

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49+537.622

СПИН-КРОССОВЕР В НОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С 2,6-БИС(БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИНОМ

© 2020 г. Л. Г. Лавренова^{a, b, *}, И. И. Дюкова^{a, b}, Е. В. Коротаев^a,
Л. А. Шелудякова^{a, b}, В. А. Варнек^a

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: ludm@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Синтезированы новые координационные соединения сульфата, гексафторсилката и перрената железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (L) состава $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{FeL}_2]\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) и $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (III). Комплексы изучены методами статической магнитной восприимчивости, электронной (спектры диффузного отражения), ИК- и мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа. Изучение зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ дегидратированных соединений I–III (1–3) в интервале температур 80–520 К показало, что в них проявляется спиновый переход $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$. В соединении 1 наблюдается двухступенчатый переход, в 2 и 3 – одноступенчатые переходы. Температуры прямого спинового перехода ($T_c \uparrow$) для комплексов 1–3 составляют 423 и 503, 476, 362 К соответственно. Для соединения 3 наблюдается резкий спиновый переход с гистерезисом на кривой зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ ($\Delta T = 21$ К).

Ключевые слова: синтез, спектроскопия диффузного отражения, ИК- и мессбауэровская спектроскопия, спин-кроссовер

DOI: 10.31857/S0044457X20010109

ВВЕДЕНИЕ

Спиновый переход (спин-кроссовер) является одним из наиболее интересных и широко изучаемых явлений в области координационной химии. В его основе лежит изменение спинового состояния иона металла в координационном соединении под воздействием внешних факторов, таких как температура, давление или свет определенной длины волны. Явление спин-кроссовера (СКО) может проявляться в комплексах переходных металлов с электронной конфигурацией $3d^4$ – $3d^7$, имеющих октаэдрическое или псевдооктаэдрическое строение координационного полиэдра. Исследованию СКО посвящены монографии [1, 2], большое число обзоров и статей [3–9]. При определенных условиях в твердой фазе и в растворах этих соединений наблюдается сосуществование форм, в которых центральный ион находится как в высокоспиновом, так и в низкоспиновом состоянии.

Соединения, которые могут существовать как минимум в двух состояниях достаточно продолжительное время, представляют интерес как с

точки зрения развития теоретической химии, так и для практического приложения [10–15]. Потенциальное применение таких соединений основано на эффекте переключения спинового состояния и включает в себя использование их в качестве молекулярных переключателей и устройств для записи и хранения информации [3]. Отдельно стоит выделить группу термохромных комплексов, в которых СКО сопровождается изменением цвета под воздействием температуры. Наиболее перспективными из них являются комплексы железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами, обладающие резким СКО $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$, который сопровождается термохромизмом (изменение розового цвета на белый). Такие соединения могут быть использованы в качестве термохромных индикаторов в технологических процессах, электролюминесцентных устройств, термочувствительных материалов в магнитно-резонансной томографии и т.д.

Одним из перспективных лигандов для синтеза координационных соединений $3d$ -металлов, в том числе для получения комплексов железа(II),

обладающих СКО, является 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин (**L**, схема 1) [16]. Данный лиганд координируется к ионам металла преимущественно по тридентатно-циклическому типу с образованием катионных комплексов $[\text{FeL}_2]^{2+}$. Эти комплексы имеют октаэдрическое строение координационного полиэдра, узел FeN_6 , что при соответствующей силе поля лиганда является предпосылкой для проявления спин-кроссовера [1, 2]. Отметим, что **L** может координироваться и как бидентатно-циклический лиганд с образованием катионных комплексов $[\text{ML}_3]^{2+}$ [17, 18].

Известно всего несколько соединений железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином состава $[\text{FeL}_2]\text{A}_i$ ($i = 1, 2$), обладающих спин-кроссовером. Синтезированы, в частности, комплексы гидратов перхлората Fe(II) с **L** состава $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1$). Наиболее изученным является комплекс $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ [16, 19–21], в котором проявляется спин-кроссовер с гистерезисом на кривой зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$. Для этого соединения определена структура и термодинамические параметры СКО. Показано, что комплекс имеет октаэдрическое строение, координационный узел FeN_6 . В работе [21] получены комплексы состава $[\text{FeL}_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2, 4$). Спин-кроссовер проявляется только в тетрагидрате, в комплексах с меньшим содержанием кристаллизационных молекул воды СКО не наблюдается. Определена температура (330 K) и термодинамические параметры перехода. Авторы [21] получили также комплекс состава $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для которого спин-кроссовер не проявляется вплоть до 500 K, хотя некоторый рост $\mu_{\text{эф}}$ наблюдается при повышении температуры.

