

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БІБІК ЮРІЙ СТАНІСЛАВОВИЧ

УДК 546.722+544.015.4+544.032.2+544.032.3+544.032.4

ДИСЕРТАЦІЯ

БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ФЕРУМ-ПІРАЗИНОВИХ
КОМПЛЕКСІВ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ (Бібік Ю.С.)

Науковий керівник: Лампека Ростислав Дмитрович, доктор хімічних наук,
професор

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Бібік Ю.С. Багатофункціональні матеріали на основі ферум-піразинових комплексів зі спіновим переходом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора філософії за спеціальністю 102 – хімія (10 – природничі науки). Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2024 .

Дисертація присвячена синтезу та дослідженню фізичних (електричних, механічних і термодинамічних) властивостей функціональних нано- та композитних матеріалів на основі комплексних сполук Fe(II) зі спіновим переходом (СП), що містять піразин.

У першому розділі наведено огляд літератури, у якому коротко описане явище спінового переходу, а також особливості цього явища в окремому класі комплексів – аналогах клатратів Гофманна. Також окреслені типи функціональних нано- та композитних матеріалів зі СП, методи їх отримання та властивості. Окремо розглянуто основні напрямки застосування функціональних матеріалів зі СП та основні наукові здобутки у цих напрямках.

У другому розділі описано експериментальні методики синтезу координаційних сполук зі СП, отримання наночасток та полімерних композитів на основі полівініліденфториду та поліметилметакрилату. Наведено обладнання та прилади, які використовувались для проведення інструментальних досліджень.

У третьому розділі описано синтез наночастинок координаційного полімеру $[\text{Fe}(\text{піразин})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ зі СП в органічному середовищі з використанням Тритон Х-100 як ПАР і C_5/C_6 спиртів як ко-ПАР. Виявлено, що розмір частинок можна контролювати, змінюючи полярність реакційного середовища, що залежить від вибору спирту (ко-ПАР). Порошковий рентгенофазовий аналіз показав, що частинки складаються з нанорозмірних кристалітів, а зміни, які спостерігались на

дифрактограмах, дозволяють припустити зміну симетрії у наночастинках як розмірний ефект. Продемонстровано, що отримані наночастинки зберігають кооперативний СП, характерний для порошку комплексу, але зменшення розміру призводить до незначного зниження температури переходу, зберігаючи при цьому повноту переходу. ІЧ-спектри показали, що Тритон Х-100 входить до складу нанорозмірного матеріалу, при цьому, ймовірно, виконуючи роль стабілізуючого агента та зменшуючи агрегацію наночастинок.

У четвертому розділі досліджено вплив тиску на електропровідність комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$. Показано, що прикладання зовнішнього тиску дозволяє керувати змінювати електропровідність комплексу. Було знайдено, що напрямок зміни електропровідності (у бік зменшення або збільшення) під час переходу залежить від енергії термічної активації та зсуву температури СП під дією тиску. Крім того, показано, що умови синтезу можуть значно впливати на електричні властивості отриманих матеріалів.

У п'ятому розділі описано синтез та дослідження механічних властивостей полімерних композитів на основі полівініліденфториду (ПВДФ) та $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ із вмістом комплексу до 35% м/м. Зміна оптичних властивостей у залежності від температури вказує на те, що СП в отриманих композитах зберігається. Виявлено, що підвищення концентрації комплексу до 20% м/м зміцнює плівки, але подальше збільшення призводить до зниження модуля Юнга через агрегацію частинок. Термомеханічний аналіз показав складну поведінку композитів при різних навантаженнях, тому було вперше створено математичну модель, яка пояснює цю поведінку. Було враховано пружні властивості комплексу, що змінюються внаслідок СП, і теплове розширення компонентів композиту.

У шостому розділі описано отримання та дослідження нового комплексу зі СП $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$. Виявлено, що комплекс має двовимірну шарувату структуру, у якій сітки з йонів $\text{Fe}(\text{II})$ та місткових піразинів зафіксовані між собою за рахунок диводневих зв'язків між ціаноборгідрид-аніонами та молекулами піразину сусіднього шару. Показано, що отриманий комплекс демонструє кооперативний СП

з гістерезисом при температурі вище кімнатної, що супроводжується суттєвою зміною кольору та об'єму. Крім того, на основі комплексу було синтезовано полімерний композит з поліметилметакрилатом, у якому зберігаються властивості СП. Простота синтезу, доступність вихідних лігандів та стабільність комплексу в робочому температурному діапазоні роблять отриманий комплекс перспективним матеріалом-перемикачем для різноманітних застосувань, зокрема термохромних сенсорів або маркерів.

У сьомому розділі описано дослідження барокалоричного ефекту для комплексу $[\text{Fe}(\text{піразин})_2(\text{ВН}_3\text{СН})_2]$. Виявлено, що за рахунок невеликої молярної маси на один центр $\text{Fe}(\text{II})$, його питома зміна ентропії при СП є однією з найбільших серед відомих твердотільних охолоджувачів з барокалоричним ефектом, у той час як молярна зміна ентропії є співрозмірною з іншими комплексами зі СП. Припускається, що реорієнтація розупорядкованого піразину під час СП може робити додатковий внесок у зміну ентропії внаслідок переходу. Крім того, комплекс демонструє високу чутливість параметрів СП до тиску, і тому має великий потенціал застосування в якості твердотільного охолоджувача з барокалоричним ефектом.

Ключові слова: спіновий перехід, координаційні сполуки $\text{Fe}(\text{II})$, координаційні полімери, металоорганічні каркаси, наноматеріали, композитні матеріали, магнітні властивості, механічні властивості, електропровідні властивості, барокалоричний ефект, рентгенівська кристалографія, кристалічна структура, рентгенофазовий аналіз, порошкова дифрактометрія, дослідження в умовах високого тиску.

SUMMARY

Bibik Y.S. Multifunctional materials based on spin transition iron-pyrazine complexes. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in Chemistry (specialty 102 – Chemistry, 10 – Natural Sciences). – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2024.

The thesis is devoted to the synthesis and study of the physical (electrical, mechanical, and thermodynamic) properties of functional nano- and composite materials based on Fe(II) spin-crossover (SCO) complexes containing pyrazine.

In the *first chapter*, a literature review is provided, which briefly describes the phenomenon of spin crossover and its characteristics in a specific class of complexes – the Hofmann-type clathrate analogues. It also outlines the types of functional nano- and composite materials with SCO, methods of their synthesis and characterization of properties. The main application areas of functional materials with SCO and the key scientific achievements in these areas are discussed.

The *second chapter* describes the experimental techniques for synthesizing SCO coordination compounds, obtaining nanoparticles, and polymer composites based on polyvinylidene fluoride (PVDF) and polymethyl methacrylate (PMMA). The equipment used for instrumental research is described.

In the *third chapter*, the synthesis of nanoparticles of the SCO coordination polymer $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ (where pz is pyrazine) in an organic medium using Triton X-100 as surfactant and C₅/C₆ alcohols as cosurfactants is described. It was found that particle size can be controlled by altering the polarity of the reaction medium, which depends on the choice of alcohol (co-surfactant). X-ray powder diffraction analysis revealed that the particles consist of nanoscale crystallites, and the observed changes in the diffractograms suggest a change in symmetry as a size effect. It was demonstrated that the obtained nanoparticles retain the cooperative spin-crossover same as the bulk

powder, but size reduction leads to a slight decrease in the transition temperature maintaining the completeness of the transition. IR spectra showed that Triton X-100 is incorporated into the nanoparticles, likely acting as a stabilizing agent and reducing nanoparticle aggregation.

The **fourth chapter** describes the external pressure effect on the electrical conductivity of $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$. It was shown that the application of external pressure allows to tune the electrical conductivity of the complex. It was found that the direction of conductivity change (decrease or increase) during the transition depends on the thermal activation energy and the shift in spin crossover temperature upon pressure. Additionally, it was shown that the method of synthesis can significantly influence the electrical properties of the obtained materials.

The **fifth chapter** describes the synthesis and investigation of the mechanical properties of polymer composites based on polyvinylidene fluoride (PVDF) and $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ with a complex content of up to 35% by mass. Changes in optical properties indicate that the spin crossover in the obtained composites is preserved. It was found that increasing the complex concentration to 20% by mass strengthens the films, but further load increase leads to a decrease of the Young's modulus due to particle aggregation. Thermomechanical analysis revealed complex behavior of the composites under different loads, and a mathematical model was developed to explain this behavior. The model considers the elastic properties of the complex, which change due to the spin crossover, and the thermal expansion of the composite components.

The **sixth chapter** describes the synthesis and investigation of a new spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$. It was found that the complex has a 2D layered structure, where Fe(II) ion networks and bridging pyrazines are connected together by dihydrogen bonds between cyanoborohydride anions and pyrazine molecules from adjacent layers. It was shown that the obtained complex exhibits a cooperative spin crossover with hysteresis at temperatures above room temperature, accompanied by significant changes in color and volume. Moreover, a polymer composite with polymethyl methacrylate (PMMA) and this complex was synthesized, and it was shown that the spin crossover

properties are preserved in the obtained composite. The simplicity of synthesis, the availability of starting ligands, and the stability of the complex within the working temperature range make it a promising switchable material for various applications, such as thermochromic sensors or markers.

The *seventh chapter* describes the investigation of the barocaloric effect in the complex $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$. It was found that due to its small molar mass per Fe(II) center, its specific entropy change during spin transition is one of the highest known for solid-state barocaloric refrigerants, while its molar entropy change is comparable to other SCO complexes. It is suggested that the reorientation of disordered pyrazine during the spin crossover makes an additional contribution to the entropy change. Furthermore, the complex demonstrates high sensitivity of the SCO parameters to pressure, making it a highly potential solid-state refrigerant with a barocaloric effect.

Keywords: spin crossover, spin transition, Fe(II) complexes, coordination polymers, Hofmann clathrate analogues, functional materials, nanoparticles, polymer composites, composite films, magnetic properties, optical properties, mechanical properties, electrical properties, barocaloric effect, X-ray spectroscopy, crystal structure, powder diffractometry, FT-IR spectroscopy, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у журналах, що входять до Scopus та Web of Science:

1. **Bibik Y.S.** Switchable nanoparticles based on Fe(II)-Au(I) spin-crossover coordination polymer / **Y.S. Bibik**, I.O. Fritsky, O.I. Kucheriv, A.I. Marynin, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, I.A. Gural'skiy // Journal of Molecular Structure. – 2024. – Vol. 1318. – P. 139302. *(Особистий внесок: синтез наночастинок, мікроскопічні, оптичні та спектроскопічні дослідження наночастинок, обробка та узагальнення результатів, написання манускрипту статті)* (Inorganic Chemistry (2023): **Q2**).

2. R. Li Colossal barocaloric effect of the spin-crossover compound $\{\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2\}$ near room temperature / R. Li, Z. Zhang, **Y.S. Bibik**, I.A. Gural'skiy, I.V. Zatonvsky, Z. Liu, Q. Li, B. Li, G. Levchenko, B. Liu // Applied Physics Letters. – 2024. – Vol. 124. – P. 122202. *(Особистий внесок: синтез та дослідження комплексу, узагальнення результатів, написання частини статті)* (Physics and Astronomy (miscellaneous), 2023: **Q1**).

3. **Bibik Y.S.** Cooperative Spin Crossover above Room Temperature in the Iron(II) Cyanoborohydride–Pyrazine Complex / **Y.S. Bibik**, S. Shova, A. Rotaru, S. Shylin, I.O. Fritsky, R.D. Lampeka, I.A. Gural'skiy // Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 61, No. 37. – P. 14761–14769. *(Особистий внесок: синтез комплексу та композиту, оптичні та спектроскопічні дослідження комплексу та композиту, обробка та узагальнення результатів, написання манускрипту статті)* (Chemistry (miscellaneous), 2022: **Q1**).

4. **Bibik Y.S.** Tunable mechanical properties of $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ -PVDF composite films with spin transitions / **Y.S. Bibik**, J.E. Angulo-Cervera, R.D. Lampeka, I.A. Gural'skiy // Polymer. – 2022. – Vol. 238. – P. 124410. *(Особистий внесок: синтез композитів, оптичні та термомеханічні дослідження композитів, обробка та узагальнення результатів, написання манускрипту статті)* (Materials Chemistry, 2022: **Q1**).

5. Gheorghe A.-C. Anomalous Pressure Effects on the Electrical Conductivity of the Spin Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ / A.-C. Gheorghe, **Y.S. Bibik**, O.I. Kucheriv, D.D. Barakhtii, M.-V. Boicu, I. Rusu, A. Diaconu, I.A. Gural'skiy, G. Molnár, A. Rotaru // *Magnetochemistry*. – 2020. – Vol. 6(3). – P. 1–8. (*Особистий внесок: синтез зразків та їх дослідження методом імпедансної спектроскопії, обробка та узагальнення результатів, написання частини статті*) (*Chemistry (miscellaneous)*, 2021: **Q2**).

