

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРАТА И ЙОДИДА
ПЕРЕМЕННОГО ПО СПИНУ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА(III)
С КООРДИНАЦИОННЫМ УЗЛОМ N₄O₂ МЕТОДОМ
МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. Н. Г. Спицына^{1*}, Н. С. Ованесян¹, М. А. Благов^{1, 2}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: spitsina@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.10.2021;

после доработки 17.12.2021;

принята в печать 20.12.2021

Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe исследовано спиновое состояние магнитного центра для переменного по спину катиона с нитрат и йодид-анионами: [Fe^{III}(3-ОМе-Sal₂триен)]NO₃ · Н₂O (I) и [Fe^{III}(3-ОМе-Sal₂триен)]I (II), где (3-ОМе-Sal₂триен – продукт конденсации триэтилентетрамина с 3-метокси-салицилальдегидом) в интервалах температур 5–305 и 85–296 К соответственно. Показано, что для обоих комплексов в спектрах проявляется только один низкоспиновый ($S = 1/2$) дублет от ионов железа(III), несмотря на существенные различия (до ~10%) в длинах связей железо(III)–лиганд координационного октаэдра N₄O₂ соли II по сравнению с I, согласно данным рентгеноструктурного анализа при 293 К. Для обоих соединений установлены температуры Дебая $\Theta = 157$ и 153 К соответственно.

Ключевые слова: спиновый переход, железо(III), координационное N₄O₂-основание Шиффа, мессбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S0207401X22070159

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы переходных металлов, имеющие электронную конфигурацию d^4-d^7 , способны проявлять обратимый спиновый переход между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями под действием внешних факторов, таких как давление, температура, облучение светом определенной длины волны (LIESST-эффект) и т.д. Переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние сопровождается увеличением магнитного момента и длин координационных связей металл – лиганд магнитного центра комплексов [1]. Возможность существования двух спиновых состояний делает такие соединения привлекательными для современной электронной техники, в развитии которой стремятся к миниатюризации электрических, механических и оптических компонентов. Разрабатываемые магнитоактивные материалы открывают большие горизонты их применения: дисплеи, твердотельные датчики температуры и давления, молекулярные переключатели, устройства памяти. При этом устройства на основе таких материалов работают быстрее и становятся компактнее [2–8]. Комплексы железа(III) с основаниями Шиф-

фа saltrien-типа (saltrien – продукт конденсации триэтилентетрамина и производных салицилальдегида) хорошо зарекомендовали себя в качестве спин-переменных соединений. Впервые спиновый переход ($S = 1/2 \leftrightarrow S = 5/2$) при температурах, близких к комнатным, с использованием данных соединений был продемонстрирован в растворе и кристаллическом состоянии в 1976 г. С тех пор данный класс соединений стал идеальным объектом для изучения спинового перехода [8]. Однако известно, что важную роль в существовании спинового перехода у катионных комплексов железа(III) saltrien-типа играет его кристаллическое окружение: природа аниона и молекул растворителя. Существующие общие тенденции по влиянию заместителя во фрагменте салицилальдегида на стабилизацию высокоспинового ($S = 5/2$) или низкоспинового ($S = 1/2$) состояний в растворе могут сильно расходиться с ожидаемым результатом для кристаллического состояния. Поскольку помимо электронного эффекта заместителя в твердом теле присутствуют еще дополнительные взаимодействия (укороченные контакты), которые, как отмечалось ранее, оказывают немаловажное воздействие на реализацию спиново-

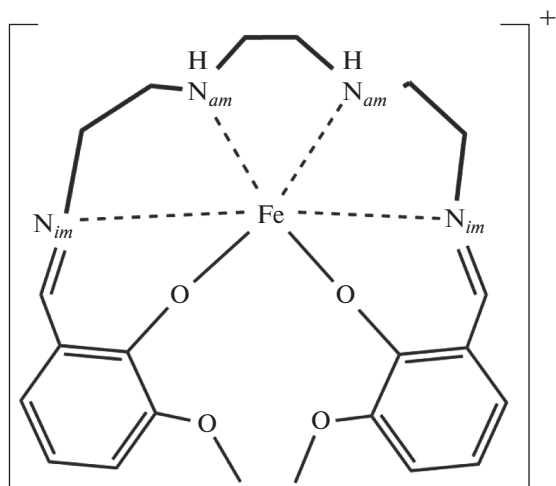


Рис. 1. Схематическое изображение катиона $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$.

го перехода. Например, для рассматриваемого катиона $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в соединении $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ магнитный момент в твердом теле при 295 К равен $2.45\mu_B$, что отвечает 17% высокоспиновой фракции, тогда как в растворе ацетонитрила при 307 К магнитный момент равен $5.63\mu_B$, что отвечает 93% высокоспиновой фракции [9].

