

05,04

## Особенности спин-переменных свойств $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

© Т.А. Иванова<sup>1</sup>, И.В. Овчинников<sup>1</sup>, И.Ф. Гильмутдинов<sup>2</sup>, Л.В. Мингалиева<sup>1</sup>, О.А. Туранова<sup>1</sup>, Г.И. Иванова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup> Приволжский (Казанский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: alex@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 2015 г.)

Синтезировано и изучено методами ЭПР и магнитной восприимчивости в диапазоне температур 5–300 К соединение  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Установлено существование ферромагнитных взаимодействий между комплексами Fe(III) в исследованном соединении в отличие от их свойств в негидратированном  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4$ . Уменьшение интегральной интенсивности сигнала магнитного резонанса при понижении температуры ниже 80 К объяснено переходом высокоспиновых ионов в низкоспиновое состояние. Показано, что температура спинового перехода при наличии межмолекулярных (ферромагнитных) взаимодействий уменьшается по сравнению со случаем не взаимодействующих центров.

### 1. Введение

Комплексы Fe(III) с тетрадентатным основанием Шиффа ( $\text{N}_2\text{O}_2$  координация) и N — донорными гетероциклическими лигандами в аксиальной позиции интересны тем, что при вариации их химического состава (типа участвующих в образовании комплекса лигандов, вида внешнесферного аниона, сольватации и пр.) могут быть получены соединения с весьма разнообразными магнитными свойствами — от моноядерных комплексов Fe(III) в различных спиновых состояниях, в том числе и изменяющих спиновое состояние при разного рода внешних воздействиях, до более сложных систем, включающих антиферромагнитные цепочки и ферромагнитные кластеры [1–4]. Изучение взаимосвязи структурных и магнитных характеристик в соединениях такого типа показало, что большую роль в формировании магнитных свойств играют межмолекулярные взаимодействия, такие как водородные связи и  $\pi$ – $\pi$  связи, которые способствуют формированию каналов непрямого обмена между ионами Fe(III). Наиболее однозначная информация о характере упаковок комплексов и возможности образования таких связей может быть получена рентгеноструктурными методами, однако далеко не все соединения удается синтезировать в виде монокристалла. Между тем, при изучении спинового состояния ионов Fe(III), локальной симметрии образованных ими комплексов и магнитных межмолекулярных взаимодействий плодотворным является сочетание методов ЭПР и магнитной восприимчивости.

В данной работе синтезировано и изучено методами ЭПР и магнитной восприимчивости в диапазоне температур (5–300)К соединение  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### 2. Экспериментальная часть

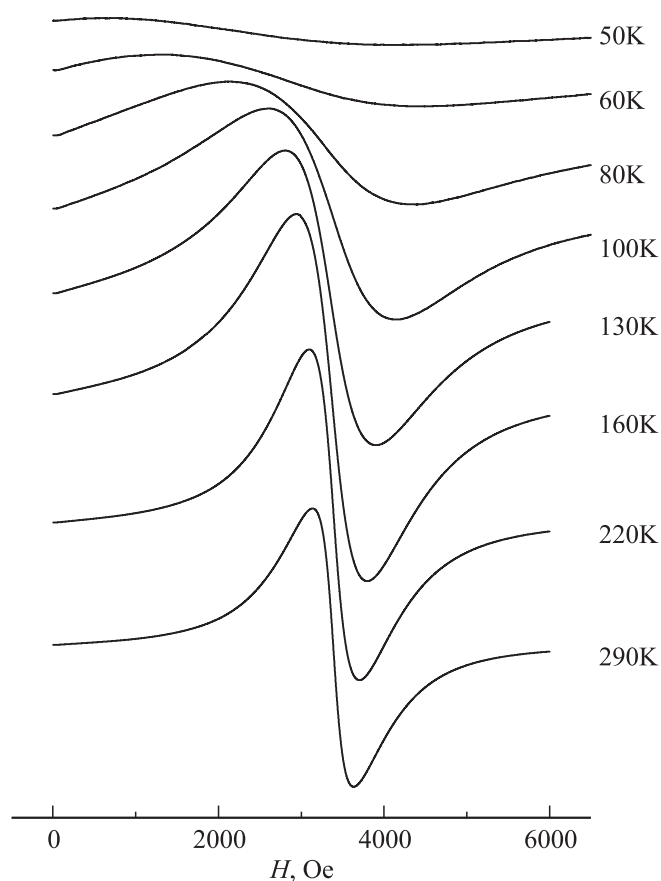
В работе [5] был синтезирован спин-кроссовер комплекс Fe(III)  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4$  (где acen — N,

N'-бис(1-метил-3-оксобутилен)этилендиамин, pic — 4-метилпиридин) по модифицированной методике Kida [6] в среде абсолютного метанола. По данным ЭПР и магнитной восприимчивости термически индуцированный спиновый переход имеет место в диапазоне температур 100–300 К. В ЭПР наблюдалась характерная для спинового перехода динамика спектра, заключающаяся в уменьшении относительной интенсивности сигнала от высокоспиновых комплексов по сравнению с интенсивностью сигнала от низкоспиновых комплексов с понижением температуры.

