PF₆⁻) при 323 и 279 см⁻¹, что свидетельствует о наличии железа как иона-комплексобразователя в составе комплекса и вхождении PF₆⁻ в ближайшее окружение железа(III). Полосы поглощения противоиона в комплексе специфичны для гексафторфосфата ~844, 556 см⁻¹ [17, 20].

Т а б л и ц а 1

Соединение	Потенциал окисления, В			Потенциал восстановления, В		
	$E_{па1}$	$E_{па2}$	$E_{па3}$	$E_{пк1}$	$E_{пк2}$	$E_{пк3}$
$C_{37}H_{47}N_2O_6FeP_2F_{12} \cdot 2H_2O$	-0,30	0,13	1,50	-0,38	-0,90	

Таким образом, координационное окружение иона железа в комплексе включает в себя два атома азота фрагмента N-этил-N-замещенного этилендиамина, и гидроксильную группу, фрагмент салицилового альдегида. Противоион PF_6^- занимает четвертую позицию в координационной плоскости, сформированной тремя (ONN) атомами тридентатного лиганда. Октаэдрическое окружение завершают две молекулы воды, располагающиеся в аксиальных (*транс*) позициях относительно хелатной плоскости. Такое координационное окружение было определено Леоваком в аналогичном (но не в жидкокристаллическом) комплексе [21] с асимметричным лигандом основания Шиффа, и по аналогии с ним мы определяем структуру комплекса **1**. Один анион PF_6^- в данной структуре входит во внутреннюю координационную сферу, а другой находится во внешней координационной сфере комплекса. Такое строение комплекса обеспечивает возможность образования димерных структур за счет взаимодействия гексафторфосфат-иона с соседним комплексом [22] через молекулу воды.

Электрохимия. На циклических вольтамперограммах (ЦВА) соединения **1** присутствуют пики окисления и восстановления, потенциалы которых приведены в табл. 1.

Окисление $C_{37}H_{47}N_2O_6FeP_2F_{12} \cdot 2H_2O$ имеет обратимый характер при развертке потенциалов в узкой области от нуля до $-0,70$ В (рис. 1). Для данного соединения при развертке потенциалов от $-1,70$ до $+1,70$ В в анодной области отмечается мультиэлектронная волна при потенциале $1,50$ В. Вероятно, при этом потенциале происходит окисление фенола, входящего в состав лиганда. На обратной ветви ЦВА наблюдается пик при потенциале $-0,38$ В, соответствующий восстановлению хинона, который получился при окислении фенола. В катодной области комплекса наблюдается необратимая волна при потенциале $-0,90$ В, соответствующая редокс-переходу $Fe^{2+} \setminus Fe^+$.

Устойчивость и наличие железа в структуре комплексов нашли свое подтверждение в данных масс-спектрометрии по методу MALDI-ToF-MS. Масс-спектр свидетельствует о существовании ряда устойчивых ионов, характеризующих ионы трехвалентного железа в его ближайшем окружении. Выступающий в качестве лиганда азометин с молекулярной массой ~ 618 присутствует в масс-спектре комплексного соединения **1** (табл. 2). Ввиду того, что присутствие иона железа в координационной сфере комплекса было установлено, проводили расчет увеличения молекулярной массы за счет присоединения железа и противоиона, руководствуясь вышеизложенными результатами ИК и ЭА измерений.

В масс-спектре соединения не наблюдается молекулярных ионов состава — органическое окружение к иону Fe^{3+} как 2:1. Отсюда можно сделать вывод, что комплекс является монохелатной структурой. Для соединения **1** удается зарегистрировать молекулярные ионы, в состав которых наряду с ионом железа входят два аниона (см. табл. 2), т.е. подтверждается образование октаэдрической упаковки иона железа в комплексе. Анализируя масс-спектры комплекса, можно предполо-

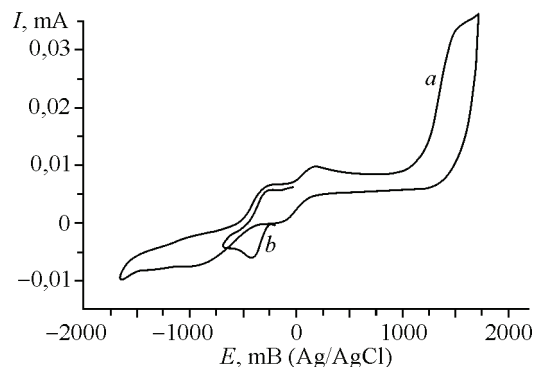


Рис. 1. ЦВА соединения $C_{37}H_{47}N_2O_6FeP_2F_{12} \cdot 2H_2O$ (CH_2Cl_2 , Pt, $0,1$ М nBu_4NClO_4 , $c = 5$ мМ, Ag/AgCl, $v = 0,2$ В \cdot с $^{-1}$): в диапазоне потенциалов от $-1,70$ до $+1,70$ В (a); в диапазоне потенциалов от 0 до $-0,7$ В (b)

