

УДК 539.21:543.429.3

СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА

*А.В. Пятаев, Р.А. Манапов, Н.Е. Домрачева, М.С. Груздев,
У.В. Червонова, А.Г. Иванова*

Аннотация

Методами мёссбауэровской спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной микроскопии исследован бисхелатный железо(III)-содержащий комплекс с бис-3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоил-4-окси-2-гидрокси-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамином с внешнесферным анионом NO_3^- . Показано, что координированные ионы железа(III) при температуре 300 К находятся в высокоспиновом $S = 5/2$ состоянии и, вероятно, образуют димерную структуру. Комплекс в циклах нагрева и охлаждения претерпевает фазовые переходы по типу «стекло – твердый» при 41.14 °С, «твердый – твердый» при 49.52 °С и в расплав при 144 °С. С понижением температуры в системе происходит спин-кроссовер-переход, и при 80 К низкоспиновая компонента составляет $\approx 3.5\%$ площади под спектром. При дальнейшем понижении температуры в системе высокоспиновых центров железа(III) начинают проявляться магнитные спиновые корреляции с последующим упорядочением антиферромагнитного типа.

Ключевые слова: комплексы железа, спиновое состояние, сверхтонкие взаимодействия, мёссбауэровская спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия.

Введение

Со времени синтеза первого комплекса трехвалентного железа, проявляющего одновременно спин-кроссовер (SCO)-свойства и смектическую A мезофазу [1, 2], синтезировано и изучено большое количество комплексов железа(III) с SCO-свойствами [3]. В настоящее время известны координационные соединения железа(III), демонстрирующие двухступенчатый спиновый переход с плато шириной порядка 45 К [4], а также соединения с термостимулированными SCO-свойствами и гистерезисом в области комнатных температур [5], что важно для практических применений. Ведется также направленный синтез соединений, в которых сочетаются различные функциональные физические свойства [1, 2, 6]. Уникальные особенности соединений, проявляющих SCO-свойства, стимулировали идею совмещения жидкокристаллического состояния комплекса и SCO-перехода в одном температурном диапазоне, что до настоящего времени не было реализовано. Достижение подобного сочетания свойств представляется вполне реалистичным как результат многообразия структурных организаций лигандов в комплексах. Одним из наиболее очевидных путей является путь создания соединений, близких по строению к изученным в работах [1, 6], с модификацией локального окружения парамагнитного иона за счет всевозможного изменения строения лигандов [3, 6], цис-транс-изомерных переходов [7], выбора различных внешнесферных анионов [8], иона комплексообразователя [9] и т. д. с целью сдвига температуры спинового равновесия в область существования мезофазы. Использование подобного подхода, в частности, в [8], позволило

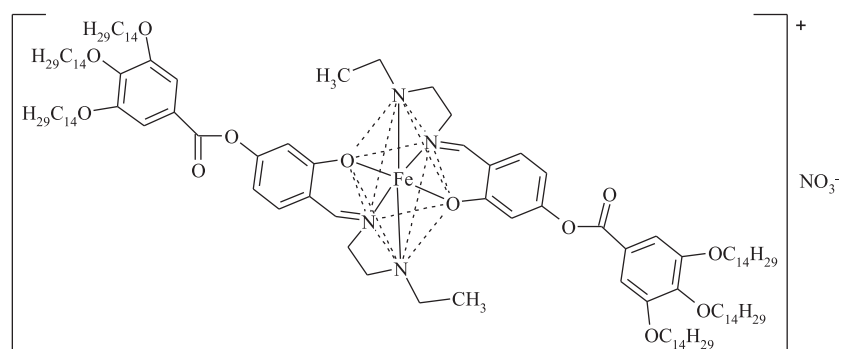


Рис. 1. Структурная формула бисхелатного комплекса железа первой генерации с внешнесферным анионом NO_3^-

авторам обнаружить необычное поведение низкоспиновых центров в шестикординированном жидкокристаллическом комплексе железа(III) с несимметричным лигандом с основанием Шиффа и внешнесферным анионом PF_6^- , который является новым примером молекулярной динамической бистабильности. Авторами обнаружены мезоморфные свойства комплекса и обратимое термостимулированное переключение электронных конфигураций $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3 - (d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ низкоспиновых центров в ансамбле.

