

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

С.А. Терехов¹, Г.В. Букин¹, Г.Г. Левченко¹, А.В. Gaspar², J.A. Real²

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В 2D-КООРДИНАЦИОННОМ СОЕДИНЕНИИ
 $Fe(3-Clpy)_2Pd(CN)_4$, ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ
ПРИ ПОСТОЯННОЙ (КОМНАТНОЙ) ТЕМПЕРАТУРЕ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114

²Institut de Ciencia Molecular, Departament de Química Inorgànica Universitat de València
València, Spain

Статья поступила в редакцию 17 января 2012 года

Методом поглощения света в оптическом диапазоне исследован фазовый переход высокий спин–низкий спин (ВН-переход), индуцированный давлением при постоянной температуре 300 К в координационном полимере $Fe(3-Clpy)_2Pd(CN)_4$ 2D-гофмановского типа. Показано, что имеет место полностью завершённый обратимый фазовый ВН-переход с давлением перехода $P_{1/2} = 0.612$ GPa и гистерезисом шириной $\Delta P_{1/2} = 0.082$ GPa. Проведен сравнительный анализ параметра взаимодействия Γ и изменения энтальпии ΔH , определенных для двух подобных по структуре и свойствам 2D-полимеров $Fe(3-Clpy)_2Pd(CN)_4$ и $Fe(3-Fpy)_2Pd(CN)_4$ (3-Clpy и 3-Fpy – галогенные производные пиридина). Установлено, что замена галогенного атома в лиганде не влияет на Γ , в то время как существенно изменяет энтальпию и давление перехода.

Ключевые слова: комплексные соединения, фазовый переход высокий спин–низкий спин, высокие давления, параметр взаимодействия, изменение энтальпии

Введение

В последнее время широко исследуются металлоорганические координационные соединения, содержащие ионы переходных металлов, которые обладают неустойчивыми электронными конфигурациями. Если эти полимеры подвергнуть внешнему воздействию (температура, давление, свет), то возникает переход между высокоспиновым (ВС) и низкоспиновым (НС) состояниями, стабильными при определенных физических условиях. Также при этих воздействиях составы показывают изменение цвета и структуры в НС- и ВС-состояниях, различие магнитных и оптических свойств [1–4]. Поэтому явление нестабильности в молекулярных материалах представляет

особый интерес при изучении свойств спин-кроссоверных соединений. Имеются публикации, где говорится о применении спин-кроссоверных материалов, содержащих Fe^{2+} , как датчиков и устройств памяти [4–7]. Различие свойств во многом определяется размерностью исследуемого соединения. Отсюда изучение поведения спинового перехода в системах различной размерности имеет большое значение для понимания роли внутримолекулярного, межплоскостного и объемного взаимодействий в формировании основного спинового состояния.

При исследовании свойств координационных соединений, в которых присутствует фазовый ВН-переход, возникает необходимость количественно определять изменение энтальпии ΔH , энтропии ΔS , упругой энергии Δ_{elast} , энергии взаимодействия высокоспиновых молекул Γ . Это становится возможным при воздействии на соединение давлением P или температурой T . Гидростатическое давление позволяет изменять внутри- и межмолекулярные расстояния, меняя тем самым величину и симметрию кристаллического поля, и выяснять роль и участие этих расстояний в спиновом переходе. В литературе имеется ряд исследований, где проводилось изучение влияния давления на температурно-индуцированный [1,8–16] и индуцированный давлением спиновый переход при постоянной (комнатной) температуре [17–21]. В спин-кроссоверных соединениях ВН-переход сопровождается изменением цвета комплекса, что позволяет получить дополнительную и важную информацию при использовании абсорбционной спектроскопии [23,24].

Целью этой работы является: экспериментальное исследование влияния давления на спиновое состояние ионов Fe^{2+} в координационном полимере 2D-гофмановского типа $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$; определение параметров взаимодействия ВС-комплексов; проведение сравнительного анализа полученных данных с результатами более ранних экспериментов по изучению ВН-перехода, индуцированного давлением, в образце $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ при постоянной (комнатной) температуре.

