

*Представлений огляд присвячено одному з актуальних на сьогоднішній день напрямків координаційної хімії, а саме вивченню явища спінового переходу в комплексних сполуках перехідних металів. Це явище є цікавим тим, що в межах фізико-неорганічної хімії, що розвивається зараз, відкриває широкі можливості керування діелектричними, магнітними, оптичними характеристиками координаційних сполук через світло, тиск, магнітні імпульси. Наведено теоретичні основи явища, розглянуто параметри, які впливають на його характеристики, а також можливі області практичного застосування. Проаналізовано особливості спінового переходу в моноядерних подандвмісних та полімерних триазолвмісних комплексах заліза(II).*

УДК 541.49:546.722

І.О. Фрицький, М.Л. Середюк, К.О. Знов'як, Ф. Гютліх

**СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ В МОНОЯДЕРНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ КОМПЛЕКСАХ ЗАЛІЗА(II) \***

Розглянуто теоретичні засади, характеристики перебігу явища спінового переходу, який є внутрішньоіонним переносом електрона між  $e$  та  $t_2$  енергетичними рівнями псевдооктаедричного іона перехідного металу, що супроводжується структурними перетвореннями координаційного поліедру. В залежності від особливостей будови речовини можуть реалізуватися різні типи спінового переходу, зокрема плавний, різкий з гістерезисом чи без гістерезису, двоступеневий, неповний перехід, а також їх комбінації. Наведено приклади сполук з різними типами спінового переходу, а саме моноядерні триподандвмісні та одновимірні полімерні триазолвмісні комплекси. В той час як перші проявляють спіновий перехід без гістерезису, другі є класичними представниками сполук зі значним гістерезисом спінового переходу.

**ЯВИЩЕ СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ: ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ, ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕБІГУ, ПРИКЛАДИ ЗАСТОСУВАННЯ**

Явище спінового переходу (СП) історично пов'язане з координаційною хімією і нині є окремим напрямком досліджень, який має тісний зв'язок з магнетохімією. Центри СП при зміні зовнішніх умов проявляють лабільність електронної конфігурації між високоспіною (ВС) та низькоспіною (НС) формами, що відрізняються за структурними, спектральними та магнітними характеристиками. Кооперативний СП, який супроводжується гістерезисом, виникає за умови, коли особливості будови речовини сприяють швидкому поширенню структурних змін у кристалі від одного центру СП до сусіднього. Це надає сполукам бістабільний характер і робить їх перспективними для технологічного застосування.

Явище СП було відкрито ще в 30-х роках ХХ століття італійським дослідником Камбі, який впе-

рше спостерігав аномальні магнітні властивості в трис(дітіокарбаматах) заліза (III) [1]. В той же час Лайнус Полінг звернув увагу на незвичайну магнітну поведінку гідроксидів геміферріпротейнів [2]. Близько двадцяти років потому Оргел, спираючись на теорію поля лігандів, пояснив аномальні властивості сполук наявністю рівноваги між двома спіновими станами центральних іонів [3]. Пізніше Гриффіт описав термічну рівновагу між спіновими станами в гемопротейнах, а Мартін та Уайт опублікували першу теоретичну інтерпретацію магнітної поведінки трис(дітіокарбаматів) заліза (III) [4]. У 1964 році було повідомлено про незвичайну кооперативну магнітну поведінку перших комплексів заліза (II) з тіоціанатними та селеноціанатними аніонами та 1,10-фенатроліном  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ , що привернуло увагу декількох дослідницьких груп. Починаючи з 70-х років кількість повідомлень про нові сполуки зі СП, особливо на основі заліза (II), стала стрімко зростати.

\* Роботу виконано при підтримці гранту Президента України для наукових досліджень молодих учених (№ Ф32/248-2011)ДФФД.

**Теоретичні основи явища СП.** Для іонів перехідних металів з електронною конфігурацією  $d^4-d^7$  в октаедричному оточенні ( $O_h$ ), нерівність  $10Dq^{HC} > \pi > 10Dq^{BC}$  ( $10Dq$  — сила поля ліганда,  $\pi$  — енергія спарювання електронів) визначає умови, за яких комплекс знаходиться в HC- чи BC-стані.

У випадку комплексів  $Fe^{II}$  слабкополюльні ліганди, на зразок молекул води, зумовлюють основний BC-стан, тоді як збільшення сили поля сприяє стабілізації HC-конфігурації (рис. 1). Починаючи з деякого критичного значення сили поля лігандів ( $\Delta_C$ ), за якого  $\pi$  та  $10Dq$  мають однаковий порядок, HC-конфігурація стає основною. Цей випадок ілюструє комплексний аніон  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$  з  $CN^-$  лігандами, які створюють сильне поле.

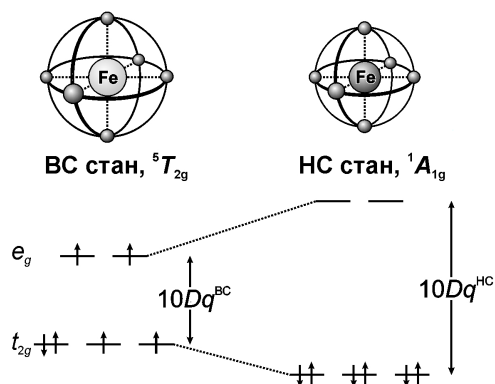


Рис. 1. Зміна розміру координаційного поліедру  $Fe^{II}N_6$  (зверху) та розподіл електронів на  $d$ -орбіталях у BC- та HC-станах (знизу) в іоні заліза (II).

Координаційні сполуки, що мають силу поля лігандів близьку за значенням до енергії спарювання, здатні проявляти термічно зумовлений СП. Це явище можна розглядати як внутрішньоіонний перенос електрона між  $e_g$ - та  $t_{2g}$ -підрівнями іона металу. В наближенні сильного поля для комплексів  $Fe^{II}$  з конфігурацією  $3d^6$  термічно зумовлений СП позначається як  $(t_{2g})^6$ , HC  $\rightarrow (t_{2g})^4(e_g)^2$ , BC (рис. 1, знизу). В наближенні слабого поля, яке переважно використовується для інтерпретації оптичних спектрів, перехід HC  $\rightarrow$  BC визначається як  ${}^1A_{1g}(O_h)$ ,  $S=0 \rightarrow {}^5T_{2g}(O_h)$ ,  $S=2$ , де  ${}^1A_{1g}$  та  ${}^5T_{2g}$  відповідають термам Малікена в  $O_h$  координаційному оточенні, а  $S$  дорівнює сумарному спіну. Графічно зміна енергій термів при збільшенні сили поля лігандів наведена на діаграмі Танабе–Сугано (рис. 2, а).

З точки зору теорії молекулярних орбіталей заселення антивз'язуючих орбіталей  $e_g^*$  у BC-стані повинно призводити до послаблення кратності

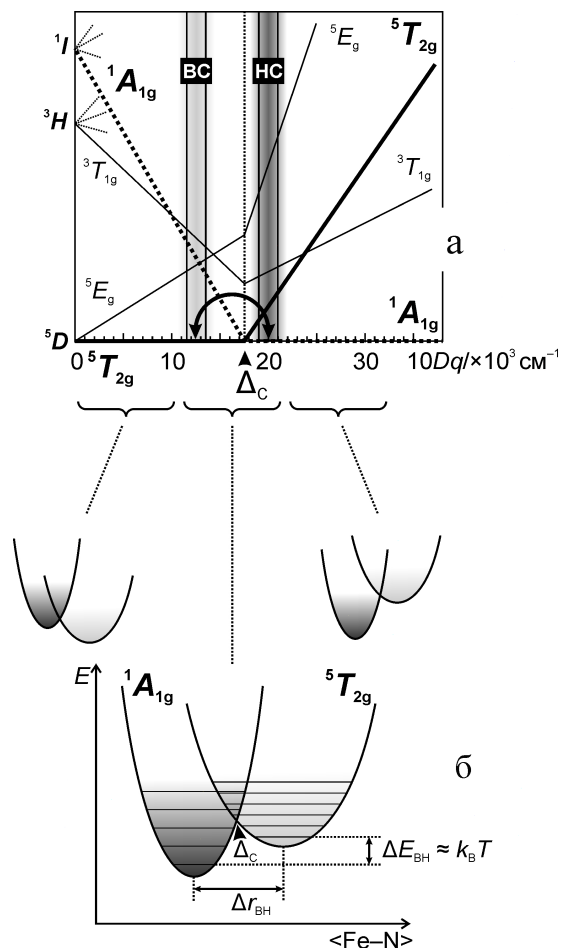


Рис. 2. а — Спрощена діаграма Танабе–Сугано для октаедричної  $d^6$ -системи: затемнені області відповідають приблизним значенням сили поля ліганда для комплексів заліза (II) у BC- та HC-станах; чорна стрілка вказує на перехід між двома конфігураціями; б — потенційні ями HC- та BC-комплексів з різною силою поля ліганда.

зв'язку метал–ліганд. З іншого боку, зменшення заселеності  $t_{2g}$ -підрівня зменшує  $\pi$ -даєтвну взаємодію між іоном металу та вакантними  $\pi^*$ -орбіталями ліганда. Обидва фактори сприяють збільшенню довжин зв'язків метал–ліганд, типова величина  $\Delta r_{BH}$  складає приблизно 0.20, 0.15 та 0.10 Å для  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$  та  $Co^{II}$  відповідно. Таким чином, при СП спостерігається значна структурна модифікація координаційного поліедру та загальної конформації молекули (рис. 3).