Настоящая работа мотивирована идеей дальнейшего поиска, синтеза и изучения SCO-мезоморфных систем и посвящена изучению спиновых свойств бисхелатного комплекса железа с основанием Шиффа, дендримерным лигандом первой генерации с внешнесферным анионом NO_3^- , методом мёссбауэровской спектроскопии.

1. Исследуемый образец

Бисхелатный железо(III)-содержащий комплекс с бис-3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоил-4-окси-2-гидрокси-салицилиден-N'-N-этилендиамином с внешнесферным анионом NO_3^- , структурная формула которого приведена на рис. 1, синтезирован с использованием железа обогащенного до $\approx 6\%$ по изотопу ^{57}Fe . Синтез целевого соединения проводили непосредственно через образование основания Шиффа без выделения лиганда из раствора, с последующим комплексообразованием с солью железа(III). Все реактивы и растворители имели квалификацию «х.ч.» и использовались без дополнительной очистки. В результате получен парамагнитный комплекс железа(III) с дендримерными лигандами первой степени генерации.

Синтез соединения производили следующим образом: навеску 3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилокси-2-гидроксибензальдегида (0.9 г) растворяли в бензоле (6 мл). Добавляли N-этилендиамин (0.09 г), растворенный в этиловом спирте (10 мл), перемешивали в течение 5 мин и вносили спиртовой раствор KOH (0.113 г, 10 мл). Затем медленно по каплям приливали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.21 г), растворенный в этаноле. Перемешивали в течение 2 ч, отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали этиловым спиртом, высушивали. Продукт – твердый мелкодисперсный порошок светло-коричневого цвета. Выход: 1.02 г (49.51%). Найдено, %: C 70.71; H 11.44; N 3.29; O 10.82. $\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Fe}$. Вычислено, %: C 71.53; H 10.3; N 3.47; O 11.91. Масс-спектр m/z: рассчитано M^+ 2014.93; найдено $[\text{M}^+ - \text{NO}_3^-]$ 1950.53, $[\text{M}^+ + 3\text{K}]$ 2130.9.

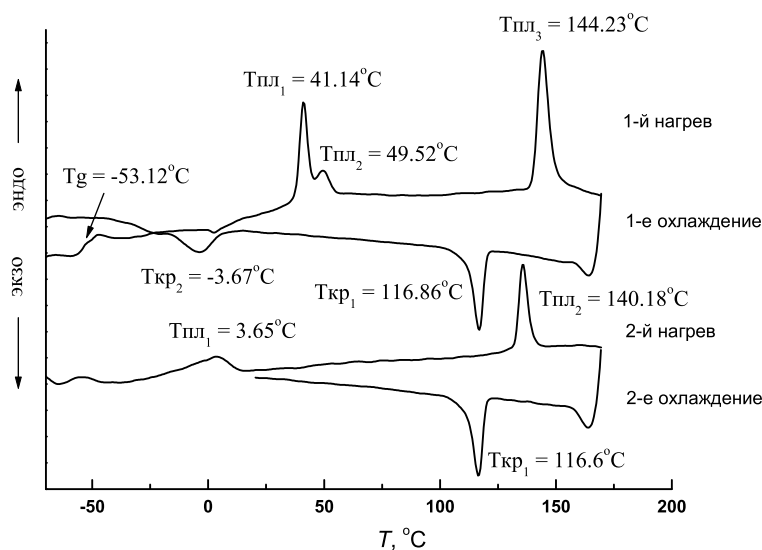


Рис. 2. Дифференциальная сканирующая калориметрия бисхелатного комплекса железа первой генерации с внешнесферным анионом NO_3^- . Кривые нагрева – охлаждения

2. Идентификация соединения

Инфракрасные (ИК)-спектры соединений были записаны на приборе Bruker Vertex 80V в областях $7500 \div 370 \text{ см}^{-1}$ и $670 \div 190 \text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr и CsBr. Элементный анализ для кристаллических соединений выполнен на анализаторе FlashEA 1112. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) выполняли на приборе NETZCH DSC 204 F1, материал капсулы Al, масса образца ≈ 10 мг со скоростью нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере N_2 . Масс-спектры фиксировались с помощью метода MALDI-TOF-MS на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex в режиме положительных ионов, напряжение мишени составило 20 мВ, матрица – 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Образцы готовили путем растворения 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%-ном водном ацетонитриле. Число циклов сканирования варьировалось от 300 до 1200. Мощность лазера от 30% до 75%. Термополяризационную микроскопию выполняли на поляризационном микроскопе LeitzLaborlux 12 Pol, оснащенный нагревательным столиком MettlerFP 82 и микрофотонасадкой WildMPS 51 $24 \times 36 \text{ мм}^2$.

ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3182 (сл., ароматические C–H-колебания), 2927.74–2852.52 (с., $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ - колебания), 1734.71 (с., C=O-колебания), 1635.46 (с., C=N), 1605.75, 1540.47, 1500.67 (с., колебания ароматического кольца), 1469.81 (с., $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ -колебания), 1384.23 (с., колебания NO_3^-), 1333.11 (с., $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ -колебания); 1193.75, 1120.03 (с., Alk–C–O–C(Ph)), 990.41 (ср., NH-колебания); 864.73, 824.91 (с., симметричные колебания 1,4-дизамещенного ароматического кольца), 750.33, 719.79 (с., $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ -колебания); 543, 472–454, 329 см^{-1} (сл., валентные колебания связи Fe–N), 421, 275 см^{-1} (сл., валентные колебания связи Fe–O). Более детально чистоту соединения установили с помощью метода гель-вытеснительной хроматографии с элюированием образцов сухим тетрагидрофураном. Найдено, что чистота полученного образца составляет $\approx 98\%$, он содержит незначительную долю низкомолекулярных неорганических примесей. Использование матричной лазерной десорбционной ионизации в комплексе с времяпролетной

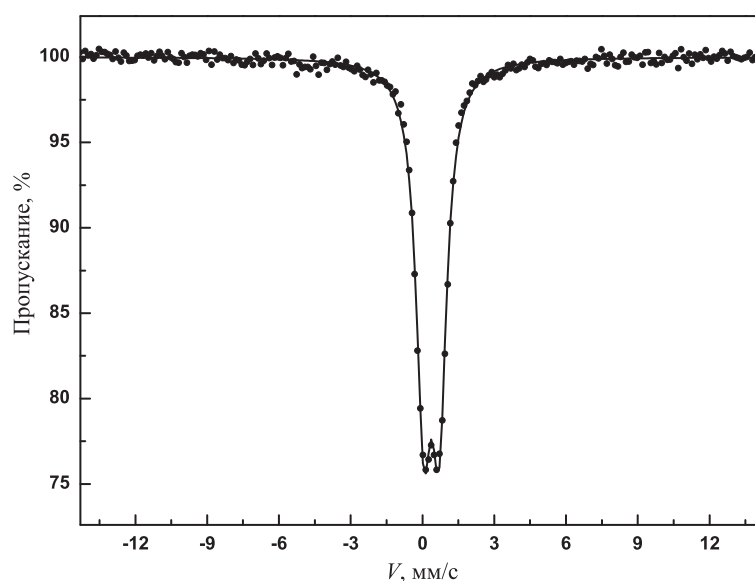


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр пропускания при 300 К бисхелатного комплекса железа первой генерации с внешнесферным анионом NO_3^-

масс-спектрометрией (MALDI-TOF MS) обеспечило возможность более точно определить молекулярную массу образца ($M = 2014.94$ г/моль), а следовательно, и наличие того или иного противоиона в структуре хелата. Анализ инфракрасных спектров комплексных соединений в ближней инфракрасной области показывает наличие основания Шиффа, образованного N-этилэтилендиамином. Образование лиганда происходит в ходе реакции получения основания Шиффа непосредственно в растворе между альдегидной и аминогруппой, на что указывает наличие сильной полосы поглощения 1635 см^{-1} , характерной для связи (HC=N), лежащей рядом с полосой колебаний карбоксильной группы (C=O), 1734 см^{-1} , в составе сложноэфирного фрагмента молекулы. В ИК-спектрах можно найти также полосы поглощения противоиона: нитрата 1384 см^{-1} . Наличие координированного иона железа(III) хорошо регистрируется в дальнем диапазоне ИК-спектра за счет валентных колебаний связей Fe-N при $543, 472\text{--}454, 329 \text{ см}^{-1}$ и валентных колебаний связи Fe-O на $421, 275 \text{ см}^{-1}$.

