Шифр «спіновий перехід»

МАТЕРІАЛИ-ПЕРЕМИКАЧІ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВІ ТРИАЗОЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ Fe(II)

2020/2021

3MICT

3MICT
АНОТАЦІЯ
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ 4
ВСТУП
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ7
1.1 Явище спінового переходу7
1.2 Одновимірні (1D) координаційні полімери Fe(II) зі СП 9
1.3 Метод прямого синтезу 10
1.4 Практичне використання комплексів зі СП 10
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕТАЛЬНА ЧАСТИНА 12
2.1 Отримання комплексів феруму (II) з 1,2,4-триазолами методом прямого синтезу
2.2 Отримання комплексу [Fe(NH ₂ trz) ₃](ClO ₄) ₂ та термохромного композиту на його основі
2.3 Інструментальні дослідження 13
РОЗДІЛ З. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 14
3.1 Магнітні властивості 1,2,4-триазольних комплексів феруму (II) зі СП
3.2 Оптичні властивості 1,2,4-триазольних комплексів феруму (II) зі СП
3.3 Дослідження 1,2,4-триазольних комплексів феруму (II) зі СП методом диференційної скануючої калориметрії
3.4 Дослідження 1,2,4-триазольних комплексів феруму (II) зі СП методом Раманівської спектроскопії
3.5 Структура комплексу [Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄
3.6 Термохромні композити на основі комплексів з 1,2,4-триазолами 28
ВИСНОВКИ
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

АНОТАЦІЯ

Спіновий перехід (СП) – це унікальна здатність деяких комплексів 3d металів існувати у двох спінових станах, перехід між якими може відбуватися у результаті зміни температури, тиску, світлового опромінення, впливу магнітного поля або гостьових молекул. Зміна електронної структури при СП спричиняє різку зміну фізичних та хімічних властивостей комплексів. Найбільш виразно проявляється зміна магнітних, оптичних, механічних та електричних властивостей матеріалів. Матеріали зі СП знаходять широке застосування у якості термохромних індикаторів, хімічних сенсорів, мікроелектромеханічних систем (MEMS), мікротермометрів тощо.

На сьогодні найпопулярнішим методом отримання комплексів зі СП є безпосереднє змішування солі металу та відповідного ліганду. Крім того, в якості альтернативних методів отримання комплексів зі СП були запропоновані, наприклад, механохімічний, сольватотермальний і гідротермальний синтези, а також більш екзотичні підходи, такий як, термоліз комплексів без СП.

В даній роботі ми вперше застосували метод прямого синтезу для отримання комплексів зі СП. Метод прямого синтезу є одним із розповсюджених методів отримання речовин різної хімічної природи. У випадку отримання координаційних сполук головною перевагою цього методу є можливість отримання серії комплексів, які важко синтезувати звичайними методами оскільки при синтезі використовують метал у нульовому ступені окиснення, що дозволяє обійти етап отримання солей, який іноді буває доволі складним. За допомогою прямого синтезу можна отримати комплекси із різною температурою та різкістю спінового переходу, шириною петлі термічного гістерезису.

Всі характеристики СП, такі як температура різкість і повнота спінового переходу, в отриманих за допомогою прямого синтезу комплексах, зберігаються. Також, на основі комплексу зі СП нами був отриманий термохромний композит для термоконтролю в широкому температурному інтервалі.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

- СП спіновий перехід
- ВС високоспіновий стан
- НС низькоспіновий стан
- Т_{1/2}↑ температури спінового переходу у режимі нагрівання
- Т_{1/2}↓ температура спінового переходу у режимі охолодженні
- ΔТ ширина петлі гістерезису спінового переходу
- NH₂trz 4-аміно-1,2,4-триазол
- Htrz 1-H-1,2,4-триазол
- trz 1,2,4-триазолат аніон
- 10Dq сила поля лігандів
- П енергія спарювання електронів
- РММА поліметилметакрилат
- χ_MT магнітна сприйнятливість
- ΔH зміна ентальпії
- ΔS зміна ентропії

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. На сьогодні значну увагу привертають так звані термохромні матеріали, які здатні змінювати свій колір під впливом температури. Такі матеріали все більше використовуються як для наукових потреб, так і для суто побутових. Наприклад, термохромні матеріали знайшли своє застосування як мікротермометри, індикатори температури, захисні елементи на квитках, а також використовуються для виготовлення іграшок чи посуду, що змінюють свій колір при нагріванні. Координаційні сполуки зі спіновим переходом (СП) є яскравим прикладом речовин, для яких характерне явище термохромного ефекту.

Мета роботи: Метою нашої роботи була розробка методики отримання координаційних сполук зі СП за допомогою методу прямого синтезу. Дана методика була застосована до вже відомих сполук для порівняння параметрів СП у комплексах, отриманих методом прямого синтезу, та з розчинів. Крім того, нашою метою була розробка термохромного композиту на основі комплексу зі СП для термоконтролю в широкому температурному інтервалі. Для реалізації поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- Використовуючи метод прямого синтезу отримати серію комплексів складу [Fe(4-Rtrz)₃]X_n;
- Дослідити характеристики СП в отриманих комплексах: температуру,
 різкість, повноту переходу та гістерезис;
- Отримати термохромний композит для термоконтролю в широкому температурному інтервалі.

Предметом наукового дослідження є отримані методом прямого синтезу комплекси феруму (II) з 4-аміно-1,2,4-триазолом та 1-H-1,2,4-триазолом зі спіновими переходами, а також термохромний композит на основі комплексу зі СП.

Методи дослідження: вимірювання оптичної відбивної здатності, вимірювання магнітної сприйнятливості, диференційна скануюча калориметрія, Раманівська спектроскопія, порошкова дифракція.

Обсяг і структура роботи: робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, переліку посилань та додатків. Її викладено на 30 сторінках основного тексту та 7 сторінках додатків, рукопис містить 19 рисунків та 2 таблиці.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ



1.1 Явище спінового переходу

Рисунок 1 – Електронні конфігурації ВС та НС станів феруму (II) в октаедричному оточенні.¹

Комплекси перехідних металів з електронною конфігурацією $3d^4 - 3d^7$ можуть існувати у високоспіновому (ВС) або в низькоспіновому (НС) стані в залежності від співвідношення між силою поля ліганду 10Dq та енергією спарювання електронів П (рис. 1а). Наприклад, для металів d^6 конфігурації у випадку $10Dq < \Pi$ – парамагнітний ВС стан є основним станом і електрони будуть заселювати d орбіталі відповідно до правила Хунда з максимальною спіновою мультиплетністю. Коли $10Dq > \Pi$ – діамагнітний НС стан стає більш стабільним (що суперечить першому правилу Хунда) і d електрони будуть спарюватись на t_{2g} рівні.

Діаграма Танабе-Сугано для певної електронної конфігурації dⁿ показує, як електронні стани вільного йону металу розщеплюються під впливом октаедричного поля лігандів. На рис. 1б зображена діаграма Танабе-Сугано для йону Fe(II) з конфігурацією d⁶. Відповідно до правила Хунда, основним станом вільного йону є рівень ⁵D. При накладанні поля лігандів цей рівень розщеплюється з утворенням ⁵T_{2g} (t_{2g}⁴e_g²) конфігурації (відповідає ВС стану). Стан ⁵T_{2g} залишається основним лише до критичного значення сили поля ліганду, при якому 10Dq дорівнює енергії спарювання електронів П. Вище цього значення стабілізується НС стан з конфігурацією ${}^{1}A_{1g}$ ($t_{2g}{}^{6}$) і стає основним електронним станом.





