Сулейманов Юрій Миколайович. Назва дисертаційної роботи: "Нанооб’єкти та нанокомпозити зі спіновим переходом на основі сполук Феруму (ІІ) з 1,2,4-триазолами"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

СУЛЕЙМАНОВ ЮРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 541.49:546.72, 547.792, 544.77.023.55, 544.77.032.1

НАНООБ’ЄКТИ ТА НАНОКОМПОЗИТИ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

НА ОСНОВІ СПОЛУК ФЕРУМУ (ІІ) З 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник

Фрицький Ігор Олегович

доктор хімічних наук,

професор

Київ-2015

2

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ................................................................... 5

ВСТУП......................................................................................................................... 6

РОЗДІЛ 1ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД................................................................... 11

1.1 Феномен спінового переходу (СП)................................................................ 11

1.2 Теоретичні передумови СП............................................................................ 12

1.3 Характеристики СП......................................................................................... 15

1.4 Особливості будови координаційних полімерів Fe (ІІ) з СП ..................... 19

1.4.1 1-D координаційні полімери з СП.......................................................... 19

1.4.2 2-D та 3-D координаційні полімери з СП .............................................. 24

1.5 Вплив зовінішніх факторів на спіновий стан............................................... 26

1.5.1 Вплив температури .................................................................................. 26

1.5.2 Вплив світла.............................................................................................. 27

1.5.3 Вплив тиску .............................................................................................. 28

1.5.4 Вплив магнітного поля ............................................................................ 29

1.5.5 Вплив гостьових сполук .......................................................................... 30

1.6 Комплекс [Fe(Htrz)2(trz)](BF4)........................................................................ 31

1.6.1 Структурні особливості [Fe(Htrz)2(trz)](BF4) ........................................ 32

1.6.2 Наночастинки [Fe(Htrz)2(trz)](BF4)......................................................... 33

1.6.3 Матеріали на основі [Fe(Htrz)2(trz)](BF4) .............................................. 35

1.7 Гібридні матеріали з СП................................................................................. 36

1.7.1 Підходи до створення гібридних наноструктур з СП .......................... 37

1.7.2 Люмінесцентні матеріали та пристрої з СП .......................................... 39

1.8 Постановка задачі дослідження ..................................................................... 43

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.............................................. 45

2.1 Одержання нанооб’єктів та нанокомпозитів з СП ...................................... 45

2.1.1 Одержання нанооб’єктів комплексів змішанолігандного складу на

основі 4-аміно-1,2,4-триазолу та 1,2,4-триазолу (1А-6А)............................. 46

2.1.2 Одержання нанооб’єктів комплексу [Fe(NH2-trz)3](NO3)2 (1Б, 2Б)..... 47

2.1.3 Синтез нанооб’єктів комплексу [Fe(Htrz)2(trz)](BF4) (1В)................... 48

3

2.1.4 Одержання нанокомпозитів з наночастинками золота (1Г-4Г)........... 48

2.1.5 Одержання нанокомпозиту з квантовими точками (1Д)...................... 50

2.1.6 Одержання нанокомпозиту з люмінесцентним полімером (1Е) ......... 51

2.1.7Одержання люмінесцентних нанокомпозитів з піренвмісним

люмінофором (1Ж-5Ж)..................................................................................... 52

2.1.8 Одержання люмінесцентного нанокомпозиту з комплексом Tb(III).. 54

2.2 Фізико-хімічні методи дослідження та експериментальні установки....... 56

2.2.1 Інфрачервона спектроскопія ................................................................... 56

2.2.2 Раманівська спектроскопія...................................................................... 57

2.2.3 Елементний аналіз.................................................................................... 57

2.2.4 Електронна мікроскопія .......................................................................... 57

2.2.5 Абсорбційна спектроскопія..................................................................... 58

2.2.6 Термогравіметричний аналіз................................................................... 58

2.2.7 Диференційна скануюча калориметрія .................................................. 58

2.2.8 Люмінесцентна спектроскопія................................................................ 58

2.2.9 Час життя люмінесценції......................................................................... 58