Сила поля лігандів визначається не лише властивостями ліганда, але також є функцією довжини зв'язку метал–ліганд. Для нейтральних лігандів виконується наближення  $10Dq \approx \mu / \langle Fe-L \rangle^6$ , де

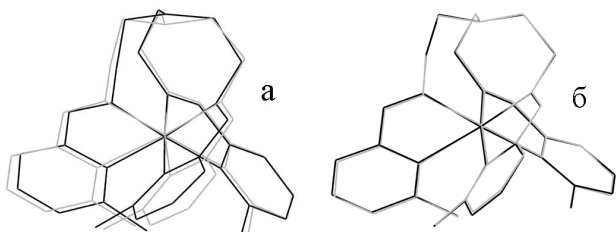


Рис. 3. Порівняння проєкції мінімізованого перекриття катіону сполуки  $[\text{Fe}\{\text{tren}(6\text{-Merу})_3\}](\text{ClO}_4)_2$  (а) у НС при 80 К (чорний) та у ВС при 330 К (сірий) і  $[\text{Zn}\{\text{tren}(6\text{-Merу})_3\}](\text{ClO}_4)_2$  (б) при 80 (чорний) та 330 К (сірий).

$\mu$  — дипольний момент ліганду,  $\langle \text{Fe-L} \rangle$  — усереднена довжина метал–ліганд. Згідно з Кембріджською структурною базою даних, у координаційних сполуках заліза (II) з  $\text{FeN}_6$ -хромофором в НС-та ВС-станах довжини зв'язків становлять близько 2.0 та 2.2 Å відповідно (рис. 4), що відповідає діапазону значень сили поля ліганду близько 19000–20000 та 11500–12500  $\text{cm}^{-1}$ . Кореляція між силою поля лігандів кубічної симетрії та усередненою довжиною зв'язків метал–ліганд  $\langle \text{Fe-N} \rangle$  виражається співвідношенням:

$$\frac{10Dq^{\text{НС}}}{10Dq^{\text{ВС}}} = \left( \frac{\langle \text{Fe-N} \rangle^{\text{НС}}}{\langle \text{Fe-N} \rangle^{\text{ВС}}} \right)^6 \approx 1.75.$$

Зміна міжкатомних відстаней метал–ліганд впливає на порядок зв'язку, і, як наслідок, змінюється силова константа коливань ( $f$ ), що відображається на характері низькочастотної частини ІЧ-спектрів комплексів [5]. Спрощена модель опису структурних перетворень координаційного поліедру при

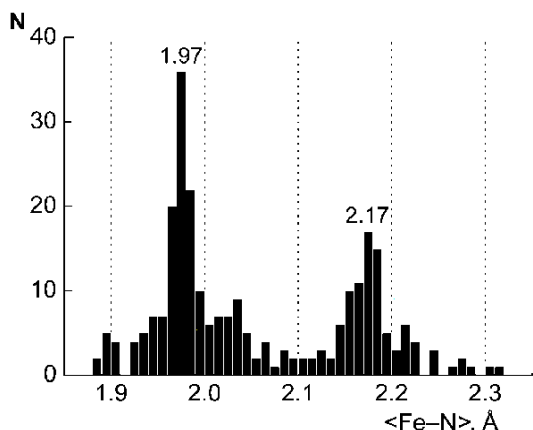


Рис. 4. Гістограма усереднених довжин зв'язку  $\langle \text{Fe-N} \rangle$  у комплексах заліза(II) згідно з Кембріджською структурною базою даних.

СП полягає в розгляді повносиметричних коливань октаедру  $A_{1g}$  як найбільш характерної його структурної зміни. Потенційна енергія центру СП виражається у вигляді  $E_{pi} = 1/2 [f_i \langle \text{Fe-N} \rangle_i^2]$ , де  $i = \text{BC, HC}$ . Зважаючи на значення довжин зв'язків  $\langle \text{Fe-N} \rangle$  для комплексів  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , наведених на рис. 4, графік у координатах  $E_{pi}$  від  $\langle \text{Fe-N} \rangle$  буде містити дві параболи, як це показано на рис. 2, б. Вібронні енергетичні рівні  $E_{\text{віброн}}(n) = h\omega_i(n+1/2)$  показані на рисунку у вигляді горизонтальних ліній. Горизонтальна відстань між їх центрами відповідає  $\Delta r_{\text{ВН}} \approx 0.2 \text{ \AA}$ , тоді як вертикальна різниця в положенні відображає стабілізацію НС-стану порівняно з ВС на енергію  $\Delta E_{\text{ВН}}$ . Приймаючи, що  $\omega_i = 1/2(\pi c)^{-1}(f_i/m^*)^{1/2}$  ( $m^*$  — зведена маса) та  $f_{\text{НС}} > f_{\text{ВС}}$ , густина вібронних рівнів на одиницю енергії більша для ВС-стану, ніж для НС (експериментальна величина для  $\omega_{\text{ВС}}$  становить близько 250, тоді як для  $\omega_{\text{НС}}$  — близько 400  $\text{cm}^{-1}$  [6]). Відповідно спінова мультиплетність у ВС-стані більша за НС, тому при низьких температурах стабілізується НС-конфігурація. При зростанні температури координаційний центр “перетворює” термічну енергію в коливальну, заселяючи більш високі енергетичні рівні до точки перетину адиабатичних кривих,  $\Delta_C$ , де амплітуда коливань  $\text{Fe-N}$  в НС-стані досягає значень коливань у ВС-стані і відбувається перехід  $\text{НС} \rightarrow \text{ВС}$ . Варто зазначити, що ця точка відповідає перетину термів  ${}^5T_{2g}$  та  ${}^1A_{1g}$  на діаграмі Танабе–Сугано (рис. 2, а) і є нестабільною областю значень сили поля лігандів  $\Delta_C$ , де комплексні молекули змінюють спінову конфігурацію.

З позицій принципів термодинаміки стабільність фази пояснюється зміною енергії Гібса, що складається з ентропійної  $S$  та ентальпійної  $H$  складових:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Типова зміна ентальпії при СП  $\Delta H_{\text{СП}} = H_{\text{ВС}} - H_{\text{НС}}$  для  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -вмісних систем знаходиться в межах 10–20  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , тоді як ентропія  $\Delta S_{\text{СП}} = S_{\text{ВС}} - S_{\text{НС}}$  змінюється в межах 50–80  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [7]. Термічний СП є ентропійно зумовленим процесом: у ВС-стані зростають ступені свободи системи. Так, відповідно до останніх даних, близько 27 % сумарної зміни ентропії у сполуках  $\text{Fe}^{\text{II}}$  припадає на зміну спінової мультиплетності:

$$\Delta S_{\text{сп}} = R \ln \left[ \frac{(2S+1)_{\text{ВС}}}{(2S+1)_{\text{НС}}} \right].$$

Близько 40 % складає внесок вібраційної ентропії внаслідок зміни частоти коливання зв'язків метал–ліганд:

$$\Delta S_{\text{вiб}} = R \ln \left[ \frac{\prod (1 - \exp(-\omega_{\text{HC}}/RT))}{\prod (1 - \exp(-\omega_{\text{BC}}/RT))} \right].$$

Залишок визначається величиною ентропії внаслідок зміни коливань ґратки.

З урахуванням того факту, що при однакових умовах (тип та заряд іона, тип ліганду) сила поля лігандів  $10Dq$  для комплексів з октаедричним оточенням складає  $9/4$  сили поля тетраедричного комплексу, стає зрозумілим, чому переважна більшість відомих комплексів зі СП є октаедричними. Лише нещодавно повідомлено про перший тетраедричний  $d^6$ -комплекс  $\text{Co}^{\text{III}}$  зі СП [8], хоча HC-тетраедричні комплекси кобальту були відомі раніше [9].

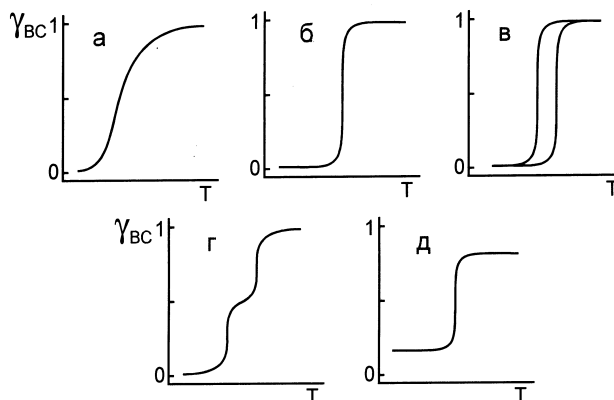


Рис. 5. Типи кривих залежності ВС-фракції ( $\gamma_{\text{BC}}$ ) від температури: а — плавна; б — різка; в — різка з гістерезисом; г — двоступенева; д — неповна.

Також слід звернути увагу на те, що на сьогодні відомі координаційні сполуки зі СП містять іони металів  $3d$ -перехідного ряду [ $\text{Cr}^{\text{II}}$  ( $d^4$ ),  $\text{Mn}^{\text{II/III}}$  ( $d^{5/4}$ ),  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$  ( $d^{6/5}$ ),  $\text{Co}^{\text{II/III}}$  ( $d^{7/6}$ )] окрім єдиного виключення, яким є комплекс  $4d$ -металу молібдену [ $\text{Mo}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{iPrO})_2$ ] ( $\text{bipy} = 2,2'$ -біпіридин) [10].

Залежність молярної частки ВС фази від температури  $\gamma_{\text{BC}}(T)$  для розчину комплексів, які проявляють СП, є завжди пальною і підпорядковується закону розподілу Больцмана. На протигагу цьому, в твердих сполуках ця залежність має інший вигляд завдяки взаємодіям між центрами СП. Відповідно до типу кривої, вирізняють плавні, різкі з гістерезисом чи без гістерезису, двоступеневі, неповні переходи, а також їх комбінації (рис. 5).

**Фізичні явища при СП.** Для визначення характеристик СП використовуються два типи методів. До першої групи належать методи, що характеризують зміну електронної конфігурації іона

$3d$ -метала, зокрема УФ, ІЧ, месбауєрівська ( $\gamma$ -резонансна), XANES спектроскопія та магнетохімічні вимірювання. Другу групу складають структурні методи, які характеризують структурні зміни координаційного оточення та кристалічної ґратки, тобто рентгеноструктурний аналіз (РСТА), рентгенофазовий аналіз (РФА), EXAFS спектроскопія тощо.