Объектом нашего исследования был катион $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ с заместителем $-\text{OMe}$ в 3-ем положении салицилальдегидного фрагмента с нитрат- и йодид-анионами (рис. 1). Ожидалось, что донорный эффект заместителя в лиганде катиона будет способствовать сдвигу температуры спинового полуперехода ($T_{1/2}$) в область низких температур благодаря увеличению $d-\pi$ -связывания фенокси-фрагментов лиганда с ионом железа и, как следствие, дестабилизации t_{2g}^* орбиталей железа, что приводит к уменьшению параметра октаэдрического расщепления d -орбиталей железа(III). Поскольку метод мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe является одним из самых чувствительных и информативных методов для магнитных исследований соединений железа, он и был нами использован для детального изучения магнитного состояния ионов железа в соединениях $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{I}$ (II) с необычной магнетоструктурной корреляцией последнего. А именно, как было установлено в работе [10], согласно измерениям магнитной восприимчивости методом СКВИД-магнитометрии и ЭПР-исследованиям катион в соединении II имеет низкоспиновое состояние во всем температурном диапазоне измерений от 2 до 300 К, тогда как согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) удли-

ненные связи железо–лиганд, величина угла между фенокси-плоскостями, содержащими фенокси-группы, больше 90° (в одну плоскость входит шесть атомов фрагмента бензольного кольца и один атом фенокси-группы) и тип конформера катиона $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ [11, 12] в совокупности указывают на высокоспиновое состояние. Таким образом, для соли II наблюдается отход от существующих статистических данных магнето-структурных корреляций, в то время как для комплекса I – полное соответствие между магнитными и структурными параметрами. В связи с этим соль I была использована нами в качестве основы для сравнения мессбауэровских параметров комплекса II.

Выяснение общих тенденций магнетоструктурных корреляций для данного класса соединений с переменными по спину катионами железа(III) saltrien-типа, может быть весьма полезным для развития общих подходов к их дальнейшему применению в качестве компонентов современных электронных устройств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза были использованы коммерческие растворители без дополнительной очистки. Реактивы 3-метоксисалицилальдегид, триэтиленetetрамин (Sigma-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOCH_3 (Fluka) были приобретены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

Синтез соединения I

Соединение I было синтезировано согласно ранее описанной в работе [9] методике. Раствор триэтилентетрамина (10 ммоль в 10 мл метанола) по каплям добавляли к раствору 3-метоксисалицилальдегида (20 ммоль в 40 мл метанола) при перемешивании. К полученному раствору желтого цвета медленно добавляли раствор метилата натрия (20 ммоль CH_3ONa в 50 мл метанола) с целью депротонирования $-\text{OH}$ -групп получившегося лиганда. Далее по каплям был добавлен при сильном перемешивании раствор девятиводного нитрата железа(III) (10 ммоль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл метанола). Образовавшийся темно-фиолетовый раствор отфильтровали горячим и ставили на медленное испарение при комнатной температуре. После испарения растворителя получившийся мелкокристаллический осадок коричневого цвета отфильтровывали. Перекристаллизацией из водного раствора при медленном упаривании на водяной бане получали кристаллы соединения I, пригодные для РСА, которые сушили в вакууме в течение суток. Выход – 37.5%. Элементный анализ: найдено – 47.73% С, 5.25% Н, 12.74% N, 10.43% Fe; рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{FeN}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 48.18% С, 5.47% Н, 12.77% N, 10.21% Fe.

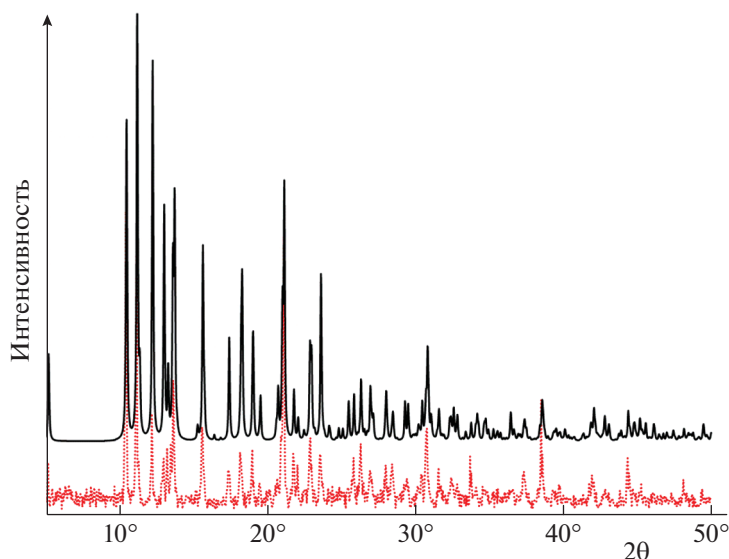


Рис. 2. Сопоставление экспериментальной (снизу) и расчетной при 293 К (сверху) порошкограмм для соединения **I**.