Тези доповідей на конференціях

1. Композити $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ -ПВДФ: оптичні та механічні властивості / **Бібік Ю.С.**, Сальмон Л., Мольнар Г., Буссексу А., Лампека Р.Д., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – 19-21 травня 2021 р. Київ. – С. 140.

2. Механічні властивості полімерних композитів зі спіновим переходом / **Бібік Ю.С.**, Сальмон Л., Мольнар Г., Буссексу А., Наумова Д.Д., Лампека Р.Д., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – 20-22 травня 2020 р. Київ. – С. 196.

3. Nanoobjects and composites with high temperature spin transitions towards electrical switches / **Y.S. Bibik**, A. Rotaru, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, R.D. Lampeka, I.O. Fritsky, I.A. Gural'skiy // 10th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev. – 3-5 June 2019 Toulouse. – CO23.

4. Наноб'єкти і композити з високотемпературним спіновим переходом / **Бібік Ю.С.**, Ротару А., Сальмон Л., Мольнар Г., Буссексу А., Лампека Р.Д., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 15-17 травня 2019 р. Київ. – С. 141.

5. Наноб'єкти і композити із високотемпературним спіновим переходом / **Бібік Ю.С.**, Ротару А., Сальмон Л., Мольнар Г., Буссексу А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю

закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України.
– 17-20 вересня 2018 р. Дніпро. – С. 116.

Патенти України

1. Патент 154972 UA, МПК (2024.01) C01B 35/00 (2006.01) C01G 49/00.
Спосіб отримання ферумвмісного комплексу зі спіновим переходом формули
[Fe(pz)₂(NH₃CN)₂], де pz – піразин / **Бібік Ю.С.**, Гуральський І.О., Фрицький І.О.;
власник Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – № u 2023
01536; заявл. 07.04.2023; опубл. 10.01.2024, Бюл. № 2, 2024 р.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	21
1.1 Явище спінового переходу	22
1.1.1 Теорія кристалічного поля.....	23
1.1.2 Термодинаміка спінового переходу	24
1.1.3 Кооперативність СП у твердому тілі	26
1.2 Аналоги клатратів Гофманна як клас сполук зі СП.....	28
1.2.1 Вплив ліганду та ціанометалату на СП в аналогах клатратів Гофманна	29
1.2.2 Вплив сольватації на СП в аналогах клатратів Гофманна	34
1.2.3 Вплив гостьового ефекту на СП в аналогах клатратів Гофманна	36
1.3 Функціональні матеріали зі СП	38
1.3.1 Наноматеріали зі СП	38
1.3.2 Полімерні композити зі СП	46
1.4 Перспективні напрямки використання матеріалів зі СП.....	55
1.5 Короткі висновки до огляду літератури	61
1.6 Постановка задачі дослідження	62
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	64
2.1 Реагенти.....	64
2.2 Синтез досліджуваних зразків	64
2.3 Інструментальні дослідження	66
РОЗДІЛ 3. НАНОЧАСТИНКИ КОМПЛЕКСУ $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ З	
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИМ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ.....	71

	12
3.1. Отримання досліджуваних зразків	71
3.2 Мікроскопічні дослідження наночастинок $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$	72
3.3 Структурні дослідження наночастинок $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$	73
3.4 Оптичні дослідження наночастинок $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$	75
3.5 Спектроскопічні дослідження наночастинок $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$	77
3.6 Короткі висновки до Розділу 3	81
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТИСКУ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ	
НАНОПОРОШКІВ $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ	
83	
4.1 Отримання та загальна характеристика досліджуваних зразків	83
4.2 Вплив тиску на електропровідність нанопорошків $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ при змінному струмі	84
4.3 Теоретичне моделювання температурних залежностей електропровідності нанопорошків у різних спінових станах та при різних тисках	87
4.4 Короткі висновки до Розділу 4	91
РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ЗІ	
СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВІ $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ ТА ПВДФ	
92	
5.1 Отримання досліджуваних композитів	92
5.2 Оптичні дослідження СП у полімерних композитах на основі $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ та ПВДФ	93
5.3 Дослідження пружності полімерних композитів	94
5.4 Термомеханічні дослідження полімерних композитів	97
5.5 Моделювання механічних властивостей полімерних композитів	99
5.6 Короткі висновки до Розділу 5	102
РОЗДІЛ 6. СПІНОВИЙ ПЕРЕХІД У ЦАНОБОРГІДРИДНОМУ КОМПЛЕКСІ	
$\text{Fe}(\text{II})$ З ПІРАЗИНОМ ТА КОМПОЗИТИ НА ЙОГО ОСНОВІ	
103	
6.1 Структурні дослідження комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$	103

6.2 Дослідження СП у комплексі $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$	107
6.3 Оптичні дослідження СП у комплексі $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ та у полімерному композиті на його основі	111
6.4 Термічні дослідження комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$	113
6.5 Короткі висновки до розділу 6	114
РОЗДІЛ 7. ДОСЛІДЖЕННЯ БАРОКАЛОРИЧНОГО ЕФЕКТУ ПІД ЧАС СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ У ЦІАНОБОРГІДРИДНОМУ КОМПЛЕКСІ $\text{Fe}(\text{II})$ З ПІРАЗИНОМ	116
7.1 Дослідження структурних змін під час СП в $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ методом порошкової рентгенівської дифракції	116
7.2 Спектроскопічні дослідження СП в $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$	118
7.3 Дослідження БКЕ $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ при різних тисках	120
7.4 Короткі висновки до розділу 7	126
ВИСНОВКИ.....	128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	131
ДОДАТКИ	163

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

СП	спіновий перехід
НС	низькоспіновий
ВС	високоспіновий
$T_{1/2}\uparrow$	температура спінового переходу при нагріванні
$T_{1/2}\downarrow$	температура спінового переходу при охолодженні
$T_{1/2}$	температура спінового переходу
py	піридин
pz	піразин
DMF	диметилформамід
EtOH	етанол
Solv	розчинник
MeCN	ацетонітрил
G	гостьова молекула
ПАР	поверхнево-активна речовина
MEMS	мікроелектромеханічна система
FWHM	ширина на піввисоті
SEM	скануюча електронна мікроскопія
TEM	трансмісійна електронна спектроскопія
ДСК	диференційна скануюча калориметрія
БКЕ	барокалоричний ефект

ВСТУП

Актуальність дослідження. Спіновий перехід (СП), як фізичне явище, пов'язане зі зміною спінового стану іонів металів під впливом температури, є цікавим як з наукової, так і з прикладної точки зору. Унікальність матеріалів зі СП полягає в тому, що вони демонструють різкі зміни своїх фізичних властивостей — таких як колір, електропровідність, магнітні властивості, об'єм. Це робить їх надзвичайно перспективними для використання у різноманітних механічних, електричних, електромеханічних, оптичних функціональних пристроях.

Дослідження нано- та композитних матеріалів з високотемпературним СП актуальні завдяки потенційній можливості створення нових сенсорів на їх основі. Вони можуть реагувати на зміну температури, тиску та інших чинників, що робить їх перспективними для моніторингу різних процесів у реальному часі. Зокрема, такі матеріали можуть використовуватися як оптичні сенсори, сенсори тиску або хімічні сенсори.

Крім того, матеріали зі СП є перспективними для створення систем охолодження на основі барокалоричного ефекту, де зміна спінового стану дозволяє ефективно поглинати або виділяти тепло. Це створює можливості для розробки нових охолоджуючих систем, що можуть замінити традиційні методи охолодження.

Останні дослідження також вказують на перспективи використання матеріалів зі СП у гнучкій електроніці. Їх інтеграція у полімерні матриці дозволяє створювати композитні матеріали з регульованими властивостями, що є критично важливим для розвитку сучасних електронних пристроїв. Наприклад, здатність до зміни механічних або електричних властивостей під впливом температури дозволяє розробляти матеріали для нових типів елементів пам'яті, які можуть працювати в широкому діапазоні температур.

Наноматеріали зі СП дозволяють створювати нові функціональні системи, що поєднують малі розміри частинок з унікальними властивостями, що виникають внаслідок розмірного ефекту. Це важливо для розвитку технологій, таких як розробка нано- та мікроелектромеханічних систем (НЕМС та МЕМС), де

наноматеріали можуть використовуватися в перемикачах, елементах пам'яті, сенсорах та інших компонентах.

Таким чином, дослідження нано- та композитних матеріалів з високотемпературним СП є надзвичайно актуальним напрямком у матеріалознавстві. Їхні властивості відкривають широкі можливості для створення нових пристроїв в нано-, мікро- та макроелектроніці, сенсоричі та в галузі твердотільного охолодження, що може суттєво вплинути на розвиток технологій та покращити якість життя.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в рамках тем наукових досліджень хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка: 19БФ037-04 (№ держреєстрації: 0119U100167), 19БФ037-01М (№ держреєстрації: 0119U100342), 22БФ037-03 (№ держреєстрації: 0122U001961).

Мета та завдання дослідження. Метою даної роботи є отримання нових функціональних нано- та композитних матеріалів з високотемпературним СП на основі комплексних сполук Fe(II) з піразином, а також дослідження залежності їх електричних, механічних та термодинамічних властивостей від спінового стану. Для досягнення цієї мети необхідно виконати наступні завдання:

- отримати наночастинки з високотемпературним СП та дослідити вплив розмірного ефекту на їх будову та характеристики СП;
- отримати полімерні композити з високотемпературним СП та дослідити зміну їх механічних властивостей при СП;
- дослідити вплив зовнішнього тиску на зміну електропровідності комплексів при СП;
- отримати нові комплекси з високотемпературним СП з легкодоступних реагентів та перевірити можливість їх інтеграції в полімерну матрицю та збереження СП при цьому;
- дослідити барокалоричний ефект комплексів з високотемпературним СП.

Об'єкт дослідження. Комплекси Fe(II), що містять піразин, а також наночастинки та полімерні композити на їх основі, що характеризуються різким завершеним СП за температур вище кімнатної, що не піддається впливу гостей молекул.

Предмет дослідження. Спіновий перехід у матеріалах на основі комплексів Fe(II) з піразином; їх синтез та фізико-хімічні властивості.

Методи дослідження. Монокристална та порошкова рентгенівська дифракція, вимірювання магнітної сприйнятливості, оптична мікроскопія, месбауерівська спектроскопія на ядрах ^{57}Fe , Раманівська спектроскопія, інфрачервона спектроскопія, УФ-видима спектроскопія, диференціальна скануюча калориметрія, імпедансна спектроскопія, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія, динамічне розсіювання світла, термомеханічний аналіз, термогравіметричний аналіз, елементний аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше отримано наночастинки та полімерні композити на основі ціаноауратного комплексу Fe(II) з піразином. Досліджено вплив розмірного ефекту на кристалічну структуру комплексу та характеристики СП в наночастинках. Досліджено вплив вмісту активного комплексу на пружні властивості композитів. Також, досліджено термомеханічну поведінку композитів з різним вмістом активного комплексу та запропоновано математичну модель, яка здатна пояснити механічні властивості композитів з урахуванням пружних властивостей компонентів, спінового стану комплексу та термічного розширення обох складових композиту.

Крім того, описано та пояснено вплив зовнішнього тиску на нетипову зміну електропровідності у ціаноауратному комплексі Fe(II) з піразином при СП.

Вперше синтезовано та досліджено ціаноборгідридний комплекс Fe(II) з піразином. За результатами магнітних та оптичних вимірювань було показано, що комплекс характеризується завершеним СП за температур вище кімнатної з широким термічним гістерезисом. Також методом монокристалної рентгенівської

дифракції досліджено кристалічну будову отриманого комплексу. Вперше отримано полімерний композит на його основі, якому теж притаманний СП.