Нами по аналогичной методике синтезировано подобное координационное соединение, отличающееся от [5] тем, что используемый при синтезе растворитель предварительно не обезвоживался. Есть все основания предполагать, что полученные нами комплексы содержат одну или более молекул воды и химическая формула этого соединения может быть записана как  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Правомерность этого заключения подтверждается тем, что при синтезе соединения  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4$  из абсолютного метанола, мы получили комплекс с магнитными свойствами, аналогичными описанным в [5] для негидратированного  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4$ .

### 3. Результаты и обсуждение

В исследованном соединении при  $T = 290$  К наблюдается одиночная линия с параметрами  $g_{\text{eff}} = 1.998$  (в точке пересечения с нулевой линией) и  $\Delta H = 502$  Ое (от пика до пика). С понижением температуры линия уширяется, смещается в сторону слабых полей и становится ненаблюдаемой при температурах ниже 40 К (рис. 1). Температурные зависимости ширины линии  $\Delta H$  от пика до пика и резонансного магнитного поля  $H_{\text{rez}}$  в точке пересечения с нулевой линией приведены на рис. 2, а, б. Интегральная интенсивность наблюдаемой



**Рис. 1.** Спектры магнитного резонанса  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $\nu = 9.4 \text{ GHz}$ .

линии (измерялась как произведение интенсивности линии на квадрат ширины  $I \cdot \Delta H^2$ ) имеет максимум при  $T \approx 80 \text{ K}$  (рис. 3, *a*). Ее изменения в интервале температур 160–300 К можно описать законом Кюри–Вейсса с величиной константы Вейсса  $\Theta_p = 120 \text{ K}$ . Следует отметить, что оценки интегральной интенсивности по величине  $\text{Int} \cdot \Delta H^2$  позволяют в значительной мере избежать ошибок, возникающих для широких линий при часто используемой методике двойного интегрирования экспериментального спектра. Хотя в нашем случае форма линии несколько отличается от лоренцевой, величина ошибки при используемой нами методике оценки интегральной интенсивности не превышает 10%, что существенно не влияет на ход приведенной на рис. 3, *a* температурной зависимости интегральной интенсивности.

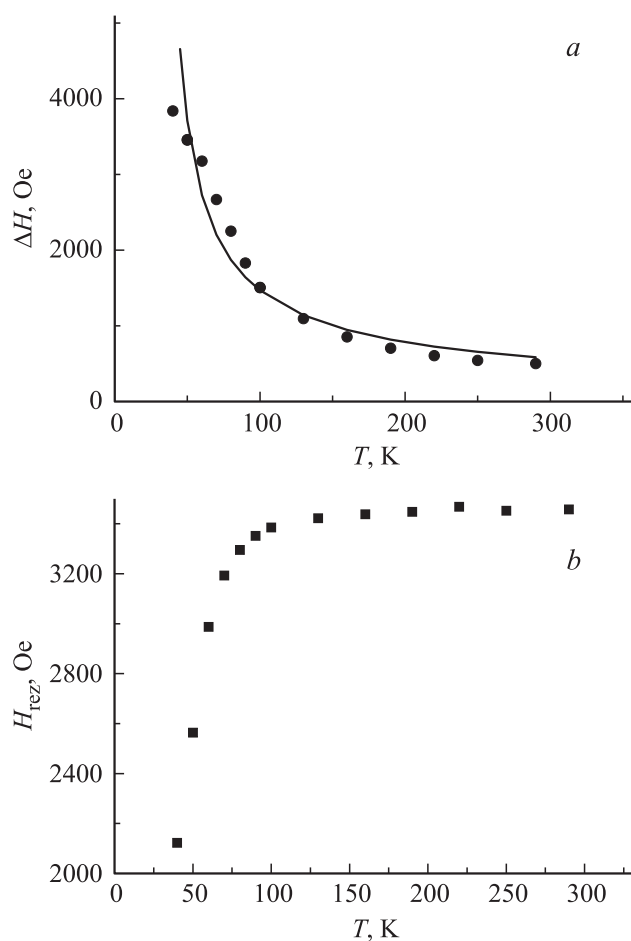
Некоторые особенности сигнала в интервале 100–300 К (независимое от температуры положение по полю (см. рис. 2, *b*), близкая к лоренцевой форма спектра, соответствие температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала закону Кюри–Вейсса) позволяют утверждать, что в этом диапазоне температур образец парамагнитен, а наблюдаемая линия соответствует сигналу обменно-связанных парамагнитных центров. Положительный знак константы Вейсса указывает на ферромагнитный характер взаимодействия между