Найбільш зручним методом визначення спінового стану є вимірювання магнітної сприйнятливості, однак він є мало придатним для практичного застосування, де набагато зручнішими є детекція оптичних чи діелектричних параметрів. Останнє зумовлено зміною локальних електричних диполів та густини речовини при СП [11]. Для більшості сполук вище значення діелектричної константи  $\epsilon'$  проявляється у ВС-стані.

Прикладом сполуки, для якої було визначено три типи характеристик (діелектричну, оптичну та магнітну), є комплекс  $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{DAPP} = 1$ біс(3-амінопропіл)(2-піридилметил)-

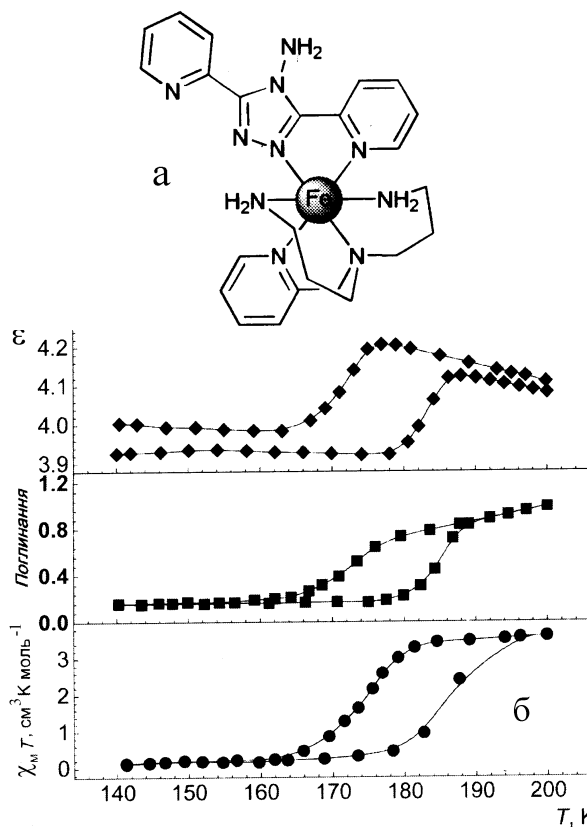


Рис. 6. а — Комплексний катіон сполуки  $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ ; б — петля термічного гістерезису, визначена вимірюванням діелектричної сприйнятливості, оптичних властивостей та магнітного відгуку комплексу.

амін], abpt = 4-аміно-3,5-біс(піридин-2-іл)-1,2,4-триазол) (рис. 6) [12]. Зміна трьох властивостей проявляється як фазовий перехід із гістерезисом шириною 10 К, центрованим при 176 К.

Слід зазначити, що в зв'язку з відсутністю загальноприйнятої мікроскопічної теорії явища СП, увага акцентується на проведенні інтенсивних систематичних досліджень впливу різноманітних факторів на його характеристики. Зокрема, в останні тридцять років була опублікована низка оглядів [12—15], в яких автори намагалися не тільки систематизувати накопичені дані, але й дати теоретичне обґрунтування різних аспектів СП.

Ефект оптичного нагнітання вперше був виявлений у НС-сполуці  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 4-пропілтетразол) при 20 К [16] за опромінення її зеленим лазером на довжині оптичного переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_{1,2}$  (514 нм), що приводило до заселення метастабільного за таких умов ВС-стану. Цей ефект дістав назву LIESST-ефекту (від Light-Induced Excited Spin State Trapping). Термічна релаксація до термодинамічно стійкого НС-стану спостерігається лише при температурах вищих за 50 К, тоді як основний механізм релаксації пояснюється тунелюванням крізь енергетичний бар'єр між двома станами. Також можна здійснити зворотне нагнітання з ВС у НС-стан, використовуючи червоне лазерне випромінювання з енергією, відповідною до переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  (820 нм), та з наступною релаксацією системи по ланцюжку  ${}^3T_2 \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ . Це зворотне заселення дістало назву зворотного LIESST-ефекту (reverse-LIESST). Механізм обох ефектів зображено на рис. 7. Було виявлено, що час життя в метастабільному стані тим довший, чим меншою є різниця  $\Delta E_{\text{BH}}$  і більшою величиною  $\Delta r_{\text{BH}}$ .

**Фактори, що впливають на характеристики СП.** Вирізняють декілька факторів, що визначають характеристики СП. Розглянемо найбільш важливі з них.

**Природа ліганду та аніону.** За зменшенням значення  $10Dq$  у координаційному оточенні кубічної симетрії ліганди можна розташувати в спектроскопічний ряд [17]. Для октаедричних комплексів  $[\text{FeA}_n\text{B}_{6-n}]$  емпіричним шляхом встановлено правило “усередненого оточення”, згідно з яким величина  $10Dq$  приблизно дорівнює усередненому значенню  $10Dq$  комплексів  $[\text{FeA}_6]$  та  $[\text{FeB}_6]$ :

$$10Dq([\text{FeA}_n\text{B}_{6-n}]) \approx \frac{n}{6}10Dq([\text{FeA}_6]) + \frac{6-n}{6}10Dq([\text{FeB}_6]) .$$

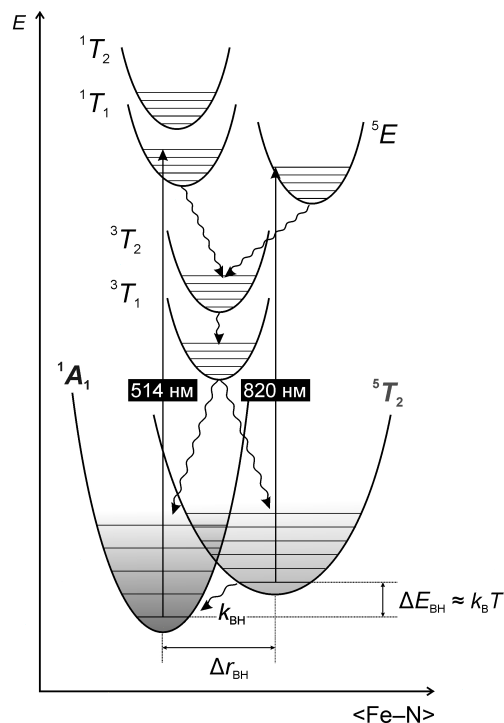


Рис. 7. Механізм прямого (514 нм) та зворотного (820 нм) LIESST-ефекту.

Наприклад, ВС при кімнатній температурі комплексу  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  (py = піридин) не проявляє СП при охолодженні [18]. Заміщення двох піридинових молекул на одну молекулу 1,10-фенантроліну (phen) приводить до утворення комплексу  $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{py})_2(\text{NCS})_2]$ , для якого спостерігається СП [19], так само, як для комплексу  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [20], причому величина  $T_{1/2}$  для першого комплексу дорівнює 106, а для другого — 176 К. Заміщення двох тіоціанатних груп на молекулу фенантроліну приводить до утворення повністю НС комплексного катіону  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ , тоді як заміна тіоціанат-іонів на сильнополюльні ціанідні аніони чи слабополюльні хлорид-аніони приводить до утворення НС-комплексу  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$  або ВС-комплексу  $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$  відповідно [21].

Внутрішньолігандне заміщення може значною мірою змінити параметри СП у комплексних молекулах, що можна проілюструвати на прикладі НС-катіону  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ . Введення замісника R у другу позицію молекули фенантроліну приводить до появи СП чи появи виключно ВС-поведінки іона  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Так, для перхлоратних солей замісник R =  $\text{CH}_3\text{O}$  викликає появу СП із значенням  $T_{1/2}$  близьким до 170 К, для  $\text{CH}_3$  воно дорів-

нює 130 К, тоді як для замісника СІ комплекс є високоспіновим [22]. Це зумовлено тим, що через присутність об'ємного замісника утруднюється наближення ліганда до центрального атома з реалізацією коротких зв'язків Fe–N, характерних для компактних НС-комплексних молекул. Додатковим ефектом є позитивний чи негативний індукційний ефект групи R, що згідно з квантово-хімічними розрахунками змінює електронну структуру ліганда.

Присутність сольватних молекул значною мірою впливає на СП комплексів Fe<sup>II</sup>. У випадку комплексу [Fe(pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·solv (pic = 2-амінопіколін) температура СП поступово зростає в ряду етанолат—метанолат—гідрат від 120 до 295 К [23]. Також чисельні приклади вказують на модифікацію параметрів СП при дегідратації. Ефект сольватації не завжди однаковий для різних систем і може приводити як до стабілізації НС-, так і ВС-станів [7]. Зокрема, в полімерній тривимірній системі {Fe(піразин)[Pt(CN)<sub>4</sub>]}·H<sub>2</sub>O втрата сольватної води збільшує температуру, за якої відбувається СП, з 225 до 310 К, а також підвищує різкість переходу [24]. З іншого боку, десольватація [Fe<sub>2</sub>(azpy)<sub>4</sub>(NCS)<sub>4</sub>]·solv, (azpy = транс-4,4'-азопіридин, solv = MeOH, EtOH чи iPrOH) приводить до зникнення СП при ~120 К, перетворюючи сполуку на ВС [25].