Значения m/z комплекса 1

Ион	$I_{\text{отн}}, \%$	m/z		Ион	$I_{\text{отн}}, \%$	m/z	
		эксп.**	теор.*			эксп.**	теор.*
$\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_6\text{FeP}_2\text{F}_{12}$							
$[\text{L}^+]$	1,55	617,42	616,78	$[\text{L} \cdot \text{Fe} \cdot \text{PF}_6 \cdot \text{K}]^+$	9,12	846,77	856,59
$[\text{L} \cdot \text{Fe} \cdot \text{NH}_4]^+$	1,34	687,65	690,66	$[\text{L} \cdot 2\text{PF}_6]^+$	4,56	907,96	906,69
$[\text{L} \cdot \text{Fe} \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{K}]^+$	8,06	743,82	747,69	$[\text{L} \cdot \text{Fe} \cdot 2\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$	5,27	983,25	980,43

* Значение гипотетического состава молекулярного иона лиганда $[\text{L}^+]$ с включением ионов металла.

** Состав экспериментального молекулярного иона.

жить правильность вывода сделанного ранее, что один анион PF_6^- располагается во внутренней координационной сфере, а второй PF_6^- — во внешней. Завершают октаэдрическую упаковку железа координированные к нему две молекулы воды, делая молекулу в целом нейтральной.

На основе данных элементного анализа (см. табл. 1) и масс-спектрометрии (см. табл. 2) можно построить структурную модель комплекса, представленную на схеме 2.

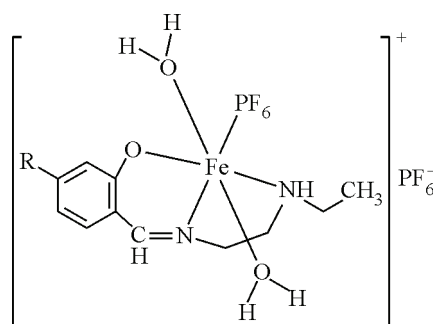


Схема 2. Структура монокатионного комплекса 1

Сочетание результатов трех изложенных выше методов позволило сделать вывод о структуре комплекса и координации иона железа в нем. Сделанный вывод совпадает с высказанными ранее предположениями [12, 23].

ЭПР исследование. С целью изучения электронного строения соединения 1 было исследовано методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В низкотемпературной области (4,2—100 К) в спектре ЭПР комплекса 1 преобладали два вида сигналов: линия с $g_{\text{эфф}} = 4,3$, обусловленная высокоспиновыми (ВС, $S = 5/2$) центрами Fe(III), и сигнал, локализованный в области $g \sim 2$, обусловленный низкоспиновыми (НС, $S = 1/2$) ионами Fe(III) (рис. 2).

Спектр ЭПР ВС центров, имеющих основное состояние ${}^6S_{5/2}$ ($3d^5$), описывался спин-гамильтонианом вида:

$$\hat{H} = g\beta BS + D[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (1)$$

где D и E — параметры тонкой структуры, характеризующие величину и симметрию локальных кристаллических полей на ионе железа. Наличие сигнала с $g_{\text{эфф}} = 4,3$ свидетельствовало о том, что ВС ионы Fe(III) находятся в сильно искаженных позициях с $D \gg h\nu$ и $E/D \approx 1/3$ (где $h\nu = 0,3 \text{ см}^{-1}$ в X -диапазоне измерений) [24]. Спектр ЭПР НС центров Fe(III), имеющих основное состояние 2T_2 (t_{2g}^5), описывался спин-гамильтонианом ромбической симметрии:

Рис. 2. Спектры ЭПР (X-диапазон) комплекса **1** в низкотемпературной области

$$\hat{H} = \beta(g_x \hat{B}_x \hat{S}_x + g_y \hat{B}_y \hat{S}_y + g_z \hat{B}_z \hat{S}_z). \quad (2)$$

Экспериментальные и расчетные значения компонент g -тензора для НС центров Fe(III) первого и второго типа (речь о которых пойдет далее) приведены в табл. 3.

Исследование температурной зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР ВС и НС центров для данного соединения показало, что обе зависимости проявляют максимум при $T_N = 7$ К (рис. 3, а). Выше T_N интенсивности кривых следуют закону Кюри-Вейсса с константами $\theta_1 = -14,1$ К и $\theta_2 = -15,1$ К для НС и ВС центров (см. рис. 3, б и в) соответственно. Отрицательный знак константы θ указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами железа. Если мы нормируем интегральные интенсивности каждой молекулярной фракции к единице и наложим эти кривые друг на друга, то увидим полностью идентичное поведение ВС и НС центров (см. рис. 3, а), несмотря на существенную разницу в значениях спина. Эта идентичность дает основание полагать, что ВС и НС ионы Fe(III) непосредственно связаны друг с другом и образуют димерную структуру, в которой противоион и молекула воды, вероятно, выполняют роль соединительных мостиков.