Рисунок 2 – Адіабатичні потенціали ВС та НС станів як функція відстані метал-ліганд

внаслідок переносу 2 електронів на
антизв'язуючу орбіталь. При цьому
довжина зв'язку Fe^{II}-N змінюється з
1.95-2.00 Å у HC стані до ~2.12 Å у BC
стані.² Це можна зобразити у вигляді
зсуву мінімуму потенційної кривої
симетричного валентного коливання
Fe-L при зміні спінового стану (рис. 2).
Сила поля ліганду змінюється при
переході з HC у BC стан відповідно до
рівняння
$$\frac{\Delta_{oct}^{BC}}{\Delta_{oct}^{HC}} = \left(\frac{r_{BC}}{r_{HC}}\right)^{n}$$
,

де n = 5-6. Під час СП 10Dq змінюється набагато більше, ніж П. Саме тому в ВС стані 10Dq значно менша за П, і навпаки, у НС стані 10Dq значно більша за П. Тобто, спіновий перехід можливий за умови 10Dq^{HS} < П < 10Dq^{LS}.³

СП може відбуватись у результаті зміни температури⁴ або тиску⁵, світлового опромінення⁶, впливу магнітного поля⁷ або гостьових молекул⁸. Під час спінового переходу відбувається стрибкоподібна зміна всіх фізичних властивостей матеріалів, включаючи колір, магнітний момент,⁹ діелектричну сталу, електричний опір та ін.¹⁰ Завдяки цим властивостям матеріали зі СП знайшли широке застосування у якості мікротермометрів,¹¹ термохромних індикаторів,¹² хімічних сенсорів,¹³ мікроелектромеханічних систем.¹⁴ Також деякі матеріали зі спіновим переходом мають виражену петлю термічного гістерезису, що зумовлено значною кооперативністю спінового переходу. Такі матеріали мають перспективу використання у якості пристроїв для зберігання та відтворення даних.¹⁵

Вперше отримати комплекси зі СП вдалося в 30-х роках XX ст. групі Камбі.¹⁶ Зокрема, було отримано і вивчено дитіокарбаматні комплекси феруму(III) з різними N-донорними лігандами. На сьогоднішній день відомо багато інших комплексів зі СП, переважну більшість яких складають комплекси феруму(II), феруму(III) і кобальту(II). Рідше комплекси зі СП утворюються з нікелем(II) і манганом(II).

1.2 Одновимірні (1D) координаційні полімери Fe(II) зі СП

1D координаційні полімери переважно представлені комплексними сполуками на основі 4-R-1,2,4-триазолу із загальною формулою [Fe(4-R-1,2,4-триазол)₃]X_n (рис. 3).



Комплекси цієї родини зазвичай характеризуються високим значенням температури СП, різким переходом, наявністю петлі термічного гістерезису, а також мають значну різноманітність

Рисунок 3 – Одновимірна (1D) ланцюжкова структура [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄).¹⁷

завдяки можливості модифікації замісників R в триазольному ліганді та/або варіювання аніону (X_n). Досить відомим представником триазольної родини є комплекс [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), вперше отриманий Хаснутом зі співавторами.¹⁸ Також велика кількість комплексів зі СП була отримана на основі 4-аміно-1,2,4триазолу із різними аніонами, такими як – I⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, Br⁻, NO₃⁻, CH₃SO₃⁻.¹⁹⁻²²

Триазольним комплексам притаманна сильна залежність характеристик СП від ступеня гідратації комплексу. Видалення води із міжланцюжкових каналів сполуки, як правило, призводить до зменшення петлі гістерезису та зниження температури СП. Ще однією особливістю спінового переходу в комплексах [Fe(4-Rtrz)₃]Х_n є наявність помітного термохромного ефекту – СП супроводжується зміною забарвлення з пурпурного на безбарвне при переході з НС у ВС стан і навпаки.

1.3 Метод прямого синтезу

Звичайні методи синтезу комплексів металів, як правило, потребують використання солі металу, що часто ускладнює процес отримання комплексу.^{23– ²⁵ Можливість отримання комплексів безпосередньо з металів під дією електричного струму було продемонстровано в кінці 19 століття.²⁶ Згодом з'явилися приклади синтезу комплексів з металів в газовій фазі (метал реагує у формі атомів, іонів, або невеликих частинок)²⁷, в розчині в присутності окисників або в донорно-акцепторних системах²⁸, а також, в умовах поверхневого тертя.²⁹ Вищезазначені досягнення сприяли розвитку нового напрямку в синтетичній неорганічній хімії — так званого «прямого синтезу» координаційних і органометалічних сполук. Цей «однокроковий» синтез комплексів металів, де вихідним реагентом є нуль-валентний метал, на сьогоднішній день є активним полем досліджень, яке зазнало особливо швидкого прогресу в останні роки.^{30–35}}

Основною перевагою реакцій прямого синтезу є можливість отримання серії комплексів, які важко або неможливо синтезувати класичними методами в звичайних умовах. Специфіка умов прямого синтезу, а саме, формування координаційної сфери металу в момент утворення комплексу, дозволяє отримати нові сполуки, котрі неможливо отримати шляхом традиційного синтезу. Отримані за таким підходом сполуки можуть мати нестандартний склад і незвичайне оточення лігандів навколо центрального йону металу.

До методів прямого синтезу відносять: кріосинтез, електросинтез і механосинтез комплексів металів, окисне розчинення металів та оксидів металів в рідкій фазі та прямий синтез в розчинах протон-донорних реагентів.

1.4 Практичне використання комплексів зі СП

Було продемонстровано декілька практичних використань матеріалів зі спіновим переходом в якості дисплеїв та пристроїв пам'яті.^{36,37} Також в останні



Рисунок 4 - Механічне перемикання у тригері зі спіновим переходом.³⁸

спостерігається зростання роки інтересу до використання метеріалів зi СП якості У мікромеханічних елементів, оскільки матеріали зі СП здатні перетворювати різні форми енергії (термічну, електричну, світлову тощо) у механічний рух. Також за рахунок значної зміни об'єму при

СП матеріали можуть використовуватися як перемикачі. (рис. 4)

Поєднання різних за природою компонентів в одному матеріалі (композиті) наділяє його унікальними фізичними властивостями, які в свою чергу відрізняються від властивостей характерних кожному компоненту окремо. Зазвичай, до складу композиту входить органічний полімер який виконує роль матриці, а також різноманітні "наповнювачі" які і зумовлюють унікальні властивості композитів.³⁹

Останні 20 років, в області досліджень матеріалів зі СП значні зусилля спрямовані на пошук перспективних технологічних застосувань лля багатофункціональних молекулярних матеріалів на основі комплексів зі СП, що проявляють вражаючу зміну магнітних, оптичних, електричних, термічних та механічних властивостей.^{40,41} Як результат, суттєво зростає потреба в створенні матеріалів зі СП різної форми та розміру та наступна їх інтеграція в різноманітні пристрої. Саме ці обставин стимулювали проведення інтенсивних досліджень з метою включення матеріалів і наноматеріалів⁴² зі СП в гнучкі та технологічні полімерні матриці за допомогою використання все більш досконалих методів, таких як "спрей-коатинг", MAPLE, електроспінінг або адитивні технології з використанням 3D-принтерів.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Отримання комплексів феруму (II) з 1,2,4-триазолами методом прямого синтезу

Комплекс [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ у вигляді порошку отримували змішуванням порошку заліза (0,01 г), NH₂trz (0,41 г), (NH₄)₂SO₄ (0,023 г) і H₂SO₄ (96%, 10 мкл) в метанолі (0,5 мл) і воді (1,5 мл).

Комплекс [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ у вигляді порошку отримували змішуванням порошку заліза (0,02 г), NH₂trz (0,45 г), NaBF₄ (0,0375 г) і HBF₄ (45%, 0,1 мл) в етанолі (2 мл).

Комплекс [**Fe**(**Htrz**)₂(**trz**)]**BF**₄ (*форма a*) у вигляді порошку отримували змішуванням порошку заліза (0,011 г), Htrz (0,27 г), NH₄BF₄ (0,02 г) і HBF₄ (45%, 0,1 мл) в ацетонітрилі (2 мл).

Комплекс [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма б) у вигляді порошку отримували змішуванням порошку заліза (0,02 г), Htrz (0,0739 г), NH₄BF₄ (0,0375 г) і HBF₄ (45%, 0,105 мл) в метанолі (2 мл).