Представлялось целесообразным синтезировать новые комплексы железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (схема 1) и изучить их магнитные свойства.

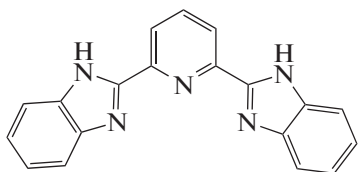


Схема 1. 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин (**L**).

В качестве внешнесферных были выбраны сульфат-, гексафторсиликат- и перренат-ионы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ фирмы Acros Organics, KReO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ квалификации “ч. д. а.”, аскорбиновую кислоту “мед.”, 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин фирмы Aldrich. Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Синтез $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{FeL}_2]\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) и $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (III). Навеску 69.5 мг (0.25 ммоль) соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 3 мл дистиллированной воды, подкисленной 0.02 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору при перемешивании добавляли полтора кратный избыток (217 мг, 0.75 ммоль) KReO_4 или двукратный избыток (89 мг, 0.50 ммоль) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в 3 мл воды. Затем медленно при перемешивании к каждому из полученных растворов и к раствору FeSO_4 добавляли 156 мг (0.50 ммоль) **L** в 4 мл этанола. Сразу после смешивания растворов выпадали темно-фиолетовые осадки, которые перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Осадки отфильтровывали, промывали по два раза 1 мл воды и 1 мл этанола, высушивали на воздухе. Выход соединений I, II и III составил 81, 96 и 67% соответственно.

	C	H	N
Найдено, %:	55.8;	3.5;	17.0.
Для $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{FeN}_{10}\text{O}_5\text{S}$			
вычислено, %:	57.6;	3.6;	17.7.
Найдено, %:	55.5;	3.4;	16.2.
Для $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{FeF}_6\text{N}_{10}\text{OSi}$			
вычислено, %:	54.4;	3.4;	16.7.
Найдено, %:	36.2;	2.1;	11.2.
Для $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{FeN}_{10}\text{O}_{9.5}\text{Re}_2$			
вычислено, %:	37.8;	2.4;	11.6.

Элементный анализ на C, H, N проводили в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Рентгенографическая характеристика поликристаллических соединений I–III выполнена на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (излучение CuK_α , Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор) при комнатной температуре.

Статическая магнитная восприимчивость образцов измерена методом Фарадея в интервале температур 80–520 K. Температурную стабилизацию образца во время измерения осуществляли с точностью 1 K при помощи ПИД-регулятора DTB9696 фирмы Delta Electronics. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла ~2–3 град/мин. Напряженность внешнего магнитного поля 7.3 кЭ при проведении исследований поддерживали с точностью стабилизации ~2%. Изучаемые образцы помещали в открытые кварцевые ампулы, вакуумировали до остаточного давления в измерительной ячейке установки 10^{-2} мм рт. ст., затем создавали инертную атмосферу гелия при давлении 5 мм рт. ст. Далее образцы нагревали до эмпирически определенных максимальных температур, при которых не происходит их разложение

(480–520 К), и записывали зависимость $\chi(T)$, соответствующую охлаждению образцов до 80 К, после чего регистрировали зависимости для нагревания образцов. Значения эффективного магнитного момента вычисляли по формуле $\mu_{\text{эф}} = (8\chi_{\text{м}}'T)^{1/2}$, где $\chi_{\text{м}}'$ — молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнитный вклад по схеме Паскаля. Температуры прямого ($T_{\text{с}}^{\uparrow}$) и обратного ($T_{\text{с}}^{\downarrow}$) переходов исследованных комплексов были определены исходя из условия $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2 = 0$.

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 в области 4000–400 см^{-1} и Vertex 80 области 400–100 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах и полиэтилене.

