

## ОБЗОРЫ

УДК 537.635:538.915:538.955

## СТУПЕНЧАТОЕ МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(III)

Н.Е. Домрачева<sup>1</sup>, В.Е. Воробьева<sup>1</sup>, А.В. Пятаев<sup>2</sup>, Р.А. Манапов<sup>2</sup>, Е.М. Зуева<sup>3</sup>,  
М.С. Груздев<sup>4</sup>, У.В. Червонова<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт КНЦ РАН

E-mail: domracheva@mail.knc.ru

<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет

<sup>3</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет

<sup>4</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

Статья поступила 21 февраля 2013 г.

Методом ЭПР и мессбауэровской спектроскопии изучен новый жидкокристаллический комплекс железа(III) с основанием Шиффа — 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-оксисалицилиден-2-аминопиридином с противоионом  $\text{PF}_6^-$ . Показано, что ионы  $\text{Fe(III)}$  существуют только в высокоспиновом (ВС,  $S = 5/2$ ) состоянии. Обнаружено, что под действием температуры система демонстрирует ступенчатое поведение произведения интегральной интенсивности линий ЭПР ( $I$ ) на температуру (которое пропорционально  $\chi T$ , где  $\chi$  — магнитная восприимчивость) с точкой перегиба  $\sim 80$  К. Выше 80 К детектируется новый спектр ЭПР, обязанный возбужденному  $S = 2$  состоянию и образованию димерных молекул (через кислородные мостики) с сильным внутримолекулярным антиферромагнитным обменным взаимодействием  $J_1 = 162,1 \text{ см}^{-1}$ . Ниже 80 К комплексы железа(III) организованы в одномерные цепочки, где величина обмена  $J_2 = 2,1 \text{ см}^{-1}$ . При 80 К в системе происходит структурный фазовый переход — переход от одномерной цепочечной организации ВС центров  $\text{Fe(III)}$  к димерным молекулам. На основании квантово-химических расчетов предложена модель биядерного комплекса железа(III).

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, магнитные свойства, спин-кроссовер, мессбауэровская спектроскопия, комплексы  $\text{Fe(III)}$ , основания Шиффа, жидкие кристаллы, квантово-химические расчеты, DFT.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к исследованию спин-переменных комплексов переходных металлов, обладающих переключаемыми магнитными свойствами и относящихся к перспективным материалам молекулярной наноэлектроники [1]. Такие соединения имеют энергетически близкие электронные термы разной спиновой мультиплетности, которые переключаются тепловыми, барическими и световыми внешними воздействиями.

В комплексах железа(III) с октаэдрическим координационным остовом ионы  $\text{Fe}^{3+}$  могут находиться либо в высокоспиновом ( ${}^6A_1$ ,  $S = 5/2$ ), либо в низкоспиновом ( ${}^2T_2$ ,  $S = 1/2$ ) состояниях в зависимости от соотношения между величинами расщепления уровней энергии  $d$ -электронов в кубическом кристаллическом поле и энергии спаривания спинов. Известно, что комплекс  $\text{Fe(III)}$  с основанием Шиффа (лигандом  $\text{H}_{\text{рап}}$ ) проявляет спиновый переход ( $S = 1/2 \leftrightarrow 5/2$ ) и под действием облучения (с длиной волны 300 нм) при температуре 5 К де-

монстрирует LIESST-эффект [ 2]: переход из низкоспинового (НС) состояния в метастабильное высокоспиновое (ВС) состояние.

Представлялось интересным установить, как наличие жидкокристаллических свойств соединения повлияет на его магнитное спин-переменное поведение и реализацию LIESST-эффекта. Для этой цели был синтезирован новый жидкокристаллический комплекс железа(III) с основанием Шиффа — 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-оксисалицилиден-2-аминопиридином с противоионом  $\text{PF}_6^-$ , имеющий такой же координационный узел и строение лиганда, как в случае комплекса  $\text{Fe}(\text{pap})_2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с лигандом  $\text{H}_{\text{pap}}$ , но с включением длинных линейных заместителей, обеспечивающих жидкокристаллические свойства соединения.

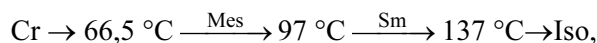
В качестве методов исследования выбраны электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и мессбауэровская спектроскопия, являющиеся наиболее информативными для изучения спиновых переходов и исследования обменных взаимодействий между магнитными центрами.

### ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЯ

Присутствие основания Шиффа в структуре комплекса железа(III) — 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-оксисалицилиден-2-аминопиридина с противоионом  $\text{PF}_6^-$  было установлено методом колебательной инфракрасной спектроскопии и времяпролетной масс-спектрометрией. На образование азометина непосредственно в растворе между альдегидной и аминогруппой указывало наличие сильных полос валентных колебаний связи  $\text{H}-\text{C}=\text{N}$   $1674 \text{ см}^{-1}$  и молекулярный ион состава  $[\text{L} \cdot \text{K}]^+$   $668,47 \text{ см}^{-1}$  [ 3, 4]. Наличие координированного иона Fe(III) хорошо регистрировалось в дальнем диапазоне ИК спектра. Из анализа спектров следовало, что комплекс представляет собой шестикоординированное бисхелатное соединение, а в координационную сферу иона  $\text{Fe}^{3+}$  включены 2 атома кислорода от фрагмента салицилового альдегида [5], 2 атома азота азометинового лиганда, связь  $\text{Fe}-\text{N}$ ,  $506-499 \text{ см}^{-1}$  [ 6] и 2 атома азота от фрагментов пиридина, связь  $\text{Fe}-\text{N}_{\text{py}}$ ,  $356-329 \text{ см}^{-1}$  [ 7].

На основе данных элементного анализа и масс-спектрометрии можно предложить следующую вероятную модель комплекса железа(III) (рис. 1).

Жидкокристаллические фазовые переходы соединения изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной термической микроскопии, которые показали, что комплекс железа(III) проявляет мезоморфные свойства. Так, в цикле нагрева при  $66,5 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит переход из твердого состояния в негеометрическую текстуру с последующим образованием миелиновых дорожек при  $97 \text{ }^\circ\text{C}$ . Точка просветления достигается при  $137 \text{ }^\circ\text{C}$ :



где Cr — кристаллическое, а Iso — изотропное состояние.

На рис. 2 представлена текстура образца в цикле нагрева (николи скрещены) при переходе негеометрической текстуры в смектическую (Sm) фазу с ростом миелиновых дорожек.