Суміші перемішували протягом одного тижня. По мірі протікання реакції спостерігалося утворення осадів комплексів $[Fe(NH_2trz)_3]SO_4$, $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ (форма **a** і **б**) пурпурного кольору. У випадку $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ спостерігалося утворення осаду білого кольору. Ступінь перебігу реакції контролювався візуально фіксуючи кількість порошку заліза, що не прореагував. Залишки заліза були відділені від реакційної суміші за допомогою неодимового магніту. Осад відокремлювали від розчину центрифугуванням (7000 об хв⁻¹, 3хв). Отримані осади в подальшому двічі промивали вихідним розчинником і центрифугували (7000 об хв⁻¹, 3хв) (Додаток, рис. 1).

2.2 Отримання комплексу [Fe(NH2trz)3](ClO4)2 та термохромного композиту на його основі

Комплекс утворюється за такою реакцією:

 $Fe(ClO_4)_2 + 3NH_2trz \rightarrow [Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$

До розчину Fe(ClO₄)₂ · 6H₂O (1,0 г) в CH₃OH (1 мл) додають NH₂trz (1,4 г) в CH₃OH (2 мл). Спостерігається утворення осаду білого кольору. Осад відділяють центрифугуванням, висушують на повітрі.

Композит одержують наступним чином:

До розчину РММА (500 мг) в CHCl₃ (1,5 мл) додають розчин метиленового синього (1 мг) в CHCl₃ (200 мкл). До отриманої суміші додають попередньо перетертий порошок [Fe(NH₂trz)₃](ClO₄)₂. Отриману пасту наносять на тефлонову підкладку і висушують на повітрі за кімнатної температури.

2.3 Інструментальні дослідження

Магнітна сприйнятливість

Залежність магнітної сприйнятливості від температури для всіх чотирьох синтезованих комплексів була виміряна на SQUID магнітометрі MPMS-XL(7T) в магнітному полі 0,1 T із зміною температури 3 K хв⁻¹.

Оптичні вимірювання.

Вимірювання оптичної відбивної здатності проводили за допомогою оптичного мікроскопа Optica SZM-1, оснащеного камерою Sigeta UCMOS 1300. Температуру зразка контролювали кріостатом Linkam DSC600, що працює при швидкості нагрівання/охолодження 5 К хв⁻¹. Перед кожним експериментом камеру продували потоком азоту протягом 5 хвилин. Фотографії були зроблені автоматично за допомогою програмного забезпечення ToupView (1 зображення на 1 К). Аналіз зображень був виконаний за допомогою програмного забезпечення ІmageJ.

Диференційна скануюча калориметрія.

Вимірювання термодинамічних характеристик проводили з використанням калориметра Linkam DSC600. Швидкість

нагрівання/охолодження складала 10 К хв⁻¹. Перед кожним експериментом камеру продували сухим азотом протягом 5 хвилин.

Раманівська спектроскопія.

Раманівські спектри реєстрували за допомогою спектрометра Horiba Scientific LabRam HR Evolution. Для збудження використовували лазер з довжиною хвилі $\lambda = 532$ нм. Контроль температури здійснювався за допомогою кріостату Linkam THMS 600.

Порошкова дифракція

Порошкові дифрактограми були отримані на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 з використанням Cu- K_{α} випромінювання (діапазон 5 – 50°, крок 0,02°, 6с накопичення)

РОЗДІЛ З. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Магнітні властивості 1,2,4-триазольних комплексів феруму (II) зі СП

Вимірювання магнітної сприйнятливості ($\chi_M T$) як функції від температури є стандартним методом для дослідження систем зі СП, оскільки зміна кількості неспарених електронів між двома спіновими станами відображається в різкій зміні магнітної сприйнятливості.

Явище СП для, попередньо прогрітих, при температурі ~100° С зразків комплексів фіксували при 1000 Ое в діапазоні температур 70 – 400 К.

Класичний різкий одностадійний СП з гістерезисом спостерігався для всіх комплексів, крім [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ (рис. 5, б). При цьому значення $T_{1/2} \uparrow$ та $T_{1/2} \downarrow$ для всіх комплексів не змінювались в наступних циклах.

Магнітні вимірювання комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ (рис. 5, а) показали, що при кімнатній температурі, комплекс знаходиться в HC стані, $\chi_M T$ становить 0,41 см³ К моль⁻¹. При нагріванні перехід від HC до BC стану відбувається при T_{1/2} ↑ = 345 К. У режимі охолодження перехід в HC стан відбувається при T_{1/2} ↓ = 330 К, а ширина петлі гістерезису становить $\Delta T = 15$ К.



Рисунок 5 – Залежність магнітної сприйнятливості від температури для комплексів [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ (**a**) та [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ (**б**).

При температурі 400 К χ_M Т для цього комплексу становить 3,39 см³ К моль⁻ ¹, що є характерним для феруму (II) у ВС стані.

СП для комплексу [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ (рис. 5, б) представляє собою поступовий перехід від HC до BC стану з $T_{1/2} \uparrow = 180$ K в режимі нагрівання. Аналогічний характер кривої спостерігається в режимі охолодження з $T_{1/2} \downarrow = 177$ K з невеликою шириною петлі гістерезису $\Delta T = 3$ K. $\chi_M T$ для цього комплексу у HC формі при 77 K становить 0,23 см³ K моль⁻¹, а для BC при 250 K - 2,73 см³ K моль⁻¹ відповідно.

Результатом синтезу двох зразків комплексу складу $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$, що проводився з використанням двох різних розчинників, стало отримання двох поліморфів: форму **a** було отримано з ацетонітрилу, а форму **б** - з метанолу. Про наявність двох поліморфів комплексу $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ яскраво свідчать результати магнітних вимірювань для вищезазначених зразків (рис. 6), а саме їх температури переходу і ширина петель гістерезису значно відрізняються.

Для [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) (рис. 6, а) СП відбувається при $T_{1/2} \uparrow = 343$ К в режимі нагрівання, тоді як для [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) (рис. 6, б) температура переходу від НС до ВС помітно зміщується до більш високих температур і відбувається при $T_{1/2} \uparrow = 374$ К.



Рисунок 6 – Залежність магнітної сприйнятливості від температури для комплексів [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) та [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**)

Зворотній перехід для форми **a** відбувається при $T_{1/2} \downarrow = 328$ K і для форми **б** при $T_{1/2} \downarrow = 351$ K. Ширина петлі гістерезису також різна двох поліморфів комплексу і становить $\Delta T = 15$ K для форми **a** і $\Delta T = 23$ K для форми **б**. Значення $\chi_M T$ для HC стану цього комплексу становлять 0,58 і 0,56 см³ K моль⁻¹ для форм **a** і **б** (при 300 K і при 315 K, відповідно).

Для ВС стану феруму (II) в поліморфах даного комплексу відповідні значення становлять 3,3 см³ К моль⁻¹ (при 365 К) для форми **a** і 3,5 см³ К моль⁻¹ (при 400 К) для форми **б**.

Для всіх чотирьох комплексів спостерігається невеликий залишковий парамагнетизм для НС форм (рис. 5, 6). Величина $\chi_M T \sim 0.2 - 0.6$ см³ К моль⁻¹ при низьких температурах вказує на невелику кількість залишкових ВС центрів.

3.2 Оптичні властивості 1,2,4-триазольних комплексів феруму (II) зі СП

Оскільки СП супроводжується різкою зміною кольору, існує можливість спостерігати спіновий перехід фіксуючи оптичну відбивну здатність досліджуваного зразка. У випадку комплексів феруму (II) з похідними 1,2,4триазолу зміна кольору спостерігається при переході від пурпурного кольору в НС стані до безбарвного у ВС стані. Колір комплексів феруму (II) зумовлений наявністю d-d переходів. Комплекси в HC стані мають пурпурний колір, що обумовлений наявністю d-d смуги переходу (${}^{1}A_{1} \rightarrow {}^{1}T_{1}$) з максимумом в зеленій області спектру ($\lambda_{max} = 550$ нм). Комплекси у BC стані безбарвні, оскільки максимум відповідної d-d смуги переходу (${}^{5}T_{2} \rightarrow {}^{5}E$) лежить в інфрачервоній області спектру. Для отриманих комплексів є характерною сильна залежність оптичної відбивної здатності від температури, що тісно пов'язана зі спіновим переходом.