Синтез соединения **II**

Соединение **II** получали посредством реакции обмена **I** с KI [9]. К раствору $[\text{Fe}(\text{3-Ome-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль **I** в 30 мл теплой воды) был добавлен раствор йодида калия (40 ммоль KI в 30 мл воды). После охлаждения раствора до 0°C в течение 3 ч отделяли фильтрованием черный мелкокристаллический осадок. Кристаллы **II**, пригодные для PCA, получали путем медленного испарения из водного раствора, промывали 50 мл смеси эфир–ацетон (в соотношении 1 : 3 по объему), сушили в вакууме в течение суток. Выход – 20.5%. Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{FeN}_4\text{O}_4\text{I}$: 44.35% C, 4.70% H, 9.41% N, 10.75% O, 9.41% Fe; найдено – 43.79% C, 4.90% H, 9.36% N, 9.23% Fe.

Элементный анализ синтезированных образцов

Определение содержания C, H и N в синтезированных веществах проводилось методом сжигания последних при 400°C в присутствии чистого кислорода с последующим восстановлением оксидов и разделением в хроматографической колонке на анализаторе элементарного состава Vario Micro cube компании Elementar GmbH (Germany).

Фазовый анализ синтезированных образцов

Для образца **I** дифрактограмму регистрировали на порошковом дифрактометре Siemens D500 компании Braun (Germany) по методу Брэгга–Брентано с использованием $\text{Cu}(K_{\alpha 1})$ -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Интервал съемки составлял $2\theta = 5^\circ$ –

50° с шагом 0.02° (рис. 2). Образец **I** однофазен и содержит только известную [10] фазу (рис. 2).

Для образца **II** дифрактограмму регистрировали на дифрактометре D8 Advance Vario компании Bruker (USA), оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом, Ge(111)-монохроматором ($\text{Cu}(K_{\alpha 1})$ -излучение) и позиционно-чувствительным детектором LynxEye (в установке на просвет). Интервал съемки составлял $2\theta = 4^\circ$ – 60° с шагом 0.02° . Анализ был проведен в программе Bruker Topas5 [13]. Образец **II** однофазен и содержит только известную [10] фазу (рис. 3).

Дополнительно, на основе данных кристаллических структур **I** и **II** при комнатной температуре [10] были рассчитаны параметры для координационных октаэдров ионов Fe(III) с использованием программы SHAPE 2.1. Значение этого параметра, полученное в данной программе, равно нулю, если рассматриваемый координационный полиэдр идеально соответствует заданному многограннику, а отличное от нуля значение указывает на отклонение от идеальной геометрической структуры заданного многогранника. Для шестикординированного иона Fe(III) в структурах **I** и **II** в качестве эталонных многогранников были рассмотрены октаэдр (OC-6 группы симметрии O_h) и тригональная призма (TPR-6, D_{3h}). Были получены следующие результаты: в соединении **I** значение параметра равно 0.307 и 13.930 для OC-6 и TPR-6 соответственно; в соединении **II** – 2.945 и 8.693 соответственно. Видно, что в обоих случаях координационный полиэдр Fe(III) лучше всего отвечает октаэдру. Кроме того, большее значение этого параметра для структуры **II** (2.945) по сравнению с **I** (0.307) отвечает большей степени

