

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

### Температурный спиновый переход в новых комплексах железа с производными бензимидазола

Л. В. Хенкин<sup>1</sup>, А. А. Новакова<sup>1,a</sup>, Т. Ю. Киселева<sup>1,b</sup>, В. В. Соцкий<sup>2</sup>, Н. В. Усольцева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>2</sup>НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета. Россия, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, д. 37.

E-mail: <sup>a</sup>novakova@nm.ru, <sup>b</sup>kiseleva\_tatiana@mail.ru

Статья поступила 29.06.2009, подписана в печать 13.10.2009

Методом мёссбауэрской спектроскопии проведены исследования валентного и спинового состояния ионов железа в комплексах Fe(II) с производными бензимидазола. Установлено, что в зависимости от типа аниона и длины алкильного радикала меняются рамки температурного спинового перехода, а также валентного состояния ионов железа.

**Ключевые слова:** металлоорганические комплексы железа, мёссбауэрская спектроскопия, спиновый кроссовер.

УДК: 541.124. PACS: 71.70.Ch.

#### Введение

В металлоорганических комплексах переходных металлов центральный катион металла может находиться в двух спиновых состояниях: низкоспиновом (НС) или в высокоспиновом (ВС). Однако существуют комплексы, в которых спиновое состояние катиона металла может обратимо меняться под воздействием внешних факторов (таких, как температура, давление, внешнее магнитное поле). Это явление названо спиновым кроссовером. При изменении спинового состояния катиона металла меняются свойства всего соединения — оптические, магнитные, структурные [1, 2]. В случае двухвалентного железа вещество из диамагнетика ( $S = 0$ ) становится парамагнетиком ( $S = 2$ ), что сопровождается изменением цвета от темного до светло-красного. Изменение физических свойств в зависимости от внешних воздействий обуславливает возможное практическое применение таких комплексов в качестве сенсоров, дисплеев, устройств хранения информации, контрастных веществ для магниторезонансных изображений [3–5].

Согласно теории поля лигандов электронная конфигурация катиона металла определяется отношением величин поля лиганда и энергии спаривания электронов [6]. В координационных соединениях, в которых разница между этими величинами порядка  $kT$ , можно наблюдать температурный спиновый кроссовер. На величину поля лиганда влияет структура и химический состав соединения. Варьируя характер лиганда и аниона, можно получать вещества с заданными свойствами спинового перехода.

Цель настоящей работы — исследование спинового состояния ионов железа в серии впервые синтезированных комплексов Fe(II) с лигандами на основе бензимидазола, имеющих разные анионы ( $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ ), а также разную длину алкильного заместителя [7]. Кроме того, была поставлена задача определить, как влияет длина

алкильного радикала и тип аниона на температурный интервал спинового перехода.

В ходе работы были исследованы 5 образцов металлоорганических комплексов железа(II) с лигандами на основе бензимидазола. Структура синтезированных образцов показана на рис. 1. Такие системы состоят из двух частей — самих комплексных частиц, заряженных положительно, и анионов, находящихся между ними. Комплексообразователем в комплексной частице является ион металла, а вокруг располагаются лиганды, связанные с ним координационными связями. К одному из атомов азота в молекулах бензимидазола, являющегося составной частью лиганда, в исследуемых образцах присоединялся алкильный радикал (алкильный «хвост») с различной длиной цепочки. Данные о химическом составе анионов и алкильных радикалов в этих образцах представлены в таблице.

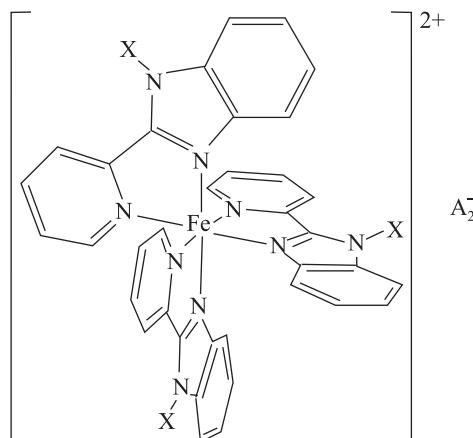


Рис. 1. Структурная схема исследуемых соединений. Символом X обозначен алкильный радикал или водород, если радикала нет. Символом  $\text{A}_2^-$  обозначены два аниона