Материалы и методика исследования

Исследуемым образцом в данной работе является 2D-координационный полимер $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, где 3-Clpy – лиганд, состоящий из галогенного атома хлора и пиридина. Измерения проводили при комнатной температуре $T = 300$ К в твердотельной оптической камере высокого давления [24]. Образцы помещали в камеру в виде тонкого слоя микрокристаллов и подвергали внешнему гидростатическому давлению от атмосферного P_{atm} до $P_{\text{max}} = 1.43$ ГПа. Спектры пропускания образцов регистрировали при фиксированном внешнем давлении с помощью спектрографа PGS-2 производства Carl Zeiss. Зависимость оптической плотности D от длины волны λ рассчитывали по спектрам пропускания.

На рис. 1 приведены зависимости $D(\lambda)$ при дискретном повышении и понижении давления. Из рис. 1,а видно, что с ростом приложенного внешнего давления изменяется величина оптической плотности, а в интервале давлений от 0.68 до 1.43 GPa она остается практически постоянной.

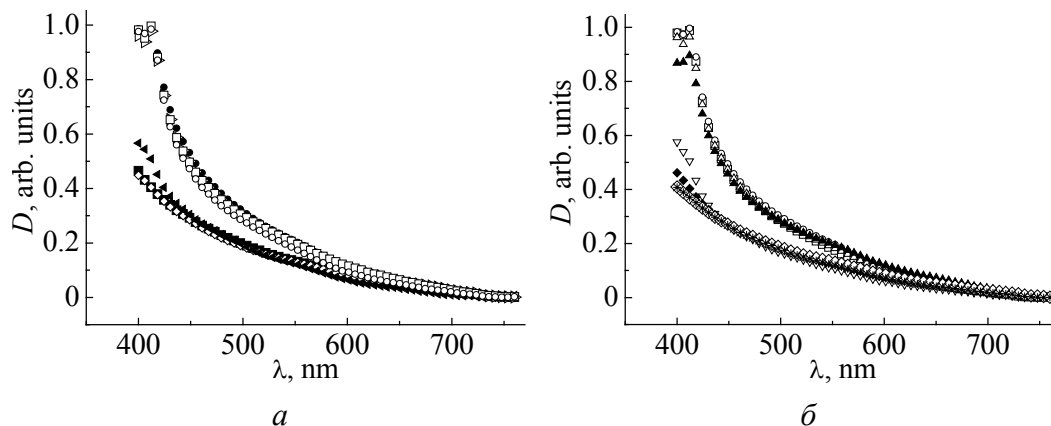


Рис. 1. Спектральная зависимость $D(\lambda)$ для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ при дискретном повышении (а) и понижении (б) давления, GPa: а: ■ – 10^{-4} , ◇ – 0.446, ◀ – 0.61, ● – 0.70, ▷ – 1.035, □ – 1.243, ○ – 1.43; б: * – 10^{-4} , ◇ – 0.184, ◆ – 0.389, ▽ – 0.561, ▲ – 0.680, △ – 0.890, ○ – 1.21, □ – 1.43

На рис. 2 представлены зависимости $D(\lambda)$ для исследуемого образца, полученные при атмосферном давлении, комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота $T_N = 77$ К. В этом образце ВН-переход был исследован ранее в экспериментах по изучению спинового перехода, индуцированного температурой [21]. То есть нам заведомо известно, что при температуре T_N образец находится в НС-состоянии. Сравнение спектральных зависимостей $D(\lambda)$, представленных на рис. 1,а при $P > 0.68$ GPa и рис. 2, позволяет сделать вывод, что они идентичны, и заключить, что под давлением наблюдается завершённый переход в НС-состояние.

