

УДК 537.6:544.03

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ЛИГАНДЕ И ПРОТИВОИОНА НА СВОЙСТВА ГЕПТАЯДЕРНОГО РАЗНОВАЛЕНТНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА

© 2024 г. Е. Е. Батуева<sup>1</sup>, А. Р. Шарипова<sup>2</sup>, Е. Н. Фролова<sup>2</sup>, Л. И. Савостина<sup>1, 2</sup>, Л. В. Базан<sup>2</sup>, М. А. Черосов<sup>1</sup>, Р. Г. Батулин<sup>1</sup>, О. А. Туранова<sup>2</sup>, А. Н. Туранов<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\*E-mail: sasha\_turanov@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Получены новые гептаядерные разновалентные комплексы железа с пентадентатными лигандами и исследованы их магнитные свойства. Методами магнитометрии и ЭПР установлено, что наличие тиоционат-анионов приводит к проявлению спин-переменных свойств. Введение в молекулу длинных алкоксильных цепочек приводит к термотропным жидкокристаллическим свойствам и усилению кооперативных магнитных свойств.

*Ключевые слова:* магнитометрия, электронный парамагнитный резонанс, семиядерный комплекс Fe(II)-Fe(III), жидкий кристалл

DOI: 10.31857/S0367676524070213, EDN: OZQSZY

### ВВЕДЕНИЕ

Новые соединения, композиты, наночастицы с магнитными свойствами полезными для практического применения регулярно описываются в научной литературе [1–4]. Комплексы Fe(III) с пентадентатными лигандами являются перспективными для поиска и создания новых материалов, управляемых внешними факторами (температура, давление, облучение и т. п.). Известны как моноядерные координационные соединения, так биядерные и полиядерные координационные системы со спин-переменными свойствами [5–8], ферромагнитными свойствами [9]. Также были получены разнометалльные комплексы, демонстрирующие обратимый термохромизм, вызванный переносом электрона металл-металл [10]. Подобные соединения перспективны в качестве материалов для устройств записи информации, для хранения и преобразования энергии [11, 12].

Варьирование заместителей в лигандах, природы и структуры мостиковых лигандов, противоионов оказывает непосредственное влияние на свойства получаемых соединений. Установление взаимосвязи между составом, строением комплексов и их

физико-химическими свойствами является важной задачей для целенаправленного поиска материалов с заранее заданными свойствами. В данной работе получены гептаядерные комплексы Fe(II)-Fe(III) и рассмотрено влияние природы противоионов и заместителей в лигандах на магнитные свойства координационных соединений.

Синтез координационных соединений с пентадентатным лигандом неизменно проходит через стадию получения моноядерных координационных соединений состава [FeLCI] — прекурсоров, строительных блоков для дальнейшего синтеза. Отличительной особенностью комплексов данного типа является наличие единственного лабильного координационного места, которое может быть атаковано моно- или бидентатными мостиковыми лигандами, с образованием моно- или полиядерных координационных соединений соответственно. Поэтому этот комплекс используется в качестве прекурсора в синтезе многих координационных соединений с пентадентатными лигандами. Было показано, что в кристаллическом состоянии молекулы прекурсора находятся в высокоспиновом состоянии, а в растворе ацетонитрила обнаружено одновременное сосуществование как высокоспиновой (BC,  $S = 5/2$ ), так и низкоспиновой (HC,  $S = 1/2$ )