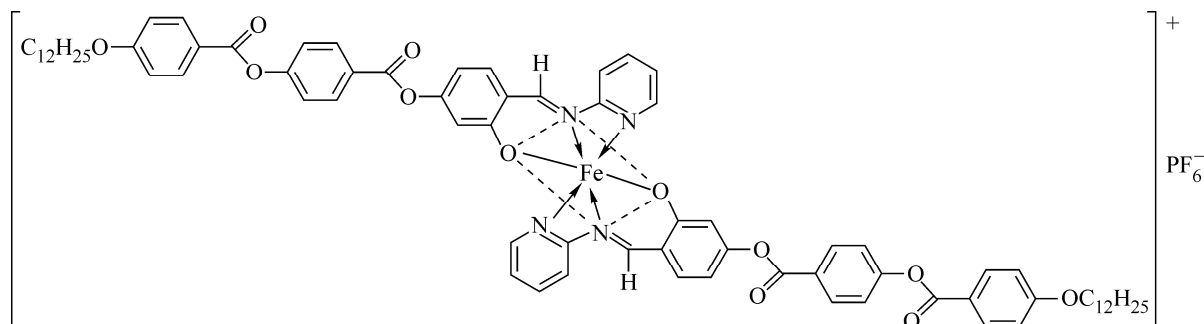


Рис. 1. Схематическая модель комплекса

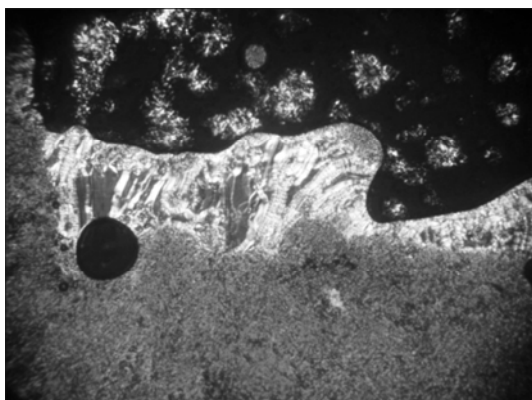


Рис. 2. Переход негеометрической текстуры в смектическую фазу с ростом миелиновых дорожек,  $T = 98\text{ }^\circ\text{C}$ , николи скрещены

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Методы исследований и методы расчета.

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

Мессбауэровские спектры детектировались на стандартном спектрометре NP255 (Венгрия) в режиме постоянного ускорения при комнатной температуре с использованием симметричного пилообразного закона изменения скорости с отдельным накоплением спектров при движении источника "вперед" и "назад", с их последующим суммированием для устранения искажения фоновой линии. В качестве детектора использовали сцинтилляционный счетчик с тонким (0,1 мм) кристаллом NaI(Tl). Спектры получены с источником  $^{57}\text{Co}$  в матрице Cr. Калибровку проводили по спектру  $\alpha\text{-Fe}$ . Все изомерные сдвиги отсчитывали от центра тяжести спектра стандартного поглотителя. Низкотемпературные мессбауэровские измерения проводили в гелиевом криостате с контактным охлаждением образца. Измерения при 80 К проводили в гелиевом криостате с заливкой жидкого азота в сосуд для жидкого гелия.

Все квантово-химические расчеты проводили методами DFT (PBE [ 8, 9 ] и B3LYP [ 10 ]) в рамках неограниченной процедуры SCF с помощью программных пакетов PRIRODA (версия 5.0) [ 11 ], GAUSSIAN09 [ 12 ] и ORCA (версия 2.8) [ 13 ] с использованием различных полно-электронных GTO-базисных наборов: в расчетах с помощью программного пакета PRIRODA использовали набор 3z [ 14 ] (TZ2P-качества), а в расчетах с помощью программных пакетов GAUSSIAN09 и ORCA — набор TZVP [ 15 ]. Оптимизацию геометрии проводили в рамках вычислительных процедур UPBE/3z (PRIRODA) и UB3LYP/TZVP (ORCA). Расчет параметра изотропного обмена проводили методом нарушенной симметрии [ 16 ] с использованием функционала B3LYP и базисного набора TZVP (GAUSSIAN09), хорошо зарекомендовавших себя в расчетах обменных кластеров [ 17, 18 ].

ИК спектры соединений были записаны на приборе Bruker Vertex 80V в областях  $7500\text{—}370\text{ см}^{-1}$  и  $670\text{—}190\text{ см}^{-1}$  в таблетках KBr и CsBr. Масс-спектры фиксировали с помощью метода MALDI-ToF на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex в режиме положительных ионов с использованием рефлектомоды, напряжение мишени 20 мВ. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту. Образцы готовили растворением исследуемого комплекса в хлороформе ( $c = 10^{-4}\text{—}10^{-6}$  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. Мощность лазера от 30 до 75 %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**ЭПР исследование.** Спектры ЭПР соединения ( $X$ -диапазон,  $h\nu = 0,3\text{ см}^{-1}$ ) регистрировали в температурном интервале 4,2—300 К, и наиболее характерные представлены на рис. 3.

При низких температурах спектр содержит два основных сигнала: сильную по интенсивности линию с  $g_1 = 4,3$ , растущую с понижением температуры, на левом крыле которой при уменьшении температуры возникает и усиливается дополнительная линия с  $g_2 = 9,6$ , и слабую по интенсивности линию с эффективным  $g$ -фактором  $g_3 = 2$  и шириной  $\Delta H_{p-p} = 200$  Гс. При температурах выше 100 К в спектре начинает появляться новая широкая ( $\Delta H_{p-p} = 2450$  Гс) структурная линия с  $g$ -фактором, близким к 2, растущая по интенсивности с ростом температуры.

Рис. 3. Спектры ЭПР ( $X$ -диапазон) соединения при различных температурах

Низкотемпературный спектр ( $T < 80$  К) принадлежит высокоспиновым (ВС) ионам Fe(III) с основным состоянием  ${}^6A_{1g}(3d^5)$  и описывается спин-гамильтонианом вида [19, 20]:

$$H = g\beta H_0 S + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

$g = 2$  и  $S = 5/2$ , где  $D$  и  $E$  — параметры тонкой структуры, характеризующие аксиальное и ромбическое искажение октаэдрического поля на ионе железа соответственно ( $0 < E/D \leq 1/3$ ).

Теоретические расчеты низкотемпературного спектра показывают [19, 20], что сигналы с  $g_1 = 4,3$  и  $g_2 = 9,6$  характеризуют ВС центры железа с параметром тонкой структуры  $D \gg h\nu = 0,3 \text{ см}^{-1}$  и сильным ромбическим искажением ( $E/D = 1/3$ ) (I-тип центров). Сигнал с эффективным  $g$ -фактором  $g_3 = 2$  обязан ВС центрам железа(III) с высокой симметрией ( $D \ll h\nu = 0,3 \text{ см}^{-1}$ ) кристаллического поля на ионе (II-тип центров). Доля комплексов II-типа мала и согласно соотношению интегральных интенсивностей линий ЭПР составляет 11 %.