Практичне значення отриманих результатів. Розробка нових матеріалів є рушійною силою у створенні інноваційних продуктів, здатних відповідати на виклики сучасного науково-технічного прогресу. Отримані матеріали мають різкий завершений відтворюваний СП за технологічно привабливих температур з точки зору застосування, що робить їх перспективними у використанні в якості захисних матеріалів, термохромних пігментів, складових для нано- та мікроелектромеханічних систем. За рахунок невеликої молярної маси на один центр Fe(II) та особливостей будови, ціаноборгідридний комплекс Fe(II) з піразином виявився одним з рекордсменів за питомою зміною ентропії при СП та чутливістю параметрів СП до прикладеного тиску серед досліджуваних раніше сполук зі СП. Таким чином, він є надзвичайно перспективним для застосування в якості твердотілого охолоджувача з БКЕ. Дослідження зміни електропровідності при СП дозволяє краще розуміти процеси активації електропровідності та переносу заряду, що важливо при створенні ефективних електричних конструкцій зі СП. Створена математична модель зміни термомеханічних властивостей при СП може бути корисною при дизайні нових механічних конструкцій з термоіндукованим механізмом дії.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Постановка задач та обговорення результатів проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Лампекою Р.Д. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф. Фрицьким І.О. і д.х.н., ст. досл. Гуральським І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Рентгеноструктурні дослідження монокристалів та аналіз порошкових дифрактограм проводились спільно з Др. Шовою С. (Інститут макромолекулярної хімії імені Петру Поні, м. Яси, Румунія) та д.х.н., ст. досл. Гуральським І.О. (Київський національний університет імені Тараса

Шевченка). Вимірювання з використанням методів імпедансної спектроскопії та SQUID магнетометрії виконані спільно з А.-К. Георге, М.-В. Бойку, І. Русу, А. Дьякону та А. Ротару (Сучавський університет імені Штефана чел Маре, м. Сучава, Румунія). ^{57}Fe Мессбауерівські експерименти проведено спільно з к.х.н. Шиліним С.І. (Уппсальський університет, м. Уппсала, Швеція). Колоїдний синтез проведено спільно з к.х.н. Кучерів О.І. та д.х.н., ст. досл. Гуральським І.О. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження колоїдних розчинів методом вимірювання динамічного розсіювання світла проведено спільно з к.х.н. Мариніним А.І. (Національний університет харчових технологій, м. Київ). Спектроскопічні та ТЕМ дослідження наночасток та термомеханічні дослідження полімерних композитів проводились спільно з Х.Е. Ангуло-Серверою, Г. Мольнаром, Л. Сальмоном, А. Буссексу (Лабораторія координаційної хімії, м. Тулуза, Франція). Робота з вивчення барокалоричного ефекту проведена у співробітництві з Р. Лі, Ж. Ліу, К. Лі, Г. Левченком та Б. Ліу (Цзілінський університет, м. Чанчунь), Ж. Жангом, Б. Лі (Інститут дослідження металів, м. Шеньян, Китай) та д.х.н. Затовським І.В. (Інститут біоколоїдної хімії імені Ф.Д.Овчаренка, м. Київ).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи були представлені на наступних наукових конференціях: XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2021), XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2020), 10th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Тулуза, 2019), XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2019), XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України (Дніпро, 2018).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 5 статей, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (Q1-Q2), 5 тез доповідей на конференціях і 1 патент України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, огляду літератури (розділ 1), експериментальної частини (розділ 2), обговорення отриманих результатів (розділи 3-7), висновків, списку використаних джерел (237 посилань) та двох додатків. Дисертація викладена на 129 сторінках і містить 69 рисунків та 8 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

На сьогодні у матеріалознавстві існує високий інтерес до «розумних» матеріалів-перемикачів.¹ До них можна віднести сполуки та матеріали на їх основі, які здатні зворотно змінювати свої фізико-хімічні властивості під дією зовнішніх факторів. Створення спеціальних пристроїв з використанням таких матеріалів є головною та найбільш очевидною кінцевою метою розробки матеріалів-перемикачів.

Матеріали зі спіновим переходом (СП) представляють особливий інтерес у цій області досліджень через їх здатність зворотно змінювати свої властивості.² Такі матеріали здатні переходити з низькоспінового стану (НС) у високоспіновий (ВС) і навпаки, і цей перехід може відбуватися під дією наступних зовнішніх чинників: температури, тиску, світла, зміни магнітного поля або сорбції/десорбції хімічних сполук. Дане оборотне перемикання між двома фізико-хімічними станами, яке може контролюватись зміною температури, викликає зміну магнітних, оптичних, діелектричних властивостей тощо.³ Крім того, ці матеріали також можуть зворотно змінювати об'єм своєї кристалічної решітки аж до 22%,⁴ що робить їх перспективними для створення різноманітних молекулярних машин через відносно високу жорсткість самих матеріалів.

Створення композитів є одним із загальних підходів до ефективної інтеграції сполук зі СП у розробку багатофункціональних матеріалів. Суть підходу полягає у введенні комплексу зі СП в матрицю (неорганічну, органічну, полімерну), що надає кінцевому матеріалу як властивості перемикача, так і властивості матриці. На сьогодні активно досліджуються полімерні композити зі СП, та існує багато прикладів створення пристроїв на їх основі для різноманітних застосувань.⁵

Іншим підходом до створення матеріалів-перемикачів на основі сполук зі СП є створення нанорозмірних об'єктів з подальшою їх інтеграцією у різноманітні нано- та мікропристрої.^{6,7}

1.1 Явище спінового переходу

Явище спінового переходу полягає у зворотному перемиканні координаційної сполуки між двома електронними станами: низькоспіновим станом та високоспіновим станом. Таке перемикання, зазвичай, відбувається під впливом зовнішніх факторів на систему.⁸⁻¹⁰ Такими факторами можуть бути температура, тиск,¹¹ електромагнітне випромінювання,¹² адсорбція/десорбція молекули-гостя¹³ або дія магнітного поля¹⁴ (Рис. 1.1).

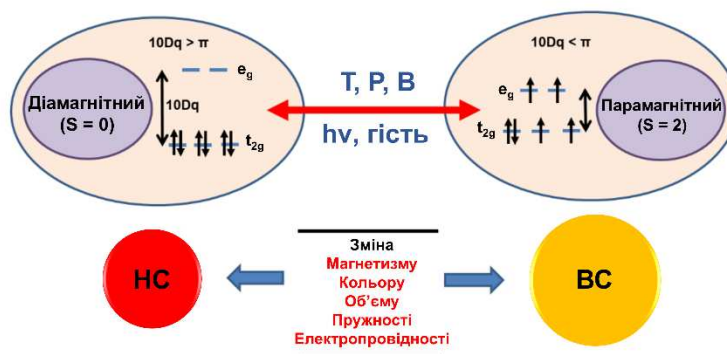


Рис. 1.1. Загальна схема явища СП для йону Fe^{2+}

Це явище спостерігається та охарактеризовано для великої кількості комплексів перехідних металів з електронними конфігураціями від $3d^4$ до $3d^7$, таких як Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , і, нарешті, Fe^{2+} , який отримав найбільше уваги науковців.¹⁵ У випадку останнього зміна електронної конфігурації призводить до зміни магнітних властивостей, оскільки НС стан є діамagnetним, а стан ВС – парамагнетним. Проте, це зворотне перемикання не тільки змінює розподіл електронів по орбіталях, воно також викликає зміну оптичних властивостей комплексу і, що найцікавіше для даної роботи, його механічних, структурних та електричних властивостей. Зокрема, спостерігається зміна модуля Юнга матеріалу¹⁶ та зміна об'єму кристалічної ґратки⁸⁻¹⁰. Ця зміна структурних властивостей натякає на можливість використання цього феномену та експлуатації зміни об'єму для механічних застосувань.¹⁷

1.1.1 Теорія кристалічного поля

Теорія кристалічного поля може бути використана для розуміння походження явища СП. Згідно з нею, взаємодія між металічним центром і лігандами в основному вважається електростатичною. Йон металу має позитивний заряд, тоді як ліганди виконують роль негативних зарядів. Електронний розподіл лігандів визначає зовнішнє електростатичне поле, яке, у свою чергу, впливає на металічний центр.¹⁸

Йон Fe^{2+} має п'ять 3d-орбіталей на одному енергетичному рівні. У ході координації він розміщується в полі з ідеальною октаедричною геометрією, утвореною шістьма негативно зарядженими лігандами. Згідно з теорією кристалічного поля, розподіл d-орбіталей визначатиметься мінімізацією електростатичних взаємодій. У результаті виникають два частково вироджені енергетичні рівні: нижчий енергетичний рівень t_{2g} , який має вироджені орбіталі d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} , і вищий енергетичний рівень e_g , який має вироджені орбіталі $d_{x^2-y^2}$ і d_z^2 . Енергетична різниця між цими двома рівнями позначається як Δ_0 і визначається силою поля лігандів, що має значення $10Dq$. Dq — це напівемпіричний параметр, пов'язаний із силою поля лігандів, який залежить від відстаней між металом і лігандами (r) та розподілу заряду навколо іону металу.¹⁹

З цієї теорії виникає проста математична модель для пояснення розщеплення енергетичних рівнів. Однак ця модель не враховує належним чином нейтральні ліганди. Тому стає необхідним залучення іншої теорії: **теорії поля лігандів**, яка використовує теорію молекулярних орбіталей, застосовану до системи, що складається з металевого центру в октаедричному комплексі. Враховуючи ковалентні метал-лігандні σ - або π -зв'язки, можна дійти до схожого розщеплення енергії, як у теорії кристалічного поля.

Згідно з цією моделлю, в електронних орбіталях йону металу є два конкуруючих ефекти. З одного боку, електрони намагатимуться спочатку заповнити нижчий енергетичний рівень t_{2g} перед тим, як заповнити рівень e_g , щоб мінімізувати енергію. З іншого боку, електрони намагатимуться слідувати правилу Гунда і

займати спочатку незаповнені орбіталі, щоб мінімізувати сумарну енергію спарювання електронів П. У результаті цих двох ефектів виникають дві можливі конфігурації (Рис. 1.1):

- Якщо $P < 10Dq$, тобто при сильному полі лігандів (як у комплексі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), найнижча енергетична конфігурація — це та, де орбіталі t_{2g} повністю зайняті і електрони не дотримуються правила Гунда. Це **низькоспіновий** стан, і у випадку Fe(II) він є діамагнітним зі спіном $S = 0$.
- Якщо $P > 10Dq$, тобто при слабкому полі лігандів (як у сфері $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$), найнижча енергетична конфігурація — це та, де електрони дотримуються правила Гунда і розподілені, займаючи якомога більше орбіталей. Це **високоспіновий** стан, і в випадку Fe(II) він є парамагнітним зі спіном $S = 2$.

1.1.2 Термодинаміка спінового переходу

У комплексах зі СП існує значна різниця між двома електронними конфігураціями з точки зору вібраційних коливань молекули. Це спричинено тим, що довжина зв'язку залізо-ліганд суттєво змінюється, коли молекула переходить зі стану з низьким спіном у стан з високим спіном і навпаки. Зокрема, ВС конфігурація призводить до збільшення довжини зв'язку між іоном Fe(II) та лігандами. Це відбувається тому, що в цьому випадку зайняті антизв'язуючі орбіталі e_g , що послаблює зв'язок залізо-ліганд. Для оточення FeN_6 , різниця складає приблизно 10%, оскільки $r_{\text{HC}} \approx 2.0 \text{ \AA}$ і $r_{\text{BC}} \approx 2.2 \text{ \AA}$.

На конфігураційній діаграмі (Рис. 1.2) два молекулярні стани представлені як дві адіабатичні потенційні ями, де мінімуми зміщені як за енергією, так і за відстанню між металом і лігандом. Мінімум E_0 визначається енергією в основному стані та є сумою двох різних енергетичних внесків: електронної енергії $E_{\text{ел}}$ та коливальної енергії $E_{\text{кол}}$. Таким чином, $E_0 = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}}$. Для того, щоб СП був можливим, необхідно, щоб енергетична різниця між двома основними станами була такого ж порядку, як і енергія теплового збудження: $E_0^{\text{BC}} - E_0^{\text{HC}} \approx k_{\text{B}}T$. За високої температури високоспіновий стан є найбільш стабільним, через те, що ентропійний внесок у ВС конфігурацію є вищим (особливо коливальна складова). Це

пояснюється двома факторами: конфігурація електронів у ВС стані має більшу виродженість, і внутрішньомолекулярні коливальні рівні мають більшу щільність. Таким чином температурно індукований СП визначається ентропійними ефектами

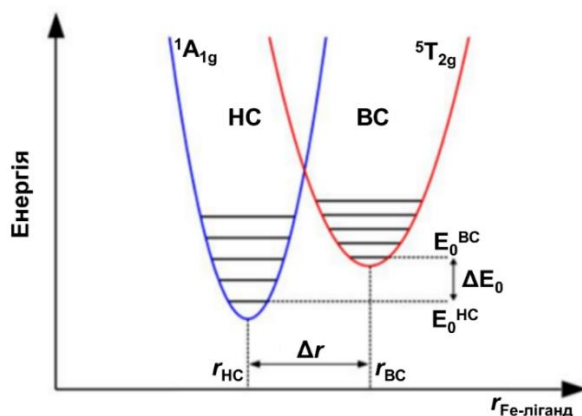


Рис. 1.2. Схематичне зображення адиабатичних потенціалів низько- та високоспінових станів як функцій довжини зв'язку метал-ліганд.

