

Сосуществование спин-кроссовера и магнитного упорядочения в дендримерном комплексе Fe(III)

В.Е. Воробьева, Н.Е. Домрачева

*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН
ул. Сибирский тракт, 10/8, г. Казань, 420029, Россия
E-mail: vvalerika@gmail.com; ndomracheva@gmail.com*

А.В. Пятаев

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: 151eu@mail.ru*

М.С. Груздев, У.В. Червонова

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия
E-mail: gms@isc-ras.ru; uch@isc-ras.ru*

Статья поступила в редакцию 18 августа 2014 г., опубликована онлайн 24 ноября 2014 г.

Представлены магнитные свойства нового дендримерного спин-кроссовер комплекса Fe(III), $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+\text{PF}_6^-$, где L = 3,5-ди[3,4,5-трис(тетрадецилокси) бензоил-окси]бензоилокси-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина. Исследование методом ЭПР показало, что соединение демонстрирует постепенный спиновый переход в температурном интервале 70–300 К и антиферромагнитное упорядочение ниже 10 К. Результаты мёссбауэровской спектроскопии при 5 К подтверждают наличие магнитного порядка в дендримерном комплексе железа.

Представлено магнітні властивості нового дендримерного спін-кроссовер комплексу Fe(III), $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+\text{PF}_6^-$, де L = 3,5-ді[3,4,5-трис(тетрадецилокси) бензоіл-окси]бензоілокси-4-саліциліден-N'-етил-N-етилендіаміну. Дослідження методом ЕПР показало, що з'єднання демонструє поступовий спиновий перехід у температурному інтервалі 70–300 К та антиферомагнітне упорядкування нижче 10 К. Результати мессбауєрівської спектроскопії при 5 К підтверджують наявність магнітного порядку в дендримерному комплексі заліза.

PACS: **76.30.-v** Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;
75.10.Dg Теория кристаллического поля и спиновый гамильтониан;
75.30.Et Обменное и суперобменное взаимодействие;
76.80.+y Эффект Мёссбауэра.

Ключевые слова: ЭПР, мёссбауэровский эффект, комплексы Fe(III), спин-кроссовер, магнетизм, дендримеры.

Введение

Конструирование магнитных материалов, обладающих двумя и более физическими свойствами, — одно из приоритетных направлений в химии координационных соединений и материаловедении [1]. Широкий выбор комбинируемых молекул в таком материале может обеспечить появление необычной комбинации физических свойств. Наиболее удобным подходом для создания таких мультифункциональных материалов является гибридный подход, в котором

структура материала конструируется посредством самосборки двух молекулярных фрагментов, имеющих различные физические свойства. Известно, что ионы Fe(III) обладают двумя различными спиновыми состояниями: низкоспиновым (НС, $S = 1/2$) и высокоспиновым (ВС, $S = 5/2$), которые взаимопревращаются под действием внешних воздействий (спин-кроссовер) [2]. Спин-кроссовер легко контролируется температурой, давлением, светом или вариацией растворителя. Эти свойства спин-кроссовера могут сочетаться с другими