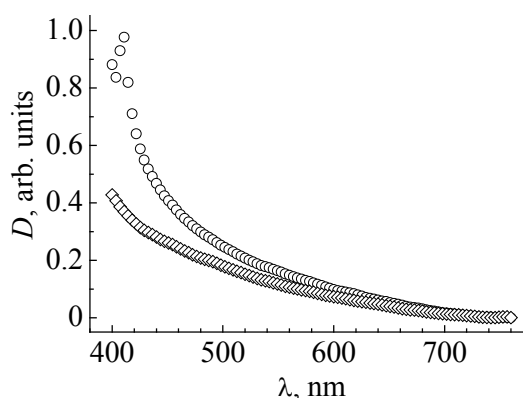


Рис. 2. Спектральная зависимость $D(\lambda)$ для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ при комнатной (◇) и азотной (○) температурах

При повышении и понижении давления соединение демонстрирует прямой и обратный ВН-переходы (см. рис. 1), т.е. имеет место обратимый спиновый переход, индуцированный давлением при комнатной температуре.

Как известно [19,20,22], при переходе ионов Fe^{2+} в НС-состояние вместе с полосой пропускания перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ возникает полоса пропускания, связанная с разрешенным по спину $d-d$ -переходом ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$.

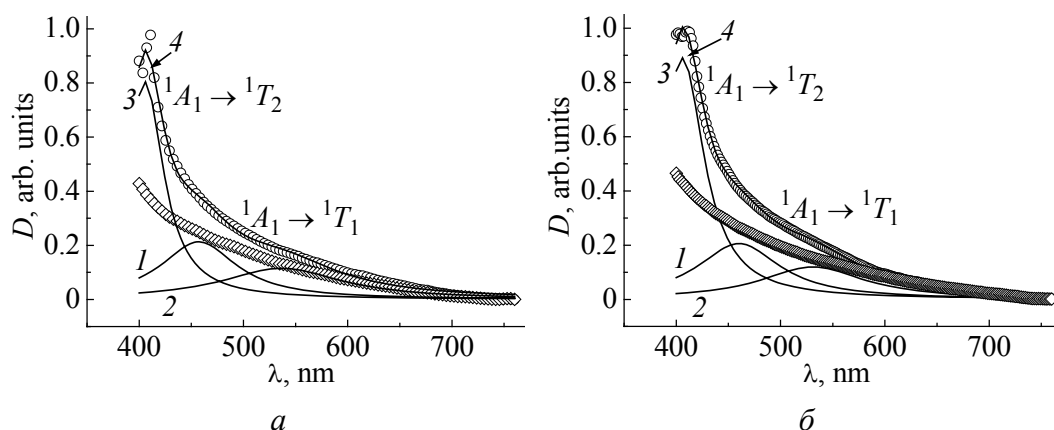


Рис. 3. Спектральная зависимость $D(\lambda)$ для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$: *a* – при атмосферном давлении и температурах, К: \circ – 77, \diamond – 300; *1–3* – линии спектрального анализа оптической плотности образца при 77 К, *4* – суммарная кривая линий *1–3*; *б* – при $T = 300$ К в условиях атмосферного (\diamond) и максимального $P_{\text{max}} = 1.43$ ГПа (\circ) давления; *1–3* – линии спектрального анализа оптической плотности образца при 300 К и P_{max} , *4* – суммарная кривая линий *1–3*

На рис. 3 отчетливо видно, что в исследуемом соединении полоса пропускания перехода $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ с максимумом около 400 нм имеет большую интенсивность, по сравнению с интенсивностью полосы пропускания перехода $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ с максимумом около 530 нм. В область максимальной спектральной чувствительности (400–750 нм) экспериментальной установки менее интенсивная полоса пропускания попадает полностью, а более интенсивная находится на границе этой области, где измерения оптической плотности имеют большую погрешность и обычно не используются. В этом случае наиболее точно рассчитать долю НС-фазы в соединениях при фиксированном давлении можно по интегральным значениям оптических плотностей в области максимальной спектральной чувствительности, где присутствуют обе полосы пропускания. Полученная таким способом зависимость доли НС-фазы γ_{LS} от давления P приведена на рис. 4.