Для виключення впливу молекул розчинника на криву спінового переходу комплекси були попередньо прогріті при температурі ~ 110 °С і в подальшому було виконано два цикли вимірювань оптичного відбиття. Криві температурних залежностей оптичного відбиття мають такий самий характер спінового переходу, як і у випадку магнітних вимірювань.

Крива спінового переходу, отримана за даними оптичних вимірювань для комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ показана рис. 7а. Для нього спостерігається перехід між діамагнітними і парамагнітними станами комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄. Криві 1-го і 2-го циклів демонструють різкий спіновий перехід в режимах як нагрівання, так і охолодження.



Рисунок 7 – Залежності нормалізованого оптичного відбиття від температури для комплексів [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ (**a**) та [Fe(NH₂trz)₃]BF₄ (**б**).

У першому циклі в режимі нагрівання при $T_{1/2} \uparrow = 347$ К спостерігається різке збільшення оптичної відбивної здатності, що свідчить про перехід комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ від HC до BC стану. Після охолодження комплекс переходить в HC стан при $T_{1/2} \downarrow = 335$ K, а значення оптичного відбиття повертаються до вихідних. При цьому ширина петлі гістерезису для даного комплексу становить $\Delta T = 12$ K.

Для сполуки [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ (рис. 7, б) характерний СП нижче кімнатної температури. При охолодженні перехід відбувається при $T_{1/2} \downarrow = 195$ К і після подальшого нагрівання СП спостерігається при $T_{1/2} \uparrow = 199$ К, із меншою, ніж у попередньому випадку шириною петлі гістерезису, що становить $\Delta T = 4$ К.

Також варто зазначити, що СП для даного комплексу є поступовим, а в області низьких температур має характер незавершеного.

Для сполуки загального складу [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ було отримано два поліморфи (форма **a** і **б**), які відрізняються температурами СП та характером переходу. Зокрема, [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**), отриманий з ацетонітрилу, має нижчу температуру СП і вужчу петлю термічного гістерезису в порівнянні з [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**), який було отримано з метанолу (рис. 8).



Рисунок 8 – Залежність нормалізованого оптичного відбиття від температури комплексів [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) (**a**) та [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) (**б**).

Комплекс [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) (рис. 8, а) при нагріванні зазнає СП при $T_{1/2} \uparrow = 351$ K, а при подальшому охолодженні СП спостерігається при $T_{1/2} \downarrow$ = 334 K, ширина петлі гістерезису становить $\Delta T = 17$ K. Для комплексу [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) (рис. 8, б) характерний різкий СП в обох режимах- і охолодження, і нагрівання. При нагріванні перехід відбувається при $T_{1/2} \uparrow = 380$ K і при наступному охолодженні перехід назад у НС стан спостерігається при $T_{1/2} \downarrow = 357$ K, і як наслідок ширина петлі термічного гістерезису становить $\Delta T = 23$ K.

3.3 Дослідження 1,2,4-триазольних комплексів феруму (II) зі СП методом диференційної скануючої калориметрії



Рисунок 9 – Калориметричні вимірювання для комплексів [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ (**a**), [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) (**б**) та [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) (**b**)

Диференційна скануюча калориметрія (ДСК) є чутливим методом для виявлення і вивчення фазового переходу в матеріалах зі СП. Особливо ефективним є метод ДСК для вивчення комплексів феруму (II), де основною рушійною силою, яка регулює спінову конверсію, є збільшення ентропії, що виникає внаслідок відмінностей у спіновій виродженості та щільності коливальних станів між НС та ВС станами йону феруму (II). Для визначення фазового переходу в комплексах [Fe(NH₂trz)₃]SO₄, [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма a) та $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ (форма б), зумовленого зміною спінового стану йону феруму (II), а також значень ентальпії (**ΔH**) та ентропії (**ΔS**) проводили вимірювання залежності теплового потоку від температури методом ДСК в режимах нагрівання та охолодження зі швидкістю сканування 10 К·хв⁻¹. Отримані залежності для трьох комплексів [Fe(NH₂trz)₃]SO₄, [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) та [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) представлені на рис. 9. Оскільки у випадку комплексу [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ спіновий перехід мав дуже поступовий характер (розділ 3.1, рис. 5б) на кривих ДСК для даного зразку спостерігався нерізкий, поступовий спіновий перехід в дуже широкому діапазоні температур, що унеможливило коректне визначення характеристик фазового переходу (ентальпії та ентропії).

Розраховані з кривих ДСК значення ентальпії та ентропії для комплексів $[Fe(NH_2trz)_3]SO_4$, $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ (форма **a**) та $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ (форма **б**) наведені в Додатку, табл. 1.

Оскільки комплекс [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ демонстрував різкий спіновий перехід за результатами магнітних та оптичних вимірювань (розділ 3.1, 3.2, рис. 5а та рис. 7а), наявність різкого фазового переходу на ДСК-кривій для даного комплексу була очікуваною (рис. 9а). В режимі нагрівання спостерігався один ендотермічний пік при $T_{1/2} \uparrow = 347$ K ($\Delta H \uparrow = 18,1$ кДж моль⁻¹, $\Delta S \uparrow = 52,1$ Дж моль⁻¹ K⁻¹). В режимі охолодження спостерігався один екзотермічний пік при $T_{1/2}$ $\downarrow = 331$ K ($\Delta H \downarrow = -15,0$ кДж моль⁻¹, $\Delta S \downarrow = -45,4$ Дж моль⁻¹ K⁻¹) (рис. 9а, Додаток, табл. 1). У випадку комплексу [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) спостерігався двоетапний фазовий перехід як в режимі нагрівання, так і в режимі охолодження (рис. 96). При нагріванні температура переходу складала $T_{1/2} \uparrow = 358$ K ($\Delta H \uparrow = 25,2$ кДж моль⁻¹, $\Delta S \uparrow = 70,4$ Дж моль⁻¹ K⁻¹). У режимі охолодження перехід від ВС до HC стану для даного поліморфу [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) відбувався при $T_{1/2} \downarrow = 332$ K ($\Delta H \downarrow = -23,7$ кДж моль⁻¹, $\Delta S \downarrow = -71,3$ Дж моль⁻¹ K⁻¹) (Додаток, табл. 1).

Для поліморфу [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) був характерним двоетапний перехід, що спостерігався як в режимі нагрівання так і в режимі охолодження (рис. 9в). При нагріванні перехід відбувався при $T_{1/2} \uparrow = 351$ K ($\Delta H \uparrow = 23,7$ кДж моль⁻¹, $\Delta S \uparrow = 67,5$ Дж моль⁻¹ K⁻¹), а в режимі охолодження - при $T_{1/2} \downarrow = 330$ K ($\Delta H \downarrow = -23,4$ кДж моль⁻¹, $\Delta S \downarrow = -70,8$ Дж моль⁻¹ K⁻¹) (Додаток, табл. 1).

Оскільки магнітні та оптичні вимірювання не показали наявність двоступеневого переходу для даних комплексів, подвійна смуга на ДСК кривій може вказувати на наявність певного «прихованого» фазового переходу поблизу температури СП.

3.4 Дослідження 1,2,4-триазольних комплексів феруму (II) зі СП методом Раманівської спектроскопії

Метод Раманівської спектроскопії дозволяє визначити структурні особливості органо-металічних комплексів. Крім того зміна положення та інтенсивності характеристичних смуг поглинання валентних коливань зв'язків Fe-N при різних температурах дозволяє виявити та/або підтвердити наявність СП, оскільки зміна спінового стану йону феруму (II) супроводжується змінами у структурі комплексів, зокрема відбувається збільшення довжин зв'язків.

Раманівські спектри при різних температурах для комплексів [Fe(NH₂trz)₃]SO₄, [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂, [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**), [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**), отримані для зразків, що були попередньо прогріті при t $\approx 100^{\circ}$ С з метою видалення залишків розчинника, представлені на рис. 10.



Рисунок 10 – Раманівські спектри комплексів $[Fe(NH_2trz)_3]SO_4$ (a), [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ (б), [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) (в), [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) (г)

У випадку комплексу $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ вдалося отримати Раманівський спектр лише для BC стану, оскільки температура, при якій даний комплекс знаходиться у HC стані є досить низькою (Thc = -145° C) і її неможливо було досягти при проведені експерименту.

