Гуральський Ілля Олександрович, старший науковий співробітник хімічного факультету, Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Назва дисертації: &laquo;Комплекси Fe(II) зі спіновим переходом та матеріали на їх основі як багатофункціональні перемикачі&raquo;. Шифри та назви спеціальностей: 02.00.01 неорганічна хімія, 02.00.04 фізична хімія. Спецрада Д26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ГУРАЛЬСЬКИЙ ІЛЛЯ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

 УДК 544.032.4, 544.228, 546.722

ДИСЕРТАЦІЯ

КОМПЛЕКСИ Fe(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ ТА МАТЕРІАЛИ НА

ЇХ ОСНОВІ ЯК БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНІ ПЕРЕМИКАЧІ

02.00.01 – неорганічна хімія

02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Гуральський І.О.

Науковий консультант:

доктор хімічних наук, професор Фрицький Ігор Олегович \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Київ – 2020

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ...................................................................... 25

ВСТУП........................................................................................................................ 26

РОЗДІЛ 1. Літературний огляд ................................................................................ 32

1.1. Явище спінового переходу............................................................................ 32

1.2. Характеристики координаційних сполук зі СП у різних спектральних

діапазонах............................................................................................................... 36

1.3. Комплекси Fe(II) з азолами зі СП................................................................. 40

1.4. Аналоги клатратів Гофманна зі СП.............................................................. 42

1.4.1. Ціанометалати зі СП на основі піридинів ............................................ 42

1.4.2. Ціанометалати зі СП на основі діазинів ............................................... 52

1.4.3. Ціанометалати зі СП на основі біциклічних лігандів.......................... 54

1.4.4. Ціанометалати зі СП на основі азолів................................................... 56

1.4.5. Гостьовий ефект на СП у ціанометалатних комплексах..................... 57

1.5. Висновки до літературного огляду............................................................... 60

1.6. Постановка задачі дослідження .................................................................... 61

РОЗДІЛ 2. Спіновий перехід в нових комплексах Fe(II) з піразином ................. 63

2.1. Спіновий перехід в [Fe(pz){Au(CN)2}2]....................................................... 63

2.2. Спіновий перехід в [Fe(pz){Ag(CN)2}2]....................................................... 70

2.3. Експериментальна частина до Розділу 2 ..................................................... 76

2.4. Висновки до Розділу 2. .................................................................................. 78

РОЗДІЛ 3. Комплекси Fe(II) із заміщеними піразинами....................................... 79

3.1. Fe(II)-M(II) ціанометалати (M = Ni, Pd, Pt) ................................................. 79

22

3.1.1. Кристалічні структури ціанобіметальних сполук................................ 79

3.1.2. Магнітні властивості ціаногетеробіметальних сполук ....................... 87

3.1.3. Мессбауерівські дослідження ціаногетеробіметальних сполук......... 91

3.2. Fe(II)-M(I) ціанометалати (M = Ag, Au)....................................................... 96

3.2.1. Кристалічні структури ............................................................................ 96

3.2.2. Магнітні властивості............................................................................. 101

3.2.3. Мессбауерівська спектроскопія........................................................... 105

3.3. Ізотіоціанатні комплекси феруму(ІІ) з заміщеними піразинами............. 107

3.3.1. Кристалічні структури ізотіоціанатних сполук ................................. 107

3.3.2. Властивості комплексів та спіновий стан феруму(ІІ) ....................... 116

3.4. Експериментальна частина до Розділу 3 ................................................... 117

3.5. Висновки до Розділу 3. ................................................................................ 122

РОЗДІЛ 4. Спіновий перехід в ціанометалатах з піридазином .......................... 124

4.1. Структури комплексів [Fe(pdz)2M(CN)4]................................................... 124

4.2. СП в комплексах [Fe(pdz)2M(CN)4]............................................................ 127

4.3. Експериментальна частина до Розділу 4 ................................................... 134

4.4. Висновки до Розділу 4 ................................................................................. 136

РОЗДІЛ 5. Комплекси з хелатними N-донорними лігандами ............................ 137

5.1. Високотемпературні спінові переходи в молекулярних комплексах ..... 137

5.2. Поліморфізм-залежний спіновий перехід в молекулярному комплексі 147

5.2.1. Поліморфізм в [Fe(bpmea)(dca)2]......................................................... 148