Исследование температурной зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР ( $I$ ) соединения показало, что она имеет сложную, трехступенчатую зависимость: проходит через максимум при 15 К, затем монотонно падает до минимального значения при 80 К, а далее начинает постепенно расти (рис. 4, а). Произведение интегральной интенсивности спектра ЭПР на температуру ( $I \cdot T$ ) для моноядерных парамагнетиков, как известно, не должно зависеть от температуры. Для исследуемого нами соединения наблюдается ступенчатое поведение данной величины (рис. 4, б).

В настоящее время для комплексов железа известны три возможные причины ступенчатого поведения произведения ( $I \cdot T$ ) (которое пропорционально  $\chi \cdot T$ , где  $\chi$  — магнитная восприимчивость) от температуры [21]: образование биядерных соединений; наличие особого типа антиферромагнитных взаимодействий между HS и ВС центрами, приводящего к ступенчатому поведению спинового перехода [22, 23]; наличие в системе двух различных спиновых переходов,

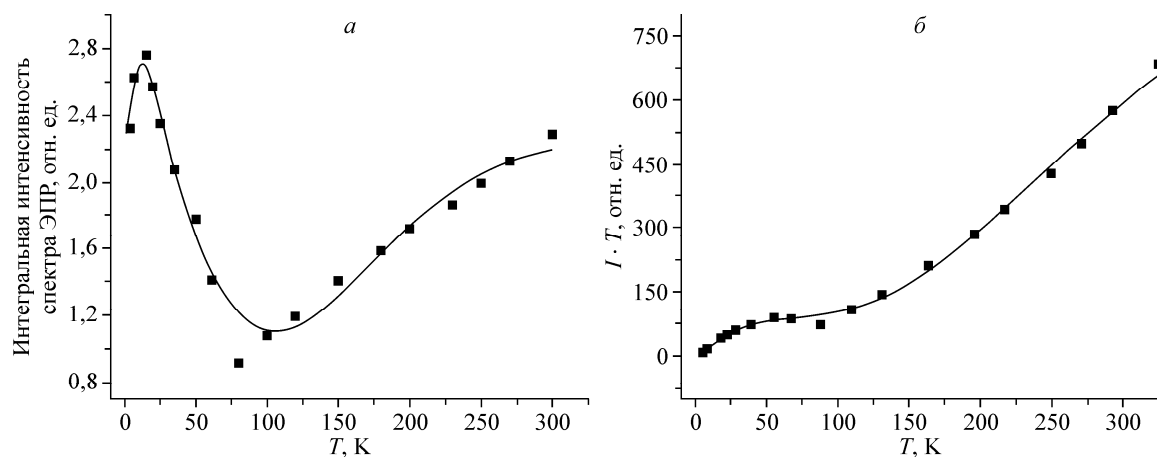


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР комплекса железа (а); зависимость произведения  $I \cdot T$  от температуры (б).

Сплошная линия рассчитана согласно уравнениям (3) и (4) (см. текст), точки — экспериментальные значения

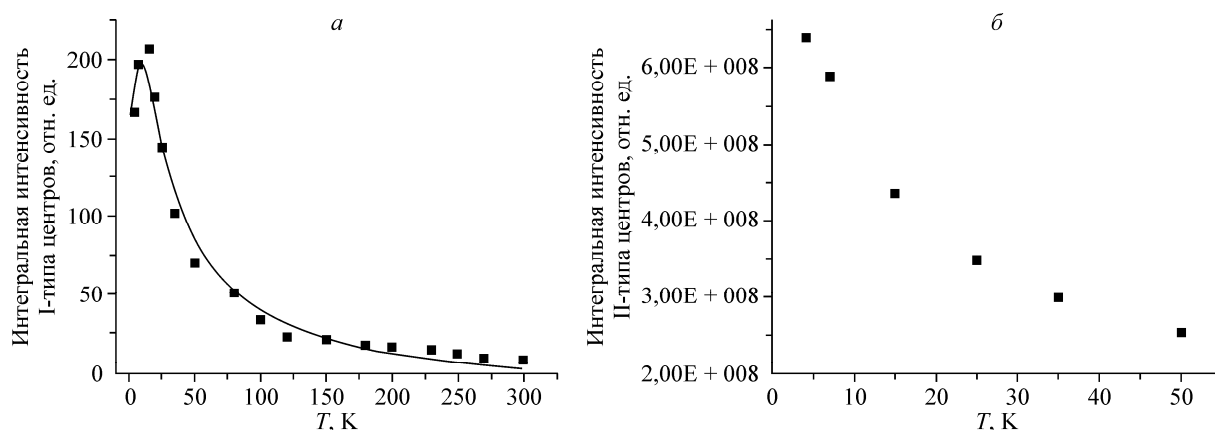


Рис. 5. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР для центров I-типа (а). Сплошная линия рассчитана по уравнению (3). Температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР для центров II-типа (б)

происходящих при различных температурах [ 1 ]. Поскольку в исследуемой системе спинового перехода не наблюдается (присутствуют только ВС центры), то вероятной причиной ступенчатого поведения величины ( $I \cdot T$ ) от  $T$  служит образование биядерных соединений. Отметим, что аналогичная ступенчатая температурная зависимость для произведения магнитной восприимчивости на температуру ( $\chi \cdot T$ ) от  $T$  зарегистрирована для биядерных  $\mu$ -оксо-комплексов железа(III) (см. рис. 11 работы [24]), в которой точку перегиба кривой наблюдали около 75 К, приблизительно как в нашем случае. Известно также, что биядерные  $\mu$ -оксо-комплексы железа(III) характеризуются сильным внутримолекулярным антиферромагнитным обменным взаимодействием ( $H = JS_1S_2$ ) через кислородный мостик Fe—O—Fe, а величина обмена варьируется  $J \approx 160 \div 265 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от вида лигандов [ 25 ].