этими центрами. То, что обменно связанные ионы  $\text{Fe}(\text{III})$  находятся в  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{pic}_2]\text{BPh}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в высокоспиновом состоянии, было подтверждено проведением измерений ЭПР замороженных разбавленных растворов этого комплекса в хлороформе, где при  $T = 130 \text{ K}$  наблюдался характерный спектр высокоспинового иона  $\text{Fe}(\text{III})$  с параметрами тонкой структуры  $D > 0.3 \text{ cm}^{-1}$  и  $E/D \sim 1/3$ .

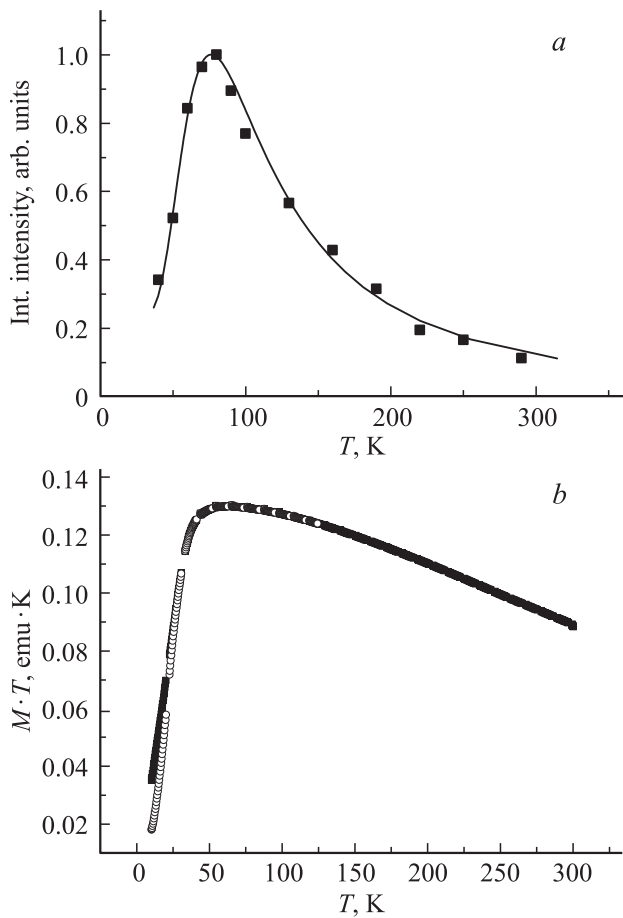
При температурах ниже 100 К наблюдаемый сигнал магнитного резонанса имеет особенности, характерные для линии ферромагнитного резонанса (большая ширина линии, увеличение ширины линии и смещение линии в сторону слабых полей при понижении температуры). Резкое увеличение ширины линии при уменьшении температуры ниже 100 К может быть связано с увеличением флуктуаций магнитного момента при приближении к температуре магнитного упорядочения  $T_c$ . В этом случае температурная зависимость ширины линии описывается уравнением [7]

$$\Delta H = \Delta H_0 + A|T - T_c|^{-0.7} \quad (1)$$

с параметрами  $T_c = 32 \text{ K}$ ;  $\Delta H_0 = 10 \text{ Oe}$  и  $A = 28 \cdot 10^3 \text{ Oe K}^{0.7}$ .



**Рис. 2.** Температурная зависимость ширины линии (*a*) и резонансного магнитного поля (*b*) линии магнитного резонанса. На рис. 2, *a* точки — эксперимент; линия — расчет по формуле (1).