2.2.10 Дослідження зміни інтенсивністі відбиття світла. ............................. 59

2.2.11 Магнітні вимірювання ........................................................................... 59

2.2.12 Дослідження зміни інтенсивністі люмінесценції ............................... 59

2.2.13 Порошкова рентгенівська дифракція ................................................... 60

2.2.14 ЯМР спектроскопія ................................................................................ 60

2.2.15 Седиментація наночастинок ................................................................. 60

РОЗДІЛ 3 НАНООБ'ЄКТИ З СП В ОБЕРНИНИХ ЕМУЛЬСІЯХ............... 61

3.1 Нанооб’єкти комплексів змішанолігандного складу на основі суміші 4-

аміно-1,2,4-триазолу та 1,2,4-триазолу ............................................................... 61

3.1.1 Дослідження морфології та СП зрзазків................................................ 61

3.2 Нанооб’єкти комплексу [Fe(NH2-trz)3](NO3)2 одержані в обернених

емульсіях з надлишком ліганду ........................................................................... 66

3.2.1 Дослідження нанооб’єктів [Fe(NH2-trz)3](NO3)2 ................................... 66

4

3.3 Нанооб’єкти комплексу [Fe(Htrz)2(trz)](BF4) одержані в обернених

емульсіях з використанням надлишку ліганду .................................................. 72

3.3.1 Дослідження нанооб’єктів....................................................................... 72

РОЗДІЛ 4 ГІБРИДНІ НАНОКОМПОЗИТИ З СП............................................ 76

4.1 Гібридні нанокомпозити з наночастинками золота..................................... 76

4.1.1 Дослідження нанокомпозитів з золотими наночастинками ................ 76

4.1.2 Дослідження фото-термічного ефекту................................................... 84

4.2 Композит з квантовими точками ................................................................... 88

4.2.1 Обговорення результатів ......................................................................... 88

4.3 Люмінесцентний нанокомпозит з піренвмісним розгалуженим

поліетиленіміном................................................................................................... 90

4.3.1 Дослідження композиту .......................................................................... 90

4.4 Люмінесцентні нанокомпозити на основі піренвмісного люмінофору..... 92

4.4.1 Дослідження люмінесцентних композитів............................................ 92

4.4.2 Дослідження часу життя люмінесценції в нанокомпозитах................ 98

4.4.3 Дослідження зсуву максимуму емісії .................................................. 102

4.5 Люмінесцентний нанокомпозит з комплексом Tb(III).............................. 108

4.5.1 Дослідження люмінесцентних властивостей ...................................... 113

ВИСНОВКИ ........................................................................................................... 119

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .......................................................... 122

ДОДАТКИ............................................................................................................... 142

5

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ATR – метод ослабленого загального відбиття

DSC – диференційна скануючи калориметрія

EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

EXAFS – тонкоструктурна розширена рентгенівська адсорбція

FRET – флуоресцентний резонансний перенос енергії

hptrz – 4-гептил-1,2,4-триазол

hyetrz – 4-(3-гідроксипропіл)-1,2,4-триазол

L – ліганд

mephen – 2-метилфенантролін

OLED – органічний світло діод

phen – 1,10-фенантролін

pic – піколін

PVDF-ТrFE – кополімер полівініліденфлуориду з трифлуороетиленом

pz – піразоліл

solv – розчинник

TCSPC – метод швидкої спектроскопії з розділенням у часі

trz – 1,2,4-триазоліл

WAXS – ширококутове рентгенівське розсіювання

ВС – високий спін

НС – низький спін

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп

РЕМ – растровий електронний мікроскоп

СП – спіновий перехід

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

6

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогоднішній день, дослідження явища спінового

переходу в координаційних сполуках 3d-елементів є одним з актуальних

напрямків фізичної та неорганічної хімії. Високий інтерес до цього явища

пов’язаний з існуванням двох спінових станів у сполуках та можливістю

оборотнього переходу з одного стану до іншого під дією зовнішніх факторів

таких як температура, електромагнітне випромінювання, тиск, магнітне поле та

вплив гостьових молекул. Оскільки під час спінового переходу кардинальним

чином змінюються фізичні властивості матеріалу (такі як забарвлення, магнітні

властивості, об’єм та інші), ці сполуки можуть бути перспективними для

застосування в сенсорах температури, тиску, хімічних сполук, тощо.