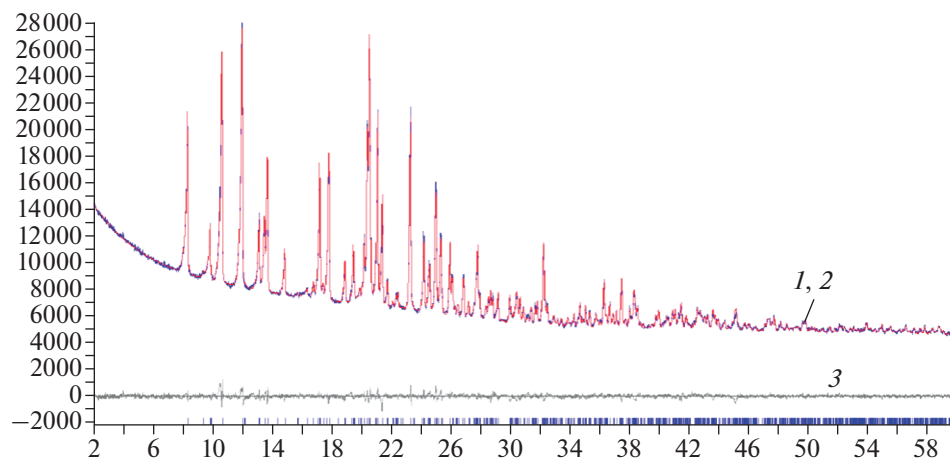


Рис. 3. Моделирование дифрактограммы образца II методом Ритвельда: 1 – экспериментальная дифрактограмма, 2 – расчетная, 3 – разностная кривая.

искажения октаэдра вследствие удлинённых связей железо(III)–лиганд.

Измерение мессбауэровских спектров

Спектры мессбауэровского поглощения были получены в интервале температур 5–305 К для соединения I и 85–296 К для соединения II в геометрии пропускания с помощью спектрометра WissEl (Germany), работающем в режиме постоянного ускорения. Спектры при низких температурах измерены с помощью проточного гелиевого криостата CF-506 компании Oxford Instruments с регулируемой температурой. Погрешность определения температуры – менее 0.1 К. В качестве источника γ -квантов использовался ^{57}Co в матрице Rh. Значения изомерного сдвига взяты по отношению к $\alpha\text{-Fe}$ – стандартному мессбауэровскому поглотителю. Источник γ -квантов и стандартный поглотитель имели комнатную температуру.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe из комплексов I и II в исследованных температурных интервалах представляют собой асимметричные дублеты. Некоторые из спектров представлены на рис. 4. Видно, что существенных изменений в структуре спектров комплекса II не происходит, тогда как в спектрах соединения I проявляется заметная асимметрия. Различные ширины и амплитуды отдельных компонент дублетов и их зависимость от температуры указывают на магнитную релаксационную природу спектров (табл. 1 и 2).

Спектры комплекса I были описаны в рамках теории Блюма [14, 15], в приближении эффективного магнитного сверхтонкого поля, мы ограничились рассмотрением одноосной спиновой релаксации. Наилучшее описание спектров при всех температурах получено для промежуточного варианта близкого к продольной релаксации. Спектры комплекса II, обрабатывались методом наименьших

Таблица 1. Значения параметров мессбауэровских спектров для соединения I

| T, К | δ , мм/с | ΔE_Q , мм/с | θ , град | τ , нс |
|------|-----------------|---------------------|-----------------|-------------|
| 305 | 0.133(1) | -2.55(2) | 4(5) | 3.5(2) |
| 280 | 0.126(1) | -2.57(2) | 5(5) | 3.3(2) |
| 230 | 0.153(1) | -2.59(2) | 17(5) | 4.3(2) |
| 180 | 0.173(1) | -2.61(2) | 18(5) | 4.5(2) |
| 130 | 0.187(1) | -2.62(2) | 22(5) | 4.3(2) |
| 80 | 0.197(1) | -2.64(2) | 21(5) | 4.2(2) |
| 5 | 0.205(1) | -2.65(2) | 25(5) | 4.3(2) |

Примечания: δ – изомерный сдвиг; ΔE_Q – квадрупольное расщепление; θ – полярный угол между главной осью ГЭП V_{zz} и флуктуирующим магнитным сверхтонким полем H_f . Фиксированные параметры: азимутальный угол $\varphi = 90^\circ$, параметр асимметрии ГЭП равен $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0.65$, $H_f = 110$ кЭ, $V_{zz} < 0$.

квадратов в предположении лоренцевой формы спектральных компонент.

Согласно структурным данным, представленным нами ранее в работе [10] для солей **I** и **II**, координационный октаэдр Fe(III) не имеет элементов симметрии (рис. 5). В сильных кристаллических полях электронную t_{2g}^5 конфигурацию Fe(III) можно представить как дырочную с положительной дыркой на орбиталях t_{2g} . В комплексе $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ с орбитально-вырожденным основным состоянием t_{2g}^0 дырка локализуется на одном из t_{2g}^\pm уровней. В октаэдрическом поле лигандов распределение пяти электронов Fe(III) соответствует терму ${}^2T_{2g}$ основного состояния. Тетрагональное или тригональное искажение октаэдра приводит к снятию вырождения основного состояния: ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A + {}^2E$.