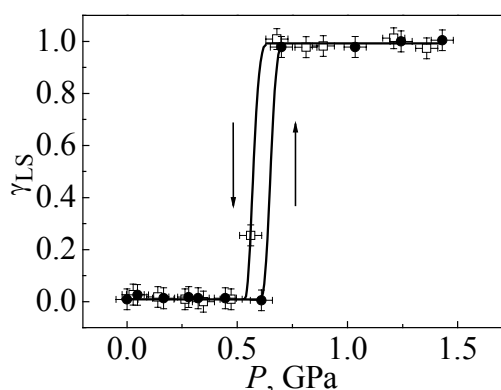


Рис. 4. Зависимость доли НС-фазы от давления для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$: \square – от P_{max} до 0, \bullet – от 0 до P_{max}

Давления переходов $P_{1/2}$ при увеличении (\uparrow) и уменьшении (\downarrow) давления определяли при равновесной концентрации доли НС- (γ_{LS}) и ВС-фаз (γ_{HS}), т.е. $\gamma_{\text{HS}} = \gamma_{\text{LS}} = 1/2$. Спиновый переход происходит достаточно резко с гистерезисом шириной $\Delta P_{1/2} = P_{1/2\uparrow} - P_{1/2\downarrow}$ при давлениях $P_{1/2} = \frac{P_{1/2\uparrow} + P_{1/2\downarrow}}{2}$.

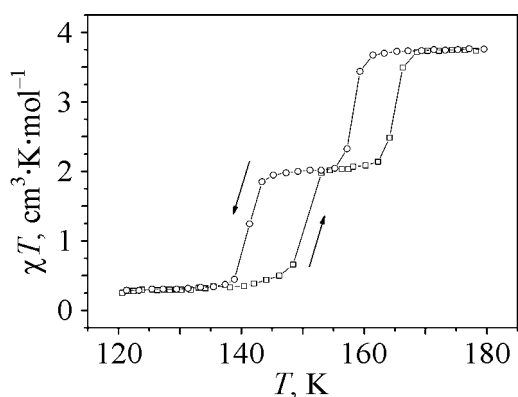


Рис. 5. Температурно-индуцированный спиновый переход при P_{atm} для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости χ при внешнем давлении 10^{-4} GPa была получена на микрокристаллическом образце в области температур от 5 до 300 К со скоростью 2 К/min в магнитном поле напряженностью 1 Т. Все измерения выполняли в режимах нагрева и охлаждения. Из рис. 5 видно, что при нагревании соединение демонстрирует завершённый двухступенчатый переход из ВС- в НС-состояние, а при охлаждении – завершённый обратный переход из НС- в ВС-состояние [21].

Параметры температурно-индуцированного перехода при атмосферном давлении и индуцированного давлением при комнатной температуре для соединений $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ представлены в табл. 1 и табл. 2 соответственно.

Таблица 1

Параметры температурно-индуцированного (К) спинового перехода при атмосферном давлении

Соединение	$T_{c1}\uparrow$	$T_{c1}\downarrow$	T_{c1}	ΔT_{c1}	$T_{c2}\uparrow$	$T_{c2}\downarrow$	T_{c2}	ΔT_{c2}
$\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	148.4	141.4	144.9	7	164.5	159.6	162.1	4.9
$\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	248	217.7	232.9	30.3	–	–	–	–

Таблица 2

Параметры индуцированного давлением (GPa) спинового перехода при комнатной температуре

Соединение	$P\uparrow$	$P\downarrow$	$P_{1/2}$	$\Delta P_{1/2}$
$\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	0.653	0.571	0.612	0.082
$\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	0.39	0.27	0.33	0.11

Результаты эксперимента и их обсуждение

О синтезе, структуре и характеристиках образцов $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ сообщалось ранее [21]. Для данных образцов на рис. 6 и 7 представлены соответственно строение железосодержащих комплексов и фрагмент объёмной структуры соединений.