Надзвичайно цікавим є явище кооперативного спінового переходу з петлею

гістерезису магнітної сприйнятливості від температури. В цьому випадку

можливе існування двох спінових станів при одній і тій самій температурі, що

призводить до появи ефекту пам’яті. Це явище цікаве з точки зору створення

молекулярних елементів памяті, коли інформація може кодуватися двома

спіновими станами. На сьогоднішній день відомо досить багато сполук із

спіновим переходом (СП), більшість з яких представлені сполуками Феруму(ІІ)

з різноманітними нітрогенвмісними лігандами. В той же час, залишається

багато нерозв’язаних проблем щодо механізмів спінового переходу, його

розповсюдження в монокристалі, феномену кооперативності та багато іншого.

Останнім часом, в наукових групах, що займаються дослідженням

феномену спінового переходу, поряд з фундаментальними дослідженнями СП,

велика увага приділяється спробам знайти практичне застосування вже відомих

сполук з СП. До основних напрямків дослідження феномену СП в останні роки

відносяться: приготування сполук у формі наночастинок, нанорозмірних плівок

та їх організація на поверхні, створення мікро- та наноелектронних пристроїв

на основі сполук з СП, створення газових сенсорів, теоретичне моделювання

характеристик СП та створення гібридних матеріалів на основі сполук з СП.

7

Гібридні матеріали з СП викликають особливий інтерес, оскільки

комбінація сполук з СП з різними функціональними матеріалами такими як

люмінесцентні матеріали, матеріали з плазмонними властивостями,

різноманітні полімери, інертні матриці, тощо, може призвести до одержання

матеріалів з новими властивостями, синергізму властивостей, нових методів

детекції СП тощо. Гібридизація сполук Феруму(ІІ) з СП на нанорівні

залишається складним завданням, головним чином через нестабільність цих

сполук в жорстиких умовах синтезу.

Таким чином актуальною є розробка методів одержання нанокомпозитів з

СП, комбінування з іншими функціональними матеріалами, та дослідження

властивостей одержаних нанокомпозитів. Ці дослідження будуть корисними як

з фундаментальної точки зору – для більш глибокого розуміння явища СП, так і

з практичної точки зору – оскільки передбачають можливість опосередковано

впливати на спіновий стан чи відслідковувати його зміну.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у рамках співробітництва Київ ‒ Тулуза та

науково-дослідної роботи, що проводиться на кафедрі неорганічної хімії

Київського національного університету імені Тараса Шевченка: “Синтез

неорганічних та координаційних сполук для створення нових

функціоналізованих матеріалів” (бюджетна тема № 11БФ037-01, номер

держреєстрації 0111U005046, 2011–2015 р.) та в лабораторії LCC UPR 8241

Університету Поля Сабатьє (Тулуза, Франція).

Мета і задачі дослідження. Одержання нових нанооб'єктів зі спіновим

переходом з використанням медоду обернених емульсій. Одержання нових

нанокомпозитів з СП, включаючи композити з фото-термічними та

люмінесцентними властивостями. Створення люмінесцентних нанокомпозитів з

СП з використанням люмінесцентних сполук різної природи та порівняння їх

ефективності для спостереження зміни спінового стану. Дослідження

механізмів зміни інтенсивності люмінесценції від спінового стану.

8

Об’єкт дослідження: особливості утворення нанооб’єктів з СП

змішанолігандного складу та в умовах надлишку ліганду, властивості

плазмонних та люмінесцентних нанокомпозитів та механізми залежності

інтенсивності люмінесценції від спінового стану комплексу.

Предмет дослідження: нанооб’єкти та нанокомпозити з СП на основі

комплексів з 1,2,4-триазолами [Fe(Htrz)2(trz)]BF4 та [Fe(NH2-trz)3](NO3)2.