5.2.2. Магнітні властивості поліморфів ........................................................ 149

5.2.3. Кристалічна структура поліморфів у ВС стані .................................. 153

5.2.4. Кристалічна структура α- та β-форм у різних спінових станах........ 157

23

5.2.5. Кореляції між структурою і СП в поліморфах................................... 162

5.2.6. Мессбауерівські дослідження поліморфів.......................................... 164

5.3. Спіновий перехід в Fe-Co поліядерних комплексах................................. 168

5.4. Експериментальна частина до Розділу 5 ................................................... 175

5.5. Висновки до Розділу 5 ................................................................................. 183

РОЗДІЛ 6. Хіральні матеріали зі спіновим переходом ....................................... 185

6.1. Хіральний комплекс [Fe(NH2trz)3](CSA)2 та матеріали на його основі.. 185

6.2. Матеріали зі змінними хірооптичними властивостями ........................... 191

6.3. Енантіоселективний ефект гостя на спіновий стан .................................. 193

6.3.1. Стереоселективний відгук у магнітних вимірюваннях..................... 194

6.3.2. Спостереження стереоселективного відгуку за допомогою

Мессбауерівської спектроскопії .................................................................... 198

6.3.3. Сорбційний механізм енантіоселективності ...................................... 201

6.4. Експериментальна частина до Розділу 6. .................................................. 201

6.5. Висновки до Розділу 6 ................................................................................. 203

РОЗДІЛ 7. Механічні властивості матеріалів зі спіновим переходом............... 204

7.1. Кантилевери на основі монокристалів комплексу зі СП ......................... 205

7.1.1. Виготовлення кантилеверів.................................................................. 205

7.1.2. Температурноіндукований рух ............................................................ 211

7.1.3. Рух, що індукований світлом............................................................... 214

7.2. Композитні кантилевери зі спіновим переходом...................................... 216

7.2.1. Виготовлення композитів..................................................................... 216

7.2.2. Двошарові полімерні кантилевери ...................................................... 220

7.2.3. Температурноіндукований рух ............................................................ 221

24

7.2.4. Рух, індукований електротермічно...................................................... 223

7.2.5. Композитні кантилевери з різними комплексами ............................. 227

7.3. Теоретичне моделювання ефективності кантилеверів зі спіновим

переходом............................................................................................................. 229

7.4. Експериментальна частина до Розділу 7. .................................................. 236

7.5. Висновки до Розділу 7 ................................................................................. 240

РОЗДІЛ 8. Електричні властивості матеріалів зі спіновим переходом............. 242

8.1. Змінні електричні властивості комплексів зі спіновим переходом ........ 242

8.2. Діелектричні властивості комплексу [Fe(Htrz)2(trz)](BF4)....................... 248

8.2.1. AC електропровідність ......................................................................... 248

8.2.2. Діелектрична проникність та електричні модулі............................... 250

8.3. Наноорганізація комплексів зі спіновим переходом................................ 253

8.4. Експериментальна частина до Розділу 8 ................................................... 263

8.5. Висновки до Розділу 8 ................................................................................. 266

РОЗДІЛ 9. Матеріали зі спіновим переходом як мікрохвильові перемикачі.... 268

9.1. Мікрохвильові властивості комплексу зі СП [Fe(Htrz)2(trz)]BF4 ............ 268

9.1.1. Згасання мікрохвильового випромінення........................................... 268

9.1.2. Вимірювання показників заломлення та поглинання ....................... 270

9.2. Мікрохвильові перемикачі на основі аналогів клатратів Гофманна ...... 273

9.3. Експериментальна частина до Розділу 9 ................................................... 274

9.4. Висновки до Розділу 9 ................................................................................. 275

ВИСНОВКИ............................................................................................................. 277

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ............................................................... 282

ДОДАТКИ................................................................................................................ 321