**Рис. 3.** Температурная зависимость *a*) — интегральной интенсивности сигнала магнитного резонанса; *b*) — произведения намагниченности на температуру в режиме ZFC (кружки) и режиме FC (квадраты). На рис. 3, *a* точки — эксперимент, линия — расчет; термодинамические параметры расчетной зависимости  $\Delta H/R = 320$ ;  $\Delta S/R = 4.2$ ;  $\Gamma/R = 0$ ;  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

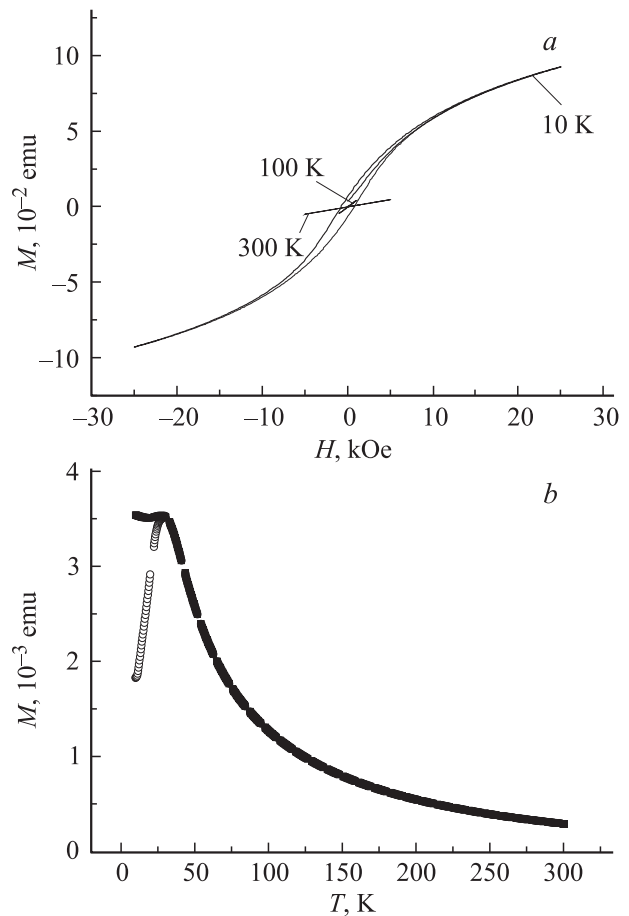
Возникновение ферромагнитного упорядочения в образце при температурах ниже 100 К подтверждено измерениями температурной и полевой зависимости намагниченности  $M$  образца. При температурах ниже 100 К в полевой зависимости намагниченности возникает гистерезис с величиной коэрцитивной силы, увеличивающейся с понижением температуры до 800 Ое при температуре 10 К (рис. 4 *a*). Обнаружен различный ход зависимостей  $M(T)$  при охлаждении образца в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле 300 Ое (FC) (рис. 4, *b*), свидетельствующий о переходе магнитной системы в блокированное состояние при охлаждении ниже температуры  $T_B \sim 30 \text{ K}$ .

Представленная на рис. 3, *a* температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала магнитного резонанса не описывается в модели простого ферромагнитного упорядочения при температуре  $T_c = 32 \text{ K}$ . При понижении температуры ниже  $\sim 80 \text{ K}$  наблюдается уменьшение интенсивности наблюдаемого сигнала

(вместо ожидаемого дальнейшего ее увеличения). По-видимому, это связано с уменьшением доли высокоспиновых ионов Fe(III) в связи с переходом части высокоспиновых ионов в низкоспиновое состояние при понижении температуры. При этом сигнал ЭПР от низкоспиновых комплексов не наблюдается из-за коротких времен спин-решеточной релаксации. Наблюдаемый немонотонный характер изменения интегральной интенсивности удовлетворительно описывается в предположении, что при понижении температуры содержание высокоспиновой фракции в процессе спинового перехода уменьшается в соответствии с термодинамическим соотношением (2) [8]

$$\ln \left( \frac{1 - N_{BC}}{N_{BC}} \right) = \frac{\Delta H = \Gamma(1 - 2N_{BC})}{RT} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta H, \Delta S$  — изменение энтальпии и энтропии соответственно между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями,  $\Gamma$  — параметр взаимодействия между высокоспиновой и низкоспиновой фракциями,  $R$  — газовая постоянная. Оптимальные величины подгоночных параметров приведены в подписи к рис. 3, *a*. По результатам расчета спиновый переход с  $T_{1/2} \approx 70 \text{ K}$  имеет



**Рис. 4.** (*a*) — зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля и (*b*) температурная зависимость намагниченности в режиме ZFC (кружки) и режиме FC (квадраты).

место в интервале температур 40–150 К. Отметим, что в негидратированном образце (с невзаимодействующими парамагнитными центрами) согласно [5] спиновый переход наблюдался при более высоких температурах ( $T_{1/2} \approx 210$  К).