Методи дослідження: Інфрачервона, ультрафіолетова, Раманівська

спектроскопії, 1Н-ЯМР, елементний аналіз, атомно-емісійна спектроскопія,

рентгенофазовий аналіз, магнетометрія, оптична мікроскопія, флуоресцентна

мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, просвічуююча

електронна мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія, термогравіметрія,

диференційна скануюча калориметрія.

Наукова новизна отриманих результатів. Встановлено закономірності

впливу співвідношення 4-аміно-1,2,4-триазолу до 1,2,4-триазолу на

морфологію, розмір та характеристики спінового переходу нанооб’єктів

різнолігандних комплексів Феруму(ІІ) з даними лігандами. Одержано

нанооб’єкти нової форми комплексу [Fe(NH2-trz)3](NO3)2. Нетипово високі

температури спінового переходу цієї форми підтверджено на основі декількох

фізичних методів дослідження. Визначено ефективність перемикання спінового

стану в за рахунок фото-термічного ефекту в композиті з наночастинками

золота.

Встановлено оптимальне співвідношення кількості люмінофору до

комплексу зі спіновим переходом в нанокомпозиті для досягнення

максимальної зміни інтенсивності люмінесценції при спіновому переході.

Вперше зафіксовано оборотну зміну часу життя збудженого стану

люмінесценції та зміну положення максимуму емісії піренвмісного

люмінофору при зміні спінового стану. Зроблено висновок про комплексний

механізм зміни цих параметрів. Показано високу фотостабільність

нанокомпозиту з амінокарбоксилатним комплексом Tb(ІІІ) для моніторингу

9

зміни спінового стану. Встановлено механізм зміни інтенсивності

люмінесценції комплексу Tb (III) при спіновому переході.

Практичне значення роботи. В роботі висвітлено важливі аспекти зміни

кооперативності спінового переходу нанооб'єктів при заміщенні ліганду

ізоструктурним. Показано, що відстань комплекс – люмінофор відіграє

ключову роль в спостереженні спінового переходу в композитах нанесених

тонким шаром на поверхню. Отримано композит з високою фотостабільністю,

що забезпечує можливість багатократного спостереження зміни спінового

переходу з мінімальною втратою фото-фізичних властивостей люмінофору.

Продемонстровано можливість практичного застосування люмінесцентних

композитів для виготовлення захисного фоточутливого паперу з

люмінесцентними властивостями.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних

досліджень та інтерпретація одержаних результатів виконані здобувачем

особисто. Постановка задачі, планування медодів одержання та обговорення

результатів проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Фрицьким

І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та докторами

А. Буссексу, Л. Сальмоном та Г. Мольнаром (Лабораторія координаційної хімії,

Тулуза). Робота з флуоресцентної спектроскопії виконана у співробітництві з О.

Краєвою (Лабораторія координаційної хімії, Тулуза).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідались на

наступних наукових конференціях: GECOM CONCORD (Лот, Франція, 2014),

Trends in Nanotechnology (Барселона, Іспанія, 2014), Groupement de recherche

MCM-2 (Дурдан, Франція, 2014), Journée de Chimie de Coordination (Бордо,

Франція, 2015), VІІІ Міжнародна хімічна конференція Тулуза-Київ (Тулуза,

Франція, 2015).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 6 статей (з них 5 у

фахових виданнях) та тези 7 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4

10

розділів, висновків, списку використаних джерел (164 найменування) та

додатків. Загальний обсяг дисертації становить 145 сторінки машинописного

тексту, вона містить 8 таблиць та 94 рисунки.