Для описания температурной зависимости спектров в качестве главной оси симметрии градиента электрического поля (ГЭП) выбрана псевдоось C_2 , лежащая в экваториальной плоскости октаэдра $[\text{O}(2)\text{O}(3)\text{N}_{am}(5)\text{N}_{am}(6)]$, перпендикулярно (почти линейной) оси $\text{N}_{im}(4)\text{-Fe-N}_{im}(7)$ (рис. 5). Отсюда следует, что V_{zz} -компонента ГЭП, создаваемая дыркой, меньше нуля и, соответственно, $\Delta E_Q < 0$. Также отрицательное значение V_{zz} согласуется с большей осевой плотностью заряда, создаваемого отрицательно заряженными атомами кислорода [16]. Если принять главную ось V_{zz} -компоненты ГЭП за ось квантования, то продольная релаксация будет соответствовать переориентации спина “вверх–вниз” по оси Z , тогда как поперечная релаксация – аналогичному процессу в плоскости XY .

Значение параметров спектров, включая изомерный сдвиг δ , квадрупольное расщепление ΔE_Q , параметр асимметрии и времена релаксации τ , приведены в табл. 1 и 2. Искажение октаэдров для солей **I** и **II** приводит к отличному от нуля параметру асимметрии ГЭП. Область значений изомерного сдвига δ_{Fe} (0.1–0.2 мм/с) и квадрупольного расщепления ΔE_Q (2.0–3.0 мм/с) для комплексов **I** и **II** соответствуют низкоспиновому ($S = 1/2$) состоянию Fe(III) (табл. 1 и 2). Следов перехода в высокоспиновое ($S = 5/2$) состояние металлического центра в исследованном интервале температур не обнаружено. В нашем случае донорный 3-метокси-заместитель в лиганде катиона, который благодаря своему электронному эффекту увеличивает $d\text{-}\pi$ -связывание лиганда с ионом железа, что, согласно литературным данным [9], способствует сдвигу $T_{1/2}$ в низкотемпературную область, не проявил ожидаемых свойств. Данный факт явно указывает на влияние ближайшего кристаллического окружения на энергию расщепления d -орби-

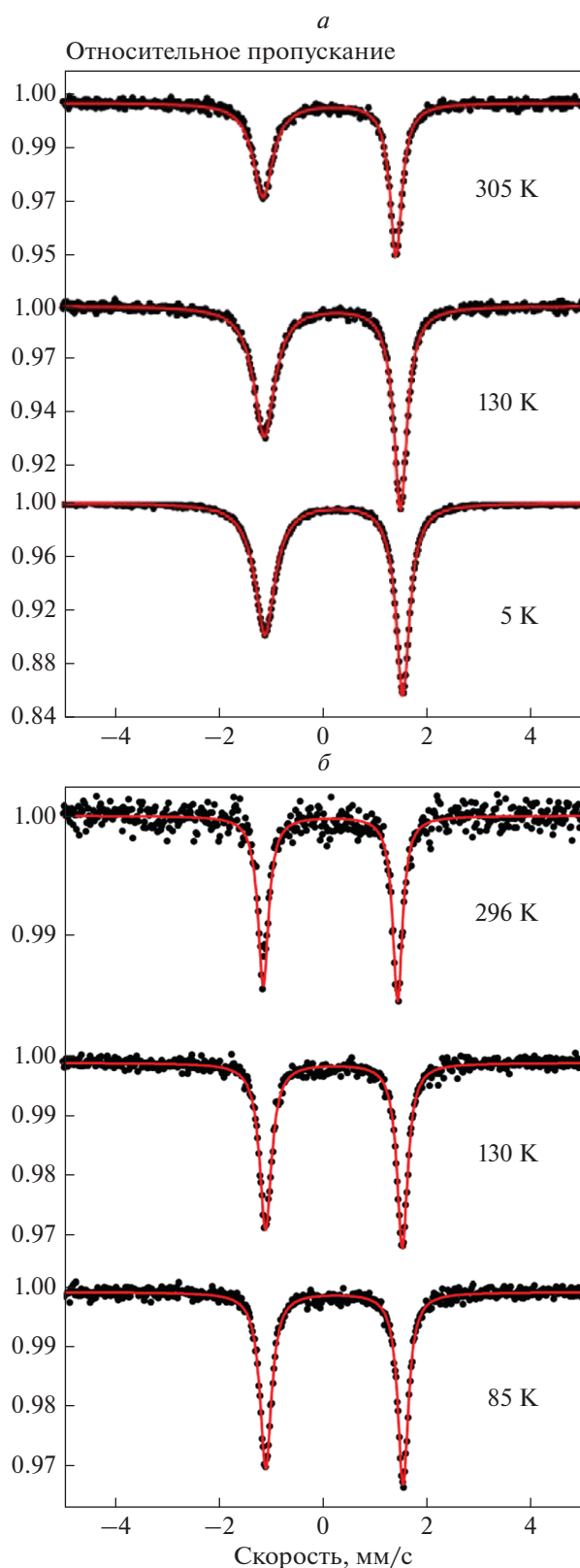


Рис. 4. Мессбауровские спектры поликристаллических образцов **I** (а) и **II** (б).