Из этих рисунков видно, что соединения состоят из слоев, содержащих ионы двухвалентного железа, окруженные шестью атомами азота, которые связаны в этой плоскости мостиками 3- Mpy ($\text{M} = \text{F}, \text{Cl}$) лигандов через атомы N_1 . Экваториальные позиции заняты атомами азота цианистых групп $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

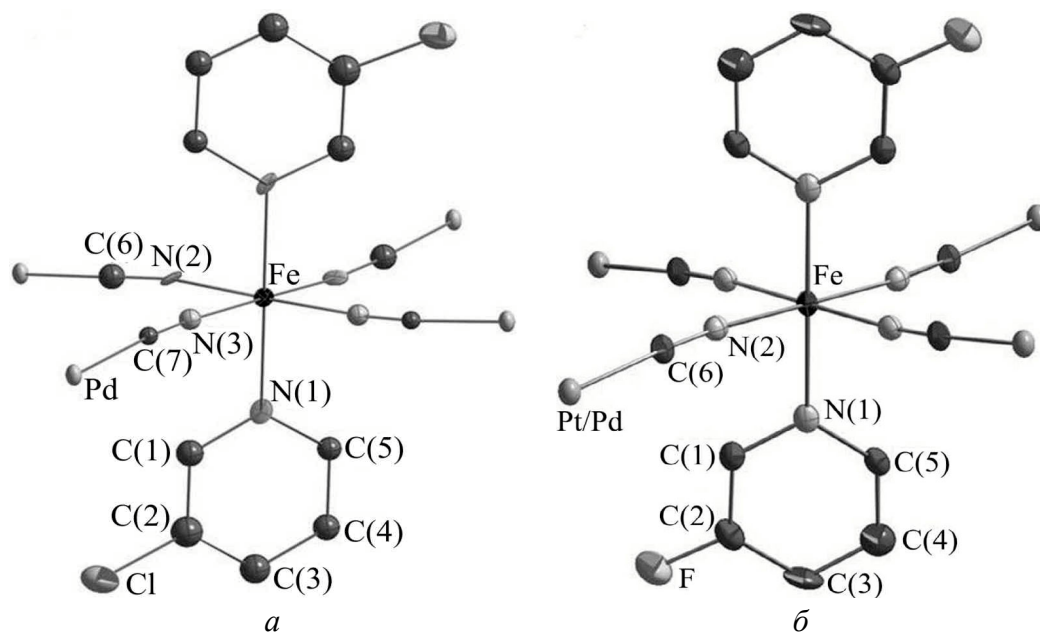


Рис. 6. Характерное строение железосодержащих комплексов соединений $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (а) и $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (б)

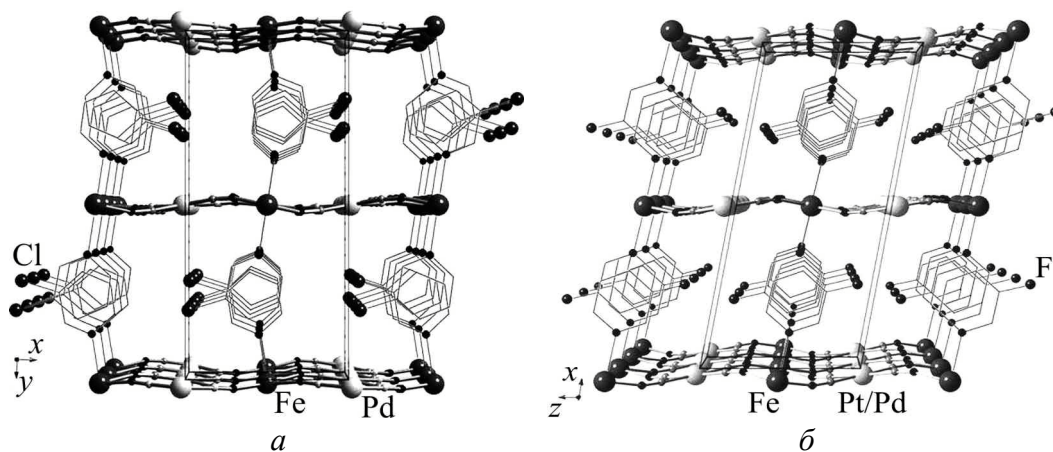


Рис. 7. Фрагмент объемной структуры полимерных соединений $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (а) и $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (б)