С целью выявления обменных взаимодействий в нашем соединении была исследована температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР для каждого типа магнитных центров отдельно. Данная зависимость для ВС центров I-типа представлена на рис. 5, а. Видно, что она демонстрирует наличие максимума при  $T_N = 15 \text{ К}$ , выше  $T_N$  число центров монотонно уменьшается. Наличие максимума на кривой может быть обусловлено двумя причинами: обменными взаимодействиями между магнитными центрами и магнитной анизотропией иона Fe(III) (параметром  $D$ ). Вклад от магнитной анизотропии иона Fe(III) в магнитную восприимчивость (пропорциональную интегральной интенсивности линий ЭПР) определяется [ 26 ] выражением:

$$\begin{aligned} \chi &= (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) / 3, \\ \chi_{\parallel} &= \frac{C(1 + 9e^{-2b} + 25e^{-6b})}{4(1 + e^{-2b} + e^{-6b})}, \\ \chi_{\perp} &= \frac{C[9 + 8(1 - e^{-2b})/b + 9(e^{-2b} - e^{-6b})/2b]}{4(1 + e^{-2b} + e^{-6b})}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $b = D/kT$  и  $C = Ng^2\mu_B^2/kT$ . Расчет по формулам (2) показывает, что наилучшее согласие с экспериментальными данными получается при  $D = 2 \text{ см}^{-1}$ . Однако для такого значения  $D$ , согласно теоретическим расчетам [ 27 ], в  $X$ -диапазоне ( $h\nu = 0,3 \text{ см}^{-1}$ ) должен наблюдаться совсем иной спектр ЭПР. Таким образом, возникновение максимума на кривой обязано наличию обменных взаимодействий. В пользу этого говорят и результаты мессбауэровской спектроскопии, представленные ниже (см. рис. 11). Расчет температурной зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР для центров I-типа проводили в рамках модели линейных цепочек с изотропным обменным взаимодействием ( $H = 2J \sum_{m} S_i S_j$ ), поскольку цепочечная структура благо-

Рис. 6. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР для центров III-типа

приятствует упаковке молекул в смектические слои, а наше соединение демонстрирует наличие смектической фазы при высоких температурах. Аналитическая функция, описывающая температурную зависимость магнитной восприимчивости, определяется следующим выражением [28, 29]:

$$\chi = \frac{NS(S+1)g^2\mu_B^2}{3kT} \frac{1+u(K)}{1-u(K)}, \quad (3)$$

где  $u(K) = \coth K - 1/K$ ,

$$K = -\frac{2JS(S+1)}{kT}, \quad S = 5/2,$$

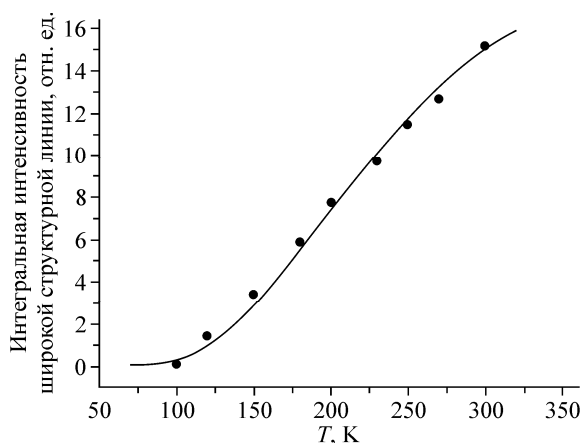
и  $J > 0$  соответствует антиферромагнитным обменным взаимодействиям. Обработка температурной зависимости (см. рис. 5, а) интегральной интенсивности для центров I-типа по формуле (3) дает величину обменного интеграла  $2J = 1,5 \text{ см}^{-1}$ .

Исследование температурной зависимости интенсивности линии ЭПР ВС центров II-типа показывает (см. рис. 5, б), что она максимума не проявляет, а описывается законом Кюри, т.е. центры II-типа являются изолированными и в обменных взаимодействиях не участвуют. Доля этих центров мала (~11 %).

Остановимся теперь на поведении высокотемпературного спектра ЭПР ( $T > 80 \text{ K}$ ), а именно, поведении широкой структурной линии с  $g$ -фактором 2, растущей по интенсивности с повышением температуры. Как отмечалось выше, идентичность магнитного поведения ( $\chi \cdot T$ ) от  $T$  для биядерных  $\mu$ -оксо-комплексов железа(III) [24] и ( $I \cdot T$ ) от  $T$  для нашего соединения позволяет полагать, что выше 80 K исследуемый нами комплекс железа имеет димерную структуру за счет сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия через кислородные мостики. В пользу данного предположения свидетельствует и аналогия в поведении спектров ЭПР для биядерного  $\mu$ -оксо-комплекса железа(III) [30] с нашим соединением. В спектре ЭПР биядерного комплекса железа(III), как и в нашем случае, на фоне линии с  $g = 4,3$  выше 80 K появляется новый спектр с центром  $g \sim 2$ , растущий по интенсивности с ростом температуры [30]. В работах [24, 30] приводятся рентгеноструктурные данные для монокристаллических образцов, наглядно показывающие образование димеров через кислородный мостик.

В рамках этих воззрений мы провели расчет температурной зависимости интегральной интенсивности широкой структурной линии для III-типа центров (рис. 6). В случае сильного антиферромагнитного ( $J > 0$ ) обменного взаимодействия  $J(S_1S_2)$ , связывающего два иона со спином  $S_1 = S_2 = 5/2$ , изотропный обмен приводит к образованию  $(2S_1 + 1)$  мультиплетов, где синглетное ( $S = 0$ ) немагнитное состояние является основным, а возбужденные состояния с  $S = 1, 2, 3, 4, 5$  расположены на  $J, 3J, 6J, 10J$  и  $15J$  выше основного. При высоких температурах заселяются высокоспиновые мультиплеты, которые обуславливают появление новых линий в спектре ЭПР, относящихся к  $S = 1, 2, 3, 4, 5$  возбужденным состояниям. Вариация интенсивности сигнала ЭПР с температурой для каждого из заселяемых возбужденных состояний может быть описана соотношением [31, 32]:

$$I \sim \frac{\exp\left(\frac{-S(S+1)J}{2kT}\right)}{T \sum_{S=0}^5 (2S+1) \exp\left(\frac{-S(S+1)J}{2kT}\right)}. \quad (4)$$



Расчет температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР позволяет установить, каким температурно-заселяемым мультиплетом обусловлен наблюдаемый спектр, и дает возможность определить величину изотропного обмена. Как видно (см. рис. 6), вариация интегральной интенсивности новой широкой структурной линии с температурой хорошо описывается магнитным возбужденным состоянием с  $S = 2$  в соответствии с выражением (4) с величиной изотропного обмена  $J = 199 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что примеры отнесения наблюдаемого спектра ЭПР только к возбужденному состоянию  $S = 2$  для димеров железа(III) с кислородными мостиками в литературе уже были известны до нас [ 32, 33 ].

