

УДК 541.49:546.722 + 544.344

М.Л.Середюк, К.О.Знов'як, І.О.Фрицький, А.Б.Гаспар, Ф.Гютліх

ЯВИЩЕ СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ В РІДКОКРИСТАЛІЧНОМУ КОМПЛЕКСІ ЗАЛІЗА (II) НА ОСНОВІ ЛІГАНДУ ТРИПОДАНДНОГО ТИПУ *

Методами магнетохімії, ^{57}Fe месбауерівської спектроскопії та рентенофазового аналізу досліджено новий рідкокристалічний комплекс $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}](\text{PF}_6)_2$ на основі симетричного триподанда з С20-алкільними замісниками, похідного трис(2-аміноетил)аміну. Встановлено, що комплекс проявляє неповний спіновий перехід нижче 100 К, а при нагріванні зазнає плавлення з утворенням смектичної рідкокристалічної фази.

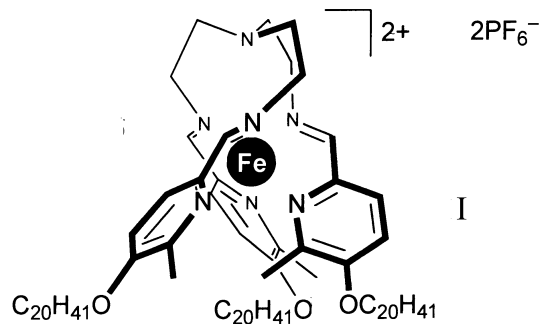
ВСТУП. Комплекси $3d^{4-7}$ іонів металів зі спіновим переходом (СП), сполуки з лабільною електронною конфігурацією, здатною перемикатися між високоспіновим (ВС) та низькоспіновим (НС) станами у відповідь на зовнішні чинники (температуру [1—5], тиск [6—9], опромінення світлом [10—13]), є одним з типів функціональних молекулярних матеріалів. У ВС та НС станах сполуки відрізняються за фізичними властивостями, зокрема за магнітними, діелектричними та оптичними характеристиками, що робить їх привабливими з точки зору можливого застосування в електронних пристроях [7—9, 14—17].

Дослідження явища СП є актуальним для розвитку сучасних технологій, зокрема для створення рідкокристалічних (РК) матеріалів [17]. Поєднання СП та РК-властивостей у металвмісних рідких кристалах (металомезогенах) може привести до ряду цінних наслідків, наприклад, можливості технологічно зручного формування тонких плівок, покращення характеристик СП, контрольованої зміни робочого температурного діапазону СП, досягнення фото- та термохромізму.

Нещодавно нами було повідомлено про моноядерні [18, 19], полімерні одновимірні [2, 20—22] та двовимірні металомезогени [23], які проявляють різні типи РК-фаз та СП-іонів заліза (II). На основі аналізу структурних та магнітних даних запропоновано три типи подібних систем: із взаємодією спінового та фазового переходів; з одночасним проявом спінового та фазового переходів в одному

температурному діапазоні; системи, в яких обидва переходи відбуваються в різних температурних інтервалах [17].

У даній роботі представлено дослідження нового моноядерного комплексу — $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}](\text{PF}_6)_2$ (I), де L = трис[3-аза-4-((5-ейкозилокси)-(6-метил)(2-піридил))бут-3-енил]амін, та вивчення його магнітних та РК-властивостей:



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Комплекс було синтезовано за методикою, аналогічною описаній в літературі, з використанням 6-метил-5-(ейкозилокси)піколінальдегіду, трис(2-аміноетил)аміну, хлориду заліза (II) та гексафторофосфату тетрабутиламонію [18]. Елементний аналіз: для $\text{C}_{87}\text{H}_{153}\text{F}_{12}\text{FeN}_7\text{O}_3\text{P}_2$ розраховано: С 61.79; Н 9.12; N 5.80; знайдено С 61.48; Н 9.05; N 5.78.

