

ПЕРЕМЕННЫЙ ПО СПИНУ АНИОННЫЙ КОМПЛЕКС Fe(III) НА ОСНОВЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНА ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Комплексы переходных металлов, имеющие d^4-d^7 электронную конфигурацию, способны проявлять обратимый спиновый переход между низкоспиновым (НС) и высокоспиновым (ВС) состояниями под действием внешних факторов таких как давление, температура и т. д. Переход из НС в ВС состояние сопровождается увеличением магнитного момента и длин координационных связей металл - лиганд магнитного центра комплексов [1,2].

Возможность существования двух спиновых состояний делает такие соединения привлекательными для современной электронной техники, стремящейся к миниатюризации электрических, механических и оптических компонентов.

В работах В.В. Зеленцова с соавторами в 1970-х годах впервые было описано аномальное магнитное поведение анионных комплексов Fe(III) с основаниями Шиффа, получаемых по реакции конденсации селено-/тиосемикарбазида (se-/th) с производными салицилового альдегида (sa) (se/thsa-комплексы) или пировиноградной кислоты (py) (thpy-комплексы) (рис. 1). На сегодняшний день известна лишь одна структура анионного thpy комплекса $\text{Ba}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которая была получена в 1971 году. Следует отметить, что в настоящее время ни одной монокристаллической структуры с анионным thpy комплексом Fe(III) не описано [3].

В настоящей работе синтезирован и охарактеризован методами ИК-спектроскопии, порошковой и монокристаллической рентгенографии, магнитометрии (*dc*, постоянный ток) и мессбауэровской спектроскопии анионный комплекс Fe(III) на основе тиосемикарбазона пировиноградной кислоты с катионом лития: $\text{Li}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

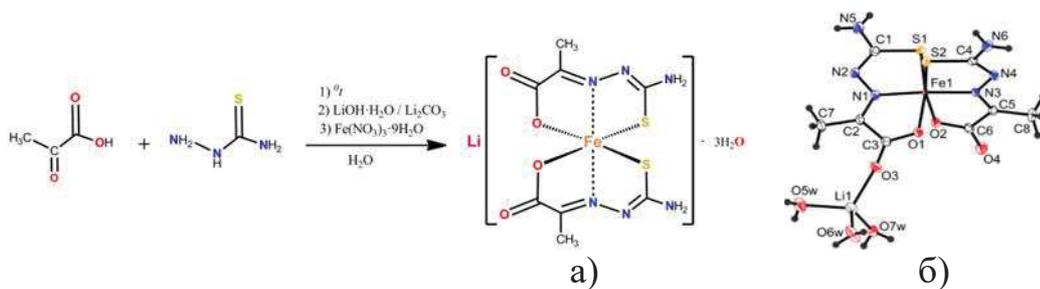


Рисунок 1 – Схема синтеза соли $\text{Li}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) (а) и асимметрический элемент элементарной ячейки в 1 (б)

Катионы Li^+ и сольватные молекулы воды располагаются между слоями $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, что стабилизирует структуру за счет образования водородных связей. Анионы $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ образуют взаимосвязанные димерные пары с расстоянием $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ равным $6.7861(4)$ Å при 150К. Особенностью кристаллической структуры данной соли является то, что она содержит связанные между собой пары анионных HC ($S=1/2$) комплексов $\text{Fe}(\text{III})$, что непосредственно подтверждает предложенная модель по интерпретации зависимости магнитной восприимчивости от температуры, а также данные ^{57}Fe Мессбауэровской спектроскопии. Согласно магнитным измерениям выше 250 К, комплекс **1** демонстрирует спиновый переход из низкоспинового ($S = 1/2$) в высокоспиновое ($S = 5/2$) состояние.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, регистрационный номер № АААА-А19-119092390079-8 с использованием приборной базы и вычислительного Центра Коллективного Пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gutlich P., Goodwin H. A. // Top. Curr. Chem. – 2004. – V. 233. – № 1. – P. 1.
2. Jureschi C.-M., Linares J., Boulmaali A. et al. // Sensors. – 2016. – V. 16. – № 2. – P. 187.
3. Зеленцов В.В., Богданова Л.Г., Аблов А.В., Гэрбэлэу Н.В.// Ж. Неорг. Хим. – 1973.– №18. – С.1410.
4. Blagov M.A., Spitsyna N.G., Ovanesyan N.S., Lobach A.S., Zorina L.V., Simonov S.V., Zakharov K.V., Vasiliev A. N. // Dalton Transactions. – 2023. – V. 52. – P. 1806 – 1819.