**Строение исследуемых образцов и соотношения спиновых состояний в образцах, полученных методом мёссбауэрской спектроскопии**

Образец	Анион	Алкильный радикал	T = 130 K				T = 300 K			
			HC, %		BC, %		HC, %		BC, %	
			II	III	II	III	II	III	II	III
A1	$\text{ClO}_4^-$	H	84.7	—	15.3	—	37.7	—	62.3	—
A2	$\text{ClO}_4^-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	95.6	—	4.4	—	77.5	—	22.5	—
B1	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	53.3	23.9	—	22.8	44.3	15.2	12.0	28.6
B2	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	49.1	27.2	—	23.7	42.4	41.7	—	15.9
B3	$\text{Cl}^-$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	13.8	67.5	—	18.7	20.6	64.5	—	14.9

Изменение спинового состояния образца в зависимости от температуры исследовалось методом мёссбауэрской спектроскопии. Мёссбауэрские спектры были получены при температурах 300 и 130 K в традиционной геометрии на пропускание гамма-излучения с использованием  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  источника. Математическая обработка экспериментальных спектров проводилась с использованием программного обеспечения UNIVEM MS (2006).

Мёссбауэрские спектры для образцов A1 и A2 приведены на рис. 2. Полученные спектры раскладываются двумя дублетами. При этом для высокоспинового состояния дублет имеет значительно большие значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига ( $\Delta = 2.05 \text{ mm/c}$  и  $\delta = 0.87 \text{ mm/c}$  при температуре 300 K), чем дублет низкоспинового состояния ( $\Delta = 0.42 \text{ mm/c}$  и  $\delta = 0.41 \text{ mm/c}$ ). Изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления для этих соединений соответствуют данным для спиновых кроссоверов, полученным в работах [8–10]. Анализ интенсивности подспектров позволяет оценить количество ионов Fe(II) в образцах в BC- и HC-состояниях. Результаты количественного анализа, приведенные в таблице, говорят о том, что при комнатной температуре соединение A1 находится преимущественно в BC-состоянии, что объ-

ясняет красный цвет этого образца. А при температуре 130 K образец A1 находится в основном в HC-состоянии. При этом цвет образца черный.

В образце A1 с атомом водорода в качестве алкильного радикала при комнатной температуре ионов Fe(II) в BC-состоянии намного больше, чем в образце A2 с алкильным радикалом  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ . Образец A2 при  $T = 300 \text{ K}$  содержит около 80% ионов Fe(II) в HC состоянии и соответственно имеет черный цвет. При  $T = 130 \text{ K}$  в нем обнаружено лишь незначительное (около 4%) содержание фазы BC-состояния. Этот факт свидетельствует о том, что при введении алкильного заместителя интервал спинового перехода существенно сдвигается в сторону увеличения температуры. Однако радикалы, состоящие из цепочек  $\text{CH}_2$ , слабо влияют на донорную силу лиганда. Единственным эффектом увеличения длины алкильного радикала является увеличение расстояния между катионом металла и анионом, что ведет к уменьшению поля лиганда [11]. Следовательно, комплекс при более высоких температурах будет переходить из HC-состояния в BC.

Мёссбауэрские спектры образцов B1–B3 с хлорид-анионом приведены на рис. 3. При использовании модели, примененной для соединений A1, A2, эти спектры уже не удается удовлетворительно об-