Мас-спектрометричні вимірювання методом польової десорбції (FD) проводили на спектрометрі Finnegan MAT 95. Приведені піки відносяться до найбільш поширених ізотопів. ІЧ-спектри твердих зразків у вигляді таблеток з КВг ви-

* Роботу виконано при підтримці гранту Президента України для наукових досліджень молодих учених (№ Ф32/248-2011) ДФФД.

мірювали в діапазоні 400—4000 cm^{-1} на приладі Bruker Tensor 27 Spectrometer. Віднесення коливальних частот здійснювали на підставі літературних даних споріднених сполук. Магнітну сприйнятливості дрібнокристалічних зразків вимірювали в інтервалі температур 4—400 K на автоматичному магнетометрі Quantum Design MP-MS-2 SQUID при напруженості зовнішнього поля 1 T та швидкості нагрівання/охолодження 2 $\text{K} \cdot \text{хв}^{-1}$. Калібрування проводили з використанням металічного паладію, маса зразків для вимірювань складала 10—25 мг. При перерахунку масової сприйнятливості на молекулярну враховували поправки на діамagnetизм (константи Паскаля) та температурно-незалежний парамагнетизм іонів 3d-металів. ^{57}Fe -месбауерівські вимірювання виконували з джерелом $^{57}\text{Co/Rh}$ та сцинтиляційним лічильником на зразку, вміщеному в плексигласову кювету. Для аналізу спектру використовували програму Recoil 1.03a. Термогравіметричний аналіз проводили в tandemі з EI мас-спектроскопією на катіоні $[18]^+$ на приладі Mettler Toledo S851. Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювали на дифрактометрі STOE STADI 2 з лінійним детектором STOE mini PSD, в інтервалі $2\theta = 2\text{—}30^\circ$ при $\text{CuK}\alpha$ -монохроматичному випромінюванні.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На основі мас-спектрометричних досліджень було показано, що два найбільш інтенсивні піки відповідають молекулярному катіону з одним гексафлуорфосфат- ($m/z = 1546$) чи одним фторид-аніоном ($m/z = 1420$). Згідно з термогравіметричним вимірюванням сполука не містить сольватних молекул.

Відомо, що смуги поглинання $\nu_s(\text{CH}_2)$ та $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ є індикаторами конформації алкільних ланцюгів у РК-сполуках [24, 25]. Так, для розпрямлених ланцюгів з *транс*-метиленовими групами характеристичні смуги поглинання знаходяться в межах 2846—2850 та 2915—2920 cm^{-1} , тоді як для розупорядкованих ланцюгів зі значною часткою *гауз*-метиленових груп — при 2854—2856 та 2924—2928 cm^{-1} [26]. Наявність смуг поглинання при 2850 та 2919 cm^{-1} у спектрі сполуки I вказує на переважну *транс*-конформацію метиленових груп алкільних ланцюгів з відсутністю чи незначною часткою *гауз*-конформерів. Інформацію щодо типу упаковки ланцюгів надають маятникові коливання метиленових груп зі смугою близько 720 cm^{-1} , яка спостерігається

у випадках з більш ніж чотирма послідовними CH_2 -групами [25], її форма залежить від просторового розташування ланцюгів [24]. У випадку орторомбічної підґратки існує розщеплення на дві компоненти однакової інтенсивності, у випадку ж гексагональної упаковки з одним типом ланцюгів розщеплення не відбувається. На основі цього зроблено висновок, що вузький синглет при 720 cm^{-1} в спектрі сполуки I вказує на гексагональне упакування ланцюгів, в яких метиленові групи мають *транс*-конформацію.

Смуга при 1649 cm^{-1} відповідає $\nu(\text{N}=\text{C})$ коливанням альдімінних груп ліганду та вказує на присутність ВС-комплексних молекул [27], а смуга при 836 cm^{-1} — на присутність аніона PF_6^- .