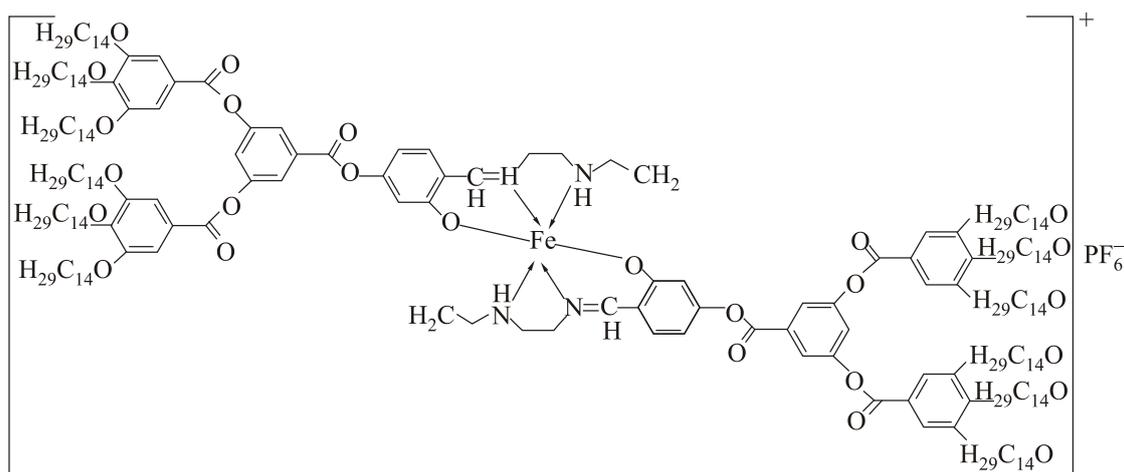


Рис. 1. Схематическая модель комплекса.

характеристиками, демонстрируя необычные бифункциональные особенности. К настоящему моменту известно лишь ограниченное число таких примеров, где спин-кроссовер эффект сочетается со свойствами спинового стекла [3], хиральностью [4], проводимостью [5] и дальним порядком [6].

Мотивация настоящей работы заключалась в том, чтобы создать новый мультифункциональный материал, где кооперативные магнитные свойства (ферро-, ферри- или антиферромагнетизм) сочетались бы со спин-кроссовер эффектом. Ионы железа(III), демонстрирующие спин-кроссовер, хорошо подходят для создания таких многофункциональных магнитных материалов, благодаря молекулярной бистабильности. Предлагаемая стратегия может открыть путь к созданию переключаемых магнетиков, в которых магнитным порядком системы можно будет управлять за счет индуцирования явления спин-кроссовер посредством внешнего воздействия, такого, например, как свет или давление. Однако эта сложная задача требует прежде всего создания такого материала, который способен продемонстрировать сосуществование спин-кроссовера с магнитным упорядочением.

До сих пор работы в данном направлении выполнялись следующим образом. Структура материала конструировалась посредством самосборки двух различных магнитных подрешеток ионов переходных металлов, имеющих различные свойства. А именно, спин-кроссовер комплексы железа интегрировались в 1D, 2D или 3D магнитные подрешетки других металлокомплексов. Примеры сосуществования спин-кроссовер свойств с магнитным упорядочением весьма немногочисленны в литературе [7–9].

Мы предлагаем другой путь для создания таких бифункциональных магнитных систем: инкапсулировать («вставлять») спин-кроссовер комплекс железа(III) в ядро дендримерной макромолекулы. Известно, что дендримерные молекулы и дендроны обладают способно-

стью самоорганизовываться в упорядоченные супрамолекулярные структуры [10]. Таким образом, можно ожидать, что самоорганизация дендронов позволит генерировать магнитный порядок в системе аналогично тому, как это наблюдалось для наночастиц золота, инкапсулированных в дендример, которые демонстрировали ферромагнетизм при комнатной температуре [11].

Результаты и обсуждение

ЭПР измерения проводились на поликристаллическом соединении. Исследуемое вещество $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+\text{PF}_6^-$ представляло собой монокатионный бис-хелатный комплекс железа, где ион Fe(III) имел октаэдрическое окружение (N_4O_2), сформированное двумя тридентатными (ONN) лигандами (L). Схематическая модель комплекса представлена на рис. 1.

Рентгеноструктурные данные [12], полученные для аналогичного комплекса Fe(III) без дендримерного окружения, показывают, что два тридентатных (ONN) лиганда расположены в меридиональной конфигурации (под углом 90° друг к другу). DFT-расчеты, выполненные нами для дендримерного комплекса железа(III), подтверждают такую молекулярную геометрию [13]. Кроме того, рентгеноструктурные данные [12] показывают, что все амминные водороды лигандов вовлечены в межмолекулярные взаимодействия посредством образования сильных водородных связей с анионами соседних молекул.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре CW-EPR EMXplus Bruker в X-диапазоне (9,41 ГГц) с гелиевой приставкой ER 4112HV и системой контроля температуры ER 4131VT.