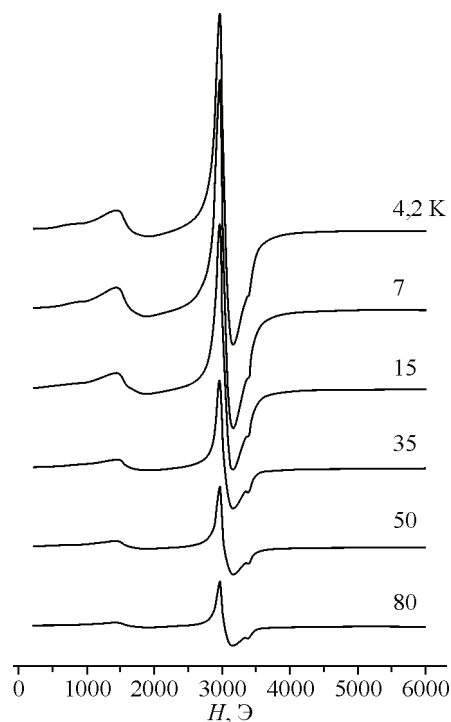
В высокотемпературной области соединение **1** демонстрирует необычное поведение (рис. 4), особенности которого будут рассмотрены далее шаг за шагом.

Интересной особенностью комплекса **1** является изменение числа НС центров ($n_{НС}$) относительно ВС ($n_{ВС}$) с изменением температуры (рис. 5, а). Температурная зависимость увеличения числа $n_{НС}/n_{ВС}$ центров может быть охарактеризована константой равновесия K , которая выражается с помощью известного термодинамического уравнения:

$$\ln K = \ln(n_{НС} / n_{ВС}) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (3)$$

где R — газовая постоянная. Термодинамические параметры — энтальпия ΔH и энтропия ΔS данного равновесного процесса, $\Delta H = 0,76$ кДж/моль и $\Delta S = 0,0056$ кДж/моль, были рассчитаны из линейной зависимости $\ln K$ от обратной температуры (см. рис. 5, б). Найденное значение энтальпии мало по величине и близко к энергии перехода одной молекулы воды из аксиальной (*транс*) позиции в *цис*-позицию относительно хелатной плоскости, равной 0,42 кДж/моль [25]. Близость величин дает нам основание полагать, что увеличение числа НС центров относительно ВС может быть связано с переходом молекулы воды из аксиальной (*транс*) позиции в *цис*-позицию в хелатной плоскости.

Другой интересной особенностью комплекса **1** является появление в спектре ЭПР второго типа НС центров, характеризующихся следующими магниторезонансными параметрами: $g_1 = 1,975$, $g_2 = 1,98$ и $g_3 = 2,165$. Этот второй тип НС центров лучше всего наблюдается при высо-



Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные значения g -тензоров НС центров Fe(III) в комплексе **1**

1	g_x	g_y	g_z	A	B	C	k	Δ/λ	V/λ	$\Delta E_{12}/\lambda$	$\Delta E_{13}/\lambda$
Первый тип	-2,215	-2,215	1,935	0,1007	0,9939	0	0,848	2,677	0,007	7,662	8,597
Второй тип	1,975	-1,98	-2,165	0,7436	0,0005	0,666	0,793	-5,506	1,489	8,984	21,056