По данным ДСК комплекс проявляет несколько эндотермических фазовых переходов (см. рис. 2). Из анализа кривых видно, что комплекс в циклах нагрева и охлаждения претерпевает несколько фазовых переходов по типу «твердый–твердый». В первом нагреве вещество в отрицательных температурах находится в застеклованном состоянии, которое с ростом температуры переходит в твердофазное ($T_{пл1} = 41.14 \text{ }^\circ\text{C}$) с последующим фазовым переходом при $T_{пл2} = 49.52 \text{ }^\circ\text{C}$. Последний переход при температуре $144 \text{ }^\circ\text{C}$ можно отнести к переходу вещества в расплав. При последующих циклах охлаждения образец продемонстрировал релаксационные фазовые переходы. Для подтверждения ДСК-эксперимента были выполнены измерения методом поляризационной микроскопии. Последние подтверждают наши предыдущие выводы, а именно: при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ вещество – твердое, при температуре $54 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается переход одной формы кристаллов в другую, что дает основание предположить наличие твердофазного перехода.

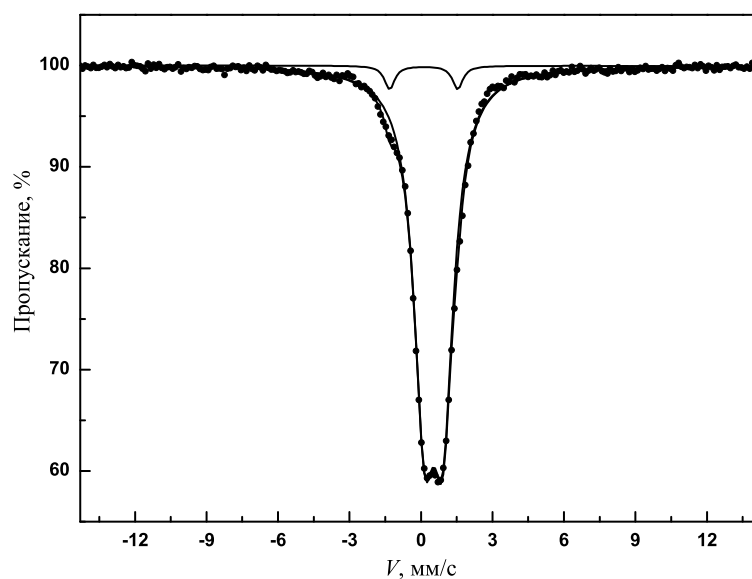


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр пропускания при 80 К бисхелатного комплекса железа первой генерации с внешнесферным анионом NO_3^-

3. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры были получены 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 и их последующим суммированием для устранения искажения фоновой линии. В качестве детектора использовались сцинтилляционный счетчик с тонким (0.1 мм) кристаллом $\text{NaJ}(\text{Tl})$. Спектры получены с источником ^{57}Co в матрице Cr . Калибровка производилась по спектру $\alpha\text{-Fe}$, изомерные сдвиги отсчитывались от центра тяжести спектра этого стандартного поглотителя. Низкотемпературные мёссбауэровские измерения проводились в гелиевом криостате с контактным охлаждением образца, аналогичном описанному в [10]. Измерения при 80 К проводились в гелиевом криостате с заливкой жидкого азота в сосуд для жидкого гелия.

Мёссбауэровский спектр образца исследуемого комплекса при 300 К представлен на рис. 3. В первом приближении спектр пропускания удовлетворительно описывается сильно уширенным парамагнитным дублетом с изомерным сдвигом 0.373 мм/с и квадрупольным расщеплением 0.648 мм/с. Такие значения характерны для высокоспинового состояния иона железа(III) в октаэдрическом координационном узле [3, 11]. Величина квадрупольного расщепления 0.648 мм/с свидетельствует о значительном искажении координационного полиэдра.

Мёссбауэровский спектр комплекса при 80 К демонстрирует форму линии для вещества, испытывающего спин-кроссовер переход (рис. 4). Низкоспиновая компонента с параметрами $I_s = 0.11$ мм/с, $Q_s = 2.86$ мм/с составляет ≈ 3.5 площади под спектром. Линии дублетной компоненты для высокоспиновых центров при 80 К не описываются удовлетворительно лоренцевой формой и поэтому обработаны уширенной смешанной кривой Лоренца–Гаусса с коэффициентом 0.85, изомерным сдвигом 0.504 мм/с, квадрупольным расщеплением 0.776 мм/с и парциальной площадью $\approx 96.5\%$.