ВИСНОВКИ

Наосновірезультатівпроведенихсистематичнихдослідженькомплексівта

матеріалівзіспіновимпереходомСПсформульованоконцептуальнізасади

дизайнутасинтезурядуперспективнихперемикачівзрізноманітними

характеристикамипроцесузміниспіновогостануРозробленіуніфіковані

підходидосинтезуновихкомплексівнанотакомпозитнихматеріалівнаїх

основідозволилиотриматирядновихоб’єктівякимвластивийСПВданій

роботізапропонованоконцепціювикористаннясполуктаматеріалівзіСПв

якостіхірооптичнихелектричнихмеханічнихтарадіохвильовихперемикачів

Гетерометальніціанометалатнікомплексиможутьмати

температурноіндукованийСПзваріабельнимихарактеристиками

температуроюпереходурізкістюповнотоютатермічнимгістерезисом

Показанаперспективністьпіридазинупіразинутазаміщенихпіразинівдля

дизайнугетерометальнихсполукзіспіновимпереходомУсіновікоординаційні

сполукизіспіновимпереходомпроявляютьтермохромнівластивості

Удиціанометалатнихкомплексахпіразинвиконуємістковобідентатну

функціюзв’язуючиціанометалатнішариукаркасиау

тетраціанометалатнихкомплексахпіридазинвиступаєякмонодентатнийліганд

провокуючиутворенняшаруватихструктурСпіновийперехідвкомплексах

піразинмаємісцезависокихтемператур↑Кта↓

К↑Кта↓КСпіновийперехідв

комплексахпіридазинвідбуваєтьсязатемператур

нижчекімнатної

Показанощопіразиннемаєпордоступнихдлягостьових

молекулщозабезпечуєстабільністьйогоспіновогопереходу

піразинможевключатигостьовийацетонітрилякийвпливаєна

спіновийперехідКомплексипіридазинможуть

включатигостьовуводувструктурущоведедовиникненняфракції

високоспіновихцентрівферумуякінезазнаютьспіновогопереходуВилучення



гостьовоїводиневикликаєруйнуваннякаркасівабезводнікомплекси

характеризуютьсяповнимиспіновимипереходамиЦеробитьданікомплекси

перспективнимикандидатамидлясенсорикималихмолекул

ВотриманихціанометалатнихкомплексахСПсупроводжуєтьсявеликою

зміноюоб’ємукаркасівщоувипадкупіридазинсягає

Кардинальніструктурнідеформаціїприпереходівпіразин

призводятьдоодновісногостисненнянащоробитьйогоперспективним

матеріаломізнегативнимтермічнимрозширенням

Комплексинаосновізаміщенихпіразинівтатетраціанометалатівмають

полімернубудовуВкомплексахзметилтахлоропіразином

маєкоординаційнеоточенняаувипадкуйодопіразинустеричніфактори

сприяютьутвореннюаквакомплексівізкоординаційним

оточеннямферумуЦіанометалатнікомплексинавідмінувідтіоціанатних

комплексівзаналогічнимилігандамиможутьхарактеризуватисяспіновим

переходомПоказанощоводержанихкомплексахтемператураспінового

переходумонотоннозменшуєтьсяврядуутойчасякстрогої

залежностіширинитермічногогістерезисуСПвідприродиметалунемає

ауратнийкомплексзметилпіразиномхарактеризуєтьсянезавершеним

двоетапнимспіновимпереходомщоможнапояснитиіснуваннямтрьохтипів

атомівчерезрозупорядкуваннямаксіальнихметилпіразиновихлігандів

Аргентатнийкомплексзметилпіразиномнемаєспіновогопереходуоскільки

перехідунизькоспіновийстанвимагаєкардинальнихструктурнихзмініз

руйнуваннямслабкихвзаємодій

Буловстановленощополідонорніазиназольнітаазинаміннілігандиє

перспективнимидлядизайнумолекулярнихкомплексівферумуІІзіспіновим

переходомДвановістабільнікомплексизтриазолбіспіридильнимилігандами

маютьрекордновисокітемпературиспіновихпереходівКтаКСПв

данихкаркасахмаєдвоетапнийхарактерчерезіснуваннядвохкристалографічно



нееквівалентнихцентрівферумутаантикооперативнісупрамолекулярні

взаємодії

Комплексзновимпіразинаміннимлігандомможебутиотриманийутрьох

поліморфнихформахякідемонструютьрізнімагнітнівластивостіУαформі

відбуваєтьсяодноетапнийСПблизькоКзгістерезисомшириноюКУβполіморфіспостерігаєтьсядвоетапнийСПізгістерезисом