Таблица 2. Значения параметров месбауэровских спектров для соединения II

| T, K | $\delta, \text{мм/с}$ | $\Delta E_Q, \text{мм/с}$ | $\theta, \text{град}$ | $\tau, \text{нс}$ |
|--------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------|
| 296 | 0.131(1) | -2.59(2) | 0(5) | 0.4(2) |
| 230 | 0.158(2) | -2.66(3) | 31(5) | 1.3(5) |
| 180 | 0.180(2) | -2.63(3) | 36(5) | 1.4(5) |
| 130 | 0.198(1) | -2.64(2) | 29(5) | 0.8(2) |
| 85 | 0.207(1) | -2.64(2) | 28(5) | 0.7(2) |

Примечания: фиксированные параметры – азимутальный угол $\varphi = 90^\circ$, параметр асимметрии ГЭП $\eta = 0.4$, $H_i = 110 \text{ кЭ}$, $V_{zz} < 0$.

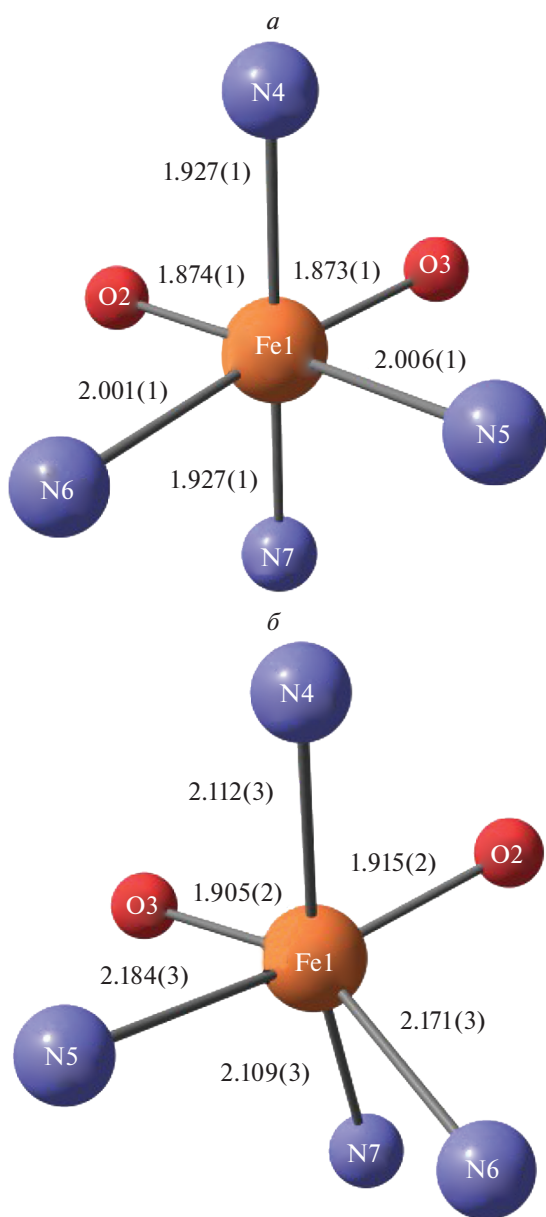


Рис. 5. Координационные октаэдры Fe(III) в соединениях I (а) и II (б) с указанием длин связей железо-лиганд при 293 К.

талей железа(III). Стоит отметить, что в солях I и II влияние кристаллического окружения переменного по спину катиона на возможность протекания спинового перехода гораздо существенней, нежели электронный эффект заместителя в лиганде.