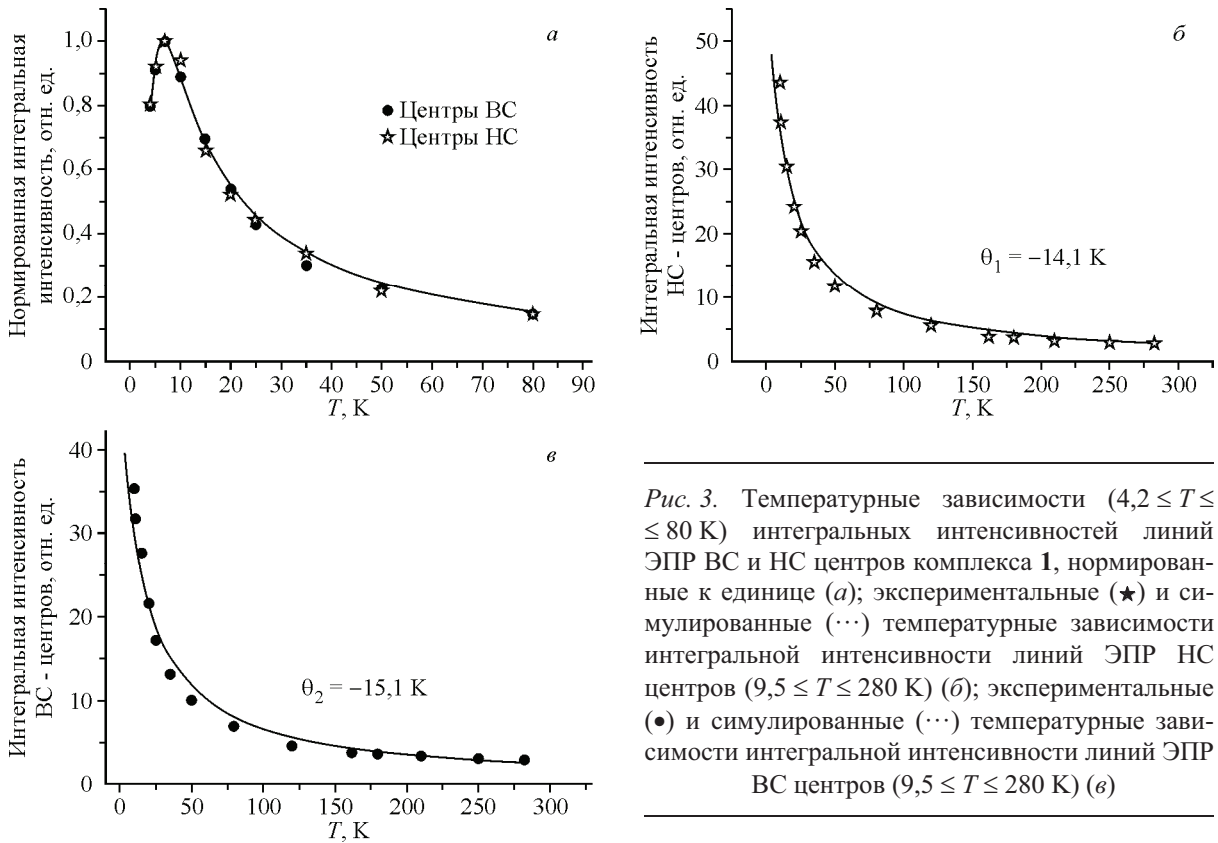


Рис. 3. Температурные зависимости ($4,2 \leq T \leq 80$ K) интегральных интенсивностей линий ЭПР ВС и НС центров комплекса **1**, нормированные к единице (а); экспериментальные (★) и симулированные (···) температурные зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР НС центров ($9,5 \leq T \leq 280$ K) (б); экспериментальные (●) и симулированные (···) температурные зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР ВС центров ($9,5 \leq T \leq 280$ K) (в)

ких температурах в жидкокристаллической (387—405 K) фазе (см. рис. 4). Симуляция спектров ЭПР позволяет разделить эти два различных типа НС центров и проследить динамику изменения числа НС центров второго типа (n_2) относительно первого (n_1) с вариацией температуры (рис. 6, а). Этот динамический процесс мы рассмотрим чуть ниже, а сейчас остановимся на определении основных электронных состояний и величин искажений координационных полиэдров в НС комплексах **1**.

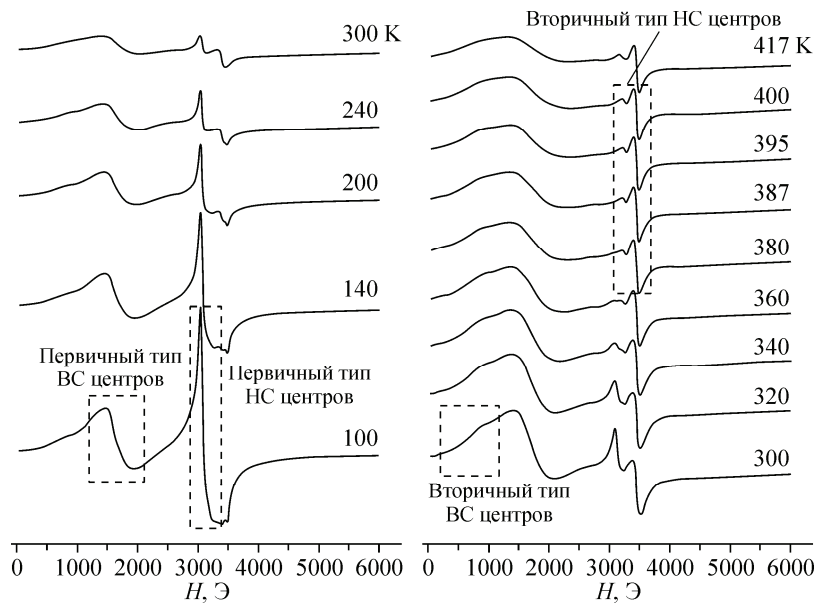
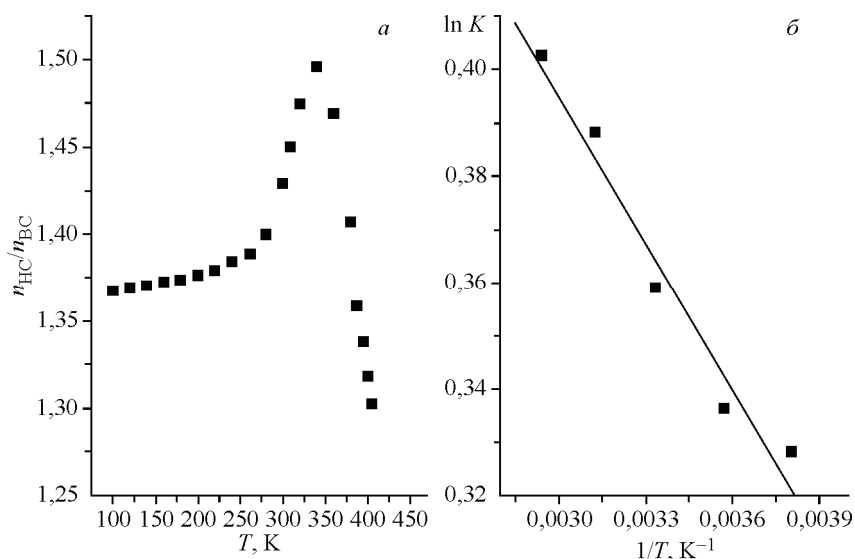