шириноюКдлякожногоетапуγформазнаходитьсяуВСстанівусьому

температурномудіапазоніСтруктурнарізноманітністьосновнимчином

походитьвідгнучкоїкоординаційноїгеометріїякоїнабуваємонодентатний

диціанамідВодневізв’язки···відіграютьключовурольувиникненні

різнихмагнітнихвластивостейтрьохполіморфівДвоетапнийСПуβформі

пов’язанийзізміноюсиметріїзавдякиякійвиникаєвпорядкованаВСНСфазав

областіплатоМессбауерівськаспектроскопіядемонструєнезвичайнийсклад

ВСВСНСтаНСфазпідчасдвоетапногоСП

Наосновітетрадентатноголігандувсольвотермальнихумовахбулоотримано

п’ятиядернийкомплекс



Легуючиотриманусполукуйонами



булоотриманотригетероядернікомплексизіСПзрізнимспіввідношенням

КількістьцентрівщопроявляютьСПможнаефективноконтролювати

заступенемлегуванняприцьомутемпературапереходунезмінюється

Булопоказанощовключенняхіральногоаніонудокоординаційноїсполуки

дозволяєотриматирядхіральнихфункціональнихматеріалівзіСППоказано

щоСПвнаночастинкахтагеляхнаосновіхіральногокомплексу

супроводжуєтьсякардинальноюзміноюхірооптичнихвластивостейЗавдяки

наявностігістерезисуСПцязмінаізтемпературоювідрізняєтьсяурежимах

нагріваннятаохолодженняБуловпершевстановленощозавдякихіральності

координаційноїсполукипривключеннігостьовиххіральнихмолекул

спостерігаєтьсярізнасорбціядвохоптичнихізомерівгостящопризводитьдо

енантіоселективногозсувутемпературиСП



Впершебулопоказанощозмінаоб’ємуґраткиприСПможебути

використатанадлягенераціїмеханічногорухувдвошаровихкантилеверах

Встановленощоактивнимшаромвмікромеханічнихконструкціяхможуть

виступатиякмонокристаликомплексутакікомпозитизорганічними

полімерамиЗнайденощорухкантилеверівзіСПможебутивикликаний

термічноелектротермічноатакожпіддієюсвітловогоопромінення

Встановленощопривикористанніелектротермічногостимулуможна

змінюватипараметрирухучерезваріюваннятемпературичастотиструмуабо

йогоамплітуди

БулопоказанощоСПвкомплексітриазол

супроводжуєтьсязміноюелектропровідностіЗнайденощопровідністьсполуки

євищоювНСфазічерезменшуенергіюактиваціїпровідностіВстановленощо

змінаумовсинтезукомплексуможесильновпливатиназмінупровідностіпри

СПхочахарактеристикисамогоСПзалишаютьсяпрактичнонезмінними

Частотадіелектричноїрелаксаціїсильнозалежитьвідспіновогостану

комплексущовідповідаєрізниммеханізмамрелаксаціїщовсвоючергуможе

бутипов’язанозіструктурнимизмінамиприСПтапровідностіатакож

діелектричнапроникністьтачастотадіелектричноїрелаксаціїмають

гістерезиснузалежністьвідтемпературиприпереходізНСуВСстандані

величиниспадаютьМетодомдіелектрофорезучастинкизіСПможутьбути

організованіміжпереплетенимиелектродамиприцьомуметодєнайбільш

ефективнимувипадкучастинокзвеликимгеометричнимспіввідношенням

Електричніхарактеристикимікрострижнівмаютьтермічнийгістерезиссили

струмуізпідвищеннямструмуприпереходічастинокізВСдоНСстануТаким

чиномодновимірнімікронаноструктуриєпривабливимиактивними

матеріаламидляелектричногоперемиканнятастворенняелементівпам’ятіа

такождлявивченняефектіврозмірунаСПвнанооб’єктах

Запропонованоновийпідхіддорозробкиматеріалівщоздатніефективно

перемикатимікрохвильовевипроміненняВпершебулопоказанощосполуки



якіналежатьдорізнихкласівкомплексівзіСПпідвпливомзмінитемператури

здатнімодулювативипроміненнямікрохвильовогодіапазонуБулорозроблено

перемикачінаосновікомплексуферумуІІзтриазоломтадвохкомплексів

щоєаналогамиклатратівГофманнаЗмінамікрохвильовогопоглинанняу

запропонованихкомплексахвикликанарізкимпідвищеннямдіелектричної

проникностівнаслідокСППриСПможнадосягтиякпідвищеннятакі

зменшеннязначеннямікрохвильовогопропусканнянавибранихчастотах