Асимметрия квадрупольного дублета для соединения I связана с тем, что в процессе продольной релаксации линия квадрупольного дублета, соответствующая переходу $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$, уширяется больше по сравнению с линией перехода $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ (рис. 4) [17]. Большая величина квадрупольного расщепления, так же как и ее слабая зависимость от температуры (см. табл. 1 и 2), связана с вкладом в ГЭП низколежащих по энергии состояний дырки в пределах t_{2g} -оболочки [18]. Как видно из табл. 1 и 2, времена релаксации τ во всем температурном интервале существенно больше для комплекса I по сравнению с II. Возрастание τ с понижением температуры для комплекса I связано с процессом спин-решеточной релаксации. Скорость процесса обусловлена взаимодействием орбитального момента с решеткой. Большая скорость релаксации означает больший вклад орбитального момента в II, чем в I. Частота спин-спиновой релаксации связана с магнитным диполь-дипольным взаимодействием магнитных ионов, не зависит от температуры и падает обратно пропорционально среднему кубу расстояния между магнитными центрами (r). Согласно данным рентгеноструктурного анализа при 293 К [9] наиболее короткие расстояния между центрами Fe(III) наблюдаются в комплексе II, $r(\text{II}) = 7.0055(6) \text{ \AA}$ по сравнению с комплексом I, $r(\text{I}) = 8.5011(4) \text{ \AA}$ ($\Delta r(\text{I}-\text{II}) \approx 1.5 \text{ \AA}$). Таким образом, наблюдаемое уширение линий в спектре для комплекса I по сравнению с II означает, что в комплексе II преобладает процесс спин-спиновой релаксации. Это согласуется с установленными большими расстояниями между центрами Fe(III) в структуре комплекса I по сравнению со структурой комплекса II.

С использованием полученных экспериментальных данных в рамках классического (высокотемпературного) приближения Дебая, когда тепловая энергия заметно больше энергии квантова-

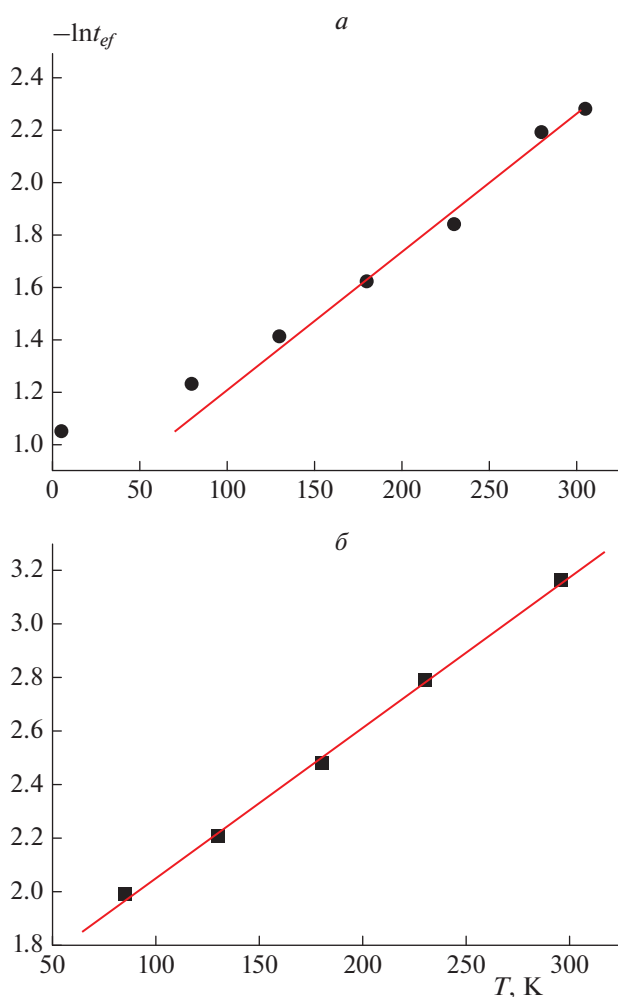


Рис. 6. Зависимость нормированной площади спектра от температуры для соединений **I** (a , $\Theta = 157$ К) и **II** (b , $\Theta = 153$ К). Прямая линия – описание в рамках дебаевской модели решеточных колебаний ($T > T_D$). Ошибка в величине нормированной площади спектра при различных температурах находится в пределах размера символов.

ния: $k_B T \gg \hbar \omega$, были установлены температуры Дебая (Θ) для обоих комплексов: $\Theta(\text{I}) = 157$ К и $\Theta(\text{II}) = 153$ К (рис. 6). Отклонение от высокотемпературной модели Дебая для комплекса **I** при $T < 130$ К связано с проявлением квантования колебательной энергии Fe(III). Несмотря на существенные структурные различия в длинах связей железо(III)–лиганд для соединений **I** и **II**, полученные значения температуры Дебая практически равны. Интересно отметить, что, согласно литературным данным [19], температура Дебая для высокоспиновых комплексов более чем на $\sim 10\%$ меньше, чем для низкоспиновых комплексов.