При розгляді термічного СП групи молекул, система може бути наближена до системи, що зазнає фазового переходу. За нормальних умов НС→ВС перехід відповідає фазовій рівновазі, для якої релевантною термодинамічною функцією слугує вільна енергія Гіббса G . За сталого тиску різниця між вільною енергією Гіббса обох спінових станів визначається за формулою:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (G_{BC} - G_{HC}), \quad (1.1)$$

де ΔH — різниця в ентальпії між двома спіновими станами ($H_{BC} - H_{HC}$), а ΔS — різниця в ентропії між двома спіновими станами ($S_{BC} - S_{HC}$). Рівноважна температура для двох спінових станів настає тоді, коли $\Delta G = 0$. Таким чином:

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S \quad (1.2)$$

Виходячи з двох рівнянь вище стає зрозуміло, що якщо $T > T_{1/2}$, то ентропійна складова у рівнянні 1 стає домінантною, і $\Delta H < T\Delta S$, що означає, що $G_{HC} > G_{BC}$, а отже, найбільш стабільним станом для системи є високоспіновий стан.

Аналогічно, якщо $T < T_{1/2}$, то ентальпійний складова у рівнянні 1.1 стає домінантною, і $\Delta H > T\Delta S$, що означає, що $G_{HC} < G_{BC}$, а отже, найбільш стабільним станом для системи є низько-спіновий стан.²⁰

Це доводить, що спіновий стан системи стабілізується або дестабілізується зміною температури завдяки ентропійному фактору, і таким чином причиною температурно індукованого СП є зміна ентропії.

1.1.3 Кооперативність СП у твердому тілі

Дотепер у цій роботі явище СП розглядалося без врахування міжмолекулярних взаємодій, трактуючи кожен молекулу як незалежний ізольований об'єкт. Такий підхід близький до поведінки сильно розведеного розчину, і в такому випадку зміна спінового стану слідуватиме розподілу Больцмана. Проте в твердому матеріалі міжмолекулярні взаємодії мають бути враховані.

Модель, яка найчастіше застосовується для розгляду міжмолекулярних ефектів СП в кристалічному або твердому матеріалі — це модель кооперативності.²¹ Згідно цієї моделі, коли молекула зазнає СП, зміна властивостей, що супроводжує перехід, має наслідки як для її безпосереднього оточення, так і в більшому масштабі, для всієї кристалічної ґратки. Перехід молекули з НС стану у ВС у решітці, яка знаходиться у НС стані, викликає значну локальну деформацію через об'ємне розширення молекули. ВС молекула піддається компресійній нарузі від своїх сусідів, що може викликати повернення до її початкового стану. Завдяки цьому механізму може виникнути колективний ефект, який, якщо він достатньо сильний, може викликати фазовий перехід першого роду до ВС стану.

З мікроскопічної точки зору, двома факторами, які відіграють фундаментальну роль у цьому механізмі, є сила міжмолекулярних взаємодій та кількість взаємодій, що впливають на кожен молекулу. Кооперативність представляє суму пружних міжмолекулярних взаємодій. З макроскопічної точки зору ключовими факторами є зміна об'єму при СП ($\Delta V/V_0$) і жорсткість кристалічної решітки (Рис. 1.3).

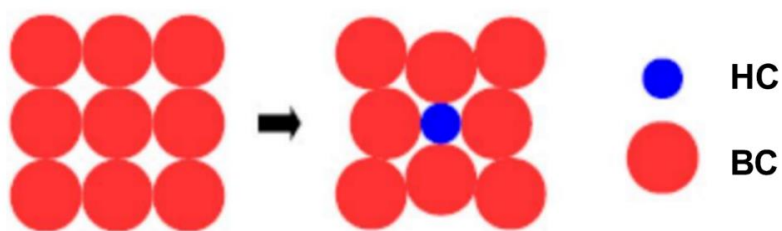


Рис. 1.3. Схематичне зображення причини появи тиску кристалічної решітки у ВС стані на молекулу в НС стані.

Криву СП часто представляють у вигляді частки молекул у ВС стані при заданих температурі та тиску $n_{BC} = N_{BC}/N$.

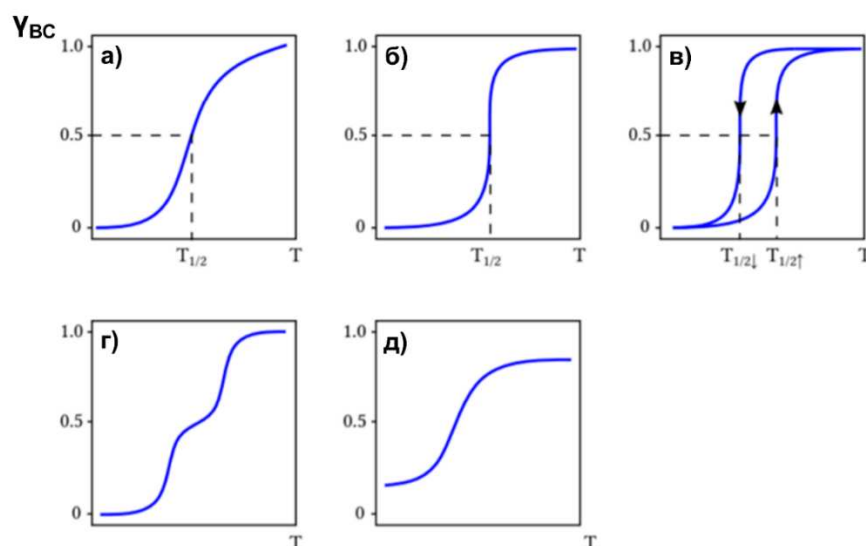


Рис. 1.4. Криві основних типів термічно індукованих СП. (а) Плавний спіновий перехід. (б) Різкий спіновий перехід. (в) Спіновий перехід з гістерезисом. (г) Багатоетапний спіновий перехід. (д) Незавершений спіновий перехід.⁸⁻¹⁰

Існують різні типи спінових переходів, залежно від природи сполуки (Рис. 1.4). Перший тип — це плавні спінові переходи, які, як правило, характерні для комплексів зі слабкою кооперативністю через слабкі взаємодії між молекулами. Внаслідок цього кожна молекула в системі зазнає СП незалежно одна від одної. Другий тип — це різкі спінові переходи. У таких матеріалах міжмолекулярні взаємодії призводять до фазового переходу у вузькому температурному діапазоні через значну кооперативність системи. Третій тип — різкі спінові переходи з гістерезисом. У цих комплексах сильні міжмолекулярні взаємодії спричиняють

високу кооперативність системи. Це призводить до появи СП першого порядку. Однак сильна кооперативність також спричиняє нестабільність змішаних перехідних станів, що призводить до появи енергетичного бар'єра між двома чистими фазами та створення метастабільного стану, таким чином утворюючи петлю гістерезису. У цих циклах гістерезису температури переходу описуються як $T_{1/2}\uparrow$ і $T_{1/2}\downarrow$ для переходів $HC\rightarrow BC$ і $BC\rightarrow HC$ відповідно ($T_{1/2}$ є температурою, за якої $n_{BC} = 0.5$). Для деяких комплексів було виявлено існування спінових переходів у кілька стадій або кілька кроків (четвертий тип СП). Є кілька можливих причин такої поведінки. Це може бути результатом того, що різні кристалічні домени зазнають СП в різний час.²² Таке явище також часто спостерігається для поліядерних комплексів (комплекси зі СП, які мають кілька йонів металу у молекулі), навіть для поліядерних комплексів з однаковим хімічним оточенням біля кожного металічного іону. Пояснюється це тим, що коли в поліядерному комплексі один металічний центр зазнає СП, спричинена деформація молекули робить перехід інших центрів не вигідним.²³ Даний ефект був продемонстрований у роботі Салмона та ін.²⁴ Автори виявили, що двоетапний перехід є результатом антагоністичних взаємодій у кристалічній решітці.

Загалом, властивості СП дають уявлення про міжмолекулярні взаємодії в твердому матеріалі та відображають ступінь кооперативності в решітці. Вони залежать в основному (але не виключно) від структурних властивостей комплексу зі СП, оскільки було показано, що морфологічні зміни та варіації розміру частинок можуть мати значний вплив на властивості СП певного комплексу.

Вплив варіацій розміру частинок на властивості СП матеріалу є особливо цікавим для цієї роботи, оскільки наноматеріали зі СП мають широкий та унікальний ряд застосувань.

1.2 Аналози клатратів Гофманна як клас сполук зі СП

Перший клатрат Гофманна було отримано Гофманном і Куспертом у 1897 році.²⁵ Ця сполука має загальну формулу $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]\times 2\text{C}_6\text{H}_6$. Її структура складається з нескінченних паралельних 2D шарів, утворених фрагментами

$[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]_\infty$, та розділених між собою прикоординованими молекулами NH_3 . Ці шари впорядковані так чином, що між ними виникають пори, які здатні містити гостьові молекули.²⁶

Грунтуючись на загальній формулі $[\text{M}(\text{L})_n\{\text{M}'(\text{CN})_4\}]$, цей клас сполук було розширено. Це стало можливим завдяки заміні Ni^{2+} на інші йони перехідних металів ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{M}' = \text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$).²⁷ Крім того квадратні металоціанідні аніони $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ були замінені на лінійні $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$, де $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$.²⁸⁻³⁰ Іншими шляхами створення нових клатратів Гофманна слугувало застосування різних монодентатних та місткових лігандів (з утворенням відповідно 3D каркасів) та гостьових молекул.

У 1996 році було вперше повідомлено, що аналог клатрату Гофманна $[\text{Fe}(\text{py})_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$, де $\text{py} =$ піридин, демонструє СП.³¹ У цій сполуці піридинові ліганди розташовані аксіально в октаедричному оточенні Fe^{2+} , а структура має лише невеликий ефективний порожній простір. При цьому СП має термічний гістерезис шириною у 9 К. Пізніше Реаль та інші³² повідомили, що $[\text{Fe}(\text{py})_2\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}]$ та $[\text{Fe}(\text{py})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ також проявляють СП з гістерезисом. Заміна піридину на піразин ще більше сприяла розвитку матеріалів на основі аналогів клатратів Гофманна зі СП. Завдяки містковому ліганду, двовимірні $[\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Fe}]_\infty$ з'єдналися у тривимірний координаційний полімер, що призвело до збільшення температури СП та розширення гістерезисної петлі.³² З тих пір, аналоги клатратів Гофманна зі СП стали одним з найпомітніших та найцікавіших класів сполук зі СП.

Використання різних органічних лігандів і ціанометалатів може безпосередньо впливати на силу поля лігандів, а отже, і на параметри СП. Крім того, зміна певних непрямих компонентів, таких як розчинники, що включені у ґратку, та інші гостьові молекули, також може впливати на критичну температуру та кооперативність.

1.2.1 Вплив ліганду та ціанометалату на СП в аналогах клатратів Гофманна

Хімічна модифікація органічних лігандів може безпосередньо викликати значні відмінності у характеристиках СП, що чітко продемонстровано в сімействі

схожих двовимірних координаційних полімерів формулою $[\text{Fe}(3\text{-Halpy})_2\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}]$.³³ При введенні галогену в піридин температури переходу спочатку зростають разом з шириною гістерезису для **FePd3-Fpy** відносно **FePdpy**³². Це є наслідком того, що атоми фтору заповнюють пустоти каркасу, забезпечуючи більш ефективне поширення ряду вібраційних мод у порівнянні з атомами гідрогену (у випадку незаміщеного піридинового ліганду), надаючи СП більшої кооперативності. Далі температури переходу суттєво зсуваються у менший бік у випадку **FePd3-Clpy**, а сам перехід стає двоетапним. Це пояснюється тим, що чим більше галоген, тим легше він поляризується і тим менше вплив вібраційної складової під час переходу. Це підкріплюється фактом, що в сполуках **FePd3-Brpy** та **FePd3-Ipy** СП повністю зникає, і ці сполуки існують у ВС стані (Рис. 1.5).

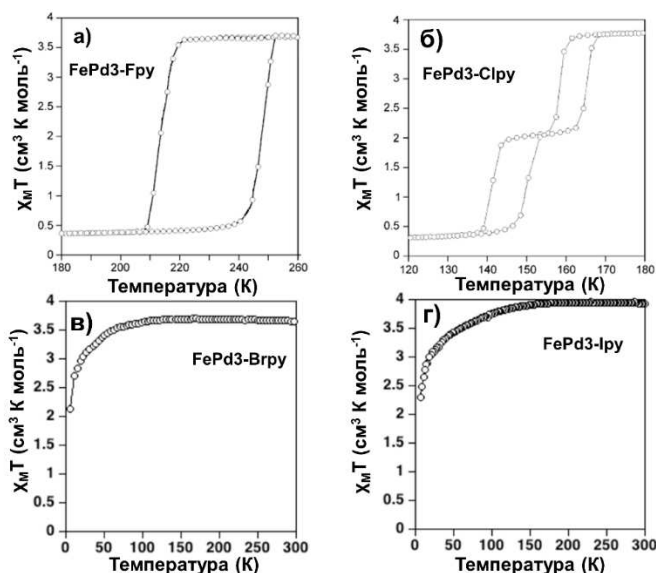


Рис. 1.5. СП у координаційних сполуках (а) **FePd3-Fpy**, (б) **FePd3-Clpy**, (в) **FePd3-Brpy** та (г) **FePd3-Ipy**.