На рис. 2 представлены спектры ЭПР (X-диапазон, $h\nu = 0,3 \text{ см}^{-1}$) дендримерного комплекса железа при различных температурах (4,2–300 К). Видно, что в спектре ЭПР наблюдаются три вида сигналов: один в низких полях с $g_{\text{eff}} = 4,2$ и два в высоких полях: широкая линия с $g_{\text{eff}} = 2$ и аксиальный сигнал с $g_{\perp} = 2,208$ и $g_{\parallel} = 1,933$.

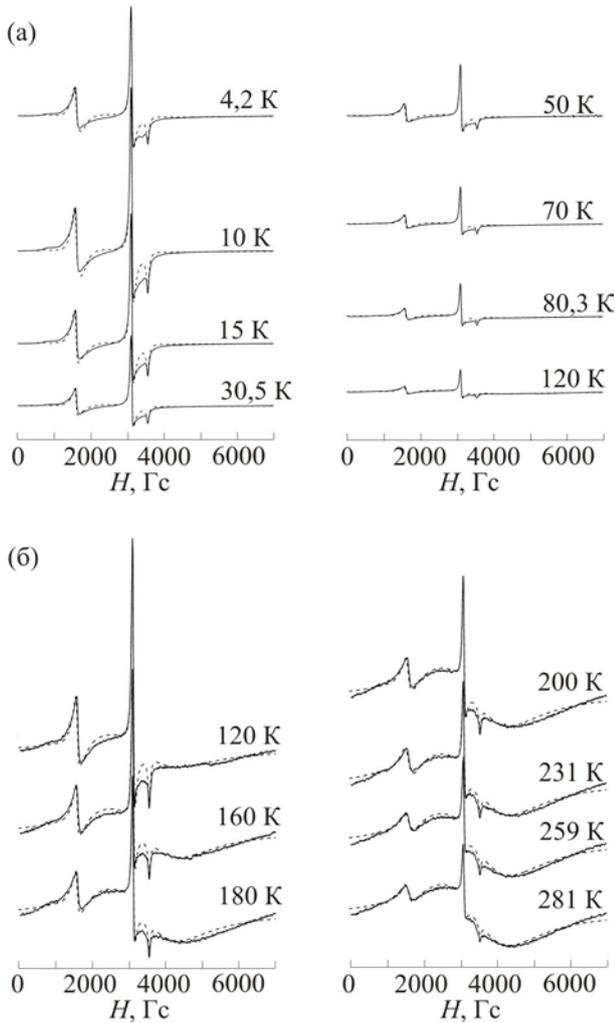


Рис. 2. Температурная зависимость спектров ЭПР соединения в интервале 4,2–120 К (а) и 120–281 К (б). Спектры во втором температурном интервале (б) записаны при большем усилении ($\times 7,5$) по сравнению со спектрами в первом температурном интервале (а). Пунктирными линиями показаны теоретические спектры.

Спектры ЭПР ВС ($S = 5/2$) центров железа(III) описывались спин-гамильтонианом вида [12,13]

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

где D и E — параметры тонкой структуры, характеризующие величину и симметрию локальных кристаллических полей на ионе железа. Положение линий тонкой структуры в спектре ЭПР зависит от отношения

между величиной микроволнового кванта $h\nu$ и расщеплением в нулевом магнитном поле (D и E). Теоретические расчеты показывают, что сигнал ЭПР с $g_{\text{eff}} = 4,2$ принадлежит ВС ионам Fe(III) с большой величиной параметра тонкой структуры ($D > h\nu = 0,3 \text{ см}^{-1}$) и сильным ромбическим искажением ($E/D \sim 1/3$) (I тип ВС центров), в то время как широкий сигнал с $g_{\text{eff}} = 2$ обусловлен ВС центром Fe(III) с высокой симметрией ($D \ll 0,3 \text{ см}^{-1}$, $E = 0$) кристаллического поля на ионе (II тип ВС центров). Аксиальный спектр с $g_{\perp} = 2,208$ и $g_{\parallel} = 1,933$ соответствует НС центрам железа ($S = 1/2$) с основным состоянием ${}^2T_{2g}$. Как видно на рисунке, нагрев образца сопровождается уменьшением числа НС центров и переходом НС центров в ВС центры II типа. Такая конверсия спиновых центров свидетельствует о существовании спинового перехода ($S = 1/2 \leftrightarrow S = 5/2$) между основными термами ${}^2T_{2g}$ и ${}^6A_{1g}$.