Попытаемся теперь представить структурную организацию изучаемой системы в целом. Результаты показывают, что при низкой температуре ( $T < 80 \text{ К}$ ) мономерные комплексы железа организованы в одномерные линейные цепочки, а выше 80 К цепочки состоят из димерных молекул, металлические центры которых связаны сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием через кислородные мостики. В рамках данной концепции проведем расчет температурной зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР всего спектра  $I$  (см. рис. 4, а), описывая это поведение суммой уравнений (3) и (4) и используя при этом найденные ранее значения  $J_{01} = 199 \text{ см}^{-1}$  для III- и  $J_{02} = 1,5 \text{ см}^{-1}$  I-типов центров в качестве нулевых приближений. Полученные таким образом теоретические зависимости  $I$  и произведения  $(I \cdot T)$  от  $T$  вместе с экспериментальными значениями представлены на рис. 4, а и б соответственно и были рассчитаны с константами обмена  $J_1 = 162,1 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$  для димера и  $J_2 = 2,1 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$  цепочки. Видно, что наблюдается хорошее согласие теории и эксперимента во всем температурном диапазоне (4,2—300 К). Небольшое различие регистрируется только при  $T = 80 \text{ К}$ , что, вероятно, объясняется тем, что при этой температуре в системе происходит структурный фазовый переход — переход от одномерной цепочечной организации ВС центров Fe(III) к димерным молекулам.

Возникает вопрос: как образуются димерные молекулы в нашей системе? Ответ на него получен с помощью квантово-химических (DFT) расчетов.

**Квантово-химические расчеты.** В первую очередь мы провели расчеты мономерного комплекса, который может иметь различное строение координационного остова, поскольку лиганд, обладая достаточной гибкостью, может проявлять различные способы координации. Действительно, для HS состояния нам удалось локализовать равновесные структуры всех четырех изомеров — *транс/транс*, *транс/цис*, *цис/транс*, *цис/цис*, где *цис* или *транс* относится к ориентации двух фенолятных атомов кислорода и двух пиридиновых атомов азота (рис. 7). Лигандный фрагмент согнут в первых трех координационных моделях (атомы O и N<sub>py</sub> находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу). Напротив, лигандный фрагмент является плоским в *цис/цис*-изомере (атомы O и N<sub>py</sub> находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу). Отметим, что для ВС состояния мы обнаружили единственный минимум на поверхности потенциальной энергии, соответствующий *цис/цис*-изомеру. Важно, однако, подчеркнуть, что только *транс/транс*-модель, показанная на рис. 7, обеспечивает антипараллельную ориентацию длинных лигандных заместителей, а следовательно, она является единственной координационной моделью, находящейся в согласии с упаковкой молекул в смектической фазе и данными рентгеновской дифракции, представленными ниже. Таким образом, хотя *цис/цис*-изомер и является наиболее устойчивым в газовой фазе, кристаллическая и жидкокристаллическая фазы, очевидно, образованы *транс/транс*-мономером ( $T < 80 \text{ К}$ ) и его димером ( $T > 80 \text{ К}$ ).

На следующем этапе мы перешли к рассмотрению димера, образование которого регистрируют спектры ЭПР при  $T > 80 \text{ К}$ . Нам удалось локализовать его равновесную структуру в ВС состоянии. В оптимизированной структуре (рис. 8) координационные полиэдры двух металлических центров сильно искажены, но структурно эквивалентны. Это совпадает с результатами мессбауэровской спектроскопии (рис. 9). На каждом металлическом центре пиридиновое кольцо, азотный атом которого должен завершать координационную сферу, почти декоординировано, другое пиридиновое кольцо декоординировано из-за образования новой связи Fe—O с атомом кислорода второго металлического центра железа. Согласно нашим расчетам, металлические центры ( $S_1 = S_2 = 5/2$ ) связаны антиферромагнитным обменным взаимодействием с  $J = 19 \text{ см}^{-1}$ .

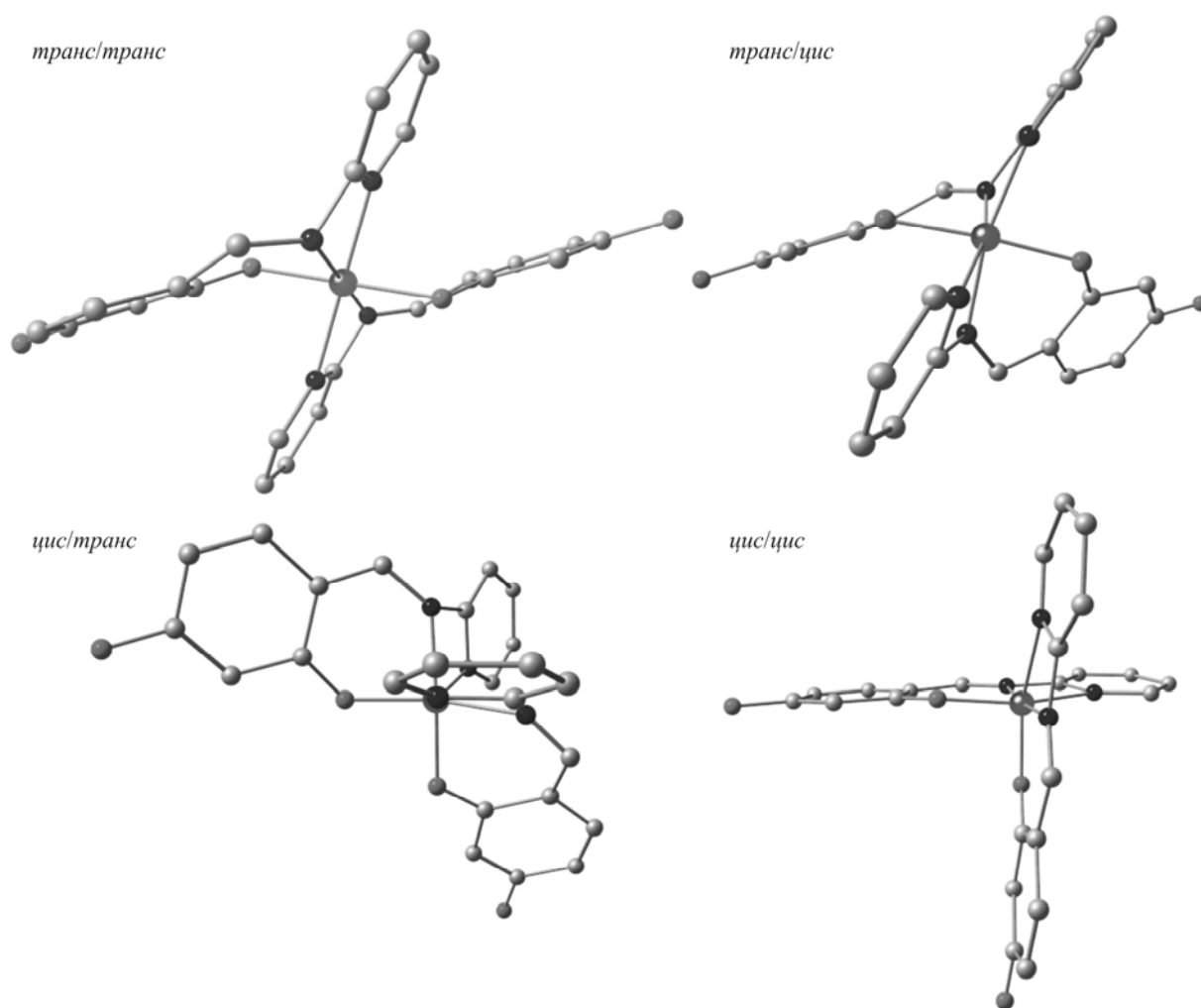


Рис. 7. Координационные модели мономерного комплекса железа (длинные лигандные заместители не показаны)

Меньшее значение обменного параметра по сравнению со значением, полученным по данным ЭПР, можно объяснить влиянием эффектов упаковки. Кристаллические структуры всегда более компактны, сжаты, а следовательно, характеризуются более сильным обменным взаимодействием.