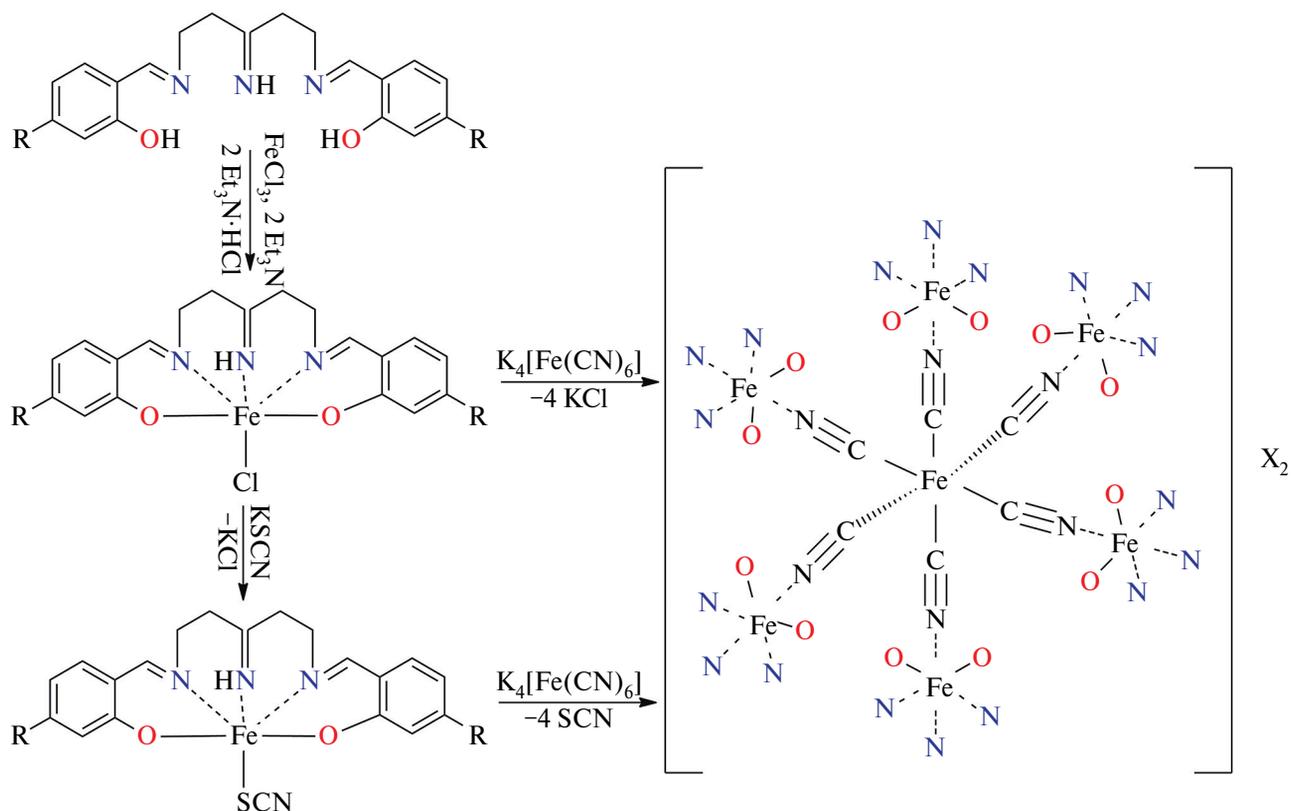


Рис. 1. Синтез прекурсоров и гептаядерных комплексов: 1 – R = H, X = Cl, 2 – R = H, X = SCN, 3 – R = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O, X = Cl

фракций [13]. Получены и исследованы моно и биядерные жидкокристаллические комплексы Fe(III) и показано влияние противоиона на их свойства [14].

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез комплексов показан на рис. 1. Незамещенные лиганд и прекурсор были получены по методике [15], алкоксизамещенные лиганд и прекурсор по методике [14]. Гептаядерные комплексы Fe(II)-Fe(III) железа состава  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6\{\text{Fe}(\text{III})(\text{L})\}_6]\text{X}_2$ , где L = дианион N, N'-бис[(2-гидроксифенил)метил]-4-азагептан-1,7-диамина (Saltен), X = Cl (1), L = Saltен, X = NCS (2), L = дианион N, N'-бис[(4-октадецилокси-2-гидроксифенил)метил]-4-азагептан-1,7-диамина (18 Saltен), X = Cl (3) получены в виде порошков по методике [16]. Состав комплексов подтвержден данными элементного анализа.

По данным поляризационной политермической микроскопии (микроскоп Nagema РНМК 05 с температурной приставкой Voetius 82/7016) прекурсор с алкоксизамещенным лигандом демонстрирует термотропную смектическую мезофазу Сг 156 S186 I, где Сг – кристаллическая фаза, S – смектическая мезофаза, I – изотропная жидкость (температуры фазовых переходов указаны в °С). Гептаядерный комплекс, полученный на его основе, также обладает жидкокристаллическими свойствами в температурном