Рис. 4. Спектры ЭПР комплекса **1** в высокотемпературной области

Рис. 5. Изменение числа НС/ВС центров комплекса **1** с ростом температуры (а); температурная зависимость $\ln K$ от обратной температуры (б).
Сплошная линия рассчитана по уравнению (3)



Анализ g -тензоров НС соединений Fe(III) (d^5 электронной конфигурации) осуществляли с использованием подхода, разработанного впервые Б. Блини, М. О'Браен [26], согласно которому для основного крамерсова дублета:

$$\psi_1 = A|+1^+\rangle + B|\xi^-\rangle + C|-1^+\rangle, \tag{4}$$

$$\psi_2 = A|-1^-\rangle - B|\xi^+\rangle + C|+1^-\rangle,$$

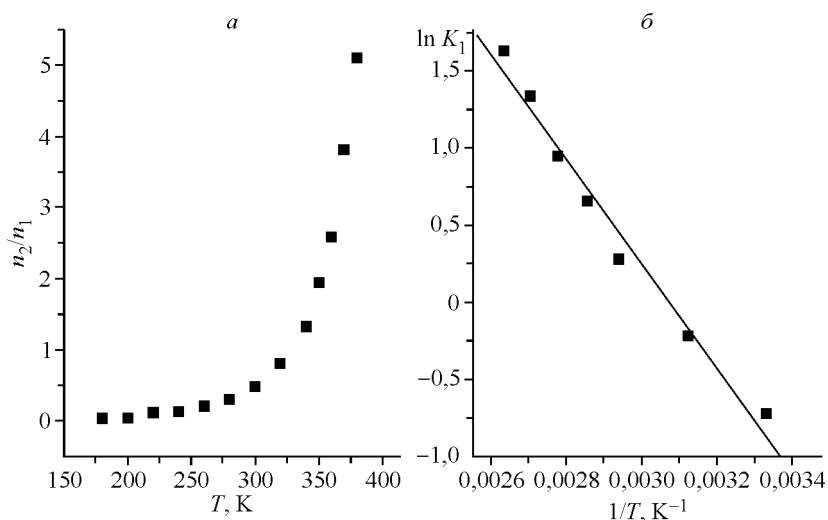
где $|1\rangle = -\frac{(d_{xz} + id_{yz})}{\sqrt{2}}$; $|-1\rangle = \frac{(d_{xz} - id_{yz})}{\sqrt{2}}$; $|\xi\rangle = id_{xy}$, возникающего из ${}^2T_{2g}$ -терма в результате

совместного действия тетрагональной (Δ), ромбической (V) компонент поля лигандов, а также спин-орбитального взаимодействия (λLS), получены следующие выражения для компонент g -тензора:

$$\begin{aligned} g_z &= -2[A^2 - B^2 + C^2 + k(A^2 - C^2)], \\ g_x &= 2[2AC - B^2 + kB\sqrt{2}(C - A)], \\ g_y &= -2[2AC + B^2 + kB\sqrt{2}(C + A)], \\ A^2 + B^2 + C^2 &= 1, \end{aligned} \tag{5}$$

где k — фактор орбитального сокращения. Процедура нахождения основного электронного со-

Рис. 6. Изменение числа второго типа НС центров относительно первого типа с вариацией температуры (а); температурная зависимость $\ln K_1$ от обратной температуры (б).
Сплошная линия рассчитана по уравнению (3)



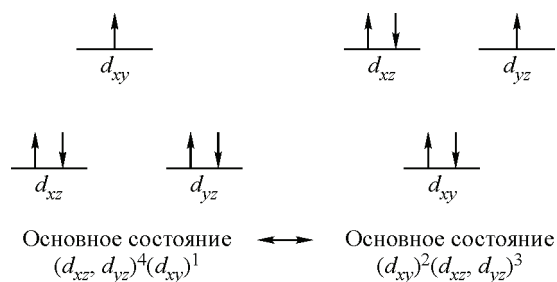


Рис. 7. Схема конверсии НС конфигураций комплекса 1

стояния системы и величин кристаллического расщепления сводилась к следующему. Используя экспериментальные значения компонент g -тензора и условие нормировки волновых функций, решением нелинейных уравнений (5) находили коэффициенты A , B , C и величину k . Составляя далее на функциях орбитального триплетта энергетическую матрицу (учитывающую Δ , V и взаимодействия λLS) и решая ее, находили уровни энергии (E_i) и численные значения величин Δ и V (в единицах спин-орбитальной константы λ). Выбор единственного решения сводился к установлению взаимной привязки магнитных и молекулярных осей. Результаты анализа g -тензоров двух типов НС центров Fe(III) приведены в табл. 3.