**Мессбауэровские исследования.** Спектр исследуемого соединения при комнатной температуре (см. рис. 9) содержит квадрупольный дублет и синглетную линию. Величины изомерных сдвигов составляют для дублета 0,37 мм/с, для синглета — 0,12 мм/с относительно  $\alpha$ -Fe, а величина квадрупольного расщепления для дублета  $\Delta E_Q = 0,78$  мм/с. Площадь под кривой квадрупольного дублета порядка ~89 % от общей площади мессбауэровского спектра.

Большая величина квадрупольного расщепления свидетельствует о сильном искажении координационных полиэдров ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . При 80 К (рис. 10) площадь синглетной компоненты ( $\delta_{\text{Fe}} = 0,27$  мм/с, 80 К) составляет

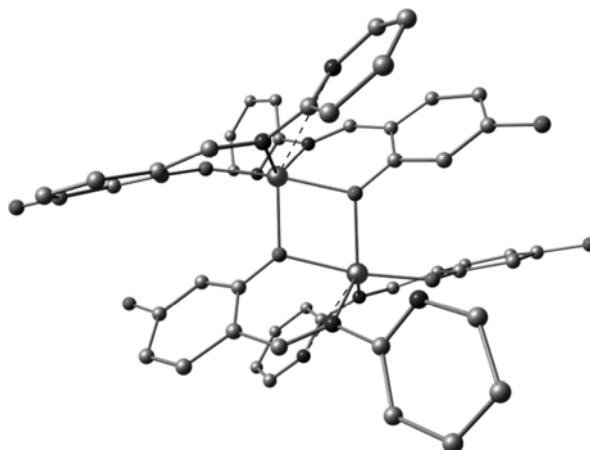


Рис. 8. Молекулярная структура димерного комплекса (лигандные заместители не показаны)



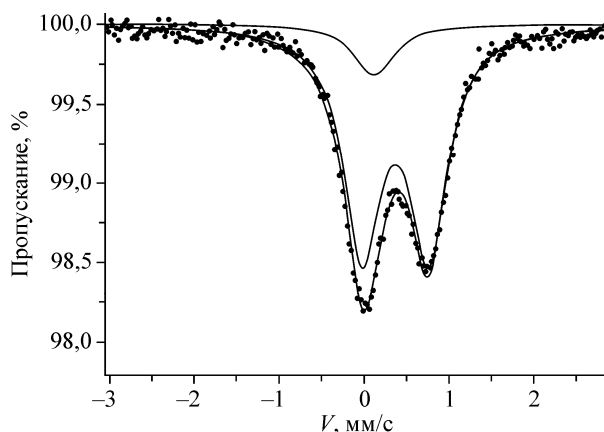


Рис. 9. Мессбауэровский спектр соединения при 300 К

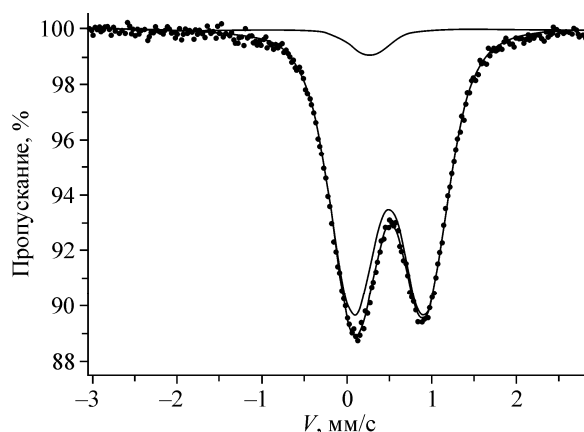


Рис. 10. Мессбауэровский спектр образца при 80 К

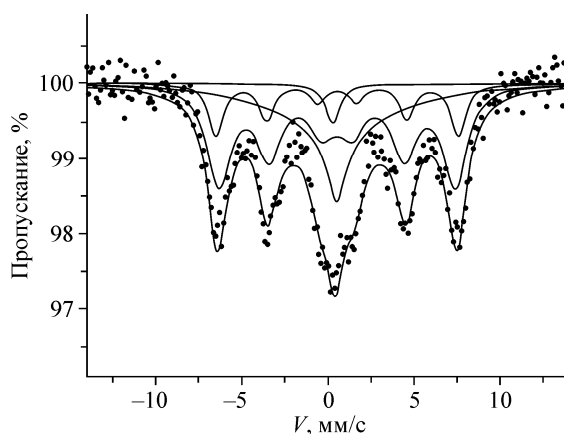


Рис. 11. Мессбауэровский спектр при 5 К

~4 %. Уменьшение площади синглета наблюдается и при дальнейшем понижении температуры, что, по-видимому, связано только с относительным температурным ходом факторов Мессбауэра—Лэмба изучаемых фаз. Форма линии дублетной компоненты при 80 К ( $\delta_{\text{Fe}} = 0,49$  мм/с,  $\Delta E_Q = 0,85$  мм/с) не описывается удовлетворительно Лоренцевой формой линии, а описывается смешанной кривой Лоренца—Гаусса с коэффициентом 0,8. Этот факт свидетельствует о близости характерных времен динамики в спиновой подсистеме к временам мессбауэровского временного окна и близости к точке магнитного фазового перехода. При 5 К в спектре появляется магнитная сверхтонкая структура ( $H_{\text{obs}} = 436$  кЭ), свидетельствующая о магнитном упорядочении в системе. Для определения формы спектра и положения линий сверхтонкой структуры использовали выражение (18) из работы [34]. Магнитоупорядоченная часть спектра удовлетворительно описывалась тремя релаксационными секстетам (рис. 11, сплошные линии) со сверхтонкими параметрами  $\delta_{\text{Fe}} = 0,5$  мм/с,  $\Delta E_Q < 0,025$  мм/с,  $H_{\text{obs}} = 436$  кЭ, поведение которых задавалось выражением (18) из работы [34] и которые отличались только средними временами релаксации и парциальными площадями. Найденные параметры всех мессбауэровских спектров свидетельствуют о существовании в системе только ВС центров  $\text{Fe}^{3+}$ .