В отличие от соединения $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (пространственная группа $C2/m$), имеющего моноклинную структуру, полимер $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (пространственная группа $Pnc2$) кристаллизуется в орторомбической сингонии независимо от спинового состояния. Однако у $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ при 150 К меняется пространственная группа $Pnc2$ на $Pmna$, когда система находится только на середине двухступенчатого перехода, где присутствуют 50% ВС- и 50% НС-состояния [21,25]. Несмотря на это два состава показывают подобные структуры.

Спиновый переход, индуцированный давлением при постоянной (комнатной) температуре, для образца $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ был исследован ранее

методом абсорбционной спектроскопии [26]. Также наблюдалось изменение цвета с давлением перехода $P_{1/2} = 0.33$ GPa и шириной гистерезиса $\Delta P_{1/2} = 0.11$ GPa. Сравнивая данные, полученные для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (см. табл. 2), видим, что спиновый переход в первом соединении происходит при давлении перехода $P_{1/2}$, почти в два раза больше, и с меньшей шириной гистерезиса $\Delta P_{1/2}$.

Чтобы определить характерные термодинамические параметры спинового перехода, вызванного давлением, мы использовали следующее выражение для энергии Гиббса:

$$G = H - TS + PV, \quad (1)$$

где H – энтальпия, T – температура, S – энтропия, P – давление, V – объем.

В случае систем, содержащих HC- и BC-комплексы, влияние давления и температуры на ВН-переход описывается с использованием уравнения для потенциала Гиббса в виде [25]:

$$G(\gamma_{\text{HS}}, T, P) = (1 - \gamma_{\text{HS}})G_{\text{LS}}(P, T) + \gamma_{\text{HS}}G_{\text{HS}}(P, T) + P\Delta V_{\text{HL}} + G_{\text{int}} - TS_{\text{mix}}, \quad (2)$$

где G_{LS} , G_{HS} – потенциалы Гиббса соответственно HC- и BC-фаз системы с не взаимодействующими комплексами; γ_{HS} – приведенная доля BC-комплексов в системе; ΔV_{HL} – изменение объема при ВН-переходе; S_{mix} – энтропия перемешивания, $S_{\text{mix}} = -k_{\text{B}} [\gamma_{\text{HL}} \ln \gamma_{\text{HL}} + (1 - \gamma_{\text{HL}}) \ln (1 - \gamma_{\text{HL}})]$; G_{int} – энергия взаимодействия спинактивных комплексов в модели упругих взаимодействий, $G_{\text{int}} = \Delta_{\text{elast}} \gamma_{\text{HS}} - \Gamma \gamma_{\text{HS}}^2$ (где Δ_{elast} – изменение упругой энергии, Γ – параметр взаимодействия). В результате для ВН-переходов, индуцированных давлением при постоянной температуре, уравнение равновесия двух спиновых состояний имеет вид [26]:

$$\Delta H_{\text{HL}}(P) - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} - 2\gamma_{\text{HS}}\Gamma(P) - k_{\text{B}}T \ln \left[\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right] = 0, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{HL}}(P)$ – изменение энтальпии при изменении давления, содержащее в себе изменение упругой энергии Δ_{elast} . Из уравнения (3) связь между давлением и долей BC-фазы в соединениях будет следующей:

$$P = \frac{T \left\{ k_{\text{B}} \ln \left[\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right] + \Delta S \right\} - \Delta H_{\text{HL}}(P) + 2\gamma_{\text{HS}}\Gamma(P)}{\Delta V_{\text{HL}}}. \quad (4)$$

Величины ΔV_{HL} и ΔS можно взять из экспериментов по изучению влияния температуры на ВН-переход при атмосферном давлении [21]. Для соединения $\text{Fe}(\text{3Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ $\Delta S = 93.4$ J/(K·mol) и $\Delta V = 35.4$ Å³. Тогда в эксперименте по изучению спинового перехода, индуцированного давлением при постоянной температуре, изменение энтальпии $\Delta H(P)$ и параметр взаимодействия Γ можно получить подгонкой уравнения (4) к экспериментальной

кривой $\gamma_{HL}(P)$, представленной на рис. 4. Значения ΔH и Γ для образца $\text{Fe}(\text{3Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ были определены этим же методом (см. табл. 3).