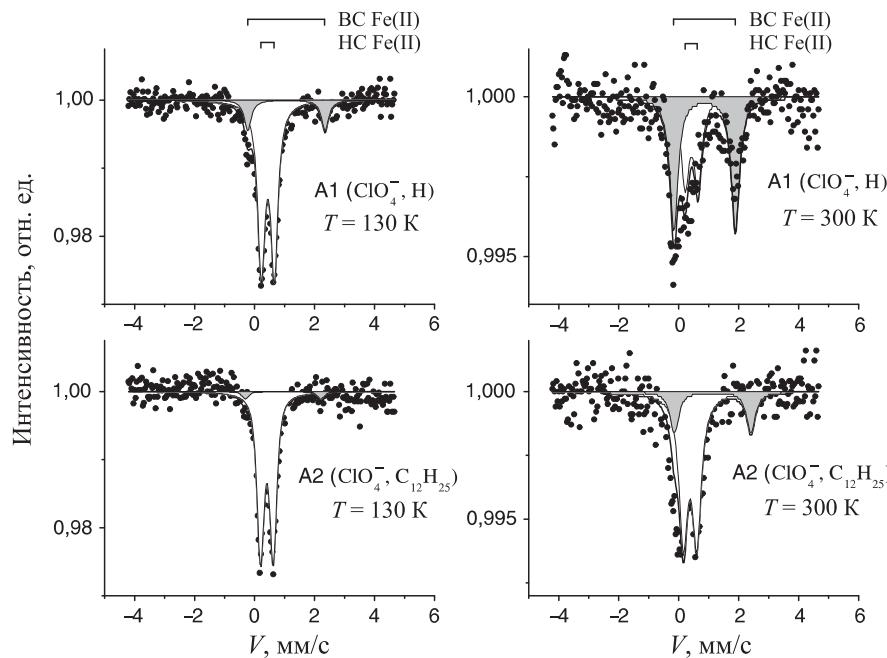


Рис. 2. Мёссбауэрские спектры образцов с анионом  $\text{ClO}_4^-$

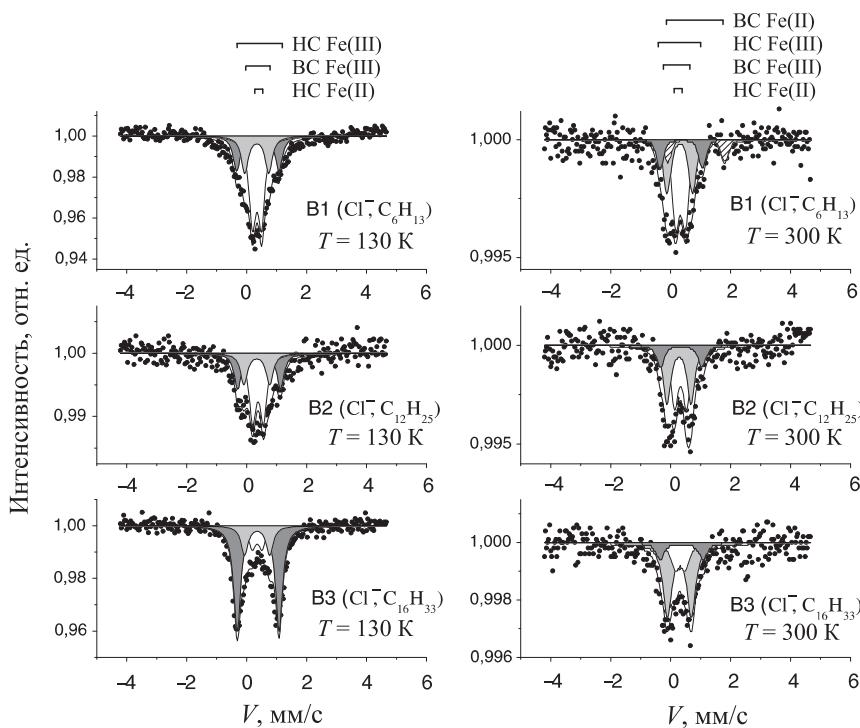


Рис. 3. Мёссбауэрские спектры образцов с анионом  $\text{Cl}^-$

работать, поскольку в них присутствуют компоненты трехвалентного железа с параметрами:  $\Delta = 0.85 \text{ мм/с}$  и  $\delta = 0.35 \text{ мм/с}$  для ВС-состояния и  $\Delta = 1.41 \text{ мм/с}$  и  $\delta = 0.35 \text{ мм/с}$  для НС-состояния. В этом случае разложение спектров происходит на 4 фазы — ВС- и НС-состояния для Fe(II) и Fe(III).