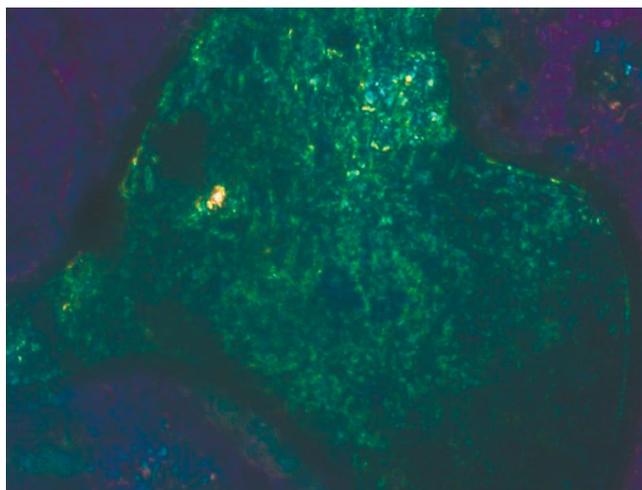


Рис. 2. Жидкокристаллическая текстура комплекса 3 при 137 °С

интервале Сг 112 Col 145 I (рис. 2), где Col – колончатая мезофаза [17].

Пространственное строение комплекса 2 получено в рамках моделирования *ab initio* методом (базис 3–21G) в программе ORCA [18, 19].

Измерения намагниченности (M) трех описанных образцов выполнены на вибрационном магнитометре VSM Quantum Design PPMS, температурные зависимости в режиме охлаждения

в нулевом поле (ZFC) и в режиме охлаждения в поле (FC) совпали для каждого комплекса в интервале 5–200 К. При температуре  $T > 200$  К величина намагниченности комплексов была сравнима с чувствительностью вибрационного магнитометра. Зависимость  $M$  от напряженности внешнего магнитного поля  $H$  была измерена в интервале от  $-90$  кЭ до  $+90$  кЭ.

Спектры ЭПР порошковых образцов записаны в стационарном режиме (CW) на спектрометре Bruker EMXplus (X-диапазон) с гелиевой приставкой ER-4112HV и цифровой системой контроля температуры ER4131VT. Микроволновая мощность выбиралась таким образом, чтобы насыщение не происходило во всем исследованном диапазоне температур 4–340 К. Моделирование ЭПР-спектров проведено с использованием пакета программ EasySpin [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Магнитометрия

Во всех трех комплексах гистерезис отсутствует в пределах погрешности эксперимента. При  $T < 10$  К зависимость намагниченности  $M(H)$  можно описать функцией Ланжевена и разделить на 3 интервала: 0–10 кЭ — линейная, проходит через начало координат; 10–40 кЭ — переходная; 40–90 кЭ — практически горизонтальная прямая. Классическая зависимость намагниченности, выходящей при высоких значениях напряженности магнитного поля  $H$  на насыщение. При  $T = 300$  К зависимость линейна целиком, не выходит на насыщение, т. к. максимальное значение  $M$  на 2 порядка ниже  $M_{\text{насыщения}}$ , гистерезиса также нет.

Значения эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$  в магнетонах Бора ( $\mu_B$ ) на молекулу комплекса) при разных температурах для трех комплексов получены в интервале с линейной зависимостью  $M(H) = \chi H$  по формуле  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B}{\mu_0 \cdot N_A \cdot \mu_B^2} \cdot \chi_m \cdot T}$ , где  $\chi_m$  — молярная восприимчивость комплекса в единицах Эр/Э $\times$ моль $^{-1}$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора [21] и не зависят от величины  $H$  (рис. 3). Диамагнитным вкладом органических лигандов можно пренебречь ввиду его малости.

В работах [16, 22] показано, что в комплексе 1 центральный ион Fe(II) находится в низкоспиновом состоянии ( $S = 0$ ), в то время как ионы Fe(III) — в высокоспиновом состоянии ( $S = 5/2$ ), т. е. для каждого из этих шести ионов  $\mu_{\text{eff}} \approx 5.9 \mu_B$  [21], а для всего комплекса  $\mu_{\text{eff}} \approx \sqrt{6 \cdot 5.9^2} \approx 14.5 \mu_B$ .