Наличие быстро релаксирующих низкоспиновых комплексов может приводить к дополнительному уширению наблюдаемого сигнала магнитного резонанса. При более высоких температурах усредняемые быстрым движением низкоспиновых магнитных диполей поля не сказываются на ширине линий высокоспиновых комплексов, но при понижении температуры уменьшение скорости релаксации низкоспиновых комплексов приводят к росту ширины линии высокоспиновых комплексов благодаря дипольному полю, создаваемому низкоспиновыми ионами, хотя сигналы от низкоспиновых комплексов еще не наблюдаются. Подобный эффект наблюдался ранее для спектра ионов Gd, внедренных в быстро релаксирующий этилсульфат неодима [9], а также для высокоспиновых комплексов Fe(III) в спин-кроссовер соединении  $[\text{FeL}_2]\text{PF}_6$ , описанном в [10]. Увеличение релаксационного вклада в ширину линии при понижении температуры позволяет объяснить увеличение ширины линии в интервале 300–100 К, далеко от температуры ферромагнитного упорядочения.

Существование спинового перехода согласуется также с результатами измерения температурной зависимости намагниченности, приведенными на рис. 3, *b*. Резкое уменьшение величины произведения намагниченности на температуру ( $M \cdot T$ ), пропорционального квадрату магнитного момента, при понижении температуры ниже 60 К связано с уменьшением содержания *BC* фракции. Увеличение ( $M \cdot T$ ) при понижении температуры от 300 К до  $\sim 100$  К обусловлено увеличением ферромагнитных корреляций между *BC* комплексами. Некоторое смещение максимума температурной зависимости ( $M \cdot T$ ) относительно максимума температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала магнитного резонанса является результатом конкуренции этих двух процессов.

Тот факт, что в режиме измерения намагниченности при охлаждении в нулевом магнитном поле наблюдается блокировка магнитных моментов, обычно связывают с существованием ферромагнитных частиц. Такими ферромагнитными частицами могут являться низкоспиновые домены, образующиеся в результате спинового перехода, что коррелирует с доменной моделью спинового перехода (под доменами понимаются агрегаты молекул с одинаковым спиновым состоянием), которая часто реализуется в твердых телах [11–13].

Формирование кооперативных (ферромагнитных) взаимодействий не может идти через прямой обмен между ионами Fe(III), поскольку 4-метилпиридин (*pic*) как монодентатный лиганд имеет только один химически активный атом азота. Однако молекулы воды, входящие в  $[\text{Fe}(\text{acac})\text{pic}_2]\text{VPh}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , могут создавать косвенные обменные каналы через водородные связи или обеспечивать кристаллическую упаковку, способствующую межмолекулярным  $\pi$ – $\pi$  взаимодействиям [14].

## Список литературы

- [1] J. van Koningsbruggen P., Y. Maeda, H. Oshio. Iron(III) Spin Crossover Compounds. In: Topics in Current Chem. Springer, Heidelberg (2004). V. 233, p.p. 239–324.
- [2] R. Herchel, Z. Sindelar, Z. Travnicek, R. Zboril, J. Vanco. Dalton Trans. 9870–9880 (2009).
- [3] T.M. Ross, S.M. Neville, D.S. Innes, D.R. Turner, B. Moubarak, K.S. Murray. Dalton Trans. **39**, 149–159 (2010).
- [4] M. Fukuya, M. Ohba, K. Motoda, N. Matsumoto, H. Okawa, Y. Maeda: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 3277 (1993).
- [5] H. Ohshio, Y. Maeda, Y. Takashima: Inorg. Chem. **22**, 2683 (1983).
- [6] Y. Nishida, S. Oshio, S. Kida. Bull. Chem. Soc. Jpn. **50** (1), 119 (1977).
- [7] T.S. Altshuler, M.S. Bresler, Yu.V. Goryunov. JETP Lett. **81** (9), 475 (2005).
- [8] J.P. Martin, J. Zarembowich, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, F. Varret. Inorg. Chem. **33**, 6325 (1994).
- [9] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 651 с.
- [10] И.В. Овчинников, Т.А. Иванова, А.Н. Туранов, Р.Р. Гарипов. ФТТ **51**, 10, 1940 (2009).
- [11] C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf, D. Mikailitchenko. Eur. Phys. J. B **12**, 525 (1999).
- [12] V.V. Zelentsov, Yu.V. Yablokov, M.A. Augustyniak, A. Krupska, J. Mrosinski, V.A. Ulanov. Chem. Phys. **301**, 15 (2004).
- [13] Т.А. Иванова, И.В. Овчинников, А.Н. Туранов. ФТТ **49**, 11, 2033 (2007).
- [14] R. Hernandez-Molina, A. Mederos, S. Dominguez, P. Gili, C. Ruiz-Perez, A. Castineiras, X. Solans, F. Lloret, J. Real. Inorg. Chem. **37**, 5102 (1998).