Для решти комплексів Раманівські спектри реєстрували при різних температурах (298 К, 363 К, 393 К) щоб показати зміну смуг коливань, пов'язаних зі СП. Було помічено, що для даних комплексів як у ВС стані, так і в НС стані проявляються типові зміни спектру, пов'язані зі СП.⁴³ Спектри всіх досліджених сполук у НС стані характеризуються наявністю трьох смуг в області 200 – 300 см⁻¹, які відносяться до валентних коливань зв'язків Fe-N. При переході у ВС стан відбувається зміщення смуг валентних коливань Fe-N в сторону

менших хвильових чисел. Такий зсув смуг можна пояснити збільшенням довжини зв'язку Fe-N.⁴⁴

Для комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ (рис. 10a) було зареєстровано два Раманівські спектри: при 298 К, де комплекс знаходиться в HC стані, і при 393 К, де комплекс знаходиться в BC стані. У BC стані дві смуги при 426 і 455 см⁻¹, смуги при 621 і 634 см⁻¹ і смуга при 977 см⁻¹ відповідають валентним коливанням SO₄²⁻. У HC стані коливання SO₄²⁻ спостерігаються при 452 см⁻¹, 621 см⁻¹, 641 см⁻¹ а також при 981 см⁻¹. Три смуги при 174, 193 і 254 см⁻¹ в HC стані належать валентним коливанням Fe-ліганд. При переході у BC стан, ці смуги зазнають батохромного зсуву і спостерігаються при 120, 144 і 181 см⁻¹.

Всі смуги валентних коливань зв'язків N–N і C–C триазольного кільця спостерігаються в області між 600 - 1500 см⁻¹.⁴⁵ Смуга при 712 см⁻¹ для HC форми може бути віднесена до валентних коливань N–NH₂. Дана смуга зазнає значного батохромного зсуву при переході до BC стану і спостерігається при 705 см⁻¹.

Раманівський спектр для [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ (рис. 10б) був зафіксований тільки для BC стану при 298 К. Смуга при 777 см⁻¹ може бути віднесена до повністю симетричних валентних коливань BF₄⁻. Дві смуги при 1104 і 1038 см⁻¹ відповідають валентним коливанням N-N триазольного кільця. Смуга при 1479 см⁻¹ характерна для валентних коливань C – N зв'язків кільця. Смуга при 1559 см⁻¹ відповідає валентним коливанням C-NNH₂. Три смуги при 83, 112, 151 см⁻¹ належать валентним коливанням Fe-ліганд.

Для двох поліморфів комплексу [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ було записано Раманівські спектри при трьох різних температурах: при T = 298 K, що відповідала HC стану, при T = 393 K, що відповідала BC стану та при T = 363 K. У випадку [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) (рис. 10в) Раманівський спектр записаний при 363 K співпадає зі спектром при T = 393 K, що вказує на те, що дана форма комплексу перебуває у BC стані при T = 363 K, тоді як [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) (рис. 10г) все ще знаходиться у HC стані при цій температурі, оскільки смуги поглинання спектрів при 363 K і при 298 K збігаються.

Найбільш цікаві зміни спостерігаються в області низьких частот нижче 400 см⁻¹. Три смуги при 143, 213 та 298 см⁻¹ можна приписати НС формі обох поліморфів. Ці смуги можуть бути віднесені до нормальних режимів v₅, v₂, v₁ для октаедричного оточення йону феруму (II). При збільшенні температури ці смуги зміщуються в бік низьких частот, і спостерігаються при 113, 146 та 195 см⁻¹, відповідно, що є характерним для ВС стану. Раніше було показано, що частота валентних коливань Fe-N, як правило, зменшується в 1,5-2,1 рази при переході з НС стану до ВС. Таку ж тенденцію можна спостерігати і для Раманівських спектрів даних поліморфів. Смуги в «області відбитків пальців» між 700 - 1400 см⁻¹ зникають при переході у ВС стан. Смуга при 775 см⁻¹ відноситься до симетричних валентних коливань BF_4^- . Смуги при 1068 і 1315 см⁻¹ для HC стану, а також смуги при 1051 і 1312 см⁻¹ для ВС стану є характеристичними для *Htrz*. Водночас, смуги при 1094 i 1291 см⁻¹ для HC стану, а також смуги при 1081 i 1288 см⁻¹ для ВС стану є характеристичними для *trz*. Груба оцінка співвідношень площ під смугою при 1291 см⁻¹ (trz) до площі під смугою при 1351 см⁻¹ (Htrz) дає співвідношення близьке до 1 : 2. Схожа закономірність спостерігається і у випадку [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма $\mathbf{6}$), хоча положення характеристичних смуг дещо відмінне в порівнянні з $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ (форма **a**).

3.5 Структура комплексу [Fe(NH2trz)3]SO4

Незважаючи на високу популярність комплексів зі СП на основі 1,2,4триазолів, значним недоліком "триазольної" родини комплексів виступає їх низький ступінь кристалічності. На сьогодні відомо більше 50 Fe(II)-триазольних комплексів зі СП⁴⁶, однак лише для трьох з них були знайдені кристалічні структури: дві знайдені для монокристальних зразків^{47,48} і одна вирішена з даних порошкової дифракції¹⁷. У зв'язку з цим неможливо провести будь-які змістовні взаємозв'язки між структурою і властивостями для такої великої родини комплексів зі СП.

В нашій роботі, комплекси зі СП отримані методом прямого синтезу у вигляді порошків були охарактеризовані за допомогою методу порошкової



Рисунок 11 – а) Експериментальна (кільця) та розрахована (лінія) дифрактограми комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄; б) фрагмент молекулярної структури [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ зі схемою нумерації атомів. Коди симетрії: (і) х, у, 0,5-z; (іі) 1-у, х-у, -0,5-z; (ііі) х, у, -0.5-z; (іv) 1+у-х, 1-х, z; в) Зображення 1D ланцюгу в кристалічній структурі [Fe(NH₂trz)₃]SO₄, що поширюється вздовж осі *c*; г) Зображення ланцюгів в кристалічній упаковці вздовж осі *c*.

дифракції. В той час як на порошкових дифрактограмах комплексів $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ та $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ (форма **a** і **б**) присутні невиразні дифракційні максимуми, які притаманні для триазольної родини комплексів (Додаток, рис. 2 – 4), дифрактограма комплексу $[Fe(NH_2trz)_3]SO_4$ (Додаток, рис. 5) вказує на його високий ступінь кристалічності та містить дифракційні максимуми високої інтенсивності з добре розділеними піками, що в свою чергу робить можливим вирішення структури за допомогою методу уточнення Рітвельда (рис. 11а).

Відповідно до "simulated annealing", $[Fe(NH_2trz)_3]SO_4$ кристалізується в гексагональній просторовій групі $P6_3/m$ з двома формульними одиницями на комірку. В цьому випадку, гексагональна симетрія комплексу $[Fe(NH_2trz)_3]SO_4$ дозволяє застосувати метод уточнення Рітвельда до порошкової дифрактограми цього комплексу (кристалографічні дані, Додаток, табл. 2).

Йон Fe^{II} знаходиться на гвинтовій осі 6_3 і має октаедричне оточення лігандами [FeN₆], що створюється атомами N, які належать шістьом молекулам 4-NH₂-1,2,4-триазолу (рис. 11б). Молекули 4-NH₂-1,2,4-триазолу виступають в якості μ_2 -місткових лігандів і з'єднують сусідні атоми феруму(II) в 1D полімерний ланцюжок який поширюється вздовж кристалографічної осі *с*. (рис. 11в)

Кожний ланцюжок {[Fe(NH₂trz)₃]SO₄}_∞ оточений іншими шістьма ідентичними ланцюжками з відстанню [Fe-Fe] = a = b = 10.0742(23) Å, і кутом Fe-Fe-Fe = 60° як показано на рис. 11г. З уширення піків на дифрактограмі можна оцінити довжину полімерного ланцюга і для комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ вона становить приблизно 180 атомів Fe. В структурі комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ не



Рисунок 12 – а) Фрагмент молекулярної структури [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ з позначенням інтермолекулярних водневих зв'язків; б) *π*···аніон взаємодії в кристалічній структурі [Fe(NH₂trz)₃]SO₄.