**Міжмолекулярні контакти.** В кристалічній ґратці між компонентами моноядерних систем зазвичай утворюються водневі або/та π–π стекінг-взаємодії, які відіграють основну роль у визначенні характеру СП. Для вивчення їх ролі для сполуки [Fe(pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> було детально досліджено ефект ізотопного заміщення (H/D) у різних позиціях ліганда та в сольватних молекулах [26]. Наприклад, для комплексу [Fe(pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>, де в якості сольватних виступають молекули C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD, а 2-амінопіколін має дейтеровані групи ND<sub>2</sub>, температура СП підвищується на ~15 К порівняно з вихідною сполукою з C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/NH<sub>2</sub>. Дейтеровані групи в обох випадках залучені у формування міжмолекулярного водневого зв'язування. З іншого боку, криві залежності магнетизації від температури системи з C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/NH<sub>2</sub> та дейтерованої системи з C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OH/NH<sub>2</sub> не відрізняються, оскільки в цьому випадку етильні групи не залучені у водневе зв'язування. Та-

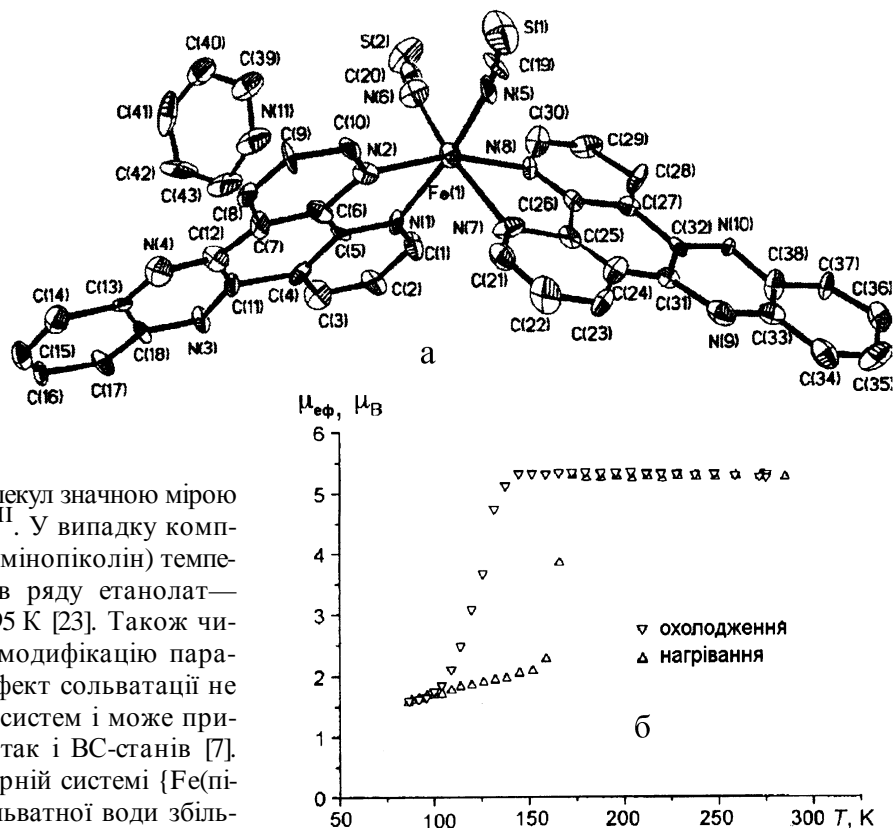


Рис. 8. *a* — Молекулярна будова комплексу [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]ppr; *б* — залежність магнітної сприйнятливості від температури системи.

кож знайдено, що в координаційних полімерних триазольних системах кристалізаційна вода суттєво змінює різкість СП, тоді як дегідратація приводить до більш плавного переходу [27]. Найбільш яскравим прикладом систем з π–π-взаємодіями є сполуки [Fe(L)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], де L = phen [28] та дипіридило[3,2-*a*:2'3'-*c*]феназін [29] (рис. 8). На основі структурних досліджень зроблено висновок, що в цих двох системах різкий СП зумовлений присутністю сильних міжмолекулярних взаємодій між лігандами комплексних молекул.

**Розмірність молекулярної будови.** Параметри СП у мономерних комплексах пов'язують з ефективними міжмолекулярними взаємодіями, що сприяють різкості (кооперативності) переходу. Для її підвищення використовують місткові ліганди, здатні ковалентно зв'язувати суміжні металічні центри. Наприклад, збільшення розмірності молекулярної будови триазольних комплексів від триядерної до одновимірної полімерної приводить до зміни характеристик СП: зростає температура пе-



реходу, збільшуються його різкість та ширина гістерезису (до 60 К) [30]. Іншим прикладом є комплекс  $\{[\text{Fe}_2(\text{NCS})_2(\mu\text{-bprpz})_2]\text{X}_n\}$ , де X може бути монодентатним піридинвісним лігандом з  $n=2$  [31] або містковим 4,4'-біпіридином з  $n=1$  [32] ( $\mu\text{-bprpz} = 3,5\text{-біс(піридин-2-іл)піразолат}$ ). В останній сполуці реалізація одновимірної будови приводить до появи гістерезису СП. Магнітні дослідження двовимірної сполуки  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{btr} = 4,4'\text{-біс-1,2,4-триазол}$ ) виявили кооперативний СП при 134 К з петлею гістерезису шириною 21 К. Нарешті, сполука  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$  з тривимірною молекулярною будовою має двоступеневий перехід із гістерезисом шириною 3 К [33]. Загалом, гістерезис та різкість СП у полімерних сполуках залежить від анізотропності структури, при цьому спостерігається зменшення різкості та ширини гістерезису в ряду  $1\text{D} > 2\text{D} > 3\text{D}$  [34].

**Поліморфізм.** Варіація структури комплексних молекул та зміна міжмолекулярних зв'язків у поліморфних модифікаціях сполук є яскравим свідченням впливу будови на параметри СП. Вперше ефект поліморфізму в комплексах зі СП було зафіксовано для  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$ , де L = 1,10-фенантролін (X = S, Se) або 2,2'-біпіридин (X = S) [35, 36]. Пізніше було структурно охарактеризовано й інші системи. Як приклад можна навести тіоціанатний комплекс  $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$ , де bt = 2,2'-бітіазолін, що був отриманий у поліморфних модифікаціях А (P1) та В (C2/c), які істотно відрізняються за магнітною поведінкою. Так, поліморф А показує різкий СП при  $\sim 180$  К з гістерезисом 10 К, тоді як поліморф В залишається у ВС-стані в усьому діапазоні температур [37]. Порівняння молекулярної будови поліморфів вказує на те, що причиною відмінності в параметрах СП слід вважати деформацію комплексних молекул при їх упаковці в кристалічну ґратку та відмінності міжмолекулярного зв'язування (рис. 9).

**Ізоморфне заміщення.** В комплексах  $\text{Fe}^{\text{II}}$  зі СП заміщення здійснюється введенням в їх ґратку ізоструктурних комплексів  $\text{Zn}^{\text{II}}$  або  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Якщо у вихідній сполуці СП є різким, при розведенні він стає більш плавним, наближаючись за характером до больцманівського розподілу, характерного для СП у розчинах. Причиною цього є збільшення відстаней між координаційними центрами та зменшення або зникнення взаємодій між ними [7]. На рис. 10 наведено криві магнетизації для серії сполук  $\{\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ , де  $x$  змінюється від 0.40 до 0.95 [38].

**Дефекти кристалічної ґратки.** Механічне подрібнення зразків або використання різних синтетичних процедур для їх приготування значною мірою впливають на СП. Першорядною причиною цього є виникнення дефектів ґратки при механічній обробці або швидкому осадженні сполуки, тоді як розмір часток до певної межі має другорядне значення, що можна проілюструвати нещодавно проведеними дослідженнями нанорозмірних часток триазольних комплексів зі СП [39].

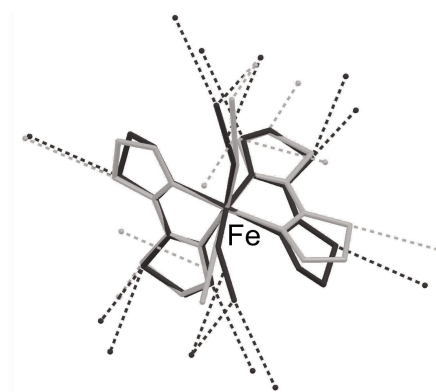


Рис. 9. Мінімізоване перекриття комплексної молекули  $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$  у поліморфах А (сірий) та В (чорний) у ВС-стані. Пунктирними лініями зображені міжмолекулярні контакти в поліморфах.

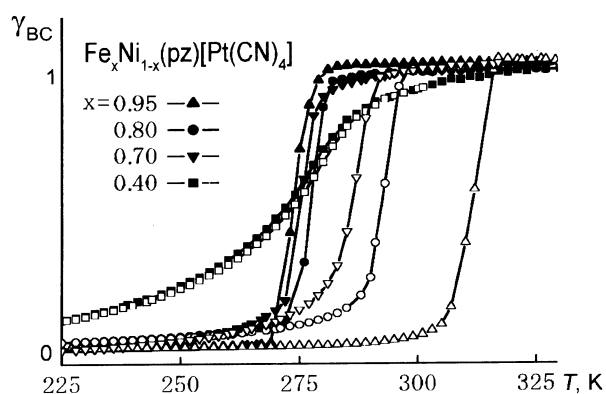


Рис. 10. Залежність частки ВС-фракції  $\gamma_{\text{BC}}$  як функції від температури сполуки  $\{\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ . Незаповнені символи відповідають нагріванню, заповнені — охолодженню.

**Модель Сліхтера–Дрікамера.** Для параметризації перетворення  $\text{NC} \leftrightarrow \text{BC}$  найбільшого поширення набула модель Сліхтера–Дрікамера, яка описує відхилення спінового переходу від класичного больцманівського розподілу [40]. Аналітично модель представлено у вигляді неявного рівняння:

$$\ln\left(\frac{1 - \gamma_{BC}}{\gamma_{BC}}\right) = \frac{\Delta H_{СП} + \Gamma(1 - 2\gamma_{BC})}{RT} - \frac{\Delta S_{СП}}{R},$$

де критичній температурі  $T_{1/2}$  відповідає точка рівноваги  $\gamma_{BC} = \gamma_{HC} = 0.5$ , за якої  $\Delta G = 0$ , тобто  $T_{1/2} = \Delta H_{СП} / \Delta S_{СП}$ , тоді як умова для спостереження гістерезису визначається нерівністю  $\Gamma > 2RT_{1/2}$ , де  $\Gamma$  є параметром кооперативності.