По всей вероятности, трехвалентное железо образовалось в этой серии образцов на стадии их получения при замене аниона  $\text{ClO}_4^-$  на  $\text{Cl}^-$ . Как видно, устойчивость двухвалентного железа зависит от типа аниона. По количественному анализу содержания двухвалентного железа в образцах B1–B3 (см. таблицу) можно сделать вывод, что устойчивость к окислению также зависит от длины алкильного заместителя: с увеличением длины радикала уменьшается количество двухвалентного железа в образцах. Кроме того, в образцах B1–B3 наблюдается температурный спиновый кроссовер и для трехвалентного железа. Температурный интервал этого перехода не совпадает с диапазоном спинового перехода ионов двухвалентного железа. Первыми с увеличением температуры начинают переход ионы Fe(III), а затем ионы Fe(II). Небольшое количество высокоспинового состояния двухвалентного железа наблюдается только в образце B1 с радикалом из 6 атомов углерода. Для образцов B2 и B3 температура начала спинового перехода для Fe(II) выше 300 К.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук В. В. Быковой за помощь в синтезе образцов, а также Е. И. Ханту за техническую поддержку мёссбауэровского эксперимента.

### Список литературы

1. Nishinoa M., Miyashita S. // J. Chem. Phys. 2003. **118**, N 10. P. 4594.
2. Reger D.L., Gardiner J.R., Smith M.D. et al. // Inorg. Chem. 2005. **44**. P. 1852.
3. Gütlich P., Goodwin H.A. // Top. Curr. Chem. 2004. **233**.
4. Real J.A., Gaspar A.B., Munoz M.C. // Dalton Trans. 2005. **12**. P. 2062.
5. Stavila V., Allali M., Canaple L. et al. // New J. Chem. 2008. **32**, P. 428.
6. Tanabe Y., Sugano S. // J. Phys. SOC. Japan. 1954. **9**. P. 753.
7. Соцкий В.В., Кудрик Е.В., Шишкин В.Н. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново, 2006. № 1–2. С. 87.
8. Sams J.R., Tsin T.B. // Inorg. Chem. 1976. **7**. P. 1544.
9. Boca R., Boca M., Ehrenberg H. et al. // Chem. Phys. 2003. **293**. P. 375.
10. Bhattacharjee A., Koningsbruggen P.J. van, Hibbs W. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. **19**. P. 406202.
11. Roubeau O., Gomez M.A., Balskus E. et al. // New J. Chem. 2001. **25**. P. 144.
12. Kuang Xiao-Yu, Morgenstern-Badarau I., Malfant I. // Phys. Rev. B. 1993. **47**, N 9. P. 5455.

**Temperature spin transition in new iron complexes with benzimidazole derivatives****L. V. Khenkin<sup>1</sup>, A. A. Novakova<sup>1,a</sup>, T. Yu. Kiseleva<sup>1,b</sup>, V. V. Sotskiy<sup>2</sup>, N. V. Usoltseva<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia.*<sup>2</sup>*Research Institute of Nanomaterials, Ivanovo State University, Ermak str., Ivanovo, 153025, Russia.**E-mail:* <sup>a</sup>*novakova@nm.ru*, <sup>b</sup>*kiseleva\_tatiana@mail.ru*

Study of a valence and spin state of iron ions in complexes of Fe(II) with benzimidazole derivatives have been performed by Mössbauer spectroscopy. It was established that depending on anion type and the length of alkyl radical there were variations of the temperature spin transition range, and also a valency condition of iron ions.

*Keywords:* metallorganic complexes, Mössbauer spectroscopy, spin crossover.

PACS: 71.70.Ch.

*Received 29 June 2009.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2009).

**Сведения об авторах**

1. Хенкин Лев Вадимович — студент; тел.: (495) 939-12-26, e-mail: lev\_ne@mail.ru.
2. Новакова Алла Андреевна — докт. физ.-мат. наук, профессор; гл. науч. сотр.; тел.: (495) 939-12-26, e-mail: novakova@nm.ru.
3. Киселева Татьяна Юрьевна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.; тел.: (495) 939-12-26, e-mail: kiseleva\_tatiana@mail.ru.
4. Соцкий Валентин Викторович — канд. хим. наук, мл. науч. сотр. НИИ наноматериалов Ивановского гос. университета; e-mail: sotsky2005@yandex.ru.
5. Усольцева Надежда Владимировна — докт. хим. наук, профессор; директор НИИ наноматериалов Ивановского гос. университета; e-mail: nv\_usoltseva@mail.ru.