Спектры диффузного отражения Кубелки–Мунка регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Мессбауэровские спектры комплексов измеряли при комнатной температуре на спектрометре NP-610 с источником ^{57}Co (Rh). В результате обработки спектров находили изомерный сдвиг δ (относительно $\alpha\text{-Fe}$) и квадрупольное расщепление ε .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы сульфата, гексафторсиликата и перрената железа(II) с L выделены при мольном соотношении $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$ из водно-этанольных растворов. Во избежание окисления Fe(II) к растворам добавляли аскорбиновую кислоту в качестве восстановителя и слабо подкисляющего агента.

Данные РФА указывают на кристалличность полученных соединений, однако нам не удалось вырастить монокристаллы, пригодные для РСА. Для установления способа координации лиганда к металлу был синтезирован комплекс перхлората железа(II) с L состава $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$, структура которого известна [19]. Сравнение данных электронной (спектры диффузного отражения (СДО)) и ИК-спектроскопии для соединений I–III и $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ позволяет предположить триденратно-циклический способ координации лиганда, аналогичный таковому в комплексе с перхлорат-ионом, во всех трех новых комплексах.

В табл. 1 представлены основные колебательные частоты в ИК-спектрах L и комплексов. В высокочастотной области спектров I–III наблюдаются полосы при 3406, 3508 и 3445 см^{-1} соответственно, которые относятся к валентным колебаниям связи O–H кристаллизационных молекул воды. В области 3200–2870 см^{-1} присутствуют полосы, обусловленные колебаниями N–H-групп,

Таблица 1. Основные колебательные частоты в спектрах L и комплексов I–III

$\nu, \text{см}^{-1}$				Отнесение
L	I	II	III	
	3406	3508	3445	$\nu(\text{O}-\text{H})$
3173	2850 ш	3099	3068 ш	$\nu(\text{N}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{H})$
1602	1611	1610	1611	$R_{\text{кольца}}$
1590	1588	1589	1589	
1574	1554	1552	1552	
1541	1535	1532	1532	
1489	1485	1486	1485	
	1097, 1077 613			$\nu_3(\text{SO}_4)$ $\nu_4(\text{SO}_4)$
		743 481		$\nu(\text{SiF}_6)$ $\delta(\text{SiF}_6)$
			917, 902 316	$\nu_3(\text{ReO}_4)$ $\nu_4(\text{ReO}_4)$
	302 284	300 279	303 287	$\nu(\text{Fe}-\text{N})$

участвующих в образовании водородных связей с анионами. Эти полосы перекрываются с поглощением $\nu(\text{C}-\text{H})$. В спектре лиганда в интервале 1600–1400 см^{-1} расположены полосы валентных и деформационных колебаний колец L, чувствительные к координации [4]. В спектрах комплексов I–III эти полосы значительно смещены (преимущественно в низкочастотную область) по сравнению со спектром лиганда (рис. 1), что свидетельствует о координации атомов азота пиридинового и имидазольных циклов лиганда к иону железа(II). Этот вывод подтверждается характером ИК-спектров комплексов в низкочастотной области. В спектрах всех комплексов около 300 см^{-1} проявляются полосы, отсутствующие в спектре лиганда, которые можно отнести к валентным колебаниям связи Fe–N. Положение полос анионов в спектрах всех комплексов указывает на их внешнесферное состояние [4, 22].

В СДО комплексов I–III наблюдается одна широкая полоса поглощения в области 500–520 нм, относящаяся к $d-d$ -переходу $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этой полосы типично для низкооспиновых октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами, имеющих координационный узел FeN_6 [6, 23].

Изучение зависимостей $\mu_{\text{эф}}(T)$ для дегидратированных комплексов I–III (1–3 соответственно) проведено в диапазоне температур 80–520 К. Обнаружено, что во всех комплексах проявляется