Важно заметить, что раздельное наблюдение ВС и НС сигналов в спектре ЭПР свидетельствует о том, что скорость конверсии спиновых состояний много меньше частоты измерения в ЭПР спектроскопии ($\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ для X-диапазона).

Для НС центров Fe(III) был проведен анализ g -факторов с использованием одноэлектронного приближения в рамках нижнего орбитального триплет аналогично [14]. Совместное действие низкосимметричного кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия (ζ) расщепляет ${}^2T_{2g}$ терм на три крамеровских дублета. Используя экспериментальные значения компонент g -тензора, мы определили основное электронное состояние системы. Подробное описание теоретического подхода опубликовано в нашей предыдущей работе [15], поэтому мы не будем останавливаться на его рассмотрении, а перейдем к полученным результатам. В табл. 1 представлены результаты анализа g -факторов НС центров согласно теории [14], где A , B и C — коэффициенты волновых функций основного крамерсова дублета, связанные условием нормировки $A^2 + B^2 + C^2 = 1$, k — коэффициент подавления спин-орбитальной связи, Δ и V — аксиальная и ромбическая компоненты поля лигандов, ΔE_{12} и ΔE_{13} — величины энергетических интервалов между основным и двумя вышележащими крамеровскими дублетами.

Для сравнения в табл. 1 приведены также расчетные параметры для аналогичного дендримерного спин-кроссовер комплекса железа(III) с другим типом дендримерного ветвления (маркированного как **1**, параметры

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные EPR параметры для LS комплексов железа(III)

Комплекс	g_x	g_y	g_z	A	B	C	k	Δ/ζ	V/ζ	$\Delta E_{12}/\zeta$	$\Delta E_{13}/\zeta$
1	-2,21	-2,21	1,935	0,0971	0,9936	0	0,867	2,556	0,00	7,307	8,238
2	-2,146	-2,233	1,969	0,0715	0,9973	0,014	0,992	3,584	0,743	8,553	13,101
Исследуемый комплекс	-2,208	-2,208	1,933	0,098	0,9933	0	0,858	2,531	0,00	7,233	8,163

которого взяты из работы [14]) и для спин-кроссовер комплекса железа(III), $\text{Fe}[(\text{L}1)_2]^+\text{PF}_6^-$, без дендримерного окружения (маркированного как **2**, параметры которого взяты из [15]). Из анализа значений g -факторов (табл. 1), можно сделать следующие выводы. Для всех трех комплексов Fe(III) неспаренный электрон находится на d_{xy} орбитали и состояние $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ является основным (коэффициент B соответствует коэффициенту орбитали d_{xy} и $B \sim 1,0$). Сопоставление параметров аксиального Δ и ромбического V искажений для трех видов комплексов показывает, что НС комплексы с дендримерным окружением характеризуются меньшей степенью аксиальных и ромбических искажений по сравнению с комплексом железа(III) без дендримерного ветвления. Следовательно, дендронизация спин-кроссовер комплекса железа(III) приводит к повышению симметрии кристаллического поля на ионе Fe(III).

Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР I является одним из источников информации о спиновом переходе. Магнитное поведение для исследуемого соединения, представленное температурной зависимостью I и произведения $I \cdot T$, показано на рис. 3. Видно, что зависимость I от T имеет двухступенчатое поведение: достигает максимума при

10 К, затем падает до минимального значения около 70 К и далее начинает постепенно расти (рис. 3(a)). Температурный ход зависимости произведения $I \cdot T$ свидетельствует о том, что в исследуемом соединении наблюдается постепенный спиновый переход (рис. 3(б)), при котором прямой (4,2–300 К) и обратный (300–4,2 К) температурные циклы практически совпадают.