Аналогічна тенденція зберігається для груп комплексів $[\text{Fe}(3\text{-Halpy})_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ та $[\text{Fe}(3\text{-Halpy})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ (Табл. 1.1).³³

З іншого боку, якщо розглянути ряд сполук $[\text{Fe}(3\text{-Clpy})_2\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$, де $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, то у випадку **FeNi3-Clpy** СП відбувається лише на 50% (половина центрів Fe^{II} змінюють спіновий стан, інша половина – ВС), а для **FePt3-Clpy** характерний різкий повний одноетапний перехід СП з гістерезисом (Рис 1.6).

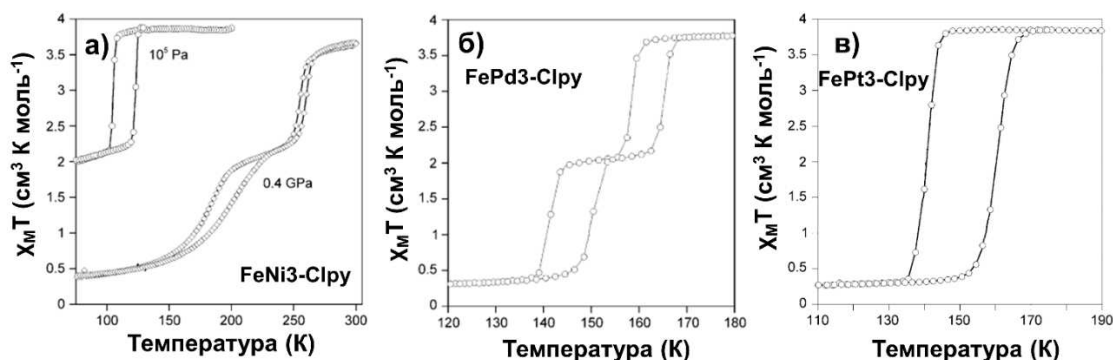


Рис. 1.6. СП у комплексах (а) $\text{FeNi}_3\text{-Clpy}$, (б) $\text{FePd}_3\text{-Clpy}$ та (в) $\text{FePt}_3\text{-Clpy}$.

Табл. 1.1. Параметри СП для комплексів загальної формули $[\text{Fe}(\text{Xpy})_2\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$

		py^{32}	3-Fpy^{33}	3-Clpy^{33}	3-Brpy^{33}	3-Ipy^{33}
Ni	СП	незав.	зав.	50%	BC	BC
	$T_{1/2\downarrow}(\text{K})$	186	206	106		
	$T_{1/2\uparrow}(\text{K})$	195	234	123		
	$\Delta T(\text{K})$	9	28	17		
Pd	СП	зав.	зав.	2 етапи	BC	BC
	$T_{1/2\downarrow}(\text{K})$	208	214	(1) 160 (2) 141		
	$T_{1/2\uparrow}(\text{K})$	213	248	(1) 165 (2) 148		
	$\Delta T(\text{K})$	5	34	(1) 5 (2) 7		
Pt	СП	зав.	зав.	зав.	BC	BC
	$T_{1/2\downarrow}(\text{K})$	208	214	142		
	$T_{1/2\uparrow}(\text{K})$	216	240	1611		
	$\Delta T(\text{K})$	8	26	19		

СП. – перехід, зав. – завершений, незав. – незавершений, 2 етапи – двоетапний.

Зазначене вище показує, що зміна ціанометалатного аніону теж значно впливає на характеристики СП. Саме ціанометалат є основою координаційної полімерної сітки, яка забезпечує кооперативність СП в аналогах клатратів

Гофманна.³⁴ Вони також служать змінними платформами для подальших модифікацій органічного ліганду, або введення гостьових молекул.

Використовуючи 3-амінопіридин (3-NH₂py), були отримані три ізоструктурні двовимірні координаційні полімери типу Гофманна загальною формулою [Fe(3-NH₂py)₂M(CN)₄] (M = Ni, Pd, Pt).³⁵ Вони всі демонструють повний, різкий і гістерезисний СП з T_{1/2↓} = 148/169/183 К та T_{1/2↑} = 173/206/213 К для M = Ni, Pd, Pt відповідно (Рис.1.7). Така тенденція чітко демонструє та ще раз підтверджує різницю у силах поля ціанометалатних лігандів [M^{II}(CN)₄]²⁻.

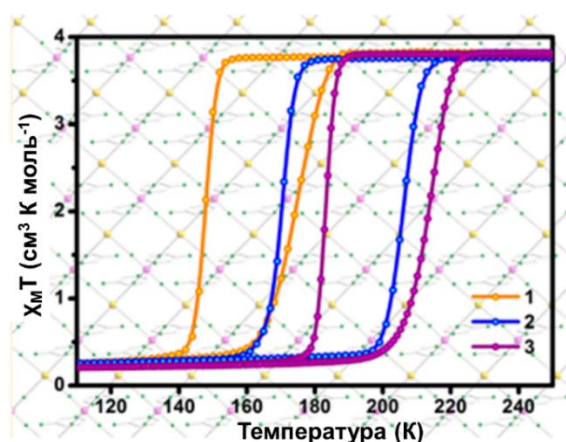


Рис. 1.7. Кристалічна структура та СП у комплексах [Fe(3-NH₂py)₂M(CN)₄] (M = Ni(1), Pd(2), Pt(3)).

Окрім [M^{II}(CN)₄]²⁻, аналоги клатратів Гофманна також можуть бути побудовані з [M^I(CN)₂]⁻ (M^I = Cu, Ag, Au). У парі ізоструктурних тривимірних каркасів, а саме [Fe(bmp){Ag(CN)₂}₂]×0.5DMF×0.5EtOH×2H₂O (**FebmpAg**) та [Fe(bmp){Au(CN)₂}₂]×DMF×0.5EtOH×H₂O (**FebmpAu**) (bmp = 1,4-біс(піридин-4-ілметил)піперазин), показаний ефект заміни іону M^I (Рис. 1.8).³⁶ Обидва вони проявляють двоетапний СП, але дві критичні температури зміщуються з 232/216 К (для M = Ag) до 204/134 К (для M = Au). Незначні зміни у складі розчинників в ґратці також були виявлені, незважаючи на однакові синтетичні процедури, що можна розглядати як вторинний ефект заміни Ag на Au.

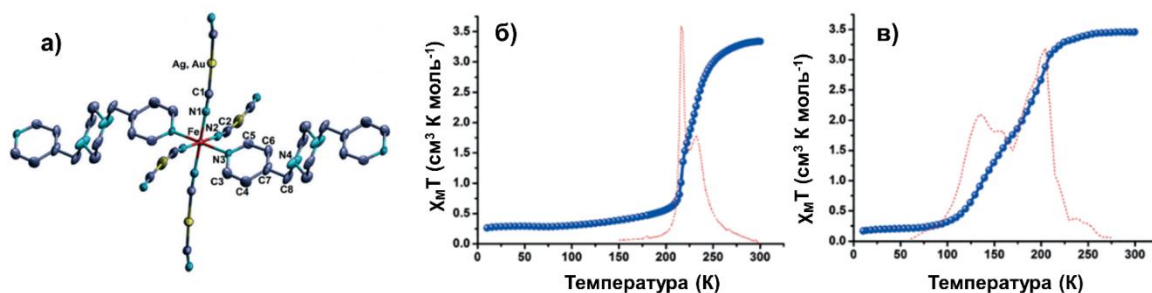


Рис. 1.8. (а) Ключовий структурний фрагмент каркасів **FebtpmM**; (б, в) Криві СП (синім) та похідної (червоним) для **FebtpmAg** та **FebtpmAu** відповідно.

У тривимірному каркасі $[\text{Fe}(4\text{-abpt})\{\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2\}_2] \times 2\text{DMF} \times \text{EtOH}$ (4-abpt = 4-аміно-3,5-біс(4-піридил)-1,2,4-триазол), іон M^{I} можна замінити з Ag на Au, утворивши ряд змішаних комплексів (Рис. 1.9).^{37,38} Внаслідок цього критичні температури зміщуються до нижчих температур через слабше лігандне поле $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Більш важливо, поведінка СП поступово змінюється від чотириетапного до безпрецедентного асиметричного семи-/восьмиетапного переходу при повній заміні Ag на Au. Механізм такого ефекту пов'язаний зі збільшеною лінійністю $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, більш викривленим лігандом та оточенням іонів Fe^{II} , а також більш асиметричними/слабшими міжмолекулярними взаємодіями.

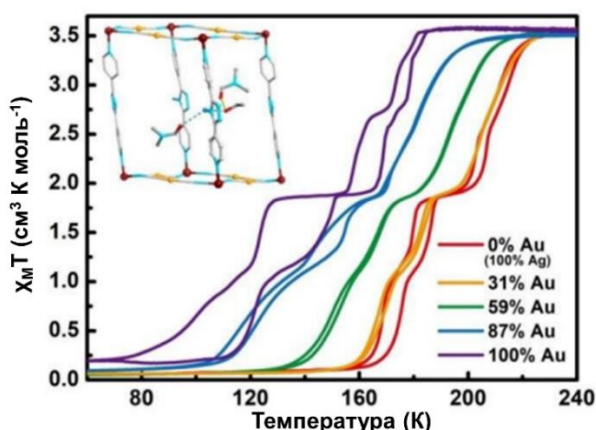


Рис. 1.9. Кристалічна структура та СП у комплексах $[\text{Fe}(4\text{-abpt})\{\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2\}_2] \times 2\text{DMF} \times \text{EtOH}$

Структури усіх комплексів, описаних вище, містять двовимірні сітки $[\text{M}(\text{CN})_4\text{Fe}]_\infty$ та монодентатні або місткові N-донорні ліганди, які власне і формують

дво- чи тривимірний каркас. Але існують обернені приклади, де двовимірна сітка складається з шарів $[\text{FeL}_2]$, де L – містковий N-донорний ліганд, а в аксіальних позиціях йону Fe^{2+} знаходяться монодентатні ціанідні фрагменти (SCN^- , SeCN^- , BH_3CN^-).³⁹⁻⁴² Ці сполуки також проявляють СП, при чому досліджено, що в ряді сполук загальної формули $\text{Fe}(\text{L})(\text{XCN})_2$, де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{BH}_3$, саме боргідридний комплекс найвірогідніше матиме СП. Крім того, комплекси, що містять аніон BH_3CN^- , зазвичай мають вищі температури СП порівняно з їхніми халькоціанатними аналогами (Рис. 1.10).^{41,43-46}

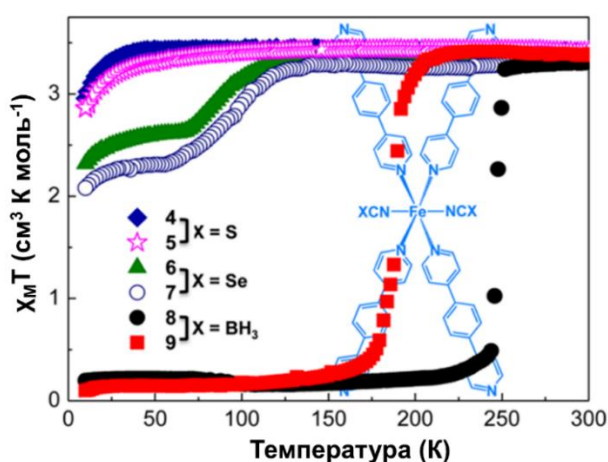


Рис. 1.10 Магнітні властивості комплексу $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCX})_2]$ ($\text{bpb} = 1,4\text{-біс(пірид-4-іл)бензен}$). У вставці схематичне зображення будови комплексу.

1.2.2 Вплив сольватації на СП в аналогах клатратів Гофманна

Розчинники, сольватовані в порах координаційних полімерів типу Гофманна, можуть суттєво впливати на властивості СП через взаємодії гість-хазяїн.⁴⁷ У тривимірному координаційному полімері $[\text{Fe}(\text{dpb})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}]\times\text{Solv}$ ($\text{dpb} = 1,4\text{-ді(піридин-4-іл)бензен}$) ($\text{FedpbAg}\times\text{Solv}$), порожнини здатні вміщувати $\text{Solv} = \text{DMF}\times\text{EtOH}$ або $\text{Solv} = 2\text{DMF}\times\text{MeCN}$.⁴⁸ Обидва з них демонструють двоетапний СП, але критичні температури та гістерезис відрізняються. Крім того, десольватований комплекс показує неповний і плавний одноетапний перехід (Рис. 1.11). Такий ефект є надійним підґрунтям для дослідження взаємозв'язку між взаємодією гість-хазяїн та властивостями СП.