При  $T > 100$  К энергия теплового движения больше, чем энергия обменных магнитных взаимодействий; соответственно, комплексы можно считать классическими парамагнетиками, а их экспериментальные значения  $\mu_{\text{eff}}$  примерно соответствуют

теоретическому. Комплекс 1 был синтезирован и изучен для контроля, т. е. сравнения с известным. В наших измерениях его  $\mu_{\text{eff}}$  достигает значения  $14.45 \mu_B$ , что близко к значениям, описанным для него в литературе:  $13.2 \mu_B$  [16] и  $14.5 \mu_B$  [22]. Для комплексов 2 и 3  $\mu_{\text{eff}} \approx 14.4$  и  $14.7 \mu_B$  соответственно, что также близко к теоретически ожидаемому.

При снижении температуры ниже 50 К и достижения нескольких градусов Кельвина энергия теплового движения становится меньше, чем энергия обменных магнитных взаимодействий, которые проявляются в комплексе 3 нарастанием ферромагнитных корреляций. О чем свидетельствует рост  $\mu_{\text{eff}}$  до величины  $15.6 \mu_B$ . Можно предположить, что наличие жидкокристаллических свойств у комплекса при длинных боковых заместителях в лиганде вызывает самоорганизацию комплексов при упаковке в кристаллическую ячейку в ходе кристаллизации, т. е. выстраиванию их в цепочки или колонки, в следствии чего и проявляется ферромагнетизм.

На рис. 3 заметно снижение значения  $\mu_{\text{eff}}$  для комплекса 2 при  $T < 100$  К. Для анализа данного факта было выполнено исследование синтезированных комплексов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

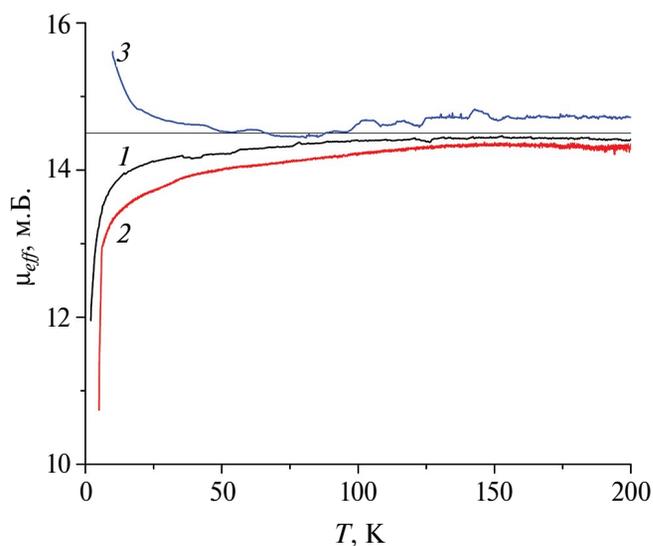


Рис. 3. Зависимости эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$  в магнетонах Бора) от температуры: черная линия — комплекс 1, красная линия — комплекс 2, синяя линия — комплекс 3.

### Электронный парамагнитный резонанс

Форма спектров ЭПР и температурные зависимости их параметров для комплексов 2 и 3 различны, что свидетельствует о различиях в их магнитных свойствах и структуре (рис. 4).

Так, для комплекса 2 спектр ЭПР содержит два хорошо разделенных сигнала в низкополевой (А)