Чтобы понять природу наблюдаемого аномального поведения, были рассчитаны температурные зависимости линий ЭПР для каждого типа магнитных центров отдельно. Анализ сигналов ЭПР для каждого типа центров железа(III) производился на основе моделирования спектров с помощью программы EasySpin. Параметрами подгонки были значения компонент g - и D -тензоров, форма линии ЭПР и ширины индивидуальных линий ΔH .

В качестве первого шага оценим величину параметра тонкой структуры D для широкой линии с $g_{\text{eff}} = 2$, соответствующей ВС центрам Fe(III) II типа (ионам железа со слабым аксиальным искажением). Анализ широкого сигнала показал, что пик-пиковая ширина данной линии (ΔH_{p-p}) не изменяется с температурой. Поскольку широкая линия является огибающей неразрешенного спектра, характеризуемого параметром

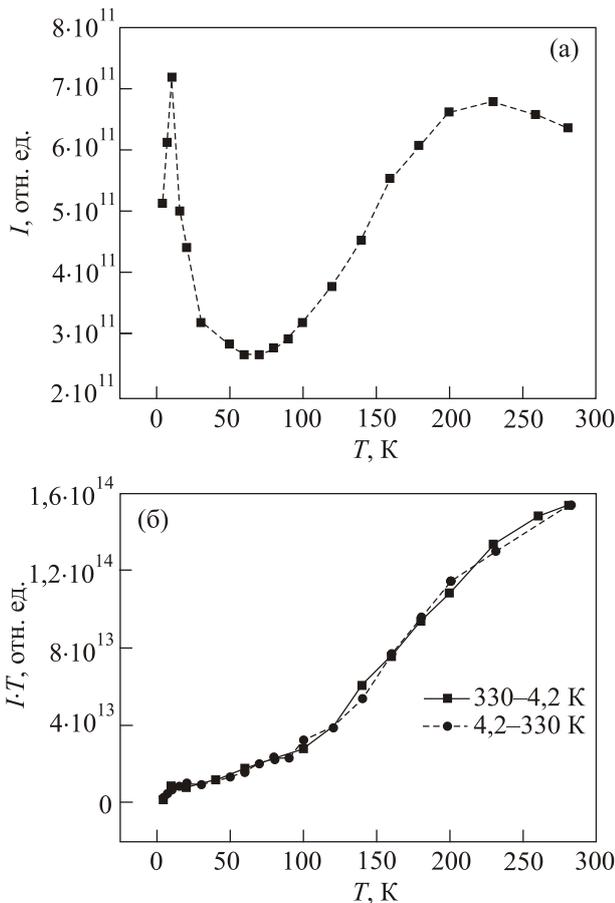


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности I всего спектра ЭПР (а). Температурная зависимость произведения $I \cdot T$ (б).