Для сполуки I була досліджена залежність добутку $\chi_M T$ від температури у діапазоні 10—400

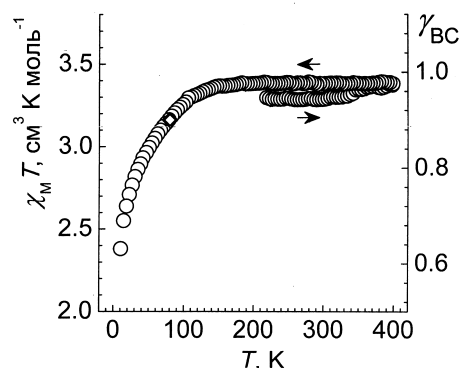


Рис. 1. Крива залежності добутку молярної магнітної сприйнятливості ($\chi_M T$) (O) від температури для сполуки I. Стрілками вказано напрям зміни температури. Символ \diamond відповідає значенню χ_{BC} , визначеному з ^{57}Fe -месбауерівського спектру при 80 K.

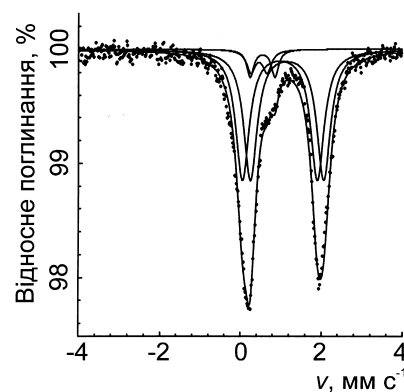


Рис. 2. ^{57}Fe -месбауерівський спектр сполуки I при 80 K.

Параметри уточнення ^{57}Fe -месбауерівського спектру сполуки I при 80 К *

Спіновий стан	δ	ΔE_Q	$\Gamma_{1/2}$	A, % **
	мм·с ⁻¹			
НС1	0.46(0)	0.40(0)	0.11(1)	5
НС2	0.55(0)	0.61(0)	0.13(1)	5
ВС1	0.98(1)	1.85(0)	0.20(0)	45
ВС2	1.16(1)	1.81(0)	0.20(0)	45

* Ізомерний зсув (δ , відносно α -заліза), квадрупольне розщеплення (ΔE_Q), напівширина резонансної лінії ($\Gamma_{1/2}$) та відносне заселення дублетів (A) у ВС- та НС-станах; ** при апроксимації експериментальних точок величини були зафіксовані та не змінювались.

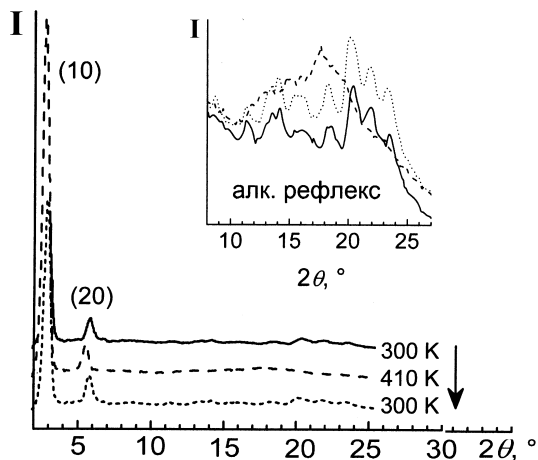


Рис. 3. Дифрактограми сполуки I при різних температурах. Вставка відповідає збільшеній області алкільного рефлекса.

K (рис. 1). Значення магнітної сприйнятливості при кімнатній температурі відповідає ВС-конфігурації іона Fe^{II} , причому при нагріванні до 400 К спостерігається незначне її підвищення внаслідок плавлення сполуки. При охолодженні добуток $\chi_M T$ залишається сталим до 100 К, а його зниження при подальшому охолодженні зумовлено СП незначної частки комплексних молекул у НС-стан та розщепленням у нульовому полі ВС-іонів Fe^{II} при температурі нижче 50 К.