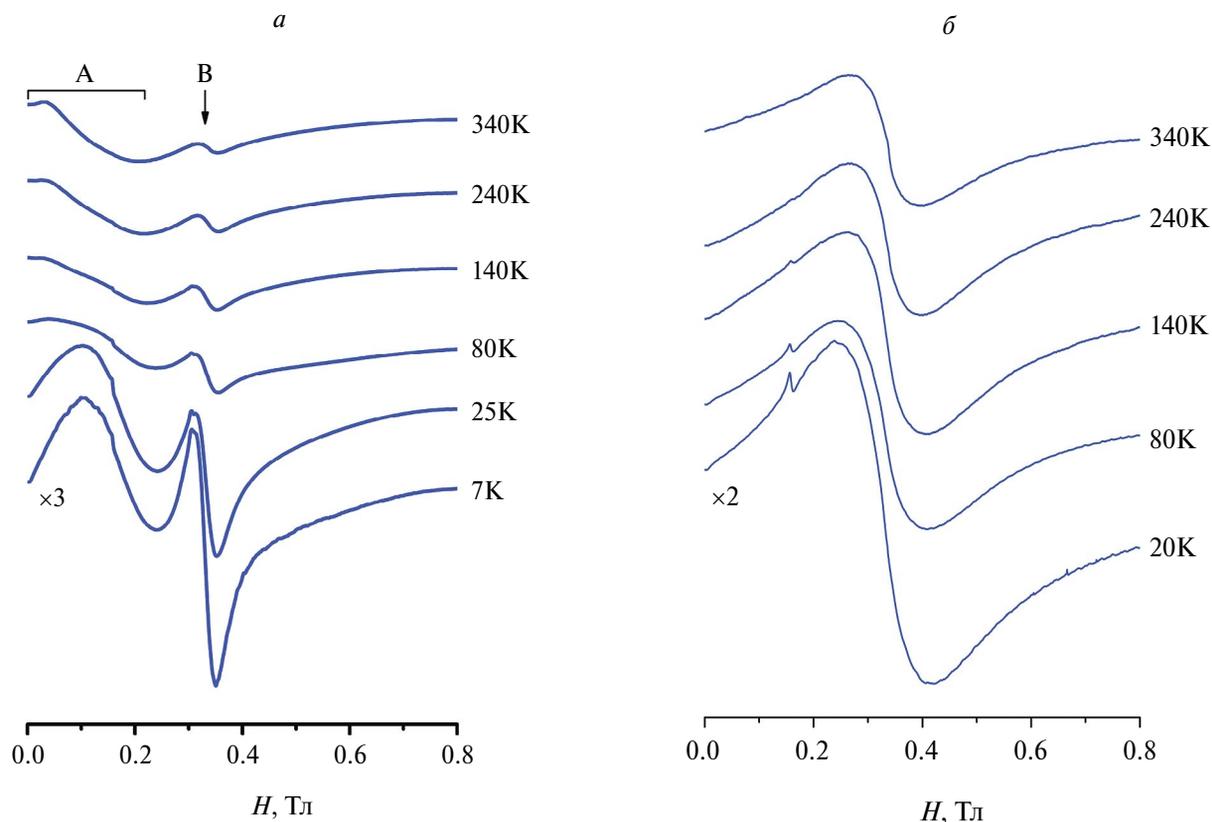


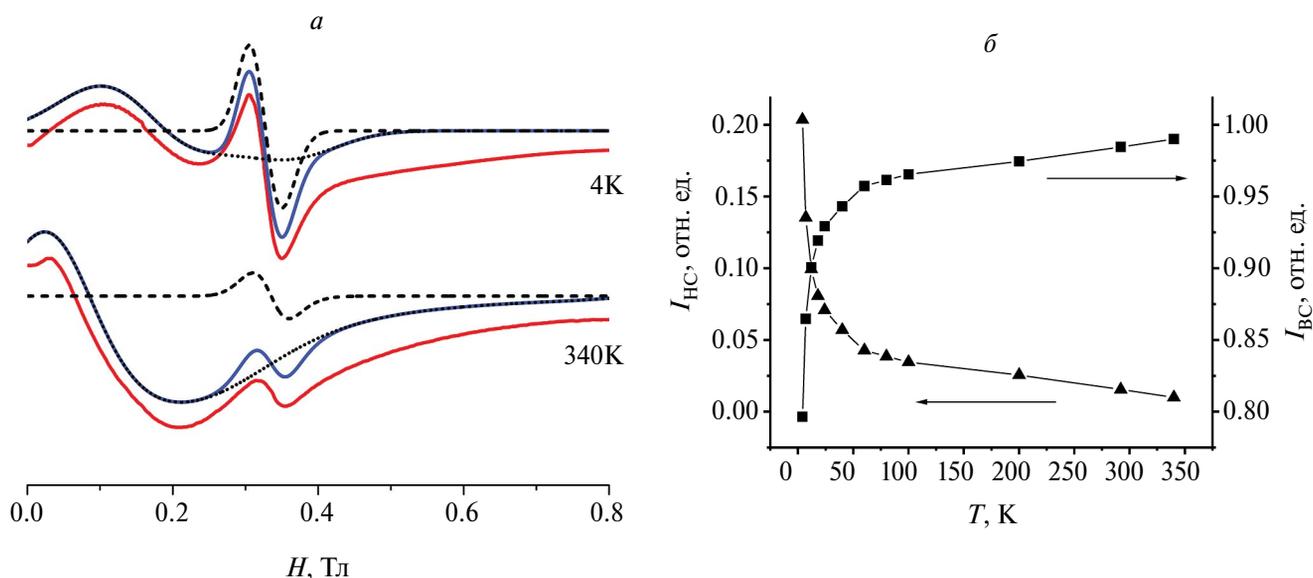
Рис. 4. ЭПР спектры комплекса 2 (а) и 3 (б) при разных температурах.