**Бістабільність і гістерезис при СП. Перспективи практичного застосування явища СП.** Бістабільність при СП визначається оборотним процесом переходу з ВС у HC-стабільні електронні стани при накладанні контрольованого збудження при сталій температурі, що обумовлює виникнення гістерезису (рис. 5, в). Його ширина та значення температури, за якої він центрований, є головними характеристиками, а їх контроль — основною метою досліджень СП.

Через чисельність і складність факторів, які впливають на СП, на сьогоднішній день не знайдено методів тонкого налаштування (fine-tuning) температури та різкості СП. Тому пошук та створення нових систем із СП носить більшою мірою емпіричний характер. Практичний інтерес для технічного застосування становить СП з гістерезисом, який відбувається за температури, близької до кімнатної. На сучасному етапі розвитку координаційної хімії основні тенденції в області досліджень явища СП можна поділити на декілька напрямків: вивчення впливу на характер СП методу підготовки сполук та форми існування зразків, наприклад, у вигляді тонких плівок, наночасток та нанокристалів [41, 42]; дослідження можливості застосування СП в технологіях, типових для виготовлення напівпровідникових пристроїв [43]; вивчення властивостей нанорозмірних часток та окремих комплексних молекул із СП та створення на їх основі електронних пристроїв [44]; створення нових мультифункціональних сполук, в яких СП є залежним від іншої добре контрольованої функції, наприклад, комплексів з фотоактивним лігандом [45], алкілвмісних сполук з контрольованою температурою плавлення [46], пористих матеріалів, здатних проявляти залежність СП від сорбції–десорбції сольвентів, газів [47] тощо. Також перспективними є дослідження залежності нелінійно-оптичних (НЛО) характеристик сполуки від СП [48].

На сьогодні продемонстровано прототипи елементів пам'яті [30], індикаторів температури [30], елементів термохромних дисплеїв [30], а також “розумні” контрастні агенти для магніторезонансної

томографії [49], в яких використовується гістерезис СП. Окрім можливості термічного впливу, перемикання між двома станами в інтервалі термічного гістерезису можна зумовити дією магнітних імпульсів [50], світлом [51] чи зміною тиску [11].

#### СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ В СПОЛУКАХ ЗАЛІЗА (II)

Переважає більшість представлених у літературі сполук зі СП є комплексами заліза(II) в оточенні  $N_6$ , значно менша кількість публікацій присвячена сполукам заліза (III) та кобальту (II) [52]. Причину цього слід шукати в значній стійкості до окиснення сполук заліза (II) з гетероциклічними лігандами, а також у відносній простоті синтезу таких лігандів, а також у відносній простоті синтезу таких лігандів. Додатковим фактором виступає простота детекції СП не лише за допомогою специфічних спектральних та магнетохімічних методів, але й оптичних вимірювань завдяки вираженому термохромізму. Також важливу роль для інтенсифікації таких досліджень відіграв розвиток методу месбаурівської (ядерної  $\gamma$ -резонансної, ЯГР) спектроскопії на ізотопі  $^{57}\text{Fe}$ , який дозволив значно спростити і поліпшити якість та кількісну ідентифікацію валентних та спінових станів іонів заліза.

Згідно з наведеними в літературі чисельними прикладами типів сполук заліза (II), їх зручно класифікувати як моноядерні (0D), полімерні одновимірні (1D), двовимірні (2D) та тривимірні (3D) комплексні сполуки зі СП. Останні два типи представлені в основному комплексами з полімерною будовою, зумовленою містковими поліціанометалато-аніонами, до яких, зокрема, відносяться аналоги так званих клатратів Хофмана і берлінської лазури та які розглянуті в низці публікацій [53, 54]. У цьому огляді будуть представлені моноядерні триподандвмісні та одновимірні полімерні триазолвмісні комплекси. В той час як перший тип проявляє СП без гістерезису, другий є класичним представником бістабільних сполук з кооперативним СП та істотним гістерезисом. Значна кількість експериментальних даних дозволила зробити узагальнення, які представлені нижче.

#### Моноядерні подандвмісні комплекси заліза (II)

Виділяють декілька структурних типів моноядерних подандвмісних сполук (рис. 11, а–к).

**Тип 1.** Перше повідомлення щодо триподандвмісних комплексів  $3d$ -металів було опубліковано в 1957 Ліонсом та Мартіном [55]. Цей клас сполук одержано конденсацією трифуркатного симетричного триаміну *tach* (цис,цис-1,3,5-циклогексантриамін) з трьома еквівалентами піколінальдегіду в присутності солей металів (рис. 11, а). Автори від-



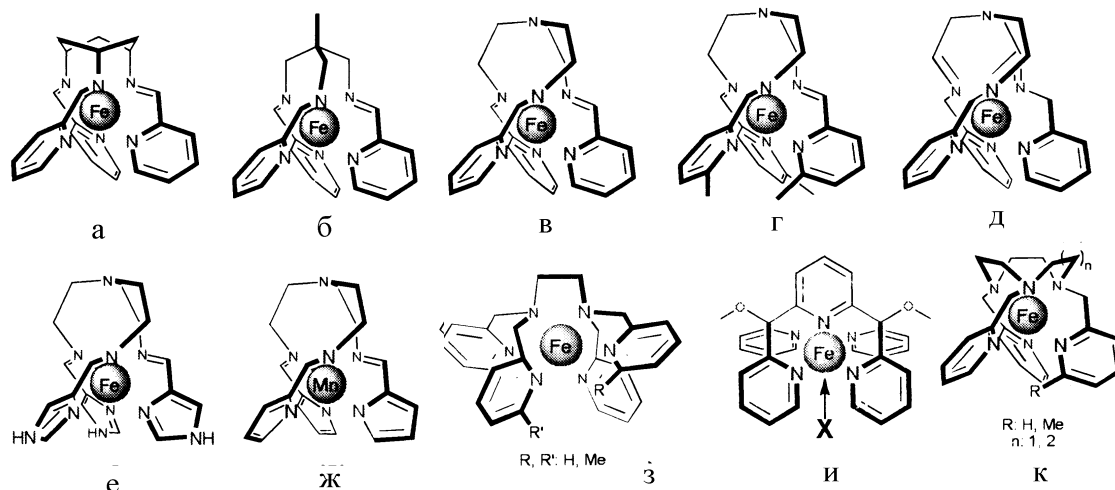


Рис. 11. Схематичні структури подандвмісних моноядерних комплексів заліза (II) типів 1 (а-ж), 2 (з), 3 (и) та 4 (к).

значили, що при кімнатній температурі комплекс з перхлоратом заліза (II) проявляє діамангітну поведінку. Пізніше була досліджена серія подібних комплексів з метою встановлення кореляцій між спектроскопічними даними та молекулярною будовою [56]. Прогрес у даному напрямку було досягнуто Райфом, який на основі даних  $^{57}\text{Fe}$  месбауерівської спектроскопії зміг передбачити значне твіст-викривлення координаційного псевдооктаедру  $\text{FeN}_6$  для вищезгаданої сполуки [57]. Пізніше було досліджено структури цинку (II) та кобальту (II) і на основі даних РФА зроблено висновок про неізоморфність їх із сполукою заліза (II) [58]. В той же час комплекси  $3d$ -металів на основі триаміну *tame* (2,2,2-трис(амінометил)етан) з трьома піридиновими замісниками привертала увагу дослідників головним чином у зв'язку з їх особливою молекулярною будовою (рис. 11, б) [59]. Виявлено, що у випадку сполук заліза (II) координаційний поліедр є тригонально викривленим октаедром, причому послідовність  $\text{Zn}^{\text{II}} \sim \text{Mn}^{\text{II}}(\text{BC}) < \text{Co}^{\text{II}}(\text{BC}) < \text{Ni}^{\text{II}} < \text{Fe}^{\text{II}}(\text{HC})$  відповідає ступеню наближення до октаедричної симетрії. Перший опис HC-комплексу  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , утвореного лігандом  $\text{tren}(\text{py})_3$  (трис[3-аза-4-(2-піридил)бут-3-енил]амін), був представлений Меаллі та Лінгфелтером [60] (рис. 11, в), однак ця публікація більше стосувалася стереохімічних аспектів і була спробою узагальнити фактори, що приводять до тригональних викривлень координаційного поліедру.

Пізніше з'явилася вичерпна серія публікацій, присвячених СП (у твердому стані) та ефектам спінової рівноваги (у розчині) в метилзаміщених *tren*-

похідних [*tren* = трис(2-аміноетил)амін] [61, 62]. Було знайдено, що комплекс з  $\text{PF}_6^-$ -аніоном та піридинвмісним лігандом з метильними замісниками  $\text{tren}(6\text{-Mepu})_3$  (= трис[3-аза-4-(6-метил-2-піридил)бут-3-енил]амін) (рис. 11, з) виявляє плавний СП з  $T_{1/2} = 214 \text{ K}$  [61], а з  $\text{ClO}_4^-$  — при 233 K [63]. Із структурних даних були опубліковані лише окремі деталі, зокрема, довжини зв'язків Fe–N та твіст-кути викривленого координаційного октаедру. Ця сполука, а також асиметрично-заміщені *tren*-(6-*Mepu*) $_2$ (*py*)- та *tren*(6-*Mepu*)(*py*) $_2$ -похідні використовувалися як модельні системи в ряді спектроскопічних досліджень [64, 65]. Інший комплекс  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (рис. 11, д), одержаний за реакцією відновлення  $\text{Fe}^{\text{III}}$  лігандом  $\text{H}_6\text{-tren}(\text{py})_3$  [= трис{2-[(2-піридилметил)аміно]етил}амін], має плавний неповний СП з  $T_{1/2} = 140 \text{ K}$  [66].