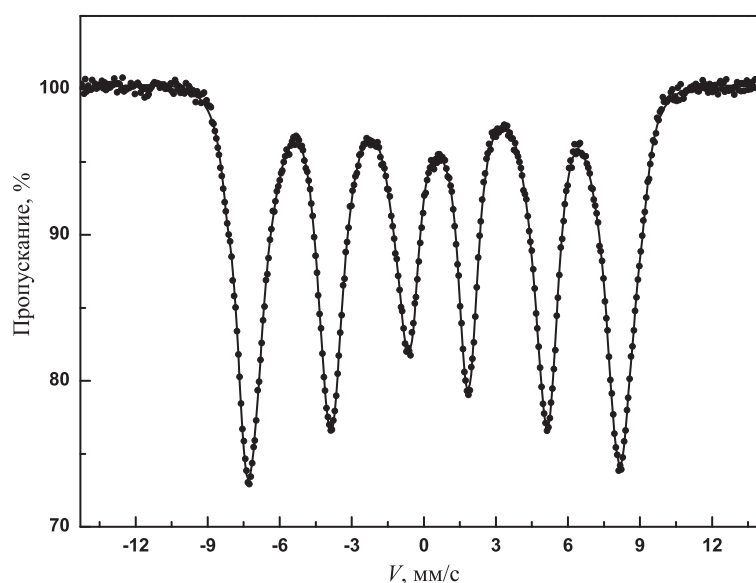


Рис. 5. Мёссбауэровский спектр пропускания при 5 К бисхелатного комплекса железа первой генерации с внешнесферным анионом NO_3^-

При дальнейшем понижении температуры образец переходит в магнитоупорядоченное состояние, и спектр (рис. 5) демонстрирует разрешенную магнитную сверхтонкую структуру. Форма спектра и температура перехода являются типичными для подобных высокоспиновых систем [8, 11, 12] и при этом существенно асимметрична. Наблюдаемая асимметрия свидетельствует о наличии, как минимум, двух сверхтонких компонент со средним значением сверхтонкого магнитного поля 479 кЭ. Такая ситуация является типичной для упорядочения антиферромагнитного типа в комплексах с димерной надмолекулярной архитектурой и высокоспиновым состоянием центрального иона [8, 12].

4. Результаты и выводы

Синтезирован и изучен методами мёссбауэровской спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной микроскопии парамагнитный бисхелатный железо(III)-содержащий комплекс с бис-3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоил-4-окси-2-гидрокси-салицилиден- N' -этил- N -этилендиамином с внешнесферным анионом NO_3^- в дендримерном окружении первой генерации. Комплекс в циклах нагрева и охлаждения претерпевает фазовые переходы по типу «стекло–твердый» при 41.14 °С, «твердый–твердый» при 49.52 °С и в расплав при 144 °С и демонстрирует низкотемпературное магнитное упорядочение антиферромагнитного типа. Архитектура изученного комплекса приводит к значительному ослаблению поля лиганда и уменьшению орбитального расщепления между атомными орбиталями t_{2g} и e_g по сравнению с комплексами, проявляющими спиновое равновесие в этом диапазоне температур [1, 11, 13]. Уменьшение расщепления по сравнению с энергией спаривания электронов на одной орбитали $\approx 36000 \text{ см}^{-1}$ [14] при такой модификации координационного узла иона железа(III) в комплексе приводит к реализации преимущественно высокоспинового $S = 5/2$ состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-01028), гранта Президента РФ (проект МК-893.2011.3), программы фундаментальных

исследований Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и материалов», Министерства образования и науки РФ (гос. контракт № 16.552.11.7083) в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007–2013 годы.

Summary

A.V. Pyataev, R.A. Manapov, N.E. Domracheva, M.S. Gruzdev, U.V. Chervonova, A.G. Ivanova. Spin Properties of a New Iron Complex with Schiff Base.

An iron(III) complex with bis[3,4,5-tri(tetradecyloxy)benzoyloxy-4-salicylidene-N'-ethyl-N-ethylenediamine with outer-sphere anion NO_3^- has been investigated by Mössbauer spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), and polarized light microscopy. It has been found that at a temperature of 300 K the iron(III) ions are in a high-spin ($S = 5/2$) state and are likely to form a dimeric structure. During the heating and cooling cycles, the complex undergoes a glass–solid phase transition at 41.14 °C, a solid–solid transition at 49.52 °C, and a solid–liquid transition at 144 °C. A decrease in temperature leads to a spin-crossover transition, and at 80 K the spectrum area of the low-spin component is about $\approx 3.5\%$. A further decrease in temperature leads to magnetic spin correlations and antiferromagnetic ordering in the system of high-spin Fe(III) centers.