було знайдено молекул розчинників, а також структурний аналіз не виявив порожнин доступних для молекул розчинників.

Сульфат аніони, розупорядковані між двома позиціями, розміщуються в порожнинах між полімерними ланцюгами і взаємодіють з ними за допомогою водневих зв'язків N-H···O = 1.939 Å, N···O = 2.660 Å (рис. 12а), забезпечуючи цілісність 3D супрамолекулярної структури комплексу. Також, структура стабілізується за допомогою аніон···*п* взаємодій з *π*-амфотерним кільцем 1,2,4-триазолу (рис. 12в). Як було показано раніше, координація перехідного металу може значно впливати на здатність ліганду до аніон···*п* взаємодій.⁴⁹ В цьому випадку кожний сульфат аніон взаємодіє з триазольними кільцями які належать до трьох різних ланцюгів (O2···центроїд = 3,190 Å) забезпечуючи додаткову жорсткість структури. Атом O2 сульфат аніону розташовується практично над центрами триазольних кілець (кут контакту O···*π* з площиною ароматичного кільця становить 85,17) вказуючи на направленість взаємодії. Подібні 1,2,4-триазол···аніон взаємодії були описані для аніонів BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻ i NCSe.^{50,51}

Варто зазначити, що кристалічність зразку, а отже і якість дифрактограми для комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄, не залежить від методу синтезу. Після отримання дифрактограми високої якості для [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ отриманого методом прямого синтезу, ми також отримали дифрактограму для зразку [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ отриманого звичайним методом яка також вказувала на високий ступінь кристалічності даного комплексу (Додаток, рис. 5).

Отже, виключно природа даного комплексу відповідальна за високий ступінь кристалічності, і як наслідок за високу якість порошкової дифрактограми. Також, комплекси [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a** і **б**) отримані за допомогою прямого синтезу і відповідні комплекси отримані звичайним методом мають однакові дифрактограми, хоча властивості СП для даних комплексів відрізняються (Додаток, рис. 3 – 4). Варто зазначити, що дуже малі зміни в структурі, що ледве помітні на дифрактограмах, можуть в значній мірі впливати на характеристики СП і добре відомі в поліморфах.⁵² Водночас,

комплекс $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ отриманий за допомогою прямого синтезу, має відмінну дифрактограму в порівнянні з $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$ отриманого з етанолу звичайним методом (Додаток, рис. 2). Це вказує на те що метод прямого синтезу може бути застосований для отримання різних модифікацій одного й того ж Fe^{II} 1,2,4-триазольного комплексу зі СП.

3.6 Термохромні композити на основі комплексів з 1,2,4-триазолами

В нашій роботі був запропонований термохромний композит, що може використовуватися для термоконтролю в температурному інтервалі від 0 °С до -150 °С. Отриманий термохромний композит може бути використаний для отримання багатофункціональних термохромних матеріалів-перемикачів з метою їх інтеграції в оптичні, електричні та механічні пристрої.

Наприклад, в літературі описаний термохромний композит на основі [Fe(NH₂trz)₃](BF₄)₂ в матриці РММА (РММА — поліметилметакрилат, NH₂trz — 4-аміно-1,2,4-триазол) отриманий з толуолу.⁵³ Однак, для даного композиту характерний різкий СП в доволі вузькому температурному діапазоні з $T_{1/2}\downarrow = -6$ °C та $T_{1/2}\uparrow = 3$ °C та широка петля термічного гістерезису $\Delta T = 9$ K, що робить його малоефективним для використання в якості датчика температури.

Нашою метою було створення термохромного композиту лля термоконтролю в температурному інтервалі від 0 °С до -150 °С у якому б за рахунок використання координаційної сполуки зі СП мав місце виражений термохромний ефект. Створення такого термохромного композиту для термоконтролю досягалося за рахунок рівномірного диспергування комплексу [Fe(NH₂trz)₃](ClO₄)₂ в полімерній матриці РММА, а також додаванням барвника метиленового синього для підсилення термохромного ефекту, що як наслідок призводить до підвищення точності визначення температури. Використання забезпечує безгістерезисний таких компонентів виражений, температурноіндукований термохромний ефект за низьких температур.



Рисунок 13 – Вимірювання оптичного відбиття для отриманого композиту

Зміна кольору в отрманому композиті, що містить в своєму складі барвник метиленовий синій, який підсилює термохромний ефект та $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$, який забезпечує більш широке охоплення низькотемпературного діапазону, досліджена за допомогою вимірювання оптичного відбиття в температурному інтервалі від -180 °C до 85 °C. На рис. 13 показані температурні залежності оптичного відбиття для отриманого композиту, які підтверджують наявність термохромного ефекту в температурному інтервалі від 0 °C до -150 °C, як в режимі нагрівання так і в режимі охолодження. Підсилення термохромного ефекту досягається за рахунок використання барвника метиленового синього.

Використання комплексу [Fe(NH₂trz)₃](ClO₄)₂ дозволяє досягти більш широке охоплення низькотемпературного діапазону. Температура спінового переходу в отриманому композитному матеріалі, відповідно до циклів охолодження та нагрівання, становить $T_{1/2} = -64$ °C, перехід без гістерезису. На рис. 6, Додаток показана зміна кольору композиту при охолодженні від 0 °C

(Додаток, рис. 6а) до -150 °С (Додаток, рис. 6б). Відсутність гістерезису робить даний матеріал придатним для розробки термочутливих міток та мікротермометрів для контролю температури в діапазоні 0 °С – -150 °С.

ВИСНОВКИ

Нами вперше був запропонований альтернативний підхід до отримання комплексних сполук зі СП методом прямого синтезу. Було синтезовано чотири різні комплекси феруму (II) з похідними 1,2,4-триазолу. Виходячи з даних порошкової дифракції за допомогою методу уточнення Рітвельда нам вдалося отримати кристалічну структуру комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄. [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ кристалізується в гексагональній просторовій групі Р6₃/т. Для комплексу полімерна структура, що містить нескінченні 1D характерна ланиюги [Fe(NH2trz)]n, які з'єднуються між собою за допомогою водневих зв'язків N-H…O і аніон…π взаємодій. Крім того, метод синтезу, що застосовується, жодним чином не впливає на якість порошкової дифрактограми комплексу [Fe(NH₂trz)₃]SO₄. Усі характеристики комплексів зі СП отриманих методом прямого синтезу, такі як температура, різкість і повнота спінового переходу, зберігаються. Також, нами отримано термохромний композит для термоконтролю в температурному інтервалі від 0 °С до -150 °С, який може бути інтегрований в оптичні, електричні та механічні пристрої. Ми вважаємо, що ця робота стане відправною точкою для отримання нових комплексів зі СП методом прямого синтезу, які неможливо отримати класичними підходами, та розробки багатофункціональних композитів на їх основі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Gütlich, P. Spin Crossover in Solid Solution. *Inorganica Chim. Acta* 1980, 40, X19. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)92058-9.
- (2) Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R. Table of Bond Lenght Determined by X-Ray. **1989**, No. September 1985.
- (3) Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G.; White, A. H. Anomalous Behaviour at the 6 A 1 -2 T 2 Crossover in Iron (III) Complexes. *Proc. R. Soc. London. Ser.* A. *Math. Phys. Sci.* 1964, 280 (1381), 235–257. https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0143.
- (4) Gütlich, P.; Goodwin, H. Spin Crossover—an Overall Perspective. Spin Crossover Transit. Met. Compd. I 2004, 1, 1–47.
- (5) Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Seredyuk, M.; Gütlich, P. Multifunctionality in Spin Crossover Materials. Coord. Chem. Rev. 2005, 249 (23), 2661–2676.
- Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes. Angew. Chemie Int. Ed. 1994, 33 (20), 2024–2054.
- Qi, Y.; Müller, E. W.; Spiering, H.; Gütlich, P. The Effect of a Magnetic Field on the High-Spin α Low-Spin Transition in [Fe(Phen)2(NCS)2]. Chem. Phys. Lett. 1983, 101 (4–5), 503–505.
- (8) Ni, Z.-P.; Liu, J.-L.; Hoque, M. N.; Liu, W.; Li, J.-Y.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L. Recent Advances in Guest Effects on Spin-Crossover Behavior in Hofmann-Type Metal-Organic Frameworks. Coord. Chem. Rev. 2017, 335, 28–43.
- (9) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. Beilstein J. Org. Chem. 2013, 9 (Ii), 342–391.
- (10) Rotaru, A.; Gural'skiy, I. A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Demont, P.; Bousseksou,
 A. Spin State Dependence of Electrical Conductivity of Spin Crossover Materials. Chem. Commun. 2012, 48 (35), 4163.
- (11) Salmon, L.; Molnár, G.; Zitouni, D.; Quintero, C.; Bergaud, C.; Micheau, J.-C.;

Bousseksou, A. A Novel Approach for Fluorescent Thermometry and Thermal Imaging Purposes Using Spin Crossover Nanoparticles. J. Mater. Chem. 2010, 20 (26), 5499–5503.