Протягом останніх років з'явилося декілька детальних досліджень впливу протиіонів та замісників на характеристики СП в імідазолвмісних системах, один з типів яких наведено на рис. 11, е [67, 68]. Виявлено, що в залежності від структурних особливостей та ступеня депротонування, комплекси заліза (II) можуть мати одноступеневий чи двоступеневий, плавний чи різкий перехід з одночасно вираженим термохромним ефектом від помаранчевого (BC) до темно-червоного (HC). Опромінення цих комплексів при низькій температурі зеленим/червоним лазером спричиняло збільшення/зменшення магнітної сприйнятливості, що пояснюється LIESST/зворотним-LIESST-ефектом. На противагу системам з  $\text{tren}(\text{py})_3$ , що утворюють комплекси виключно із  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , імідазолні аналоги

можуть давати також комплекси з  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , НС або з СП у залежності, зокрема, від ступеня депротонізації лігандів [69]. Інший тип комплексів, а саме протоновані піразольні *tren*-вмісні комплекси  $\text{Fe}^{\text{II}}$  знаходяться у ВС-стані [70] або показують низькотемпературний СП [71], аналогічно до частково депротонованих змішановалентних псевдодимерів заліза (II)–заліза (III) [72].

Моноядерний хелатний комплекс  $\text{Fe}^{\text{III}}$  з трьохзарядною основою Шифа, похідною піролу, виявляє НС-характер [73]. Це пояснюється надзвичайно сильним лігандним полем, що і спонукало дослідити комплекс з  $\text{Mn}^{\text{III}}$  (рис. 11, ж), який має високе значення сили поля, за якого спостерігається СП. Дійсно, магнітні вимірювання цієї сполуки виявили різку зміну величини спіну  $S$  з 1 до 2 при  $T_{1/2} = 44$  К (рис. 12).

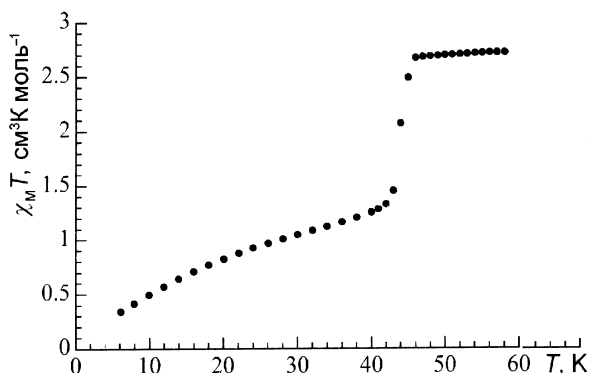


Рис. 12. Крива залежності  $\chi_M T$  від температури для  $\{\text{Mn}(\text{tren}(\text{pyrol})_3)\}$ .

**Тут 2**, структура якого зображена на рис. 11, з, об'єднує два аліфатичні та чотири піридинові атоми азоту і може створювати лігандне поле, достатнє для спостереження СП. У залежності від числа та типу замісників одержано виключно НС-чи ВС-комплекси або комплекси зі спіновою рівновагою [74]. В монотетильно-заміщеному комплексі, який за геометрією наближається до призматичного, на основі РСтА виявлено значне викривлення координаційного поліедру [75]. Для цієї сполуки, а також для іншої з незаміщеним лігандом, швидкість перетворення між спіновими станами складає  $10^7 \text{ с}^{-1}$ , що відповідає часу життя збудженого  $^{57}\text{Fe}$ , тобто унеможливує адекватну інтерпретацію  $^{57}\text{Fe}$  месбауерівських спектрів цих двох сполук [76].

**Тут 3**. Магнітна поведінка систем заліза (II), утворених лігандом 2,6-біс(метоксидипіридин-2-іл-

метил)піридином (PY5) (рис. 11, у), була описана нещодавно. Знайдено, що властивості комплексів значною мірою визначаються природою групи X (рис. 11, у). Так, з лігандами сильного поля, на зразок ацетонітрилу та піридину, комплексні молекули знаходяться виключно в НС-конфігурації [77], з азид-аніоном та метанолом проявляється СП, в той час як бензойна кислота та хлорид-аніон стабілізують ВС-стан [78]. Також проведено дослідження структури комплексів при різній температурі в різних спінових конфігураціях методами РСтА та за допомогою XANES і EXA-FS спектроскопії.

**Тут 4**. У порівнянні з лінійними триаминами макроциклічний 1,4,7-триазаціклонан створює сильне лігандне поле. Так, функціоналізація молекули до симетричного гексадентатного ліганду шляхом введення трьох 2-піридилметильних груп дозволила одержати стабільний НС-комплекс заліза (II) [79] (рис. 11, к). У результаті розширення макроциклу на одну  $\text{CH}_2$ -групу до 10-членного триаза-макроциклу спостерігається СП у розчині при  $T_{1/2} = 282$  К [80]. Введення метильної групи в один з трьох замісників ліганду також є достатнім для перетворення вихідного НС-комплексу на новий комплекс з СП при  $T_{1/2} = 380$  К [80].

**1,2,4-Триазольвмісні комплекси заліза(II) зі СП.** Серед усіх відомих сполук заліза (II) з СП полімерні триазольні системи мають найбільший потенціал для технічного використання, наприклад, у молекулярній електроніці або в якості температурних сенсорів [30], завдяки майже ідеальним характеристикам СП в цих сполуках: температурі переходу близької до кімнатної, значному термічному гістерезису, високій хімічній стабільності та вираженому термохромізму.

Термохромізм триазольних комплексів визначається майже виключно  $d-d$ -переходами в хромофорі  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6$  через відсутність смуг переносу заряду метал—ліганд (MLCT) чи ліганд—метал (LMCT) у видимій області спектру. Тому ВС-форма сполук зазвичай безбарвна, зі смугою поглинання переходу  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ , локалізованою при 770–920 нм [81]. В УФ-спектрах НС-сполук спостерігається смуга забороненого за симетрією переходу  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  при 520–550 нм, яка визначає фіолетово-червоне забарвлення комплексів. Кількісно оцінюючи зміни інтенсивностей смуг поглинання УФ-спектру при зміні температури, можна дослідити характер СП [82].

З триазольними лігандами реалізуються декілька типів координації, однак місткове зв'язування  $N1, N2$  є найбільш поширеним (рис. 13). У цьо-

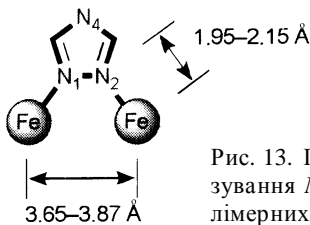


Рис. 13. Геометрія місткового зв'язування  $N1, N2$  1,2,4-триазолу в полімерних комплексах заліза (II).

му випадку два сусідні атоми заліза (II) знаходяться на відстані 3.65—3.87 Å, яка залежить від довжини зв'язку Fe–N, визначеної спіновим станом заліза (1.95—2.15 Å).

Дослідження триазольмісних систем заліза (II), в яких проявляється СП, розпочалися з роботи Хааснута [83] та розвинуті групою Лавренової з Новосибірського державного університету [84, 85]. Значне зростання інтересу до цих систем пов'язано з дослідженнями співробітників групи Кана, які на початку 1990-х років повідомили про успішний контроль властивостей СП у так званих “молекулярних сплавах” триазольних комплексів [86]. Були синтезовані комплекси з температурою переходу та шириною гістерезису, придатними для використання за кімнатної температури.

Відповідно до роботи [30], виокремлюють чотири типи СП у триазольмісних сполуках заліза (II).

1) Дуже різкий повний СП з добре означеним термічним гістерезисом, що відтворюється при декількох термічних циклах. Спостерігається в сполуках  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  ( $\text{NH}_2\text{trz} = 4H$ -1,2,4-триазол-4-амін) [84] та  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ( $\text{Htrz} = 4H$ -1,2,4-триазол,  $\text{trz} = 1,2,4$ -триазолат аніон) [87] (рис. 14).

Різкість переходу пов'язана з кооперативністю взаємодій між суміжними координаційними центрами завдяки сильним короткосяжним внутріш-

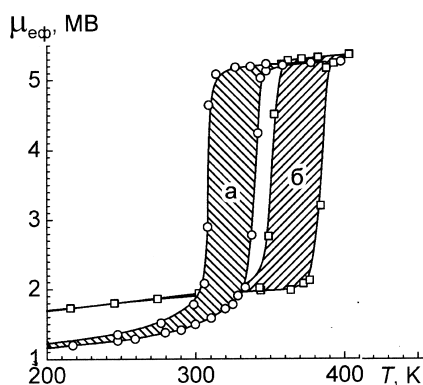


Рис. 14. Петлі гістерезису магнітної сприйнятливості в сполуках  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (а) та  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (б).

ньоланцюговим взаємодіям через місткові триазольні групи [88]. З іншого боку, кооперативні взаємодії далекого порядку також відіграють важливу роль у визначенні параметрів СП [89].

2) СП відбувається більш плавно, тоді як петля гістерезису сягає 5—20 К. Багато комплексів типу  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{Аніон}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  виявляють таку поведінку [85, 90], наприклад,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  має гістерезис шириною 7 К, центрований при 255 К. У системах з менш різким переходом кооперативність опосередковується молекулами води або сульфонатними групами [86].

3) Зміна спінового стану керована процесами дегідратації–гідратації, наприклад, у сполуці  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](p\text{-tol})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $p\text{-tol} = \text{тозилат}$ ) [82]. При кімнатній температурі сполука є НС та має фіолетове забарвлення, однак при нагріванні до 361 К некоординована молекула води вивільняється, що супроводжується різким переходом з НС- у ВС-стан. Перехід  $\text{BC} \leftrightarrow \text{НС}$  для дегідратованої сполуки  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](p\text{-tol})_2$  набагато плавніший. Зазвичай, подібні сполуки гігроскопічні та у вологій атмосфері самочинно повертаються до вихідного гідратованого стану.

4) Сполуки цього типу нагадують попередній тип з двома відмінностями: СП для дегідратованих сполук локалізується при значно нижчій температурі, ніж для кристалогідрату, та сполука не гігроскопічна за звичайних умов. Типовим прикладом є  $[\text{Fe}(\text{hyettrz})_3](3\text{-нітрофенілсульфонат})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{hyettrz} = 4$ -(2'-гідроксиетил)-1,2,4-триазол) [91], для якого оптичним способом зафіксовано СП при 370 К, тоді як у зневодненому зразку  $[\text{Fe}(\text{hyettrz})_3](\text{Аніон})_2$  перехід центрований при 105 К. Іншими словами, вихідне фіолетове забарвлення зникає при нагріванні вище кімнатної температури та зберігається при охолодженні до низьких температур.