Как видно из этой таблицы, для НС центров первого типа значение коэффициента B близко к единице. Это свидетельствует о том, что неспаренный электрон локализован на d_{xy} -орбитали и состояние $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ является основным. Ситуация кардинально меняется для второго типа НС центров комплекса 1. Найденные коэффициенты A , B , C указывают, что в данной ситуации неспаренный электрон локализован на $(d_{xz} \pm d_{yz})$ -орбиталях и основным электронным состоянием системы является $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$. Переключение основных состояний в комплексе 1 обратимо по температуре.

Необходимо заметить, что впервые температурную конверсию между двумя электронными конфигурациями [27, 28] и состояниями с различной спиновой мультиплетностью наблюдали в комплексах меди(II) [29] и она была связана со сменой экваториального окружения иона Cu(II) и переходом адденда из аксиальной координации к плоскостной.

О возможности реализации двух электронных $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ и $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ конфигураций для НС ионов Fe(III) сообщалось ранее на примере ряда гемопротеиновых комплексов железа [30]. Однако изменение электронной конфигурации в гемопротеиновых комплексах было связано с варьированием основности хелатирующего к иону Fe(III) аксиального пиридинового лиганда: $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ основное состояние реализовалось для высокоосновных пиридиновых лигандов, а $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ конфигурация — для низкоосновных. Температурное переключение НС конфигураций $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1 \leftrightarrow (d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ для комплексов Fe(III), индуцируемое переходом системы в жидкокристаллическую фазу и наблюдаемое в одном и том же веществе, мы зарегистрировали впервые (рис. 7).

Вернемся теперь к динамическому процессу изменения числа двух типов НС центров с температурой (см. рис. 6, а). Температурная зависимость увеличения числа второго типа НС центров n_2 относительно первого n_1 может быть охарактеризована константой равновесия K_1 и описана уравнением (3). Термодинамические параметры — энтальпия ΔH_1 и энтропия ΔS_1 данного процесса, $\Delta H_1 = 27,9$ кДж/моль и $\Delta S_1 = 0,086$ кДж/моль, определялись также из линейной зависимости $\ln K_1$ от обратной температуры (см. рис. 6, б). Найденное значение энтальпии близко по величине к энергии активации $E_a = 28,8$ кДж/моль реориентационной подвижности PF_6^- -аниона в поликристаллическом соединении $NaPF_6$ [31]. На основании этого мы можем предположить, что изменение основного электронного состояния в НС комплексе 1 связано с переходом аниона PF_6^- из экваториальной позиции в аксиальную, которая до этого была занята молекулой воды.

В спектрах ЭПР комплекса 1 (см. рис. 6) регистрируется также появление и второго типа ВС центров: низкополевого сигнала с $g_{эфф} = 5,6$ (шириной 600 Э) и плохо разрешенного сигнала в области $g \sim 2$. Анализ данного спектра показывает, что он возникает от среднего крамерсова дублета при локальных кристаллических полях на ионе Fe(III) $D > 0,3$ см⁻¹ и $E/D \sim 0,1$. Интересно заметить, что интенсивности каждого типа НС и ВС центров изменяются синхронно: при низких температурах доминирует первый тип НС — $g_{xy} = 2,215$, $g_z = 1,935$ и ВС — $D > 0,3$ см⁻¹,

$E/D \sim 0,3$ центров, в то время как при высоких температурах (в жидкокристаллической фазе) — второй тип НС — $g_x = 1,975$, $g_y = 1,98$, $g_z = 2,165$ и ВС — $D > 0,3 \text{ см}^{-1}$, $E/D \sim 0,1$. Такое синхронное поведение дополнительно подтверждает димерную структуру комплекса **1**, которая определяется видом (H_2O или PF_6^-) и местом расположения соединяющих мостиков между НС и ВС центром. Предполагаемая димерная структура комплекса **1** представлена на схеме 3.

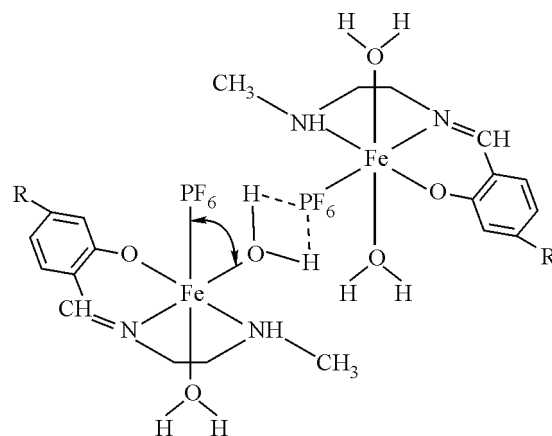


Схема 3. Модель образования димерной структуры

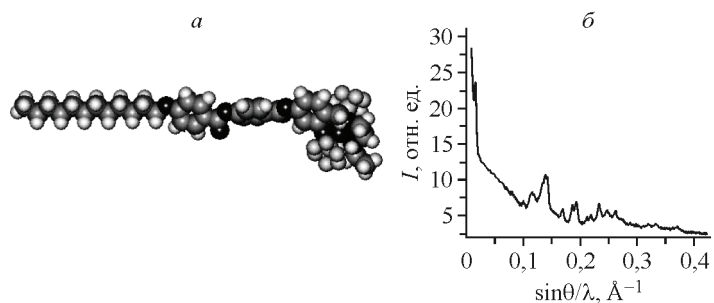
Рентгеноструктурный анализ. С целью подтверждения образования димерных структур в комплексе **1** дополнительно проведены рентгенографические исследования. Расшифровку дифрактограмм проводили маятниковым методом Ито [32]. При структурном моделировании использовали модели комплекса (рис. 8, *a*), построенные с помощью программы Nuser Chemistry: метод MM^+ , геометрическая оптимизация.