Таким образом, причиной удлинения связей в соединении **II** может быть эффект структурной подстройки лиганда saltrien-типа под особенно-

сти кристаллической упаковки. Вероятно, высокоспиновая конфигурация лиганда способствует увеличению числа межмолекулярных контактов в кристаллической структуре [10]. Магнитный переход Fe(III) в высокоспиновое состояние ($S = 5/2$), несмотря на структурно высокоспиновые параметры координационного октаэдра в **II**, не реализуется вследствие влияния йодид-аниона. Так, например, катионный комплекс с переменным спином и аналогичным йодид-анионом $[\text{Fe}(4\text{-OH-Sal}_2\text{trien})]\text{I}$ также находится в низкоспиновом состоянии в области температур 300 К [20], но подобных расхождений между структурными параметрами и магнитным моментом железа не наблюдается.

Дальнейшие структурные и магнитные исследования солей катиона $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ с галогенид-анионами F^- , Cl^- , и Br^- , меньшими по радиусу, чем I^- -анион, помогут более детально объяснить причину наблюдаемой в соединении **II** необычной магнето-структурной корреляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы соли переменного по спину катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ с нитрат- и йодид-анионами: $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**) и $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{I}$ (**II**). Однофазность мелкокристаллических образцов **I** и **II** подтверждена методом рентгенофазового анализа. Несмотря на то, что в структуре лиганда катиона присутствует донорный заместитель ($-\text{OMe}$), способствующий сдвигу температуры спинового полуперехода в низкотемпературную область, состояние ионов Fe(III) в соединениях **I** и **II** остается низкоспиновым во всем исследованном температурном диапазоне: 5–305 и 85–296 К соответственно. Это указывает на существенную роль влияния ближайшего кристаллического окружения на энергию расщепления d -орбиталей Fe(III) по сравнению с влиянием заместителя.

Вероятно, причиной различия (до $\sim 10\%$) в длинах связей Fe(III)–лиганд октаэдра соли **II** по сравнению с **I** является эффект структурной подстройки лиганда $(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})^{2-}$ к особенностям кристаллической структуры. Магнитный переход в высокоспиновое состояние, несмотря на структурно высокоспиновые параметры координационного октаэдра Fe(III) в соединении **II**, не реализуется.

При выполнении работы использовалась приборная база ЦПК ИПХФ РАН. Работа выполнена по теме госзадания ИПХФ РАН (регистрационный номер АААА-А19-119092390079-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gutlich P., Goodwin H.A. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 233. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1007/b13527>

2. *Кривнов В.Я., Дмитриев Д.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 29; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21020102>
3. *Кирман М.В., Куницына Е.И.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 22; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19060050>
4. *Лобанов А.В., Мельников М.Я.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 11; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070112>
5. *Кокорин А.И., Громов О.И., Kálai T., Hideg K., Путьников А.Е.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 17; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19100054>
6. *Кривнов В.Я., Дмитриев Д.В., Эрихман Н.С.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 27; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19120112>
7. *Jureschi C.-M., Linares J., Boulmaali A. et al.* // Sensors. 2016. V. 16. № 2. P. 187; <https://doi.org/10.3390/s16020187>
8. *Pritchard R., Barrett S.A., Kilner C. A. et al.* // Dalton Trans. 2008. P. 3159; <https://doi.org/10.1039/B801892H>
9. *Tweedle M.F., Wilson L.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 16. P. 4824; <https://doi.org/10.1021/ja00432a023>
10. *Shvachko Y.N., Spitsyna N.G., Starichenko D.V. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 21. P. 4922; <https://doi.org/10.3390/molecules25214922>
11. *Blagov M.A., Krapivin V.B., Simonov S.V. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 16040; <https://doi.org/10.1039/C8DT03619E>
12. *Spitsyna N., Ovanesyan N., Blagov M. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 48. P. 4556; <https://doi.org/10.1002/ejic.202000873>
13. Bruker TOPAS 5 User Manual. Germany, Karlsruhe: Bruker AXS GmbH, 2015.
14. *Blume M.* // Phys. Rev. 1968. V. 174. № 2. P. 351; <https://doi.org/10.1103/PhysRev.174.351>
15. *Blume M.* // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 18. №. 9. P. 305; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.18.305>
16. *Reiff W.M.* // Coord. Chem. Rev. 1973. V. 10. P. 37; [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80231-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80231-3)
17. *Fletcher S.R., Gibb T.C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977. P. 309; <https://doi.org/10.1039/DT9770000309>
18. *Gibb T.C.* // J. Chem. Soc. (A). 1968. P. 1439; <https://doi.org/10.1039/J19680001439>
19. *Floquet S., Rivière E., Boukheddaden K. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 80. P. 60; <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.01.025>
20. *Nemec I., Herchel R., Šalitraš I. et al.* // CrystEng-Comm. 2012. № 14. P. 7015; <https://doi.org/10.1039/C2CE25862E>