ВИСНОВКИ

Одержаносеріюнанообєктівзмішаноліганднихкомплексівзіспіновим

переходомнаосновітриазолутаамінотриазолувобернених

емульсіяхПродемонстрованозмінуморфологіїнаночастиноквзалежностівід

співвідношеннялігандівПризростаннівмістуамінотриазолу

ноночастинкинабуваютьвидовженоїформитапримолутворюють

фізичнийгельЗмінатемпературспіновогопереходумаєнелінійнузалежність

відспіввідношеннялігандівПривмістімоламінотриазолу

спостерігаєтьсядвоступінчатийспіновийперехідтодіякприподальшому

зростаннійогокількостіСПспостерігаєтьсяпритемператураххарактернихдля

чистогокомплексу

Методомоберненихемульсійзвикористаннямнадлишкулігандубуло

одержаноновумодифікаціюкомплексуувигляді

нанообєктівДанамодифікаціязазнаєспіновогопереходузтермічним

гістерезисомпритемпературахзначновищихніжцеописанодлякласичної

формицьогокомплексуДифрактограмапорошкуодержаноїформикомплексу

суттєвовідрізняєтьсявіддифрактограмнаночастиноктамасивукласичної

формиБуловідміченоспівпадіннярезультатівдифракційногоаналізуцієї

формизізгенерованоюдифрактограмоюкомплексу∙

структураякогобулавирішенаВтойжечасводержанійформікомплексуне

виявленоприсутністьводиТакимчиномможнаприпуститиіснуваннятрьох

модифікаційзазначеногокомплексу

Методомоберненихемульсійзвикористаннямнадлишкулігандубуло

одержанонанообєктисферичноїформисередньогорозміру

нмТемператураТ↑спіновогопереходуцихнаночастинокзміщенав

областьнижчихтемпературнаКвпорівняннізнаночастинкамицього

комплексуодержанимизвикористаннямстехіометричноїкількостіліганду

Цейефектможебутиповязанийзізменшеннямрозмірудоменівзяких

складаютьсянаночастинки



Одержанорядгібриднихнанокомпозитівзіспіновимпереходомна

основікомплексутазолотихнаночастинокрізногорозміру

Закріпленнязолотихнаночастинокнаповерхнівідбувалосьчерезпроміжний

шарсилікифункціоналізованийтіольнимигрупамиБулопродемонстровано

можливістьростузакріпленихнаночастинокзолотанаповерхнічастинок

комплексуЗвикористаннямКРспектроскопіїбулопоказаноефективність

перемиканняспіновогостанузарахунокфототермічногоефектузолотих

наночастиноксередньогорозмірунм

Синтезованосеріюгібриднихлюмінесцентнихкомпозитівнаоснові

комплексузвикористаннямпіренвмісноголюмінофору

Змінуспіновогостанувцихнанокомпозитахбуловідслідкованозазміною

інтенсивностілюмінесценціїатакожпоказановпливкількостілюмінофоруна

величинуцієїзміниБулозафіксованозростаннячасужиттязбудженогостану

люмінесценціїприпереходізНСуВСстанСпостереженооборотнійзсув

максимумуемісіїсмугиексимерівкомпозитувдовгохвильовуобластьпри

переходізНСуВСстанЗробленовисновокщододомінуванняефекту

механічногонапруженнявпроцесізміниінтенсивностілюмінесценціїпри

спіновомупереході

ОдержанолюмінесцентнийкомпозитнаосновікомплексузСПта

квантовимиточкамиПоказанапринциповаможливістьвідслідкуватиспіновий

станкомплексузазміноюінтенсивностілюмінесценціїквантовихточок

Виготовленолюмінесцентнийкомпозитнаосновісферичних

наночастиноккомплексутапіренвмісногорозгалуженого

поліетиленімінуЗробленовисновокпроперспективністьтакогопідходудля

одержаннялюмінесцентнихнанокомпозитівнаосновіширокогоспектру

триазольнихкомплексівзСП

Одержаногібриднийлюмінесцентнийнанокомпозитзвикористанням

амінокарбоксилатногокомплексуТербіюІІІяклюмінесцентногоагенту

Продемонстрованапідвищеннастабільністьцьогокомпозитуповідношенню

дофотознебарвленнявпорівняннізорганічнимилюмінофорамиНаоснові



вимірюваннячасужиттязбудженогостанулюмінесценціїтербієвогокомплексу

зробленовисновокщозмінаінтенсивностілюмінесценціївідбуваєтьсяза

рахунокпоглинанняфотонівлюмінесценціїкомплексом