При комнатной температуре исследуемый металлокомплекс дает картину рентгеновского рассеяния, типичную для поликристалла (см. рис. 8, *b*). Результаты индирования дифракционных данных приведены в табл. 4 с указанием экспериментальных и расчетных брэгговских периодов и соответствующих индексов интерференции для кристаллической фазы металлокомплекса **1**.

По результатам индирования можно сделать следующие выводы. Решетка комплекса моноклинная с параметрами: $a = 36,32$, $b = 16,00$, $c = 7,30 \text{ \AA}$, $\beta = 122,7^\circ$. На элементарную ячейку приходится 4 молекулы, расчетная плотность $1,14 \text{ г/см}^3$.

В случае моноклинной решетки погасанию отражений с нечетными $0k0$ индексами (см. табл. 4) соответствуют пространственные группы $P2_1$ и $P2_1/m$ [33], однако с учетом симметрии молекул комплекса их упаковка возможна в такую решетку лишь с пространственной группой $P2_1$. Особенностью размещения молекул в элементарной ячейке с этой пространственной группой является их парная упаковка, которая, по-видимому, обусловлена не стерическим фактором, а сшивкой водородными связями ($\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$) соседних молекул антипараллельно расположенных в плоскости ab (рис. 9), что соответствует модели димерной структуры комплекса, предложенной на основе ЭПР данных (см. схему 2).

Рис. 8. Структурная модель комплекса **1** (*a*); комбинированная рентгеновская дифрактограмма металлокомплекса **1** (*b*)

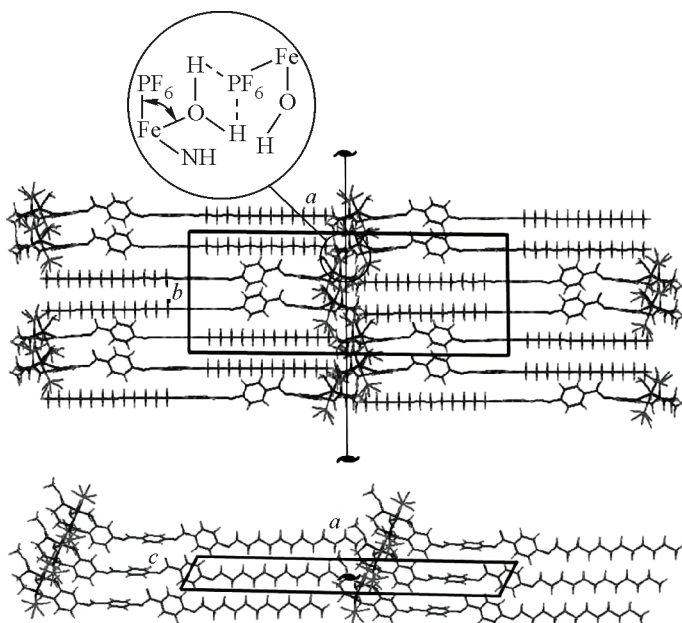


Экспериментальные и расчетные брэгговские периоды
и соответствующие индексы интерференции для кристаллической фазы металлокомплекса

№ П/П	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	hkl	№ П/П	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	hkl
1	30,58	30,58	100	13	2,36	2,35	142
2	7,98	8,00	020	14	2,28	2,27	413
3	7,19	7,21	20—1	15	2,10	2,12	10—3
4	6,15	6,15	001	16	2,03	2,01 2,03	013 —233
5	5,03	5,04	230	17	1,91	1,92 1,91 1,90	123 —243 033
6	4,31	4,33 4,30	231 301	18	1,85	1,85	223 133
7	3,71	3,72	340	19	1,73	1,74 1,73	413 333
8	3,61	3,60	402	20	1,66	1,66	—314
9	3,52	3,52 3,51 3,50	412 30—2 34—1	21	1,57	1,56 1,57	11—4 —234
10	2,95	2,93	341	22	1,50	1,51 1,50	—244 104
11	2,68	2,67	44—2	23	1,35	1,35	424
12	2,58	2,59 2,58 2,56	222 24—2 302 132				

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был получен комплекс Fe(III) с асимметричным моно-тридентатным азометиновым лигандом (L) и противоионом PF_6^- (где L — азометин 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамин). Наличие иона-комплексообразователя подтверждено Фурье-ИК спектрами в дальней области. Структура соединений установлена методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным анализатором (MALDI-ToF). Результаты масс-спектрометрических исследований согласуются с данными элементного анализа. Найдено, что реакция комплексообразования соли железа с асимметричным тридентатным лигандом приводит к получению соединений состава 1:1 с октаэдрической упаковкой иона металла в комплексе. Исследовано электрохимическое поведение соединения в органических растворителях. Методом ЭПР показано, что ионы железа(III) в комплексе находятся как в низкоспиновом (НС), так и высокоспиновом (ВС) состояниях. НС и ВС центры железа(III) образуют димерную структуру, в которой