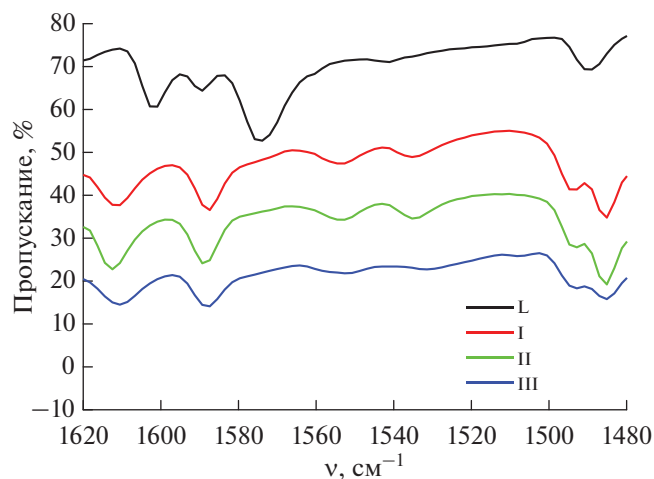


Рис. 1. ИК-спектры лиганда и комплексов I–III в области 1480–1620 cm^{-1} .

спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ (рис. 2а). В соединении 1 наблюдается двухступенчатый переход (два перехода зависимости $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2$ через нуль), в 2 и 3 — одноступенчатые переходы. Исследование зависимостей $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2$ (рис. 2б) позволило оценить температуры СКО (табл. 2). Для комплекса 3 наблюдается резкий СКО с гистерезисом 21 K на кривой зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ для нагревания и охлаждения комплекса в изучаемом диапазоне температур.

Мессбауэровские спектры изученных комплексов приведены на рис. 3, параметры спектров даны в табл. 3. Спектры представляют собой квадрупольные дублеты, характерные для низкоспиновых комплексов железа(II). Химический сдвиг δ и квадрупольное расщепление ϵ изменяются, как видно, в пределах, заметно превышаю-