- (12) Lavrenova, L. G.; Shakirova, O. G. Spin Crossover and Thermochromism of Iron(II) Coordination Compounds with 1,2,4-Triazoles and Tris(Pyrazol-1-Yl)Methanes. European Journal of Inorganic Chemistry. WILEY-VCH Verlag 2013, Pp 670–682.
- (13) Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; et Al. Bidirectional Chemo-Switching of Spin State in a Microporous Framework. Angew. Chemie Int. Ed. 2009, 48 (26), 4767–4771.
- (14) Shepherd, H. J.; Gural'skiy, I. A.; Quintero, C. M.; Tricard, S.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Molecular Actuators Driven by Cooperative Spin-State Switching. Nat. Commun. 2013, 4, 2607.
- (15) Kahn, O. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science* (80-.). **1998**, 279 (5347), 44–48. https://doi.org/10.1126/science.279.5347.44.
- (16) Cambi, L.; Szegö, L. Über Die Magnetische Susceptibilität Der Komplexen Verbindungen (II. Mitteil.). Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser. 2007, 66 (5), 656–661. https://doi.org/10.1002/cber.19330660508.
- (17) Grosjean, A.; Négrier, P.; Bordet, P.; Etrillard, C.; Mondieig, D.; Pechev, S.; Lebraud, E.; Létard, J.-F.; Guionneau, P. Crystal Structures and Spin Crossover in the Polymeric Material [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) Including Coherent-Domain Size Reduction Effects. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 2013 (5–6), 796–802. https://doi.org/10.1002/ejic.201201121.
- (18) Haasnoot, J. G.; Vos, G.; Groeneveld, W. L. 1,2,4-Triazole Complexes,Part III: Complexes of Transition Metal(II) Nitrates and Fluoroborates. *Z. Naturforsch* 1977, *32b*, 1421–1430.
- (19) Lavrenova L. G. Spin-Crossover and Thermochromism in Complexes of Iron(II) Iodide and Thiocyanate with 4-Amino-1,2,4-Triazole / L. G. Lavrenova, N. G.

Yudina, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov // Polyhedron – 1995. – Vol. 14, №.

- (20) Лавренова Л. Г. Спиновый Переход в Координационных Соединениях Железа (П) с Триазолами / Л. Г. Лавренова, В. Н. Икорский, В. А. Варнек, И. М. Оглезнева, С. В. Ларионов // Коорд. Химия. 1990. Т. 16 №5 С. 654–661.
- (21) Лавренова Л. Г. Высокотемпературный Спиновый Переход в Координационных Соединениях Железа (II) с Триазолами / Л. Г. Лавренова,
 В. Н. Икорский, В. А. Варнек, И. М. Оглезнева, С. В. Ларионов // Коорд. Химия. – 1986. – Т. 12, №2. – С. 207–215.
- (22) Bronisz K. The First Non-Doped/Modified Iron (II) Spin Transition System with a Thermal Hysteresis at Room Temperature / K. Bronisz, Drabent K., P. Polomka, M. F. Rudolf // Conference Proceedings "ICAME-95" Bologna. – 1996. –V.50. – P. 11–14.
- (23) Inorganic Synthesis, Vols 1-24. New York: McGraw Hill (1939-1986).
- (24) Handbuch Der Preparativen Anorganishe Chemie (Ed.: Brauer, G.) Vol. B3.Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag (1981).
- (25) Comprehensive Coordination Chemistry (Ed.: Wilkinson, G.), Vols 3-5. Oxford: Pergamon Press (1987).
- (26) Gerdes, B. J. Prakt. Chem. 26, 257 (1882).
- (27) Timms, P. L. Low Temperature Condensation of High Temperature Species as a Synthetic Method. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1972, *14* (C), 121–171. https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60006-0.
- (28) Lavrent'ev, I. P.; Khidekel', M. L. Oxidative Dissolution of Transition Metals in a Liquid Phase. Role of Oxygen and of the Surface Oxide Layer. *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52* (4), 337–349. https://doi.org/10.1070/RC1983v052n04ABEH002821.
- (29) Kuzharov, A.S.; Garnovskii, A.D.; Kutkov, A.A. Zh. Obshch. Khim. 49(4), 861 (1979).
- (30) Ranskiy, A.; Didenko, N. Chemistry DIRECT SYNTHESIS OF CUPRUM(II)

COMPLEX COMPOUNDS BASED ON THIOAMIDE LIGANDS; 2014; Vol. 8.

- (31) Kokozay, V. N.; Vassilyeva, O. Y.; Makhankova, V. G. Direct Synthesis of Heterometallic Complexes. In *Direct Synthesis of Metal Complexes*; 2018; pp 183–237. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811061-4.00005-0.
- (32) Chygorin, E. N.; Kokozay, V. N.; Omelchenko, I. V.; Shishkin, O. V.; Titiš, J.; Boča, R.; Nesterov, D. S. Direct Synthesis of a {Co III 6 Fe III 6 } Dodecanuclear Complex, Revealing an Unprecedented Molecular Structure Type. *Dalt. Trans.* 2015, 44 (24), 10918–10922. https://doi.org/10.1039/c5dt01149c.
- (33) Nesterov, D. S.; Nesterova, O. V.; Kokozay, V. N.; Pombeiro, A. J. L. Polynuclear Heterometallic Complexes from Metal Powders: The "Direct Synthesis" Approach. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 2014 (27), 4496–4517. https://doi.org/10.1002/ejic.201402266.
- (34) Temnikov, M. N.; Anisimov, A. A.; Zhemchugov, P. V.; Kholodkov, D. N.; Goloveshkin, A. S.; Naumkin, A. V.; Chistovalov, S. M.; Katsoulis, D.; Muzafarov, A. M. Mechanochemistry – a New Powerful Green Approach to the Direct Synthesis of Alkoxysilanes. *Green Chem.* 2018, 20 (9), 1962–1969. https://doi.org/10.1039/C7GC03862C.
- (35) Stetsiuk, O.; Synytsia, V.; Petrusenko, S. R.; Kokozay, V. N.; El-Ghayoury, A.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Fleury, B.; Avarvari, N. Co-Existence of Ferro-and Antiferromagnetic Interactions in a Hexanuclear Mixed-Valence Co III 2 Mn II 2 Mn IV 2 Cluster Sustained by a Multidentate Schiff Base Ligand. *Dalt. Trans.* 2019, *48* (31), 11862–11871. https://doi.org/10.1039/c9dt02503k.
- (36) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Demont, P.; Menegotto, J. Observation of a Thermal Hysteresis Loop in the Dielectric Constant of Spin Crossover Complexes: Towards Molecular Memory Devices. *J. Mater. Chem.* 2003, *13* (9), 2069–2071. https://doi.org/10.1039/b306638j.
- (37) Iasco, O.; Rivière, E.; Guillot, R.; Buron-Le Cointe, M.; Meunier, J. F.; Bousseksou, A.; Boillot, M. L. FeII(Pap-5NO2)2 and FeII(Qsal-5NO2)2 Schiff-Base Spin-Crossover Complexes: A Rare Example with Photomagnetism and Room-Temperature Bistability. *Inorg. Chem.* 2015, 54 (4), 1791–1799.

https://doi.org/10.1021/ic5027043.