^{57}Fe -месбауерівський спектр сполуки I при 80 К показано на рис. 2. Параметри уточнення, одержані апроксимацією експериментальних точок лоренцевими кривими за методом найменших

квадратів, представлені в таблиці. Спектр містить по два ВС- та НС-дублети, співвідношення сумарних площ яких відповідає співвідношенню комплексних молекул у ВС- та НС-стані відповідно. Одержане значення молярної частки ВС-фракції $\gamma_{\text{ВС}}$ співпадає з відповідними магнетохімічними даними (рис. 1). Також слід звернути увагу на виражене уширення дублетів, яке вказує на значний ступінь розупорядкування молекул, характерний для рідкого стану, що підтверджується РФА-вимірюваннями.

Дифрактограми сполуки I, виміряні при 300 та 410 К і повторно після охолодження до 300 К в області значень $2\theta = 2\text{--}30^\circ$, показано на рис. 3. При всіх температурах спостерігаються одиночні рефлекси (10) та (20) при низьких значеннях 2θ , які вказують на шарувату структуру сполуки. При нагріванні ці рефлекси зсуваються до нижчих значень 2θ . Рефлекс при $2\theta \approx 20^\circ$, що відповідає алкільним ланцюгам, також змінює інтенсивність та уширюється, що вказує на плавлення сполуки. Додаткові малоінтенсивні рефлекси вказують на порівняно високу кристалічність сполук, що зберігається навіть у РК-фазі і є, власне, типовим для шаруватих іонних металомезогенів [28, 29]. На основі РФА при 410 К встановлено утворення РК-фази смектичного типу. Міжшарова відстань d у сполуці I, обрахована за рівнянням Вульфа–Брега для рефлексу (10) у твердому та РК-станах, складає:

T, K	300 (вихідна)	410	300
d, Å:	32.0	30.4	30.4

Таким чином, на основі магнетохімічних вимірювань та месбауерівської спектроскопії на ізотопі ^{57}Fe встановлено, що комплекс I проявляє неповний СП при охолодженні до 100 К і нижче, а згідно з РФА при нагріванні до 410 К виявлено утворення смектичної РК-фази. Оскільки два явища відбуваються в різних температурних інтервалах, сполука I відноситься до третього типу запропонованої класифікації РК-комплексів зі СП.

РЕЗЮМЕ. Методами магнетохімії, ^{57}Fe -месбауерівської спектроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено жидкокристалічний комплекс $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}](\text{PF}_6)_2$ на основі симетричного триподанда з С20-алкільними замісителями, производного трис(2-аміноетил)аміна. Найдено, що комплекс проявляє неповний спиновий перехід нижче 100 К, а при нагріванні

плавится с образованием смектической жидкокристаллической фазы.