На основе результатов, представленных выше, можно предложить следующие модели упаковки молекул комплекса железа(III). Высокотемпературная фаза ( $T > 80$  К) образована цепочками, состоящими из димерных молекул (рис. 12, а). В низкотемпературной фазе ( $T < 80$  К) цепочки состоят из мономерных комплексов железа, связанных друг с другом посредством  $\pi$ — $\pi$ -стекинга пиридиновых колец (рис. 12, б).

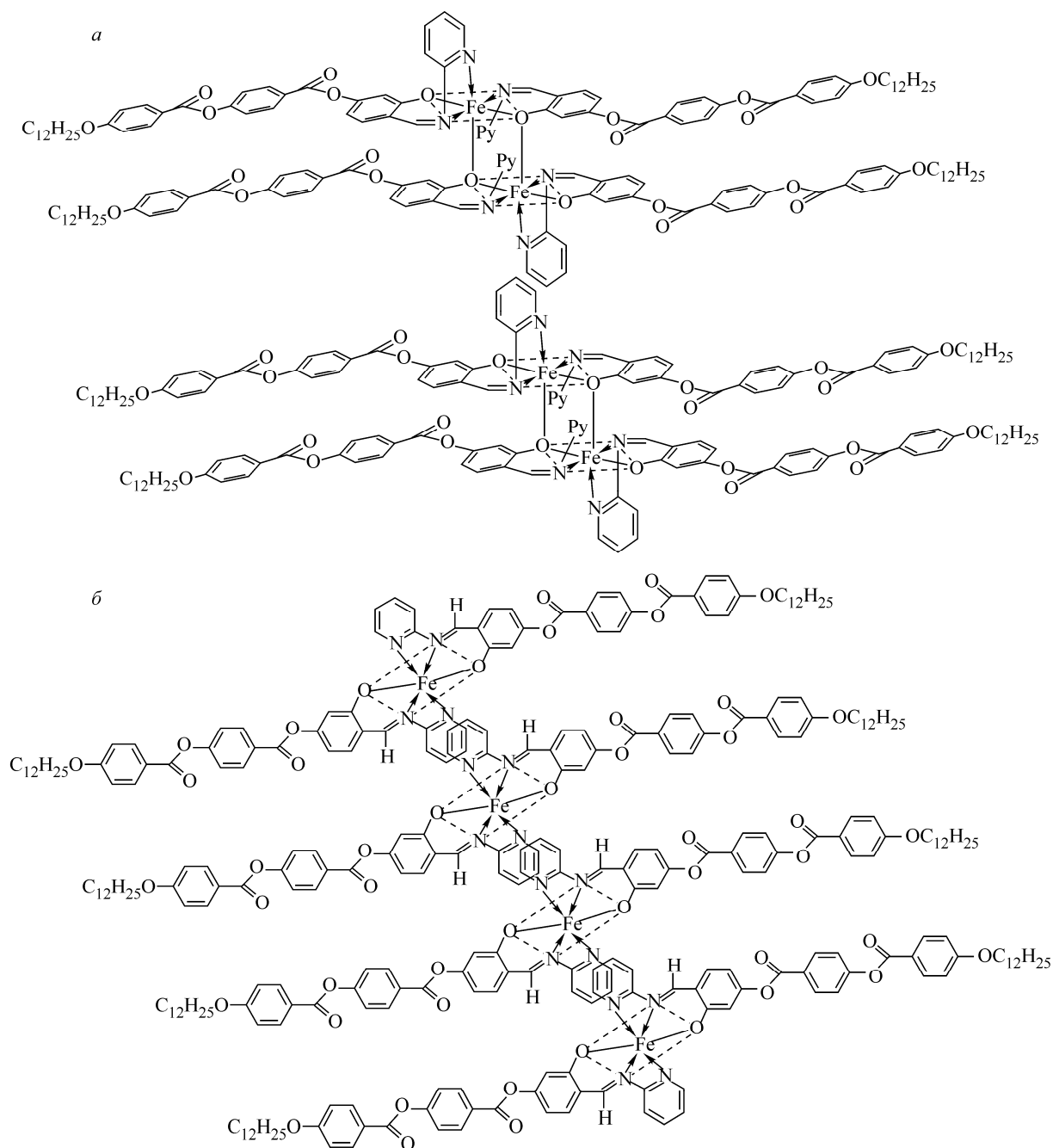


Рис. 12. Модель строения соединения при  $T > 80$  К (а) и при  $T < 80$  К (б)

Предложенные модели согласуются со структурой упаковки молекул комплекса железа в ромбической решетке, полученной в работе [35] методом рентгеновской дифракции на поликристаллическом соединении (рис. 13). Авторы работы [35], однако, отмечают, что в дифракционном спектре соединения при комнатной температуре присутствуют максимумы с весьма сильным (особенно на больших углах рассеяния) радиальным размытием, что указывает на существенные нарушения в пространственной упаковке молекул комплекса железа. Возможно, именно это послужило причиной того, что индифференцирование дифрактограммы не позволило авторам [35] четко зафиксировать димерную структуру комплексов железа вдоль цепочки.