Таблица 3

Управляющие параметры ΔH и Γ для индуцированных давлением
ВН-переходов при комнатной температуре

Соединение	$\Delta H, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Gamma, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Fe}(\text{3Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	22.01	7.473
$\text{Fe}(\text{3Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	28.4	7.835

Заключение

В данной работе методом поглощения света в оптическом диапазоне были проведены экспериментальные исследования влияния давления на спиновое состояние ионов Fe^{2+} в соединении с формулой $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$.

Проведя сравнительный анализ полученных параметров, определенных из экспериментов по изучению ВН-перехода, индуцированного давлением при постоянной температуре, для полимеров $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, имеющих подобную структуру, было установлено, что:

- давление перехода $P_{1/2}$ у первого соединения почти в два раза больше, чем у второго, а энергии взаимодействия Γ приблизительно равны;
- ширина гистерезиса ΔP и изменение энтальпии ΔH , содержащее в себе изменение упругой энергии Δ_{elast} для $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, как и ожидалось, отличаются.

1. *J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munoz*, Coord. Chem. Rev. **236**, 121 (2003).
2. *A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gutlich*, Coord. Chem. Rev. **249**, 2661 (2005).
3. *P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering*, Angew. Chem. **106**, 2109 (1994).
4. *E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha*, Chem. Rev. **85**, 219 (1985).
5. *P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **33**, 2024 (1994).
6. *J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munoz*, Coord. Chem. Rev. **236**, 121 (2003).
7. *J.A. Real, A.B. Gaspar, M.C. Munoz*, Dalton Trans. 2062 (2005).
8. *E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, H.A. Goodwin*, Inorg. Chem. **23**, 1896 (1984).
9. *E. König, G. Ritter, H. Grünsteudel, J. Dengler, J. Nelson*, Inorg. Chem. **33**, 837 (1994).
10. *T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real, J. Zarembowitch*, Inorg. Chem. **32**, 5305 (1993).
11. *V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gutlich*, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
12. *A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real*, Adv. Mater. **17**, 2949 (2005).

13. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gülich, J. Phys. Chem. **B108**, 7723 (2004).
14. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
15. A.B. Gaspar, G. Agusti, C.J. Martinez, G.G. Levchenko, J.A. Real, Inorg. Chim. Acta **358**, 4089 (2005).
16. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G. Levchenko, J.A. Real, Inorg. Chem. **45**, 9670 (2006).
17. H.G. Drickamer, C.W. Frank, C.P. Slichter, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **69**, 933 (1972).
18. D.C. Fisher, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **54**, 4825 (1971).
19. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А. Gaspar, J.A. Real, ФТВД **17**, № 4, 12 (2007).
20. Г.Г. Левченко, Г.В. Букин, А.Б. Гаспар, Дж.А. Реал, ЖФХ **83**, 1085 (2009).
21. V. Martinez, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, Chem. Eur. J. **15**, 10960 (2009).
22. A. Hauser, Adv. Polym. Sci. **233**, 49 (2004).
23. V. Niel, A.L. Thompson, A.E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M.C. Munoz, J.A. Real, Chem. Eur. J. **11**, 2047 (2005).
24. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, ПТЭ № 5, 170 (1982).
25. Г.В. Букин, С.А. Терехов, А.В. Gaspar, J.A. Real, Г.Г. Левченко, ФТВД **20**, № 2, 31 (2010).
26. G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martinez, M.C. Munoz, and J.A. Real, J. Phys. Chem. **B115**, 8176 (2011).