- (38) Shepherd, H. J.; Gural'Skiy, I. A.; Quintero, C. M.; Tricard, S.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Molecular Actuators Driven by Cooperative Spin-State Switching. *Nat. Commun.* 2013, 4 (1), 2607. https://doi.org/10.1038/ncomms3607.
- (39) Ashik, K. P.; Sharma, R. S. A Review on Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Hybrid Polymer Composites. J. Miner. Mater. Charact. Eng. 2015, 03 (05), 420–426. https://doi.org/10.4236/jmmce.2015.35044.
- (40) Rat, S.; Piedrahita-Bello, M.; Salmon, L.; Molnár, G.; Demont, P.; Bousseksou,
 A. Coupling Mechanical and Electrical Properties in Spin Crossover Polymer
 Composites. Adv. Mater. 2018, 30 (8), 1705275.
 https://doi.org/10.1002/adma.201705275.
- (41) Senthil Kumar, K.; Ruben, M. Emerging Trends in Spin Crossover (SCO) Based Functional Materials and Devices. *Coord. Chem. Rev.* 2017, *346*, 176–205. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.024.
- (42) Salmon, L.; Catala, L. Spin-Crossover Nanoparticles and Nanocomposite Materials. *Comptes Rendus Chim.* 2018, 21 (12), 1230–1269. https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.07.009.
- (43) Wolny, J. A.; Diller, R.; Schünemann, V. Vibrational Spectroscopy of Mono- and Polynuclear Spin-Crossover Systems. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2012, pp 2635–2648. https://doi.org/10.1002/ejic.201200059.
- (44) Urakawa, A.; Van Beek, W.; Monrabal-Capilla, M.; Galán-Mascarós, J. R.; Palin, L.; Milanesio, M. Combined, Modulation Enhanced X-Ray Powder Diffraction and Raman Spectroscopic Study of Structural Transitions in the Spin Crossover Material [Fe(Htrz) 2 (Trz)](BF 4). *J. Phys. Chem. C* 2011, *115* (4), 1323–1329. https://doi.org/10.1021/jp107206n.
- (45) Bougeard, D.; Le Calvé, N.; Saint Roch, B.; Novak, A. 1,2,4-Triazole: Vibrational Spectra, Normal Coordinate Calculations, and Hydrogen Bonding. J. *Chem. Phys.* 1976, 64 (12), 5152–5164. https://doi.org/10.1063/1.432190.
- (46) Lavrenova, L. G.; Shakirova, O. G. Spin Crossover and Thermochromism of

Iron(II) Coordination Compounds with 1,2,4-Triazoles and Tris(Pyrazol-1-Yl)Methanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, No. 5–6, 670–682. https://doi.org/10.1002/ejic.201200980.

- (47) Grosjean, A.; Daro, N.; Kauffmann, B.; Kaiba, A.; Létard, J.-F.; Guionneau, P. The 1-D Polymeric Structure of the [Fe(NH₂Trz)₃](NO₃)₂·nH₂O (with n = 2) Spin Crossover Compound Proven by Single Crystal Investigations. *Chem. Commun.* 2011, 47 (45), 12382. https://doi.org/10.1039/c1cc14220h.
- (48) Pittala, N.; Thétiot, F.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M. Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover FeII Material with Exceptional Mechanical Resilience. *Chem. Mater.* 2017, 29 (2), 490–494. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04118.
- (49) Gural'skiy, I. A.; Solntsev, P. V; Krautscheid, H.; Domasevitch, K. V. Metal– Organic Frameworks Exhibiting Strong Anion–π Interactions. *Chem. Commun.* 2006, No. 46, 4808–4810. https://doi.org/10.1039/B612660J.
- (50) White, N. G.; Kitchen, J. A.; Brooker, S. A Structural Investigation of Anion-Triazole Interactions: Observation of "π-Pockets" and "Jr-Sandwiches." *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, No. 9, 1172–1180. https://doi.org/10.1002/ejic.200801260.
- (51) Senchyk, G. A.; Lysenko, A. B.; Naumov, D. Y.; Fedin, V. P.; Krautscheid, H.; Domasevitch, K. V. Multiple Anion•••π Interactions with a Soft Selenium Atom: Accommodation of NCSe⁻ Anions inside Hydrophobic Pockets of Adamantane/1,2,4-Triazole Coordination Framework. *Inorg. Chem. Commun.* 2010, *13* (12), 1576–1579. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.09.018.
- (52) Tao, J.; Wei, R. J.; Huang, R. Bin; Zheng, L. S. Polymorphism in Spin-Crossover Systems. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41 (2), 703–737. https://doi.org/10.1039/c1cs15136c.
- (53) Lapresta-Fernández, A.; Cuéllar, M. P.; Herrera, J. M.; Salinas-Castillo, A.; Pegalajar, M. D. C.; Titos-Padilla, S.; Colacio, E.; Capitán-Vallvey, L. F. Particle Tuning and Modulation of the Magnetic/Colour Synergy in Fe(II) Spin Crossover-Polymer Nanocomposites in a Thermochromic Sensor Array. J. Mater. Chem. C 2014, 2 (35), 7292–7303. https://doi.org/10.1039/C4TC00969J.



Рисунок 1 – Схема отримання триазольних комплексів методом прямого синтезу.



Рисунок 2 – Порошкова дифрактограма [Fe(NH₂trz)₃]BF₄ отриманого за допомогою прямого синтезу (зверху) і звичайного синтезу (знизу).



Рисунок 3 – Порошкова дифрактограма [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **a**) отриманого за допомогою прямого синтезу (зверху) і звичайного синтезу (знизу).



Рисунок 4 – Порошкова дифрактограма [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) отриманого за допомогою прямого синтезу (зверху). Порошкова дифрактограма [Fe(Htrz)₂(trz)]BF₄ (форма **б**) отриманого звичайним синтезом (знизу) була побудована з кристалічної структури, що була опублікована в посиланні [1].



Рисунок 5 – Порошкова дифрактограма [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ отриманого за допомогою прямого синтезу (зверху) і звичайного синтезу (знизу).



Рисунок 6 – Композит для термоконтролю в температурному інтервалі від 0 °C до -150 °C

	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2}\uparrow$	$\Delta T_{1/2}$	$\Delta \mathrm{H}\downarrow$	Δ H \uparrow	Δ S \downarrow	Δ S \uparrow
Зразок	(K)	(K)	(K)	кДж	кДж	Дж	Дж
				моль-1	моль-1	моль ⁻¹	моль ⁻¹
						K ⁻¹	K ⁻¹
[Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄	331	347	16	-15,0	18,1	-45,4	52,1
[Fe(Htrz) ₂ (trz)]BF ₄ (форма a)	332	358	26	-23,7	25,2	-71,3	70,4
[Fe(Htrz) ₂ (trz)]BF ₄ (форма б)	330	351	21	-23,4	23,7	-70,8	67,5

Таблиця 1. Характеристики фазових переходів у комплексах феруму (II)

Таблиця. 2. та дані отримані з методу уточнення Рітвельда отримані для [Fe(NH₂trz)₃]SO₄^[a]

Температура (К)	293	Довжина	1,54051,
		хвилі, <i>K</i> _α 1, <i>K</i> _α 2	1,54433
		(Å)	
Кристалічна система	гексагональна	20 діапазон, °	5-50
Просторова група	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	R _{wp} , %	14,34 %
Параметри комірки	a = b =	R _p , %	10,57 %
	10,0742(23) Å		
	c = 7,3823(5) Å		
	$\alpha = \beta = 90$ °		
	$\gamma = 120$ °		
Ζ	2	Густина	2,06848
		(розрахована),	
		г/см ³	
		Об'єм (Å ³)	648,85(21)

[а] Порошкову дифрактограму для [Fe(NH₂trz)₃]SO₄ у BC стані не вдалося отримати через обмеження доступної експериментальної установки

[1] A. Grosjean et al., "Crystal Structures and Spin Crossover in the Polymeric Material [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) Including Coherent-Domain Size Reduction Effects," Eur. J. Inorg. Chem., vol. 2013, no. 5–6, pp. 796–802, Feb. 2013, doi: 10.1002/ejic.201201121.