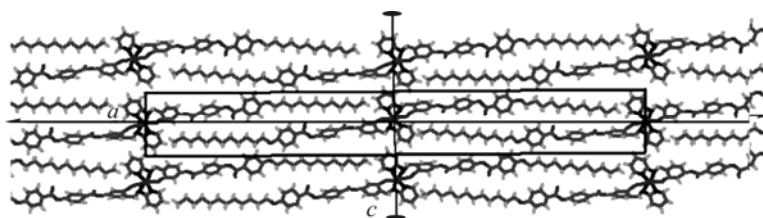


Рис. 13. Упаковка молекул комплекса железа в ромбической решетке с пространственной группой  $P2_122$  ( $ac$  сечение)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе сообщается о результатах исследования нового жидкокристаллического комплекса железа(III) с тридентатным лигандом основания Шиффа. Установлено, что присоединение к лиганду длинных линейных заместителей, обеспечивающих жидкокристаллические свойства комплекса, существенно изменяет поведение спинового перехода центрального магнитного иона Fe(III) и переводит все магнитные центры в ВС состояние. Использование ЭПР спектроскопии позволило установить магнитную структуру соединения. Обнаружено необычное ступенчатое поведение произведения интегральной интенсивности линий ЭПР ( $I$ ) на температуру с точкой перегиба  $\sim 80$  К. Показано, что ниже 80 К комплексы железа(III) организованы в одномерные антиферромагнитные цепочки за счет  $\pi$ — $\pi$ -стекинга пиридиновых колец между ближайшими соседями с величиной обмена  $2,1 \text{ см}^{-1}$ . Выше 80 К цепочки состоят из димерных молекул, металлические центры которых связаны сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием через кислородные мостики, и величина обмена в димере  $162,1 \text{ см}^{-1}$ . Мессбауэровские спектры подтверждают наличие в системе только ВС центров железа(III) и переход системы в антиферромагнитное упорядоченное состояние при 5 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 24, частичной поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-01028, № 12-03-31006-мол-а, № 12-02-31111-мол-а и финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (гос. контракт № 16.552.11.7083). Авторы выражают благодарность В.Г Штырлину за полезные советы при обсуждении результатов работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gütlich P., Goodwin H.A. (Eds.) Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Topics in Current Chemistry*, v. 233. – Heidelberg: Springer, 2004.
2. *Hayami S., Gu Z., Shiro M., Einaga Y., Fujishima A., Sato O. // J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – **122**. – P. 7126 – 7127.
3. *Претч Э. Определение строения органических соединений.* – М.: Мир, 2006.
4. *Беккер Х., Беккерт П., Бергер В. и др. Органикум: В 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд.* – М.: Мир, 2008. – Т.1.
5. *Saleh A. A., Tawfik A. M., Abu-El-wafa S. M., Osman H. F. // J. Coord. Chem.* – 2004. – **57**, N 14. – P. 1191 – 1204.
6. *Chandra S., Kumar U. // Spectrochim. Acta, Part A.* – 2005. – **61**, N 1–2. – P. 219 – 224.
7. *Ismail T. M. A. // J. Coord. Chem.* – 2006. – **59**, N 3. – P. 255 – 270.
8. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865 – 3868.
9. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett.* – 1997. – **78**. – P. 1396 – 1396.
10. a) *Becke A. D. // J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652; b) *Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. // J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**. – P. 11623 – 11627.
11. *Laikov D. N. PRIRODA, Electronic Structure Code, Version 5, 2005.*
12. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. GAUSSIAN 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.*
13. *Neese F. ORCA — an ab initio, Density Functional and Semiempirical Program Package, 2.8, University of Bonn, Bonn, Germany, 2011.*
14. *Лайков Д.Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности, его применение к решению сложных химических задач. Дис. ... канд. физ.-мат. н., МГУ, 2000.*

15. *Schafer A., Horn H., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. – 1994. – **100**. – P. 5829 – 5835.
16. a) *Noodleman L., Norman J. G.* // J. Chem. Phys. – 1979. – **70**. – P. 4903 – 4906; b) *Noodleman L.* // J. Chem. Phys. – 1981. – **74**. – P. 5737–5743; c) *Noodleman L., Davidson E. R.* // Chem. Phys. – 1986. – **109**. – P. 131 – 143; d) *Noodleman L., Case D. A.* // Adv. Inorg. Chem. – 1992. – **38**. – P. 423 – 470.
17. a) *Ruiz E., Cano J., Alvarez S., Alemany P.* // J. Comp. Chem. – 1999. – **20**. – P. 1391 – 1400; b) *Ruiz E., Rodriguez-Forteza A., Cano J., Alvarez S., Alemany P.* // J. Comp. Chem. – 2003. – **24**. – P. 982 – 989; c) *Ruiz E., Alvarez S., Cano J., Polo V.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**. – P. 164110.
18. a) *Ruiz E., Alemany P., Alvarez S., Cano J.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**. – P. 1297 – 1303; b) *Ruiz E., Cano J., Alvarez S., Alemany P.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1998. – **120**. – P. 11122 – 11129; c) *Ruiz E., Cano J., Alvarez S., Caneschi A., Gatteschi D.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 6791 – 6794; d) *Ghosh P., Bill E., Weyhermuller T., Neese F., Wieghardt K.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 1293–1308; e) *Cano J., Costa R., Alvarez S., Ruiz E.* // J. Chem. Theory and Comput. – 2007. – **3**. – P. 782 – 788; f) *Zueva E. M., Petrova M. M., Herchel R., Trávníček Z., Raptis R., Mathivathanan L., McGrady J. E.* // Dalton Trans. – 2009. – **30**. – P. 5924 – 5932.
19. *Wickman H. H., Klein M. P., Shirley D. A.* // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**, N 6. – P. 2113 – 2117.
20. *Aasa R.* // J. Chem. Phys. – 1970. – **52**, N 8. – P. 3919 – 3930.
21. *Weber B., Carbonera C., Desplances C., Letard J-F.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – **10**. – P. 1589 – 1598.
22. *Bousseksou A., Nasser J., Linares J., Boukheddaden K., Varret F.* // J. Phys. I, France – 1992. – **2**. – P. 1381 – 1403.
23. *Spiering H., Kohlhaas T., Romstedt H., Hauser A., Bruns-Yilmaz C., Kusz J., Gutlich P.* // Coord. Chem. Rev. – 1999. – **190-192**. – P. 629 – 647.
24. *Weber B., Jager E.-G.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – **4**. – P.465 – 477.
25. *Weihe H., Güdel H.U.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**. – P. 6539 – 6543.
26. *O'Connor C. J.* // Progr. Inorg. Chem. – 2007. – **29**. – P.203 – 283.
27. *Collison D., Powell A.K.* // Inorg. Chem. – 1990. – **29**. – P. 4735 – 4746.
28. *Dingle R., Lines M. E., Holt S. L.* // Phys. Rev. – 1969. – **187**. – P. 643 – 648.
29. *Carlin R. L., Burriel R., Rojo J. A., Palacio F.* // Inorg. Chem. – 1984. – **23**, N 15. – P. 2213 – 2215.
30. *Bouslimani N., Clement N., Rogez G., Turek P., Bernard M., Dagorne S., Martel D., Cong H.N., Welter R.* // Inorg. Chem. – 2008. – **47**. – P. 7623 – 7630.
31. *Owen J.* // J. Appl. Phys. – 1961. – **32**. – P. 213S – 217S.
32. *Okamura M. Y., Hoffman B. M.* // J. Chem. Phys. – 1969. – **51**. – P. 3128 – 3129.
33. *Ozarowski A., McGarvey B. R., Drake J. E.* // Inorg. Chem. – 1995. – **34**, N 22. – P. 5558 – 5566.
34. *Wickman H., Klein M.P., Shirley D.A.* // Phys. Rev. – 1966. – **152**, N 1. – P. 345 – 357.
35. *Александров А. И., Паукова Т. В., Барахтенко Д. В., Груздев М. С., Червонова У. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое применение. – 2011. – **4**, N 38. – С. 14 – 22.