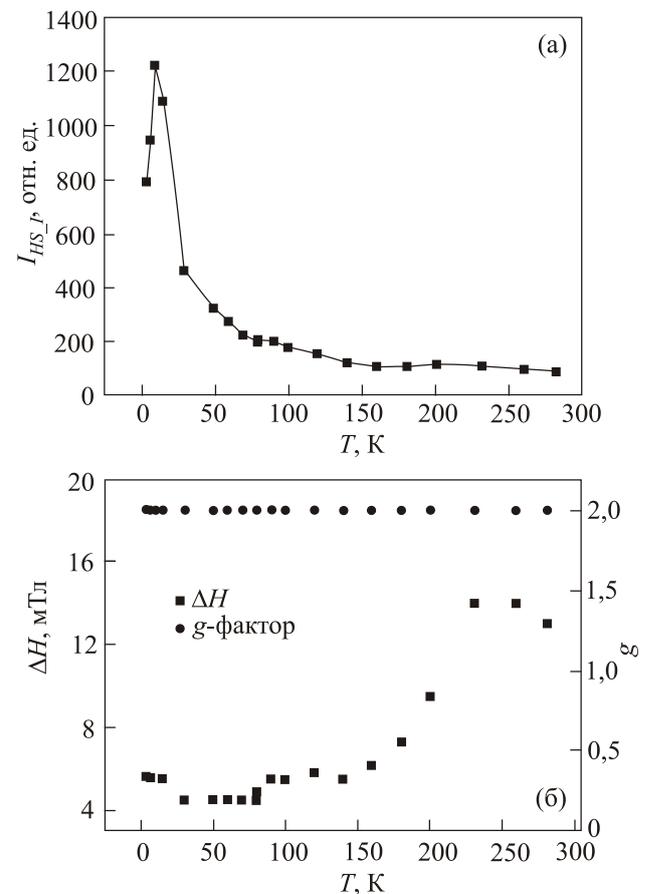


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР (а), g -фактора и индивидуальной ширины линии (б) для ВС центров Fe(III) I типа.

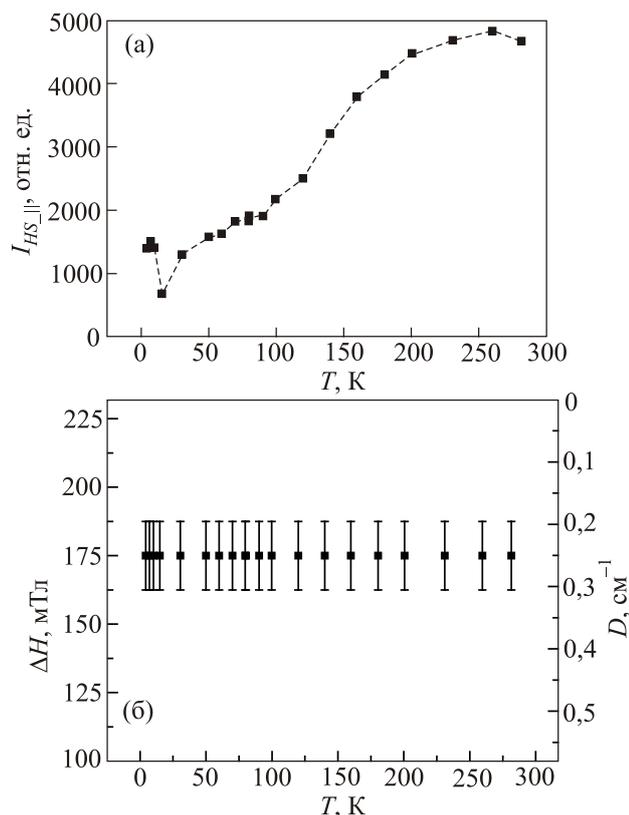


Рис. 5. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР (а), параметра D и индивидуальной ширины линии (б) для ВС центров Fe(III) II типа.

D тонкой структуры, это автоматически означает, что параметр D также не изменяется с температурой. Компьютерное моделирование широкого сигнала с $g_{\text{eff}} = 2$ показывает, что хорошее согласие экспериментального спектра с теоретическим спектром достигается, если значения D варьируются в интервале $0,02 \text{ см}^{-1} < |D| < 0,03 \text{ см}^{-1}$. При моделировании спектра широкой линии мы использовали значение $D = 0,025 \text{ см}^{-1}$, однако большой набор параметров D , принадлежащих указанному интервалу, может описать данный широкий сигнал (см. рис. 5(б)).

Теоретические спектры для исследуемого соединения представлены на рис. 2 (пунктирные линии), которые были рассчитаны со следующими магниторезонансными параметрами: $g = 2,0$, $D = 0,421 \text{ см}^{-1}$, $E = 0,109 \text{ см}^{-1}$ для I типа ВС ионов железа(III); $g = 2,0$, $D = 0,025 \text{ см}^{-1}$ для II типа ВС центров и $g_{x,y} = 2,208$, $g_z = 1,933$ для НС центров железа(III). При моделировании использовалась лоренцева форма линий. Видно, что между экспериментальными и теоретическими спектрами наблюдается достаточно хорошее согласие.