Вже для перших 1,2,4-триазольмісних комплексів заліза (II) на основі даних елементного аналізу та ІЧ-спектральних даних було зроблено припущення щодо їх полімерної будови [83]. Майже двадцять років потому дослідження сполуки  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  EXAFS та WAXS (wide angle X-ray scattering) методами підтвердило її полімерну будову з містковими триазольними і триазолат групами та з іоном заліза (II) в  $N_6$ -координаційному оточенні (рис. 15) [92]. Напротивагу мідь (II)-вмісним аналогам  $[\text{Cu}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  та незважаючи на багаточисельні спроби так і не вдалося одержати триазольмісні полімери заліза (II) в кристалічному стані [93]. У ряді випадків у ви-

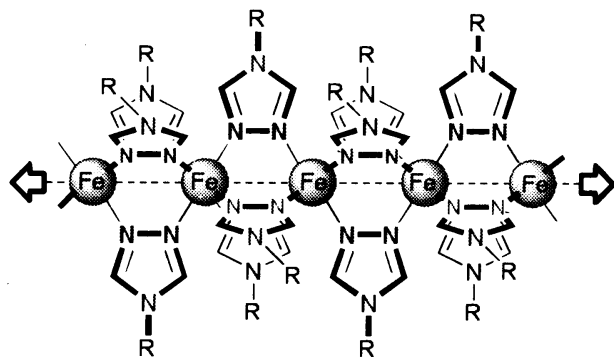


Рис. 15. Одновимірна будова полімерних комплексів на основі триазолу із замісником R.

гляді монокристалів було виділено триядерні комплекси загальної формули  $[\text{Fe}_3(\text{Rtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Аніон})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , де лише середній іон заліза (II) оточений шістьма триазольними залишками та зазнає СП при охолодженні [94].

Для спостереження кооперативного та повного СП у триазольних комплексах важливим фактором є наявність сольватних молекул води. Загалом, включення молекули розчинника стабілізує НС-стан [95]. Наприклад, для сполуки  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{2.85}(\text{NH}_2\text{trz})_{0.15}](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  різкий СП при 305 К зі значним гістерезисом спостерігається лише в герметично запаяній ампулі з кількома краплями води. При кімнатній температурі та при нормальному тиску дегідратація призводить до плавного СП з  $T_{1/2} = 265$  К та значно меншим гістерезисом [86].

Аналіз впливу типу аніонів на стан центрального іона та локальну симетрію  $N_6$  поліедру для серії сполук  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Аніон})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  дозволив встановити, що температура переходу  $T_{1/2}$  зворотно пропорційна розміру аніонів:  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^-$  [96]. EXAFS дослідження НС-комплексів виявили, що довжини зв'язків Fe–N мають тенденцію до збільшення у вищезазначеній послідовності [97], а в подальшому  $^{57}\text{Fe}$  месбауерівська та флуоресцентна спектроскопії підтвердили наявність кореляції між зменшенням між-атомних відстаней та підвищенням ступеня ковалентності зв'язків Fe–N [98]. Таким чином, збільшення температури СП при зміні аніону пов'язане з підвищенням сили взаємодії аніон–катион та результуючого електростатичного тиску [96]. Також варто зазначити, що для сполуки  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-нітрофенілсульфонат})_2$  виявлено зсув температури переходу до вищих значень при накладанні зовнішнього тиску (від 105 К при 1 бар до 270 К

при 8.9 кбар) без суттєвої зміни ширини гістерезису [99]. Ці факти пояснено тим, що електростатичний тиск аніонів та зовнішній тиск зумовлюють подібні ефекти. Обидва приводять до значного зсуву температури переходу без суттєвого впливу на ширину гістерезису.

Незважаючи на те, що для триазольних комплексів не виявлено кореляції між природою замісників у системах типу  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{Аніон})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  та результуючими магнітними властивостями, було розроблено методи синтезу змішанолігандних сполук з бажаними параметрами СП. Ці так звані “молекулярні сплави” одержують з двох типів триазольних лігандів, наприклад, 4-аміно-1,2,4-триазолу ( $\text{NH}_2\text{trz}$ ) та 1H-1,2,4-триазолу (Htrz). Для сполуки  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  встановлено індивідуальні характеристики СП з  $T_{1/2}$ , що залежать виключно від величини  $x$  [100]. Також для контролю СП можна застосувати суміш аніонів:  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{Аніон})_{1-x}(\text{Аніон}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [30].

Таким чином, представлено сучасний погляд на явище СП, його теоретичні засади, методи дослідження явища, а також на прикладі моноядерних триподандвмісних та полімерних триазольних комплексів заліза (II) проілюстровано чинники, які впливають на характеристики СП. Окрім багатой фізико-хімічної феноменології, яка спостерігається в комплексах 3d-металів при СП, той факт, що цей процес також супроводжується вираженою зміною кольору, діелектричних та магнітних характеристик, відкриває перспективи застосування подібних матеріалів у техніці.

Можна очікувати, що більш глибоке осмислення факторів, які мають вплив на СП та створення нових сполук, що враховують особливості структурних перетворень при СП, буде сприяти розробці та отриманню у найближчі роки нових високоефективних функціональних матеріалів на основі комплексів зі СП.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены теоретические основы и характеристики протекания явления спинового перехода, являющегося внутреннеионным переносом электронов между  $e$  и  $t_2$  энергетическими уровнями иона переходного металла и сопровождающегося структурными превращениями координационного полиэдра. В зависимости от особенностей строения вещества могут реализовываться различные типы спинового перехода, в частности плавный, резкий с гистерезисом или без гистерезиса, двухступенчатый, неполный переход, а также их комбинации. Приведены примеры соединений с разными типами спинового перехода, а именно моноядерные три-

подандсодержащие и одномерные полимерные триазол-содержащие комплексы. В то время как первые проявляют спиновый переход без гистерезиса, вторые являются классическими представителями соединений со значительным гистерезисом спинового перехода.

SUMMARY. The review is devoted to theoretical backgrounds and characteristics of the spin transition phenomenon, which is an intra-ionic electron transfer between  $e$  and  $t_2$  energy levels of a transition metal ion, and which is accompanied by structural transformations of coordination polyhedron. Depending on the structural features of compounds, different types of the spin transition can be realized, particularly gradual, abrupt with (without) hysteresis, two-step, incomplete transitions, and also their combinations. Examples of compounds with different types of the spin transition are given, namely, mononuclear tripodand-based and one dimensional polymeric triazolebased complexes. If the first type shows spin transition without hysteresis, the second type represents classical compounds with a large hysteresis of the spin transition.

1. Cambi L., Szego L. // Ber. Deutsch. Chem. Ges. -1931. -**64**. -P. 2591—2598.
2. Coryell C.D., Stitt F., Pauling L. // J. Amer. Chem. Soc. -1937. -**59**, № 4. -P. 633—642.
3. Orgel L. // Proc. 10th Solvay Conf., Brussels, 1956.
4. Ewald A.H., Ross I.G., White A.H., Martin R.L. // Proc. R. Soc. London, A. -1964. -**280**, № 138. -P. 235—257.
5. Real J.A., Gaspar A.B., Mucos M.C. // Dalton Trans. -2005. -№ 12. -P. 2062—2079.
6. Sorai M., Ensling J., Gülich P. // Chem. Phys. -1976. -**18**, № 1—2. -P. 199—209.
7. Gülich P., Goodwin H.A. // Top. Curr. Chem. -2004. -**233**. -P. 1—47.
8. Shay D.T., Yap G.P.A., Zakharov L.N. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. -2005. -**44**. -P. 1508—1510.
9. Byrne E.K., Richeson D.S., Theopold K.H. // Chem. Commun. -1986. -№ 19. -P. 1491—1492.
10. Chisholm M.H., Kober E.M., Ironmonger D.J., Thornton P. // Polyhedron. -1985. -**4**, № 11. -P. 1869—1874.
11. Bousseksou A., Molnar G., Demont P., Menegotto J. // J. Mater. Chem. -2003. -**13**, № 9. -P. 2069—2071.
12. Bousseksou A., Molnar G., Matouzenko G. // Eur. J. Inorg. Chem. -2004. -№ 22. -P. 4353—4369.
13. König E., Ritter G., Kulshreshtha S.K. // Chem. Rev. -1985. -**85**, № 3. -P. 219—234.
14. Зеленцов В.В., Мокшин В.М., Соболев С.С., Шумилов В.П. // Хим. физика. -1988. -**7**, № 1. -С. 51—59.
15. Gülich P., Hauser A., Spiering H. // Angew. Chem., Int. Ed. -1994. -**33**, № 20. -P. 2024—2054.
16. Decurtins S., Gülich P., Kohler C.P. et al. // Chem. Phys. Lett. -1984. -**105**, № 1. -P. 1—4.
17. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. -Київ: Перун, 1999.
18. Little B.F., Long G.J. // Inorg. Chem. -1978. -**17**, № 12. -P. 3401—3413.
19. Claude R., Real J.A., Zarembowitch J. et al. // Inorg. Chem. -1990. -**29**, № 22. -P. 4442—4448.
20. Real J.A., Gallois B., Granier T. et al. // Ibid. -1992. -**31**, № 24. -P. 4972—4979.
21. Madeja K., König E. // J. Inorganic and Nuclear Chem. -1963. -**25**. -P. 377—385.
22. Gülich P. // Struct. Bonding (Berlin). -1981. -**44**. -P. 83—195.
23. Sorai M., Ensling J., Hasselbach K.M., Gülich P. // Chem. Phys. -1977. -**20**, № 2. -P. 197—208.
24. Bonhommeau S., Molnar G., Galet A. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. -2005. -**44**, № 26. -P. 4069—4073.
25. Halder G.J., Kepert C.J., Moubaraki B. et al. // Science. -2002. -**298**, № 5599. -P. 1762—1765.
26. Gülich P., Köppen H., Steinhäuser H.G. // Chem. Phys. Lett. -1980. -**74**, № 3. -P. 475—480.
27. Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al. // Inorg. Chem. -2008. -**47**, № 11. -P. 10232—10245.
28. Gallois B., Real J.A., Hauw C., Zarembowitch J. // Ibid. -1990. -**29**, № 6. -P. 1152—1158.
29. Zhong Z.J., Tao J.Q., Yu Z. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1998. -**3**. -P. 327—328.
30. Kahn O., Martinez J. // Science. -1998. -**279**. -P. 44—48.
31. Nakano K., Suemura N., Kawata S. et al. // Dalton Trans. -2004. -№ 7. -P. 982—988.
32. Yoneda K., Adachi K., Hayami S. et al. // Chem. Commun. -2006. -№ 1. -P. 45—47.
33. Garcia Y., Kahn O., Rabardel L. et al. // Inorg. Chem. -1999. -**38**, № 21. -P. 4663—4670.
34. Salmon L., Bousseksou A., Donnadieu B., Tuchagues J.P. // Ibid. -2005. -**44**, № 6. -P. 1763—1773.
35. König E., Madeja K., Watson J.K. // J. Amer. Chem. Soc. -1968. -**90**. -P. 1146—1153.
36. König E., Madeja K. // Inorg. Chem. -1967. -**6**, № 1. -P. 48—57.
37. Galet A., Gaspar A.B., Muñoz M.C. et al. // Ibid. -2006. -**45**, № 24. -P. 9670—9679.
38. Tayagaki T., Galet A., Molnar G. et al. // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**, № 31. -P. 14859—14867.
39. Galan-Mascaros J.R., Coronado E., Forment-Aliaga A. et al. // Inorg. Chem. -2010. -**49**, № 12. -P. 5706—5714.
40. Slichter C.P., Drickamer H.G. // J. Chem. Phys. -1972. -**56**, № 5. -P. 2142—2160.
41. Naggert H., Bannwarth A., Chemnitz S. et al. // Dalton Trans. -2011. -**40**, № 24. -P. 6364—6366.
42. Boldog I., Gaspar A.B., Martinez V. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. -2008. -**47**. -P. 6433—6437.
43. Pat. France. -Publ. 2002.
44. Prins F., Monrabal-Capilla M., Osorio E.A. et al. // Adv. Mater. -2011. -**23**, № 13. -P. 1545—1549.
45. Boillot M.L., Zarembowitch J., Sour A. // Top. Curr. Chem. -2004. -**234**. -P. 261—276.
46. Serebyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**, № 4. -P. 1431—1439.
47. Li B., Wei R.J., Tao J. et al. // Ibid. -2010. -**132**, № 5. -P. 1558—1566.
48. Gaudry J.B., Capes L., Langot P. et al. // Chem. Phys. Lett. -2000. -**324**, № 5—6. -P. 321—329.
49. Muller R.N., Vander Elst L., Laurent S. // J. Amer.