С.О. Терехов, Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А.В. Gaspar, J.A. Real

СПІНОВИЙ ПЕРЕХІД У 2D-КООРДИНАЦІЙНІЙ СПОЛУЦІ $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, ІНДУКОВАНИЙ ТИСКОМ ПРИ ПОСТІЙНІЙ (КІМНАТНІЙ) ТЕМПЕРАТУРІ

Методом поглинання світла в оптичному діапазоні досліджено фазовий перехід високий спін–низький спін (ВН-перехід), індукований тиском при постійній температурі 300 К в координаційному полімері $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 2D-гофманівського типу. Показано, що має місце повністю закінчений оборотний фазовий ВН-перехід з тиском переходу $P_{1/2} = 0.612$ GPa і гістерезисом шириною $\Delta P_{1/2} = 0.082$ GPa. Проведений порівняльний аналіз параметра взаємодії Γ і зміни ентальпії ΔH , визначених для двох подібних за структурою і властивостям 2D-полімерів $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ і $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (3-Clpy і 3-Fpy – галогенні похідні піридину). В результаті встановлено, що заміна галогенного атома в ліганді не впливає на Γ , тоді як істотно змінює ентальпію і тиск переходу.

Ключові слова: комплексні сполуки, фазовий перехід високий спін–низький спін, високий тиск, параметр взаємодії

S.A. Terekhov, G.V. Bukin, G.G. Levchenko, A.B. Gaspar, J.A. Real

PRESSURE-INDUCED SPIN TRANSITION AT ROOM TEMPERATURE IN 2D CO-ORDINATION COMPOUNDS $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

The method of absorption of visible light was used to study high spin–low spin phase transition (HL-transition) induced by pressure at the constant temperature of 300 K in the 2D coordinating polymer $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$. It is shown that fully complete convertible phase HL-transition with the pressure of transition $P_{1/2} = 0.612$ GPa and hysteresis of $\Delta P_{1/2} = 0.082$ GPa in width takes place. The comparative analysis of interaction parameter Γ and of change enthalpy ΔH was made, which were determined from experiments on the study of HL-transitions in two 2D polymers $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ and $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (3-Clpy and 3-Fpy are substituted halogenopyridine) that are similar in structure and properties. It is found, that replacement of halogen atom in a ligand does not affect G , but substantially changes enthalpy and pressure of transition.

Keywords: complex compounds, high spin–low spin phase transition, high pressures, interaction parameter, enthalpy change

Fig. 1. $D(\lambda)$ spectrum of $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ for discretely increasing (a) and decreasing (б) pressure, GPa: a: ■ – 10^{-4} , ◇ – 0.446, ◀ – 0.61, ● – 0.70, ▷ – 1.035, □ – 1.243, ○ – 1.43; б: * – 10^{-4} , ◇ – 0.184, ◆ – 0.389, ▽ – 0.561, ▲ – 0.680, △ – 0.890, ○ – 1.21, □ – 1.43

Fig. 2. $D(\lambda)$ spectrum of $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ at room (◇) and nitrogen (○) temperatures

Fig. 3. $D(\lambda)$ spectrum of the $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ sample: a – at atmospheric pressure and temperatures, K: ○ – 77, ◇ – 300; 1–3 lines of spectral analysis of the optical density of the sample at 77 K, 4 – summary curve of lines 1–3, б – at $T = 300$ K under atmospheric P_{atm} (◇) and maximum $P_{\text{max}} = 1.43$ GPa (○) pressure; 1–3 lines of spectral analysis of the optical density of the sample at 300 K and P_{max} , 4 – summary curve of lines 1–3

Fig. 4. Pressure dependences of the LS-phase share for $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$: □ – from P_{max} to 0, ● – from 0 to P_{max}

Fig. 5. Temperature-induced spin transition at P_{atm} for $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

Fig. 6. Characteristic structure of ferruginous complexes of the $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (a) and $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (б) compounds

Fig. 7. Fragment of volume structure of the polymeric compounds $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (a) and $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (б)