и средней части спектра (В). Линии в области (А) характерны для ВС комплексов Fe(III) с параметрами тонкой структуры  $D \gg hv$ ,  $E/D < 1/3$ . Отнесение линии (В) не может быть столь однозначным, поскольку в этой части спектра могут находиться линии как от НС, так и от ВС центров Fe(III). Для получения представления об этой системе было исследовано изменение интегральной интенсивности данного сигнала при изменении температуры. Оказалось, что полученная зависимость величины обратной интегральной интенсивности сигнала (В) от температуры отклоняется от закона Кюри, что позволяет предположить, как суперпозицию сигналов от ВС и НС комплексов в этой области, так и возможность магнитных перестроений в исследуемых образцах. Для разделения вкладов от ВС и НС центров мы использовали возможности симулирования спектров, которые предлагаются пакетом программ EasySpin для неориентированных систем. Пример соответствия рассчитанных спектров экспериментальным представлен на рис. 5а. Следует отметить, что ошибка, вносимая недостаточно точным описанием высокополевой части спектров ЭПР является систематической, она может приводить к занижению количества ВС центров в оценке, поэтому мы не можем сделать полных количественных выводов. Полученные в результате анализа относительные

величины интегральной интенсивности сигналов для НС и ВС центров представлены на рис. 5б. Эти данные соответствуют плавному не полному спиновому переходу, что согласуется с выводами, полученными при исследованиях подобных систем (см. например, [8]).

Спиновый переход в комплексе 2 является не полным, но основные изменения в системе происходят, как видно из анализа формы линий и данных симулирования (рис. 5б), ниже температуры 100 К, что хорошо согласуется с результатами магнитометрии.

Следует отметить, что сигнал НС комплексов имеет слабую анизотропию и линии недостаточно разрешены, что не позволяет с большей точностью определить индивидуальные параметры комплексов,  $g_{cp} = 2.015-2.040$ . Линия от ВС центров Fe(III) соответствует комплексам с параметрами тонкой структуры  $D \gg hv$ ,  $E/D \ll 1/3$ , причем при  $T < 12$  К сигнал хорошо описывается с  $D = 40$  ГГц и  $E/D \approx 0.095$ . При более высоких температурах наряду с этой линией появляется и растет по интенсивности сигнал с  $E = 0$ , при  $T > 80$  К сигнал ВС комплексов уширяется и сдвигается в сторону низких полей. Уширение и сдвиг линии может быть связан с ускорением релаксационных процессов и увеличением внутреннего магнитного поля, воздействующего на ионы Fe(III) с ростом температуры [23].



**Рис. 5.** Результаты симулирования спектров комплекса 2: экспериментальный сигнал (красный) и симулированный спектр (синий) и его компоненты от ВС и НС комплексов (пунктирные линии) (а); температурная зависимость интегральных интенсивностей выделенных компонент спектра (б), квадраты — ВС компоненты, треугольники — НС компоненты.

Для комплекса 3 обнаружено увеличение ширины линии ЭПР при понижении температуры (от 0.13 Тл при 340 К до 0.18 Тл при 60 К) и близкая к лоренцевой форма сигнала, что свидетельствует о наличии существенных обменных взаимодействий в системе [24].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые гептаядерные разновалентные комплексы железа с пентадентатными лигандами и исследованы их магнитные свойства. Методами магнитометрии и ЭПР установлено, что природа анионов (размер и возможность вступать в межмолекулярные взаимодействия) оказывает влияние на магнитные свойства комплексов: так замена хлор-анионов на титонат-анионы приводит к появлению спин-переменных свойств. Комплексы также чувствительны к изменению состава лигандов. При введении в лиганды длинных алкоксисильных цепочек возникают термотропные жидкокристаллические свойства и усиливаются кооперативные магнитные свойства.