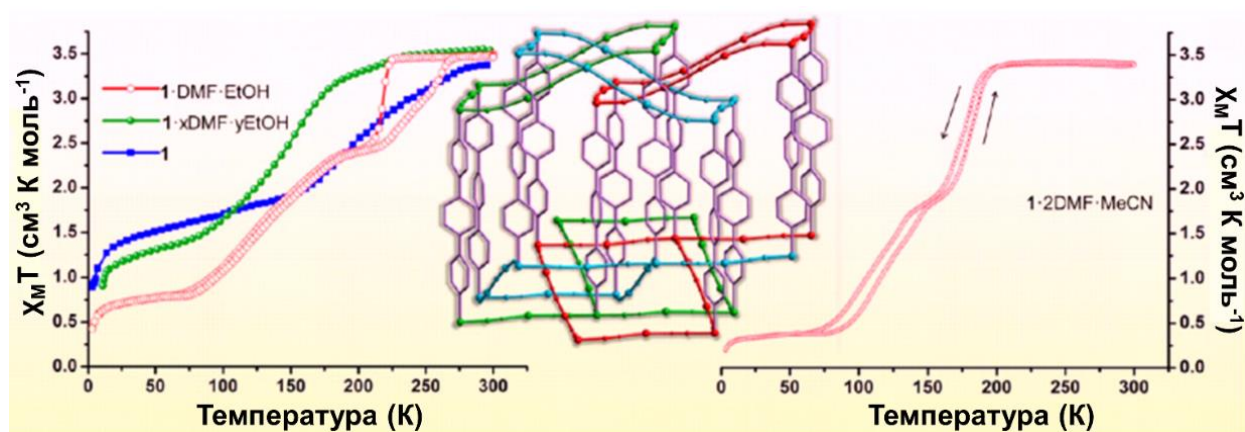


Рис. 1.11. Кристалічна структура та вплив сольватованих розчинників на СП **FeDpbAg**.

Як подальший крок, використовуючи ліганд, 2,5-біс(пірид-4-іл)піридин (2,5-bpp), що здатний утворювати водневі зв'язки, було одержано каркас $[\text{Fe}(2,5\text{-bpp})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2] \times n\text{Solv}$ (**FebppAu** $\times n\text{Solv}$), що демонструє різноетапний і гістерезисний СП з широким діапазоном протонних розчинників (Solv = етанол, н-пропанол, ізопропіловий спирт, 2-бутанол і ізобутанол) (Рис. 1.12).⁴⁹ Найважливіше, що критична температура змінюється в широкому діапазоні (130 К). У даному випадку ключову роль відіграє некоординоване піридинове кільце ліганду, яке утворює специфічні водневі зв'язки з протонними розчинниками, таким чином, властивості СП можуть модулюватися за допомогою електростатичних взаємодій та внутрішнього тиску.

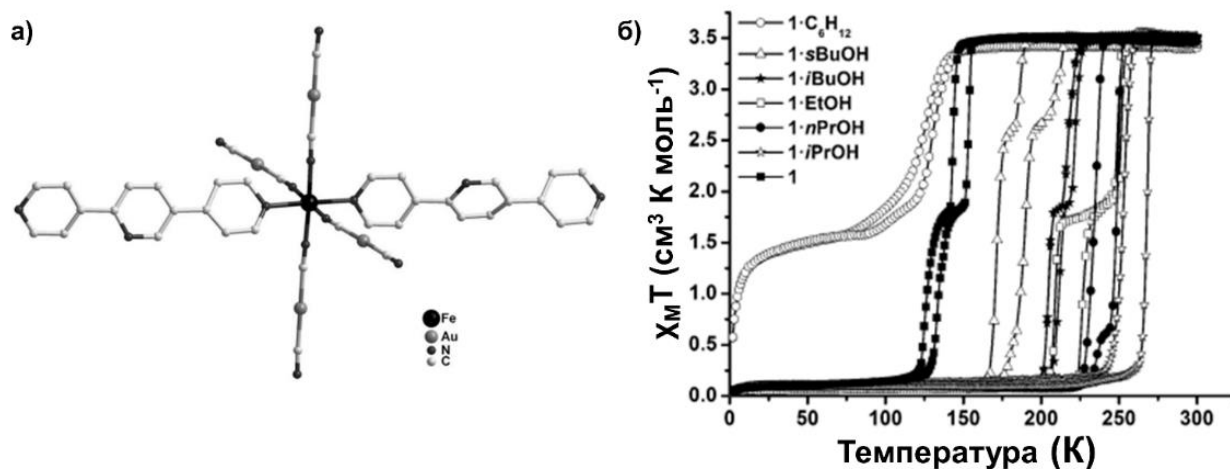


Рис. 1.12. (а) Ключовий структурний фрагмент каркасу **FebppAu**; (б) Криві СП сольватів на основі **FebppAu**.

З іншого боку, маючи у своєму складі ліганд-донор водневих зв'язків 4-аміно-3,5-біс(4-піридил)-1,2,4-триазол (4-abpt), амінофункціоналізований каркас $[\text{Fe}(4\text{-abpt})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \times \text{Solv}$ ($\text{FeabptAg} \times \text{Solv}$) демонструє гостьово-залежні чотири-/двох-/одноетапні переходи (Рис. 1.13).³⁷ Для $\text{Solv} = 2\text{DMF} \times \text{EtOH}$ аміногрупа утворює два водневі зв'язки з DMF та EtOH. Унікальний чотириетапний СП був досягнутий з послідовністю $\text{HC} \leftrightarrow \text{VC}_{0.25} \text{HC}_{0.75} \leftrightarrow \text{VC}_{0.5} \text{HC}_{0.5} \leftrightarrow \text{VC}_{0.75} \text{HC}_{0.25} \leftrightarrow \text{VC}$, що є безпрецедентним порівняно з іншими прикладами чотириетапних переходів. Проте для $\text{Solv} = 2\text{DMF} \times \text{MeCN}$ аміногрупа утворює два водневі зв'язки з двома DMF, а відносна орієнтація між сусідніми лігандами 4-abpt також змінюється. Така конфігурація проявляє двоетапний СП. Для $\text{Solv} = \text{EtOH}$ або MeCN спостерігається лише гістерезисний одноступеневий СП. Найважливіше, що ці три типи поведінки можуть бути зворотно модульовані шляхом заміни гостей, що може слугувати перспективним способом розробки багатоступеневих матеріалів зі СП. Нарешті, максимальний асиметричний семи-/восьмиетапний СП досягається в ізоструктурному каркасі, що містить $\{\text{Au}(\text{CN})_2\}^-$,³⁸ що було обговорено в розділі 1.2.1.

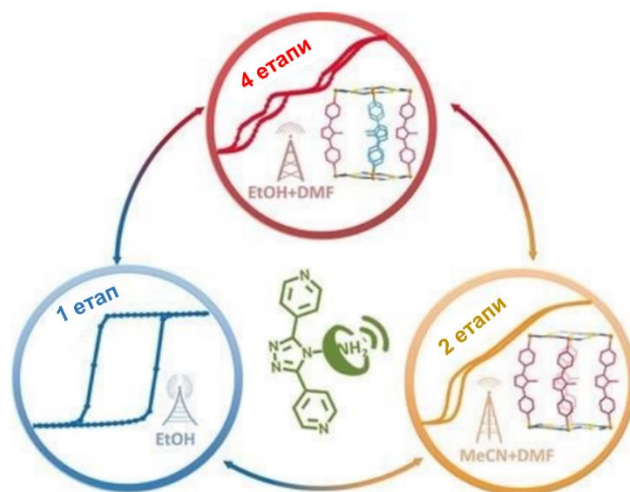


Рис. 1.13. Кристалічні структури, СП та оборотні чотири-/двох-/одноетапні перетворення для $\text{FeabptAg} \times \text{Solv}$.

1.2.3 Вплив гостьового ефекту на СП в аналогах клатратів Гофманна

Окрім звичайних розчинників, гостьові ароматичні молекули також можуть модулювати поведінку СП через $\pi \cdots \pi$ взаємодії хазяїн-гість. У тривимірному

каркасі $[\text{Fe}(\text{dpb})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2] \times \text{G}$ (**FedpbAu** \times **G**) (dpb = 1,4-ди(піридин-4-іл)бензен) в порожнини було введено серію гостей ароматичної природи (бензол, нафталін, антрацен, фероцен) (Рис. 1.14).⁵⁰ Вони здатні значно змінювати як критичні температури, так і ширину термічного гістерезису. Хоча точне положення гостей не може бути визначено за допомогою кристалографії, розрахунки DFT дозволяють припускати існування значних взаємодій С–Н \cdots п та $\pi\cdots\pi$ між каркасом та гостем в оптимізованій структурі.

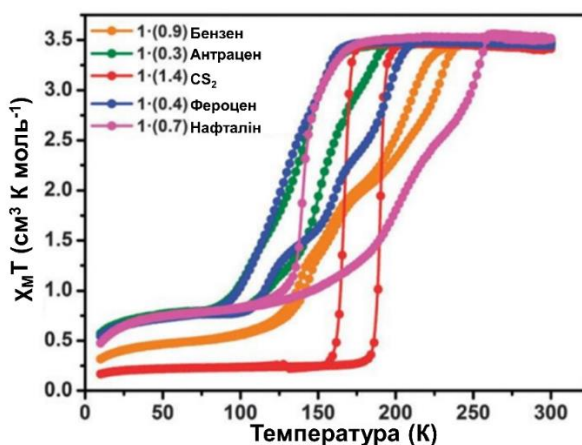


Рис. 1.14. Вплив молекули-гостя на СП комплексу **FedpbAu** \times **G**

Завдяки розвитку рентгенівської кристалографії, ароматичні молекули-гості все ж таки вдалося зафіксувати у $[\text{Fe}(\text{dpoda})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \times \text{G}$ (**FedpodaAg** \times **G**) (dpoda = 2,5-ди-(піридил)-1,3,4-оксадіазол, G = бензол, нафталін, антрацен) (Рис. 1.15).⁵¹ Було чітко візуалізовано численні $\pi\cdots\pi$ взаємодії хазяїн-гість та гість-гість. Водночас, у залежності від ароматичних гостей, можна спостерігати чотири-/двох-/одноетапну поведінку СП. Таким чином, варіювання ароматичних гостей може модулювати не лише лігандне поле, а й кооперативність.

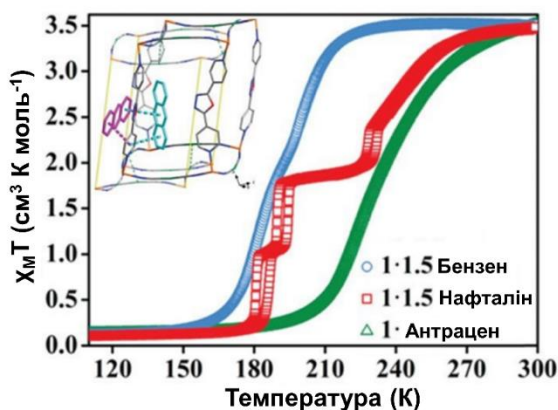


Рис. 1.15. Вплив природи молекули-гостя на СП комплексу **FedpodaAg**×**G**. У вставці кристалічна структура каркасу, що містить молекулу нафталіну у якості гостя з позначеними $\pi \cdots \pi$ взаємодіями хазяїн-гість.

Крім того, заміна нафталіну фторованим аналогом зберігає чотирикроковий перехід, але знижує критичні температури приблизно на 15 К, що свідчить про більш тонкий спосіб налаштування властивостей СП.⁵²

Нарешті, молекули гостей у порожнинах можуть бути хімічно модифіковані *in situ*. Введення малеїнового ангідриду (МА) у якості активного гостя у каркас $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{Pt}(\text{CN})_4)] \times 0.9(\text{MA}) \times \text{H}_2\text{O}$ (**FepzPt**×**0.9(МА)**×**H₂O**) призводить до двохетапного СП (Рис. 1.16).⁵³ Крім того, зберігання у вологому середовищі призводить до повного перетворення МА в малеїнову кислоту, у результаті чого СП стає неповним і відбувається при нижчій температурі. Хоча перетворення є лише квазіоборотним через часткову десорбцію при нагріванні, ідея введення активного гостя відкриває нові можливості для створення багатофункціональних матеріалів зі СП.