- Chem. Soc. -2003. -**125**, № 27. -P. 8405—8407.
50. Kimura S., Narumi Y., Kindo K. et al. // Phys. Rev. B. -2005. -**72**, № 6. -P. 064448.
51. Cobo S., Ostrovskii D., Bonhommeau S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**, № 28. -P. 9019—9024.
52. Зеленцов В.В. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 8. -С. 787—795.
53. Muñoz M.C., Real J.A. // Coord. Chem. Rev. -2011. -**255**, № 17—18. -P. 2068—2093.
54. Kosaka W., Nomura K., Hashimoto K., Ohkoshi S. // J. Amer. Chem. Soc. -2005. -**127**, № 24. -P. 8590—8591.
55. Lions F., Martin K.V. // Ibid. -1957. -**79**. -P. 1572—1575.
56. Gillum W.O., Wentworth R.A.D., Childers R.F. // Inorg. Chem. -1970. -**9**, № 8. -P. 1825—1832.
57. Reiff W.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**, -P. 3048—3050.
58. Wentworth R.A.D., Dahl P.S., Huffmann C.J. et al. // Inorg. Chem. -1982. -**21**, № 8. -P. 3060—3063.
59. Fleischer E.B., Gebala A.E., Swift D.R., Tasker P.A. // Ibid. -1972. -**11**, № 11. -P. 2775—2784.
60. Mealli C., Lingafelter E.C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1970. -№ 14. -P. 885.
61. Wilson L.J.G., Hoselton M.A. // Inorg. Chem. -1975. -**14**, № 12. -P. 2968—2975.
62. Dose E.V., Hoselton M.A., Sutin N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1978. -**100**, № 4. -P. 1141—1147.
63. Seredyuk M., Gaspar A.B., Kusz J. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2007. -**40**, -P. 1135—1145.
64. Adler P., Hauser A., Vef A. et al. // Hyperfine Interact. -1989. -**47-48**, № 1—4. -P. 343—356.
65. Monat J.E., McCusker J.K. // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -**122**, № 17. -P. 4092—4097.
66. Morgenstern-Badarau I., Lambert F., Renault J.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2000. -**297**, № 1—2. -P. 338—350.
67. Yamada M., Ooidemizu M., Ikuta Y. et al. // Ibid. -2003. -**42**, № 25. -P. 8406—8416.
68. Brewer G., Olida M.J., Schmiedekamp A.M. et al. // Dalton Trans. -2006. -№ 47. -P. 5617—5629.
69. Sunatsuki Y., Ohta H., Kojima M. et al. // Inorg. Chem. -2004. -**43**, № 14. -P. 4154—4171.
70. Hardie M.J., Kilner C.A., Halcrow M.A. // Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun. -2004. -**60**. -P. M177—M179.
71. Lazar H.Z., Forestier T., Barrett S.A. et al. // Dalton Trans. -2007. -№ 38. -P. 4276—4285.
72. Brewer C.T., Brewer G., Butcher R.J. et al. // Ibid. -2007. -№ 3. -P. 295—298.
73. Sim P.G., Sinn E. // J. Amer. Chem. Soc. -1981. -**103**, № 1. -P. 241—243.
74. Toftlund H., Yde-Andersen S. // Acta Chem. Scand. A. -1981. -**35**, № 8. -P. 575—585.
75. McCusker J.K., Toftlund H., Rheingold A.L., Hendrickson D.N. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -**115**, № 5. -P. 1797—1804.
76. Chang H.R., McCusker J.K., Toftlund H. et al. // Ibid. -1990. -**112**, № 19. -P. 6814—6827.
77. Goldsmith C.R., Jonas R.T., Cole A.P., Stack T.D.P. // Inorg. Chem. -2002. -**41**, -P. 4642—4652.
78. Rudd D.J., Goldsmith C.R., Cole A.P. et al. // Ibid. -2005. -**44**, № 5. -P. 1221—1229.
79. Christiansen L., Hendrickson D.N., Toftlund H. et al. // Ibid. -1986. -**25**, № 16. -P. 2813—2818.
80. Toftlund H., McGarvey J.J. // Top. Curr. Chem. -2004. -**233**. -P. 151—166.
81. Hauser A. // Coord. Chem. Rev. -1991. -**111**. -P. 275—290.
82. Cudjovi E., Sommier L., Kahn O., Jay C. // New J. Chem. -1996. -**20**, № 5. -P. 503—505.
83. Haasnoot J.G., Vos G., Groeneveld W.L. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. -1977. -**32**. -P. 1421—1430.
84. Lavrenova L.G., Ikorskii V.N., Varnek V.A. et al. // Koord. Khim. -1986. -**12**, № 2. -P. 207—215.
85. Lavrenova L.G., Ikorskii V.N., Varnek V.A. et al. // Ibid. -1990. -**16**, № 5. -P. 654—661.
86. Kröber J., Cudjovi E., Kahn O. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -**115**, № 21. -P. 9810—9811.
87. Kröber J., Audiére R., Claude R. et al. // Chem. Mater. -1994. -**6**, № 8. -P. 1404—1412.
88. Murray K.S., Kepert C.J. // Top. Curr. Chem. -2004. -**233**. -P. 195—228.
89. Cantin C., Kliava J., Marbeuf A., Mikailitchenko D. // Eur. Phys. J. B. -1999. -**12**, № 4. -P. 525—540.
90. Lavrenova L.G., Yudina N.G., Ikorskii V.N. et al. // Polyhedron. -1995. -**14**, № 10. -P. 1333—1337.
91. Garcia Y., van Koningsbruggen P.J., Cudjovi E. et al. // J. Mater. Chem. -1997. -**7**, № 6. -P. 857—858.
92. Michalowicz A., Moscovici J., Kahn O. // J. Phys. IV. -1997. -**7**, № C2. -P. 633—635.
93. Drabent K., Ciunik Z. // Chem. Commun. -2001. -№ 14. -P. 1254—1255.
94. Thomann M., Kahn O., Guilhem J., Varret F. // Inorg. Chem. -1994. -**33**. -P. 6029—6037.
95. Garcia Y., Niel V., Muñoz M.C., Real J.A. // Top. Curr. Chem. -2004. -**233**. -P. 229—257.
96. Erenburg S.B., Bausk N.V., Lavrenova L.G. et al. // Solid State Ionics. -1997. -**101**, № 1. -P. 571—577.
97. Bausk N.V., Erenburg S.B., Lavrenova L.G., Mazalov L.N. // J. Struct. Chem. -1995. -**36**, № 6. -P. 925—931.
98. Varnek V.A., Lavrenova L.G. // Ibid. -1995. -**36**, № 1. -P. 104—111.
99. Garcia Y., van Koningsbruggen P.J., Lapouyade R. et al. // Chem. Mater. -1998. -**10**, № 9. -P. 2426—2433.
100. Kahn O., Sommier L., Cudjovi E. // Ibid. -1997. -**9**. -P. 3199—3205.