Проанализируем теперь ЭПР спектры для каждого типа магнитных центров отдельно. Рисунки 4, 5 и 6 демонстрируют температурные зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР I , g -факторов, ширины линий ΔH и параметра тонкой структуры для двух

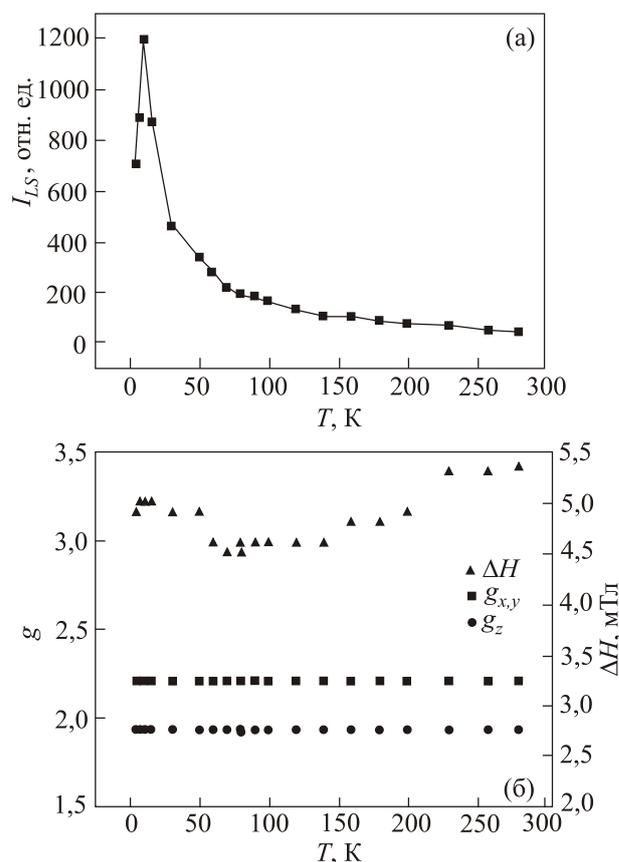


Рис. 6. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР (а), g -фактора и индивидуальной ширины линий (б) для НС центров Fe(III).

типов ВС и НС центров соответственно. Как можно видеть, интегральная интенсивность линий ЭПР I для каждого из трех типов магнитных центров железа(III) демонстрирует наличие максимума при $T_c = 10 \text{ К}$ в первом температурном интервале. Появление максимума на кривых свидетельствует о том, что НС–НС, НС–ВС и ВС–ВС центры железа связаны антиферромагнитным обменным взаимодействием. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [12], для комплекса Fe(III) без дендримерного окружения между ионами Fe(III) образуются сильные водородные связи посредством мостиковых структур, формируемых за счет взаимодействия амминных водородов лиганда с противоионами. Существование обменных взаимодействий подтверждают и данные мёссбауэровской спектроскопии, спектры которых представлены на рис. 7. Мёссбауэровский спектр, детектируемый при температуре 310 К, состоит из одного широкого дублета, описываемого параметрами с изомерным сдвигом $\delta_{\text{Fe}} = 0,35 \text{ мм/с}$ относительно $\alpha\text{-Fe}$ и квадрупольным расщеплением $Q_S = 0,72 \text{ мм/с}$, которые соответствуют ВС центрам Fe(III) с октаэдрической координацией. При температуре ниже 60 К в мёссбауэровском спектре начинает появляться магнитная сверхтонкая структура, которая отчетливо разрешается при 5 К: наблюдается

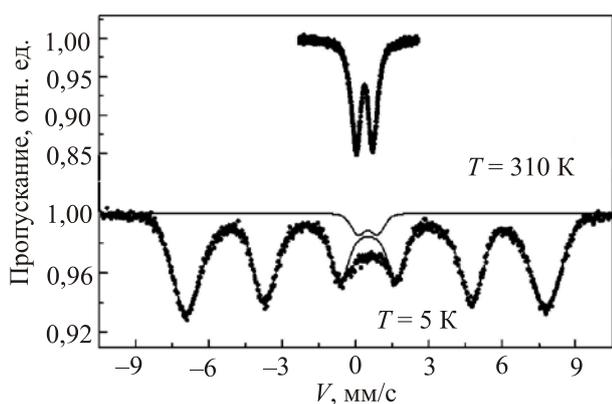


Рис. 7. Мёссбауэровские спектры при температурах 310 и 5 К.