молекула воды и противоион PF_6^- выполняют роль соединительных мостиков. Установлено также, что для НС комплексов, находящихся в низкотемпературной фазе (4,2—300 К), состояние $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ является основным. Обнаружено, что перевод образца в высокотемпературную, жидкокристаллическую (387—405 К) фазу сопровождается переключением НС электронных конфигураций $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1 \leftrightarrow (d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$, обратимым по температуре. Данные рентгеноструктурного

Рис. 9. Схема укладки молекул металлокомплекса **1** в моноклинной решетке в соответствии с пространственной группой $P2_1$

анализа подтверждают, что полученное соединение состоит из димеров, образованных за счет водородной (O—H···F) связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ № МК-893.2011.3, грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-01028, № 11-08-00335, а также программы Президиума РАН № 24.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Atwood D.A., Harvey M.J.* // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 1. – P. 37 – 52.
2. *Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I.* // J. Coord. Chem. – 2009. – **62**, N 2. – P. 151 – 204.
3. *Solomon E.I., Szilagyi R.K., George S. DeBeer, Basumallick L.* // Chem. Rev. – 2004. – **104**, N 2. – P. 419 – 458.
4. *Gibson V.C., Spitzmesser S.K.* // Chem. Rev. – 2003. – **103**, N 1. – P. 283 – 315.
5. *Hudson S.A., Maitlis P.M.* // Chem. Rev. – 1993. – **93**, N 3. – P. 861 – 885.
6. *Hoshino N.* // Coord. Chem. Rev. – 1998. – **174**, N 1. – P. 77 – 108.
7. *Organic Light-Emitting Devices.* / Eds. K. Muller, U. Shert. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
8. *Cozzi P.G.* // Angew. Chem., Int. Ed. – 2003. – **42**, N 25. – P. 2895 – 2898.
9. *Kahn O.* Molecular Magnetism. – Weinheim: Wiley – VCH, 1993.
10. *Gutlich P., Garcia J., Woike T.* // Coord. Chem. Rev. – 2004. – **104**, N 2. – P. 419 – 458.
11. *Sato O.* // Acc. Chem. Res. – 2003. – **36**, N 9. – P. 692 – 700.
12. *Червонова У.В., Груздев М.С., Колкер А.М., Манин Н.Г., Домрачева Н.Е.* // Журн. общ. химии. – 2010. – **80**, № 10. – С. 1643 – 1651.
13. *Червонова У.В., Груздев М.С., Колкер А.М.* // Журн. общ. химии. – 2011. – **81**, № 9. – С. 1515 – 1520.
14. *Наметкин Н.С., Торин В.Д., Кукина М.А.* // Успехи химии. – 1986. – **LV**, Вып. 5. – С. 815 – 842.
15. *Претч Э.* Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006.
16. *Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В. и др.* Органикум: В 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд. – М.: Мир, 2008. – Т. I.
17. *Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971.
18. *Черемисина И.М.* // Журн. структур. химии. – 1978. – **19**, № 2. – С. 336 – 351.
19. *Nawar N., Hosny N.M.* // Transition Met. Chem. – 2000. – **25**. – P. 1 – 8.
20. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965.
21. *Leovac V.M., Jevtic V.S., Jovanovic L.S., Bogdanovic G.A.* // J. Serb. Chem. Soc. – 2005. – **70**. – P. 393 – 422.
22. *Манин Ч., Барнес К.* Электрохимические реакции в неводных системах. – М.: Химия, 1974.
23. *Груздев М.С., Червонова У.В., Колкер А.М., Домрачева Н.Е.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 88 – 96.
24. *Wickman H.H., Klein M.P., Shirley D.A.* // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**. – P. 2113 – 2117.
25. *Blomberg M.R.A., Siegbahn P.E.M.* // Theor. Chem. Acc. – 1997. – **97**. – P. 72 – 80.
26. *Bleaney B., O'Brien M.C.M.* // Proc. Phys. Soc. – 1956. – **69**. – P. 1216 – 1231.
27. *Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Берус Е.И., Молин Ю.Н.* // Докл. АН СССР. – 1972. – **207**. – С. 138 – 141.
28. *Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д.* // Журн. структур. химии. – 1973. – **14**, № 6. – С. 994 – 1002.
29. *De Panthou F.L., Belorizky E., Calemczuk R., Luneau D., Marcenat C., Ressouche E., Turek P., Rey P.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**. – P. 11247 – 11253.
30. *Safo M.K., Gupta G.P., Watson C.T., Simonis U., Walker F.A., Scheidt W.R.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – **114**. – P. 7066 – 7075.
31. *Gutowsky H.S., Albert S.* // J. Chem. Phys. – 1973. – **58**. – P. 5446 – 5452.
32. *Ito T.* X-ray Studies on Polymorphism. – Tokyo: Muruzen Co. Ltd, 1950.
33. *Миркин Л.И.* Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. – М.: Наука, 1981.