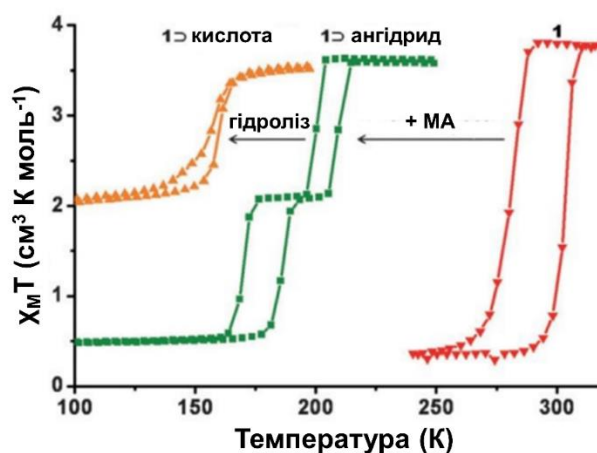


Рис. 1.16. Криві СП для **FepzPt**, **FepzPt**×**0.9(МА)**×**H₂O** та його дегідратованого похідного.

1.3 Функціональні матеріали зі СП

1.3.1 Наноматеріали зі СП

Розробка та характеристика матеріалів зі СП на нанорозмірному рівні є популярним напрямком досліджень завдяки високому потенціалу їх застосування у

наноелектронних пристроях. Зменшення розмірів частинок комплексу виявило значний вплив на температуру, повноту та кооперативність СП.^{6,7,34,54}

Існують три основні шляхи отримання наноб'єктів зі СП: синтез у жорстких матрицях, синтез у м'яких матрицях та безматричний метод (Рис. 1.17).

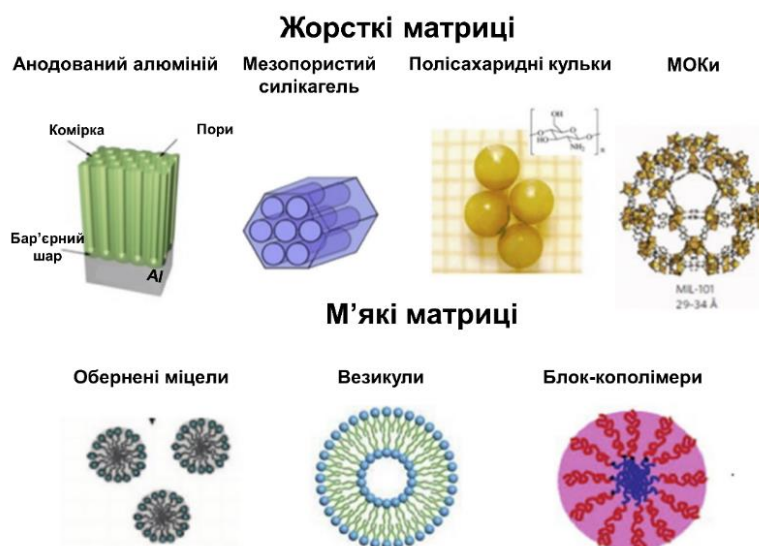


Рис. 1.17. Матричні методи синтезу наноб'єктів зі СП.

Синтез у жорстких матрицях

Принцип цього методу полягає у використанні нанореакторів з мезопористих матеріалів для обмеження росту наночастинок зі СП. Основною перевагою цього методу є те, що форму і розмір одержуваних об'єктів можна легко контролювати за допомогою пористості матриці. Однак, підтримка росту наночастинок у межах пор, а не за їх межами, є синтетичним викликом. Спосіб вирішення цієї проблеми полягає у використанні функціоналізованих внутрішніх пор, що забезпечує проходження реакції тільки всередині матриці. Одним з основних недоліків цієї техніки є те, що сама матриця часто впливає на властивості СП: кооперативність, повноту та критичні температури.

Одним з перших підходів, використаних для такого роду синтезів, був золь-гель метод для обмеження процесу росту частинок у ксерогелі кремнезему, отриманого шляхом гідролізу алкоксисиланів.⁵⁵ Проте, у цій роботі синтези матриці та частинок не були розділені.

В іншому прикладі з використанням ксерогелю кремнезему водний розчин попередньо синтезованого комплексу $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ($\text{trz} = 1,2,4$ -триазол) додавали до розчину алкоксисилану з подальшим висушуванням. Даний метод дозволив отримати наночастинки з розмірами від 2 до 5 нм.⁵⁶

Полісахариди використовувалися у якості пористої основи для синтезу наночастинок $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) зі СП шляхом послідовного просочення кульок хітозану або натрій альгінату розчинами реагентів (Рис. 1.18).⁵⁷ Перевага цього методу у зручній постсинтетичній диспергації синтезованих наночастинок у розчиннику без необхідності використання агресивних умов, які були б необхідні у випадку використання металевих оксидів або кремнезему у якості матриць.

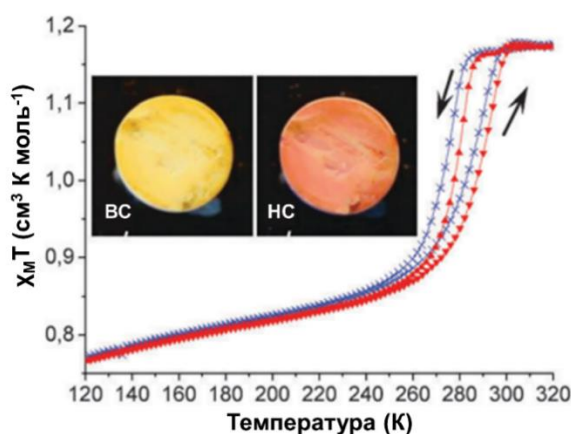


Рис. 1.18. СП та термохромізм $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ -хітозанових наноконкомпозитів.

Іншим прикладом жорстких матриць для синтезу нанооб'єктів зі СП є мембрани з оксиду алюмінію. (Рис. 1.19). Їхня пориста морфологія, радіус якої становить приблизно 50-300 нм, а довжина декілька мікрон, сприяє утворенню нанодротинок зі СП.⁵⁸ У цьому дослідженні використовували ліганд з дуже довгими алкільними ланцюгами, що надає молекулі загальну довжину 3 нм, задля росту саме анізотропних наночастинок. Після синтезу комплексу, матриця розчинялась для вилучення нанодротинок.

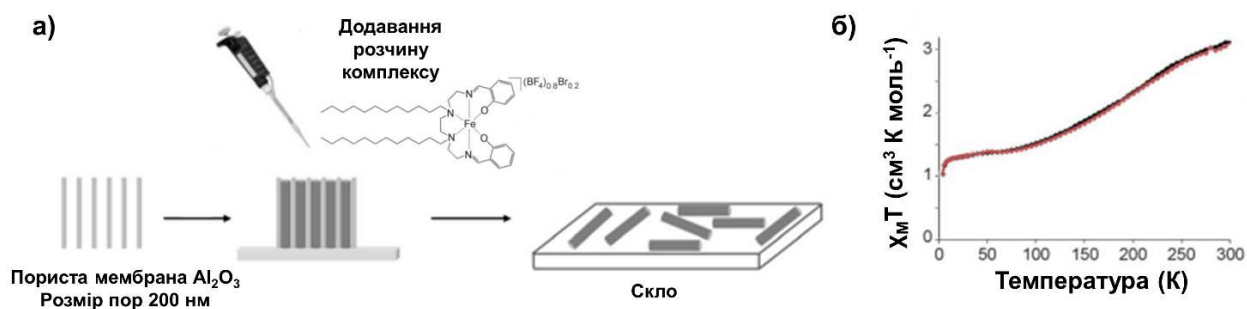


Рис. 1.19. Синтез нанодропинок (а) та магнітна крива їх СП (б).

Синтез у м'яких матрицях

Для контролю нуклеації та росту наночастинок у таких методах синтезу зазвичай використовуються самозбірні наноструктури на основі поверхнево-активних речовин (ПАР) або полімерів. Ці нанометричні резервуари обмежують процес росту під час синтезу. Класичним прикладом такої системи є мікроемульсія води і масла — термодинамічно стабільна дисперсія води в неполярному розчиннику, стабілізована ПАР (Рис. 1.20). Обернена міцела — це мікрометричний водний резервуар в неполярному середовищі, стабілізований ПАР з низькими параметрами упаковки, і широко використовується для обмеження росту неорганічних наночастинок.⁵⁹

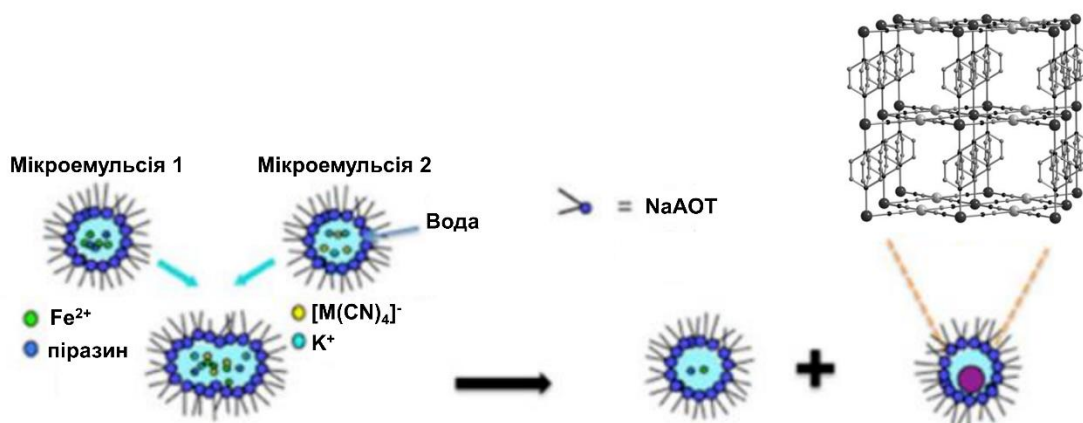


Рис. 1.20. Синтез наночастинок $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$ в обернених міцелах

Ця техніка добре підходить для комплексів, синтезованих у водних розчинах, з водорозчинними реагентами, які утворюють нерозчинні комплекси. Її успішно застосовували для синтезу аналогів клатратів Гофманна^{60–66} (Рис. 1.20) та

одновимірних полімерних ланцюгів зі СП^{67–69}. Були отримані як сферичні наночастинки, так і нанострижні з різноманітним розподілом розмірів, що демонструє універсальність та налаштовуваність методу. Один із ключових факторів даної синтетичної методики — це співвідношення вода/ПАВ (ω), яке дозволяє контролювати розмір міцели.

Блок-кополімери (БКП) також можуть використовуватися для формування міцелярних структур завдяки різниці в розчинності між двома блоками полімеру для конкретного розчинника, враховуючи, що блоки мають суттєво різну полярність. Цей метод має чотири основні переваги: він може використовуватися для будь-якого розчинника, дозволяє формувати більші частинки, БКП можуть бути функціоналізовані в ключових місцях для контролю реакції, а отримані колоїди легко піддаються подальшій обробці. Ця техніка була використана для синтезу наночастинок комплексу зі СП з використанням міцел блок-кополімеру полістирол-полі-4-вінілпіридин як матриці (Рис. 1.21).⁷⁰

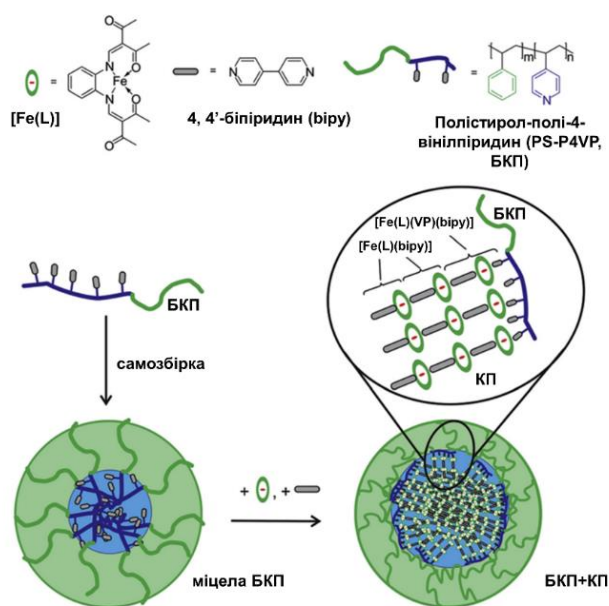


Рис. 1.21. Схематичне представлення міцели БКП у якості нанореактора. Подальше введення комплексу $Fe(L)$ та місткового ліганду біру в міцелу призводить до росту координаційного полімеру (КП) у ядрі міцели.

Синтез без застосування матриці

Також можна синтезувати наноб'єкти зі СП без ПАР або жорсткої матриці. Найважливішою вимогою в цих методах є створення ефективної стадії зародкоутворення, яка б чітко відрізнялась від стадії зростання. Це було досягнуто для комплексів зі СП за допомогою стабілізуючих агентів або навіть без них шляхом тонкого налаштування фізико-хімічних умов реакції.⁶⁸

Зокрема, використовувався широкий спектр умов реакції для синтезу частинок $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ (hptrz = 4-гептил-1,2,4-триазол, OTs = тозилат). Різні розчинники, стабілізуючі агенти та їх концентрації використовувалися для отримання різноманітних морфологій та розмірів отримуваних частинок (Рис. 1.22). За допомогою цього методу отримувалися мікрочастинки, пластинки та стрижні, що показує чутливість цих комплексів до умов реакції.