зеemanовский секстет с $H_{hf} = 454,5$ кЭ (рис. 7). Наличие магнитной сверхтонкой структуры при 5 К однозначно свидетельствует о магнитном упорядочении в системе.

Температурная зависимость I для ВС центров I типа, представленная на рис. 4(а), свидетельствует о том, что число данных центров монотонно уменьшается выше 10 К с ростом температуры. Отсюда следует, что ВС центры I типа в спиновом переходе участия не принимают.

Таким образом, можно заключить, что в исследуемом соединении антиферромагнитные обменные взаимодействия преобладают в первом температурном интервале (4,2–70 К), в то время как спиновый переход между НС и ВС центрами II типа доминирует во втором температурном интервале (70–300 К).

1. E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, and V. Laukhin, *Nature* **408**, 447 (2000); J.S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 27 (2003).
2. M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, and H. Oshio, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 2606 (2007).
3. A.I.S. Neves, J.C. Dias, B.J.C. Vieira, I.C. Santos, M.B.C.L. Branco, C.J. Pereira, J.C. Waerenborgh, M. Almeida, D. Belo, and V. Gama, *CrystEngComm* **11**, 2160 (2009).
4. Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan, and J.P. Tuchagues, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1614 (2003).
5. K. Takahashi, H.B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga, and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6688 (2008).
6. M. Arai, W. Kosaka, T. Matsuda, S. Ohkoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6885 (2008).

7. O. Roubeau, M. Evangelisti, and E. Natividad, *ChemComm* **48**, 7604 (2012).
8. J.H. Yoon, D.W. Ryu, S.Y. Choi, H.C. Kim, E.K. Koh, J. Tao, and C.S. Hong, *ChemComm* **47**, 10416 (2011).
9. M.Clemente-Leon, E. Coronado, M. Lopez-Jorda, G.M. Espallargas, A. Soriano-Portillo, and J.C. Waerenborgh, *Chem. Eur. J.* **16**, 2207 (2010).
10. J.I. Paez, M. Martinelli, V. Brunetti, and M.C. Strumia, *Polymers* **4**, 355 (2012).
11. B. Donnio, P. Garcia-Vazquez, J.L. Gallani, D. Guillon, and E. Terazzi, *Adv. Mater.* **19**, 3534 (2007).
12. A.P. Summerton, A.A. Diamantis, M.R. Snow, *Inorg. Chim. Acta* **27**, 123 (1978).
13. N.E. Domracheva, A.V. Pyataev, V.E. Vorobeva, and E.M. Zueva, *J. Phys. Chem. B* **117**, 7833 (2013).
14. T.L. Bohan, *J. Magn. Res.* **26**, 109 (1977).
15. N. Domracheva, A. Pyataev, R. Manapov, M. Gruzdev, U. Chervonova, and A. Kolker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **8**, 1219 (2011).

Coexistence of spin-crossover and magnetic ordering in the dendrimeric Fe(III) complex

V.E. Vorobeva, N.E. Domracheva, A.V. Pyataev, M.S. Gruzdev, and U.V. Chervonova

The magnetic properties of the dendrimeric spin-crossover Fe(III) complex of formula $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+\text{PF}_6^-$, where L = 3,5-di[3,4,5-tris(tetradecyloxy) benzoyloxy]benzoyl-4-salicylidene-N'-ethyl-N-ethylene-diamine are reported for the first time. EPR spectroscopy shows that the compound displays a gradual spin-crossover in the temperature range (70–300 K) and undergoes an antiferromagnetic ordering below 10 K. Mössbauer spectroscopy data confirm the existence of magnetic ordering at 5 K in the Fe(III) dendrimeric complex.

PACS: **76.30.-v** Electron paramagnetic resonance and relaxation;
75.10.Dg Crystal-field theory and spin Hamiltonian;
75.30.Et Exchange and superexchange interactions;
76.80.+y Mössbauer effect.

Keywords: EPR, Mössbauer spectroscopy, Fe(III) complexes, spin-crossover, magnetism, dendrimers.