Синтез и идентификация соединений, изучение жидкокристаллической текстуры, а также исследования с использованием метода электронного парамагнитного резонанса выполнены в рамках госзадания ФИЦ КазНЦ РАН. Исследования методом вибрационной магнитометрии выполнены в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» КФУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедов К.Э., Омеляничик А.С., Воронцов С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 819;
2. Хлюстова А.В., Шунко М.Н., Степович М.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 10. С. 1517; Khlyustova A.V., Shipko M.N., Stepovich M.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 10. P. 1549.
3. Кафеева Д.А., Куршанов Д.А., Дубовик А.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 801; Kafeyeva D.A., Kurshanov D.A., Dubavik, A.Y. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. 87. No. 6. P. 705.
4. Makeev M.Yu., Mamonova M.V. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 493; Makeev M.Y., Mamonova M.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 427.
5. Salitros I., Madhu N.T., Boca R. et al. // Monatsh fur Chemie. 2009. V. 140. P. 695.
6. Овчинников И.В., Иванова Т.А., Туранова О.А. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 8. С. 502; Ovchinnikov I.V., Ivanova T.A., Turanova O.A. et al. // Rus. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. No. 8. P. 598.
7. Boca R., Nemes I., Salitros I. et al. // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. No. 8. P. 1357.
8. Boca R., Salitros I., Kozisek J. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. No 9. P. 2198.
9. Salitros I., Boca R., Herchel R. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. No 23. P. 12755.
10. Liu J.L., Ji X.Y., Xue J.P. et al. // Crys. Growth Des. 2022. V. 22. No. 8. P. 5092.
11. Bleuzen A., Marvaud V., Mathoniere C. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. No. 8. P. 3453.
12. Shan Y., Zhang G., Yin W. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2022. V. 95. No 2. P. 230.

13. Фролова Е.Н., Иванова Т.А., Туранова О.А. и др. // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 974.; Frolova E.N., Ivanova T.A., Turanova O.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. No. 8. P. 1012.
14. Туранова О.А., Иванова Г.И., Гафиятуллин Л.Г. и др. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 11. С. 1878; Turanova O.A., Ivanova G.I., Gafiyatullin L.G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. No. 11. P. 2174.
15. Matsumoto N., Ohta S., Yoshimura C. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. V. 12. P. 2575.
16. Gembicky M., Voca R., Renz F. // Inorg. Chem. Commun. 2000. V. 3. No. 11. P. 662.
17. Dierking I. Textures of liquid crystals. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 230 p.
18. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. No. 1. P. 73.
19. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2022. V. 12. No. 5. Art. No. e1606.
20. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. No. 1. P. 42.
21. Вульфсон С.Г. Молекулярная магнетохимия. М.: Наука, 1991. 260 с.
22. Voca R., Salitros I. // Chem. Papers. 2008. V. 62. No. 6. P. 575.
23. Иванова Т.А., Мингалиева Л.В., Овчинников И.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1170; Ivanova T.A., Mingaliev L.V., Ovchinnikov I.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. No. 7. P. 1647.
24. Иванова Т.А., Овчинников И.В., Гильмутдинов И.Ф. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 2. С. 273.; Ivanova T.A., Ovchinnikov I.V., Gil'mutdinov I.F. et al. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 2. P. 280.

## Influence of substitute in the ligand and counterion on the properties of heptanuclear iron complex

E. E. Batueva<sup>1</sup>, A. R. Sharipova<sup>2</sup>, E. N. Frolova<sup>2</sup>, L. I. Savostina<sup>1,2</sup>, L. V. Bazan<sup>2</sup>,  
M. A. Cherosov<sup>1</sup>, R. G. Batulin<sup>1</sup>, O. A. Turanova<sup>2</sup>, A. N. Turanov<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>Kazan Federal University, Kazan, 420008, Russia

<sup>2</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia

\*e-mail: sasha\_turanov@rambler.ru

New heptanuclear mixed-valence iron complexes with pentadentate ligands have been synthesized, and their magnetic properties have been studied. It has been found that the presence of thiocyanate anions leads to the emergence of spin-crossover properties by magnetometry and EPR methods. The insertion of long alkoxy chains into the molecule leads to thermotropic liquid crystalline properties and enhanced cooperative magnetic properties.

**Keywords:** magnetometry, electron paramagnetic resonance, Fe(II)-Fe(III) heptanuclear complex, liquid crystal