Key words: iron complexes, spin state, hyperfine interaction, Mössbauer spectroscopy, differential scanning calorimetry, polarized light microscopy.

Литература

1. *Galyametdinov Yu., Ksenofontov V., Prosvirin A., Ovchinnikov I., Ivanova G., Gütlich P., Haase W.* First Example of Coexistence of Thermal Spin Transition and Liquid Crystal Properties // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40, No 22. – P. 4269–4271.
2. *Ovchinnikov I.V., Ivanova T.A., Petrashen V.E., Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I.* EPR of the first Fe(III)-containing spin-crossover metallomesogens // *Appl. Magn. Reson.* – 2005. – V. 29, No 2. – P. 325–334.
3. *Nihei M., Shiga N., Maeda Y., Oshio H.* Spin crossover iron(III) complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V. 251, No 21. – P. 2606–2621.
4. *Tang J., Sánchez Costa J., Smulders S., Molnár G., Bousseksou A., Teat S.J., Li J., van Albada G.A., Gamez P., Reedijk J.* Two-Step Spin-Transition Iron(III) Compound with a Wide [High Spin-Low Spin] Plateau // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, No 5. – P. 2128–2135.
5. *Hayami S., Gu Z., Yoshiki H., Fujishima A., Sato O.* Iron(III) Spin-Crossover Compounds with a Wide Apparent Thermal Hysteresis around Room Temperature // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 11644–11650.
6. *Seredyuk M., Gaspar A., Ksenofontov V., Reiman S., Galyametdinov Y., Haase W., Rentschler E., Gütlich P.* Multifunctional materials exhibiting spin crossover and liquid-crystalline properties. Interplay between spin crossover and liquid-crystal properties in iron(II) coordination complexes // *Hypr. Int.* – 2005. – V. 166. – P. 385–390.
7. *Venkataramani S., Jana U., Dommaschk M., Sönnichsen F.D., Tuzcek F., Herges R.* Magnetic Bistability of Molecules in Homogeneous Solution at Room Temperature // *Science.* – 2011. – V. 331. – P. 445–448.
8. *Domracheva N., Pyataev A., Manapov R., Gruzdev M., Chervonova U., Kolker A.* Structural, Magnetic and Dynamic Characterization of Liquid Crystalline Iron(III) Schiff Base Complexes with Asymmetric Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 2011, No 8. – P. 1219–1229.

9. *Abdel-Latif S.A., Hassib H.B., Issa Y.M.* Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II) // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2007. – V. 67. – P. 950–957.
10. *Шпичель В.С.* Резонанс гамма-лучей в кристаллах. – М.: Наука, 1969. – 407 с.
11. *Gütlich P., Bill E., Trautwein A.X.* Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. – Berlin: Springer, 2011. – 568 p.
12. *Luetkens H., Klauß H.H., Benda R., Walf G.H., Litterst F.J., Latterman G.* Magnetic properties of liquid crystalline iron complexes // *Hyperfine Interact.* – 1999. – V. 120–121, No 1–8. – P. 243–246.
13. *Boča R., Fukuda Y., Gembický M., Herchel R., Jaroščíak R., Linert W., Renz F., Yuzurihara J.* Spin crossover in mononuclear and binuclear iron (III) complexes with pentadentate Schiff-base ligands// *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 325, No 4. – P. 411–419.
14. *Суздаев И.П.* Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений. – М.: Наука, 1988. – 262 с.

Поступила в редакцию
15.08.12

Пятаев Андрей Васильевич – ассистент кафедры физики твердого тела Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: 151Eu@mail.ru

Мананов Рафиль Абдуллович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры физики твердого тела Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: mananov@mail.ru

Домрачева Наталья Евгеньевна – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: domracheva@mail.knc.ru

Груздев Матвей Сергеевич – кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново.

E-mail: gms@isc-ras.ru

Червонова Ульяна Вадимовна – аспирант Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново.

E-mail: uch@isc-ras.ru

Иванова Анна Геннадьевна – студент Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: kazan19ivanova@mail.ru