SUMMARY. A novel liquid crystal complex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}]$ $(\text{PF}_6)_2$ based on a symmetric tripodand with C20-alkyl substituents, a derivative of tris(2-aminoethyl)amine was investigated magnetochemically, by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy, and powder X-ray diffraction. It was found, that the complex exhibits an incomplete spin transition below 100 K, and upon heating melts with the formation of a smectic liquid crystalline phase.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Top. Curr. Chem.* / Ed. by P. Gutlich, G. Goodwin. -Berlin: Springer, 2004. -Vol. 233–235.
2. *Gaspar A.B., Ksenofontov V., Sedyuk M., Gutlich P.* // *Coord. Chem. Rev.* -2005. -**249**, № 23. -P. 2661–2676.
3. *Real J.A., Gaspar A.B., Munoz M.C.* // *Dalton Trans.* -2005. -№ 12. -P. 2062–2079.
4. *Real J.A., Gaspar A.B., Niel V., Munoz M.C.* // *Coord. Chem. Rev.* -2003. -**236**, № 1–2. -P. 121–141.
5. *Gutlich P., Hauser A., Spiering H.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -1994. -**33**, № 20. -P. 2024–2054.
6. *Gutlich P., Ksenofontov V., Gaspar A.B.* // *Coord. Chem. Rev.* -2005. -**249**, № 17–18. -P. 1811–1829.
7. *Galet A., Gaspar A.B., Munoz M.C. et al.* // *Adv. Mater.* -2005. -**17**, № 24. -P. 2949–2953.
8. *Kahn O., Martinez J.* // *Science.* -1998. -**279**. -P. 44–48.
9. *Kahn O., Krober C., Jay C.* // *Adv. Mater.* -1992. -**4**, № 11. -P. 718–728.
10. *Decurtins S., Gutlich P., Kohler C.P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* -1984. -**105**, № 1. -P. 1–4.
11. *Trzop E., Cointe M.B.L., Cailleau H. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* -2007. -**40**. -P. 158–164.
12. *Letard J.F.* // *J. Mater. Chem.* -2006. -**16**, № 26. -P. 2550–2559.
13. *Bonhommeau S., Molnar G., Galet A. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -2005. -**44**, № 26. -P. 4069–4073.
14. *Agusti G., Ohtani R., Yoneda K. et al.* // *Ibid.* -2009. -**48**, № 47. -P. 8944–8947.
15. *Ohba M., Yoneda K., Agusi G. et al.* // *Ibid.* -2009. -**48**, № 26. -P. 4767–4771.
16. *Southon P.D., Liu L., Fellows E.A. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2009. -**130**, № 31. -P. 10998–11009.
17. *Gaspar A.B., Sedyuk M., Gutlich P.* // *Coord. Chem. Rev.* -2009. -**253**, № 19–20. -P. 2399–2413.
18. *Sedyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2008. -**130**, № 4. -P. 1431–1439.
19. *Sedyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* -2008. -**18**. -P. 2089–2101.
20. *Sedyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Chem. Mater.* -2006. -**18**, № 10. -P. 2513–2519.
21. *Sedyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Hyperfine Interact.* -2006. -**166**, № 1–4. -P. 385–390.
22. *Sedyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Inorg. Chem.* -2008. -**47**, № 11. -P. 10232–10245.
23. *Sedyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Ibid.* -2010. -**49**, № 21. -P. 10022–10031.
24. *Snyder R.G.* // *J. Mol. Spectrosc.* -1961. -**7**, № 1–6. -P. 116–144.
25. *Park S.-H., Lee C.E.* // *Chem. Mater.* -2006. -**18**, № 4. -P. 981–987.
26. *MacPhail R.A., Strauss H.L., Snyder R.G., Elliger C.A.* // *J. Phys. Chem.* -1984. -**88**, № 3. -P. 334–341.
27. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Pt B. -New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
28. *Marques E.F., Burrows H.D., da Miguel Graca M.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* -1998. -**94**, № 12. -P. 1729–1736.
29. *Binnemans K.* // *Chem. Rev.* -2005. -**105**, № 11. -P. 4148–4204.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут молекулярної науки університету Валенсії, Іспанія
Університет ім. Йоханеса Гутенберга, Майнц, ФРН

Надійшла 09.09.2011

УДК 544.6542

А.В.Кравченко, В.А.Стародуб, В.В.Медведев, А.В.Хоткевич, О.Н.Кажева

ПРОВОДЯЩИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ ФУЛЬВАЛЕНОВ С ГЕКСАВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОМ

Изучены ИК-спектры катион-радикальных солей (КРС) бис(этилендитиоло)тетрагидрофульвалена (ЕТ), тетрагидрофульвалена (ТТФ) и тетраметилтетрагидрофульвалена (ТМТТФ) состава $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$, $(\text{TTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ и $(\text{TMTTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$. На монокристаллах КРС измерена проводимость в широком температурном интервале. Соединения являются полупроводниками. Обсуждаются модели их проводимости и связь со структурой.

© А.В.Кравченко, В.А.Стародуб, В.В.Медведев, А.В.Хоткевич, О.Н.Кажева, 2012