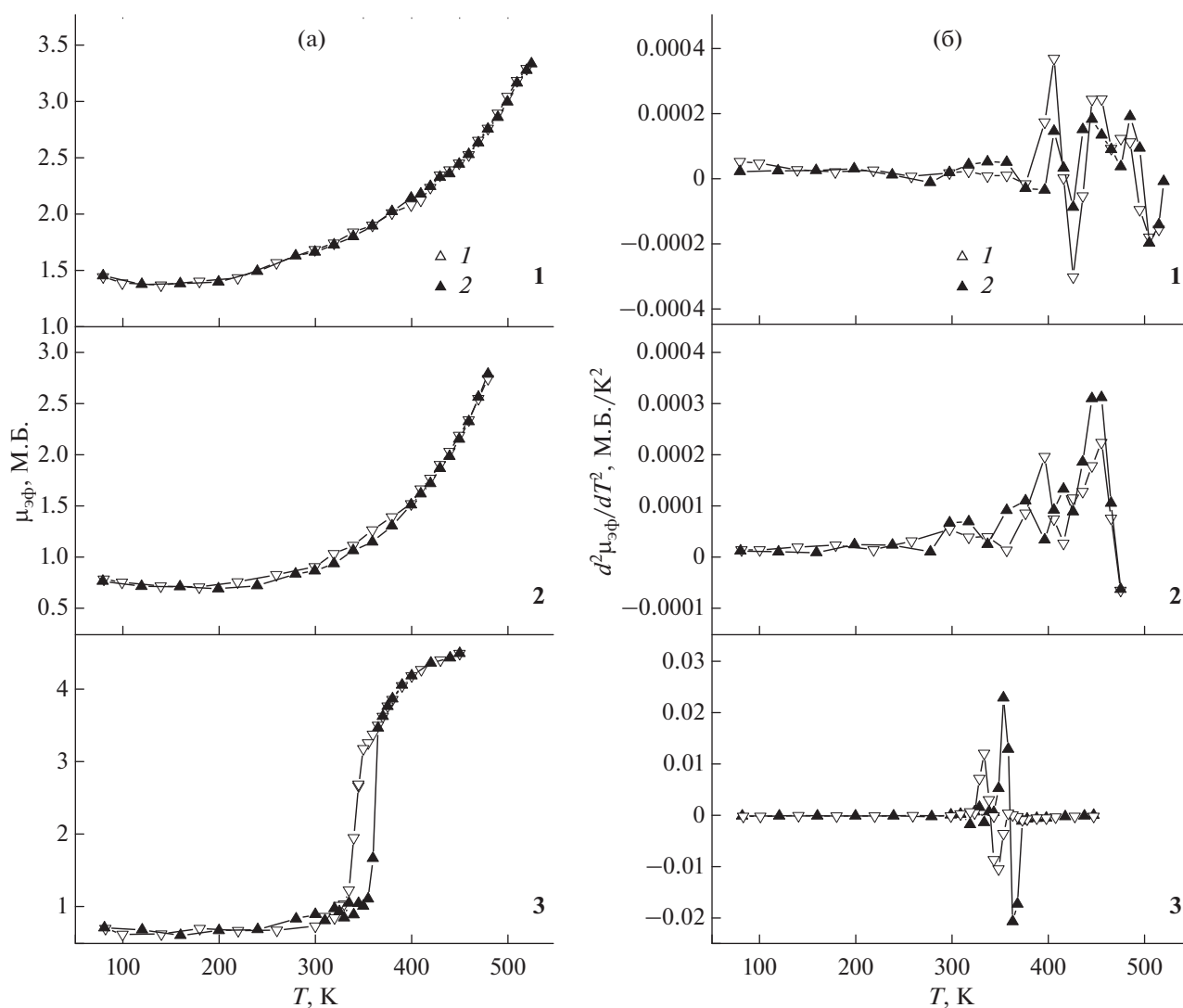


Рис. 2. Кривые зависимостей $\mu_{\text{эф}}(T)$ (а) и $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2$ (б) для продуктов дегидратации комплексов I–III (1–3), 1 — точки зависимостей для охлаждения, 2 — для нагревания.

щих погрешности изменения параметров, что связано с влиянием внешнесферного аниона на электронное состояние атома железа и степень искажения координационного полиэдра. Заметим, что различия параметров спектров невелики, так как речь идет о внешнесферных эффектах. Однако, как показано в работе [24], данные эффекты при высокой точности измерений позволяют выявить важные закономерности влияния второй координационной сферы на состояние центрального атома и степень искажения координационного полиэдра. Поэтому проведем предварительный анализ величин δ и ϵ для трех изученных комплексов железа(II) с 2,6-бис(2-бензимидазол-2-ил)пиридином.

Величины δ для них изменяются в интервале от 0.280 до 0.299 мм/с, а ϵ — от 0.430 до 0.505 мм/с, при этом наблюдается тенденция возрастания ϵ при увеличении δ , свидетельствующая о том, что при увеличении ионности химических связей металл–лиганд полиэдры FeN_6 становятся более искаженными. Любопытно, что для комплексов железа с *трис*(пиразол-1-ил)метанами отмечается другая тенденция: комплексы с более ионным характером связей обладают более высокой симметрией локального окружения атома железа. Можно предположить, что подобные различия связаны с разными знаками градиента электрического поля на ядрах атомов железа в двух классах соединений.

Обратим внимание на то, что химические сдвиги в комплексах железа(II) с 2,6-бис(2-бензимидазол-2-ил)пиридином заметно ниже, чем в ранее изученных комплексах железа(II) с

Таблица 2. Температуры прямого и обратного СКО для продуктов дегидратации комплексов I–III (1–3)

Комплекс	$(T_c\uparrow)$, К	$(T_c\downarrow)$, К
1	423(1) 503(1)	420(1) 495(1)
2	476(1)	476(1)
3	362(1)	341(1)

Таблица 3. Параметры мессбауэровских спектров комплексов I–III

Комплекс	δ , мм/с	ϵ , мм/с	$\Gamma_{1,2}$, мм/с
I	0.299(1)	0.505(2)	0.280(10)
II	0.280(1)	0.430(2)	0.350(10)
III	0.284(1)	0.456(2)	0.273(10)

трис(пиразол-1-ил)метанами [6]. Это говорит о более высокой ковалентности связей металл–лиганд для комплексов железа(II) с 2,6-бис(2-бензимидазол-2-ил)пиридином.

Полученные нами данные дают основание для синтеза и изучения новых соединений этого класса с другими внешнесферными анионами с целью проверки, насколько выявленная для трех изученных комплексов связь между δ и ϵ является универсальной.

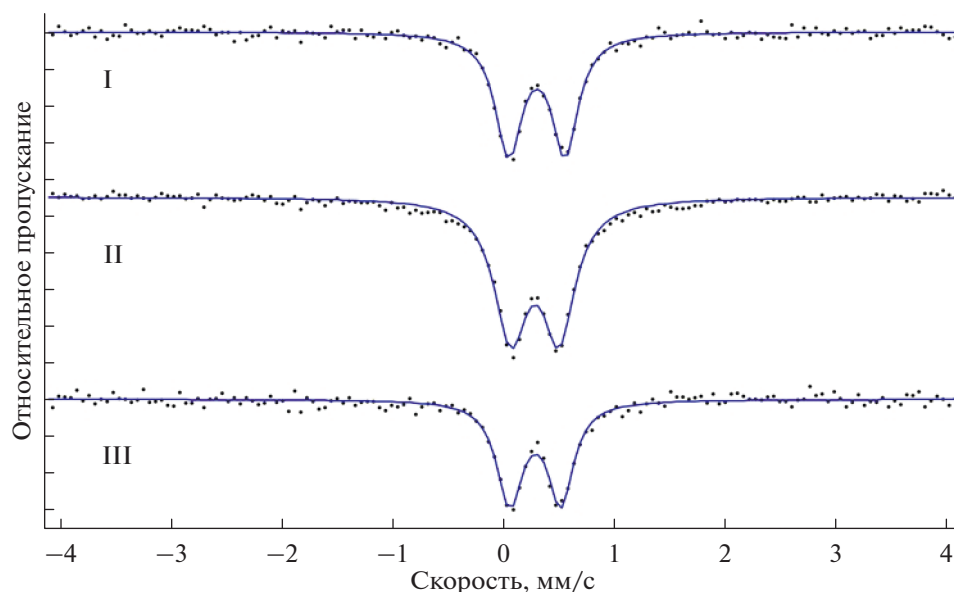


Рис. 3. Мессбауэровские спектры комплексов I–III.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и исследованы три новых комплекса железа(II) с 2,6-бис(2-бензимидазол-2-ил)пиридином и сульфатом, гексафторсиликатом, перренатом в качестве внешнесферных анионов. Полученные соединения обладают спин-кроссовером $^1A_1 \Leftrightarrow ^5T_2$. В комплексе $[FeL_2](ReO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ наблюдается резкий СКО с гистерезисом на кривой зависимости $\mu_{эф}(T)$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Н.П. Короткевич (ИНХ СО РАН) за съемку дифрактограмм, И.В. Юшиной (ИНХ СО РАН) за съемку спектров диффузного отражения и С.А. Петрову (ИХТТИМ СО РАН) за измерения мессбауэровских спектров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-53-00006 Bel a).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gutlich P., Goodwin H. (Eds.) Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III. Springer, 2004. P. 233–235.
2. Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials Properties and Applications. Wiley & Sons, 2013. 562 p.
3. Kahn O., Krober J., Jay C. // Adv. Mater. 1992. V. 4. P. 718.
4. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 670.
5. Shatruk M., Phan H., Chrisostomo B.A., Suleimenova A. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 62.
6. Feltham H.L.C., Barltrop A.S., Brooker S. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 344. P. 26.
7. Scott H.S., Staniland R.W., Kruger P.E. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 362. P. 24.
8. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 786. [Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Богомяков А.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 869.]
9. Frolova E.N., Ivanova T.A., Turanova O.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1012. [Фролова Е.Н., Туранова О.А., Шустов В.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 974.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618080077>
10. Gamez P., Costa J.S., Quesada M., Aromi G. // Dalton Trans. 2009. P. 7845.
11. Hayami S., Holmes S.M., Halcrow M.A. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 7775.
12. Matsuda M., Isozaki H., Tajima H. // Chem. Lett. 2008. V. 37. № 3. P. 374.
13. Muller R.N., Elst V., Laurent S. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 8405.
14. Letard J.-F., Daro N., Aymonier C. et al. EP Pat. 2391631, 2011.
15. Bousseksou A., Vieu C., Letard J.-F. et al. EU Pat. 1430552, 2004.
16. Boca M., Jameson R.F., Linert W. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 290.
17. Sams J.R., Tsin T.B. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 1544.
18. Baker A.T., Goodwin H.A. // Aust. J. Chem. 1977. V. 30. P. 771.
19. Boca R., Baran P., Dlhán L. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 260. P. 129.
20. Boca R., Boca M., Dlhán L. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 3025.
21. Boca R., Baran P., Boca M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 278. P. 190.
22. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
23. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. 443 с.
24. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 1. С. 120.