Інший цікавий приклад полягає у використанні епітаксіального нарощування ціанометалатних координаційних сіток для створення широкого ряду наночастинок з кооперативним СП.⁷¹ Ця техніка дозволяє здійснювати високо контрольований синтез наночастинок за допомогою зародків з відомими характеристиками, але вона має обмежену сферу застосування для комплексів зі СП, враховуючи нейтральність сіток та необхідність у використанні сильно розбавлених розчинів.

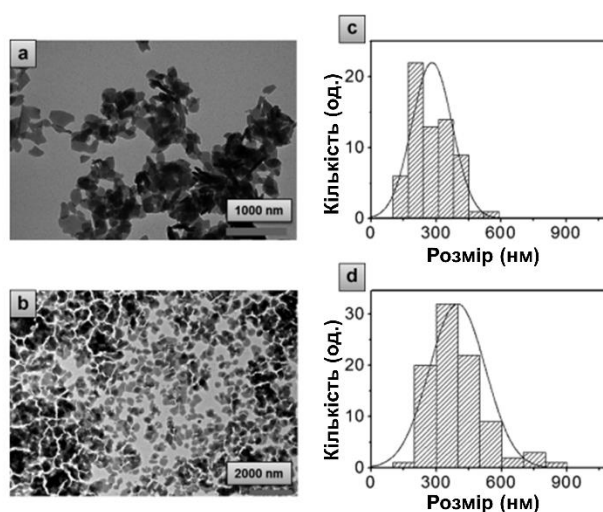


Рис. 1.22. ТЕМ зображення мікрочастинчастинок $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ (ліворуч) та гістограми розподілу за розміром (праворуч).

Вплив розмірного ефекту на властивості СП

Добре відомо, що кооперативність, яка виникає завдяки міжмолекулярним взаємодіям у комплексі зі СП, є основною рушійною силою для фазового переходу першого порядку та термічного гістерезису. Також було показано, що шляхом «розбавлення» комплексу зі СП за рахунок включення ізоморфних (Zn) комплексів у кристалічну структуру можна контролювати ширину гістерезисної петлі.⁷² Це доводить, що для окремого комплексу гістерезис можна змінювати, змінюючи хімічне оточення та кооперативність комплексу. Це веде до важливих теоретичних висновків стосовно нанооб'єктів зі СП. Зокрема, атоми заліза в молекулах на поверхні частинки матимуть радикально інше хімічне оточення через зменшення діапазону міжмолекулярних взаємодій. Це також впливає на кооперативність каркасу у приповерхневій зоні. Це означає, що для дуже маленьких наночастинок повинні спостерігатися кардинальні зміни у ширини гістерезису і, можливо, навіть залишки ВС або НС фракцій, які не зазнають СП.

Теоретичні дослідження підтверджують припущення, що кооперативність системи зменшується зі зменшенням розміру наночастинок, що повинно призводити до зменшення ширини гістерезисної петлі.^{73,74} Відповідно до цих висновків існує межа розміру, яка залежатиме від властивостей кожної окремої системи зі СП, при якій вона проявлятиме бістабільність. Це означає, що для дуже малих частинок можна спостерігати зникнення гістерезису, не дивлячись на те, що масив комплексу може мати широку гістерезисну петлю.

Експериментальні результати досліджень різних видів комплексів загалом підтверджують цю гіпотезу.^{75,76} Дослідження показали, що зі зменшенням розміру частинок після певного моменту зменшується і ширина гістерезису. Ці висновки підтверджують теоретичні прогнози та мають важливі наслідки щодо можливого модулювання властивостей СП через розмір частинок. Також було знайдено межу розміру наночастинок, після якої справді втрачається гістерезис (Рис. 1.23 та 1.24). Однак було отримано вражаючий експериментальний результат, який дещо відхиляється від теорії у випадку ультрамалих наносистем.⁶⁰ У цьому дослідженні була синтезована серія наночастинок тривимірного аналога клатратів Гофманна $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ і вивчені їх властивості. Як і очікувалося з теорії, зі зменшенням

розміру частинок (від приблизно 100 до 10 нм) ширина гістерезисної петлі зменшується, а залишкова фракція стає більш важливою, що означає, що СП стає неповним. Це можна пояснити поверхневими ефектами, оскільки зменшення розміру частинок призводить до збільшення співвідношення поверхні до об'єму. Існує поріг розміру, описаний у попередніх дослідженнях, після якого система, здається, не демонструє бістабільності.

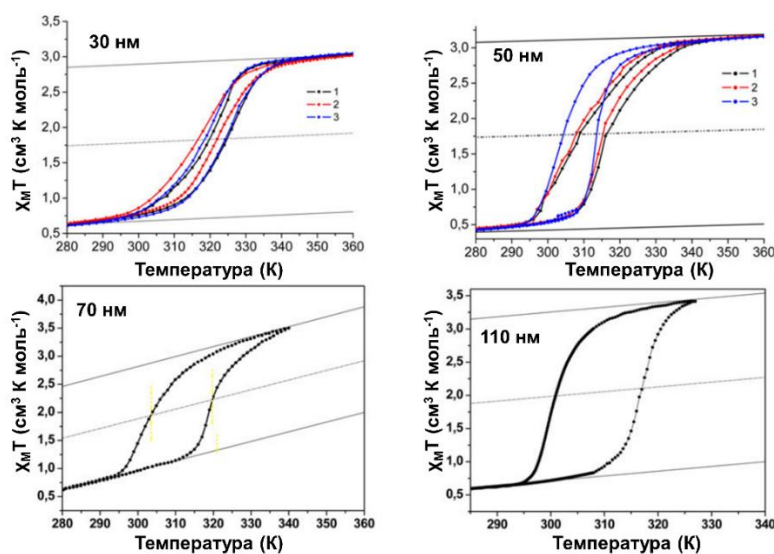


Рис. 1.23. Розмірна залежність гістерезису для $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ визначена магнітними вимірюваннями (1, 2 і 3 відповідають номеру термічного циклу).⁷⁶

Основний результат, однак, полягає у повторній появі гістерезису при надзвичайно малих розмірах частинок (2 нм, Рис. 1.24). Це можна пояснити залежними від розміру еластичними властивостями наночастинок, пов'язаними з поверхневим напруженням. Ця гіпотеза підтверджується аналізом Мессбауерівських спектрів, який показує підвищену температуру Дебая для менших частинок, що означає підвищену жорсткість кристалічної решітки.

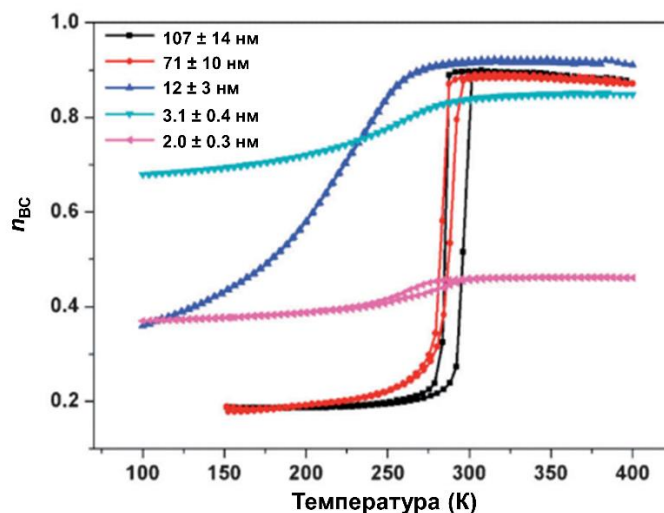


Рис. 1.24. Розмірна залежність ширини гістерезису для $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$.

1.3.2 Полімерні композити зі СП

У галузі матеріалів зі СП полімерні композити спочатку виготовлялися з метою надання або покращення деяких фізичних характеристик, які були відсутніми або недостатніми для мікрочастинкових зразків. Ці ранні композити отримували простими методами, такими як спін-коутинг або нанесення крапель.^{77,78} З появою нових ідей щодо можливих застосувань у цій галузі, запропонованих О. Каном,^{79,80} парадигма змінилася у напрямку пошуку способів використання надзвичайних властивостей комплексів зі СП, а саме зміни їх магнітних, оптичних, механічних і електропровідних властивостей.

У цьому контексті розвиток нових «розумних» функціональних матеріалів став привабливим напрямком досліджень,⁵⁴ а полімерні композити зі СП почали відігравати в ньому цікаву роль, дозволяючи інтеграцію та обробку матеріалів зі СП у різних формах і розмірах. З поступовою розробкою нових матеріалів стало очевидно, що властивості СП часто не залишаються незмінними, коли вони поміщені в полімерну матрицю. Було проведено серію теоретичних досліджень, щоб спробувати з'ясувати походження цього ефекту матриці.^{81–87}

Дослідження полімерних композитів останнім часом змістилося у бік більш складних матеріалів зі СП-композитами, що демонструють синергію між властивостями частинок зі СП та полімерною матрицею. Зокрема, були розроблені

електроактивні полімери-композити зі СП з цікавими властивостями для створення приводів, сенсорів та накопичувачів енергії.^{88–90}

З концептуальної точки зору, цікаво розділити композитні матеріали зі СП на дві основні категорії: композити, виготовлені з розчинів (використовуючи розчинений комплекс або відповідні реагенти), та композити, виготовлені з попередньо отриманих частинок комплексу. В обох випадках використовувався ряд методів різної складності, які варіюються від простих методів лиття на поверхню до передових методів, таких як стереолітографія. Нижче буде представлено огляд сучасного стану композитів, виготовлених з розчинів, а потім розділ, присвячений композитам, виготовленим з попередньо сформованого порошку комплексу.

Полімерні композити зі СП, виготовлені з розчинів вихідних реагентів

Метод крапельного лиття розчину

Коли сполука зі СП і полімер мають спільний розчинник, цей простий метод забезпечує прямий спосіб диспергування комплексу в матриці та обробки композиту як плівки на різних підкладках. Проте, морфологію та мікроструктуру комплексу зі СП не завжди просто контролювати (наприклад, кристалічна форма проти аморфної, агрегована проти диспергованої і т.д.).

Перший приклад такого типу композитів — це суміш $[\text{Fe}(6\text{-Me-ru})_2(\text{py})(\text{tren})](\text{ClO}_4)_2$ і ПСС (полістиренсульфонат), отримана шляхом розчинення двох сполук у воді та випаровування розчинника на скляній підкладці.⁷⁷ У цьому дослідженні було запропоновано можливість взаємодії між сульфонатними групами полімеру та комплексом зі СП, щоб пояснити значну різницю в поведінці СП композиту порівняно з чистим комплексом, вже маючи на увазі можливість ефекту матриці. Схожий композит був виготовлений з використанням комплексу $[\text{Fe}(2\text{-merphen})_3]^{2+}$ вбудованого в ПВА (полівінілацетат) і плівки Нафіону. ПВА був допований катіоном зі СП шляхом спільного розчинення двох сполук у метанолі, а потім розчин залишали висихати на скляній підкладці. Плівки Нафіону просто занурювали в водний розчин катіону.⁷⁸ Проте, цей композит не показав впливу матриці на СП.

У пошуках матеріалів, виготовлених з урахуванням технологічних застосувань, була підготовлена нова серія композитів, що складалася з суміші ПММА (поліметилметакрилат) і різних наважок комплексу $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{X}_2$ (hptrz = 4-гептил-1,2,4-триазол; $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, VF_4^- або Br^-), отриманих з розчинів DMF з подальшим випарюванням. Цікаво, що криві спінових переходів комплексів у композитах залишалися досить різкими, і ширини гістерезису навіть збільшувалися (у порівнянні з мікрокристалічними порошками), незважаючи на те, що рентгенівський дифракційний аналіз не показав жодних доказів вищої кристалічності у композитах.⁹¹

В іншому дослідженні була отримана композитна плівка шляхом змішування прекурсорів $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2$ з ПВП (полівінілпіролідом) в етанолі (Рис. 1.25).⁹² Завдяки сильним водневим зв'язкам між аміногрупами комплексу і карбонільними групами ПВП формується мікроструктура, що складається з періодичного фрагменту у вигляді смуг з відстанню між лініями 0.3 нм, яка чітко видна на TEM зображеннях. Ця мікроструктура не спостерігається, при синтезі плівки з подібним комплексом з 1,2,4-триазолом, для якого водневі зв'язки неможливі. Це свідчить про те, що сильні водневі зв'язки між полімером і комплексом з СП є необхідними для отримання періодичної структури.

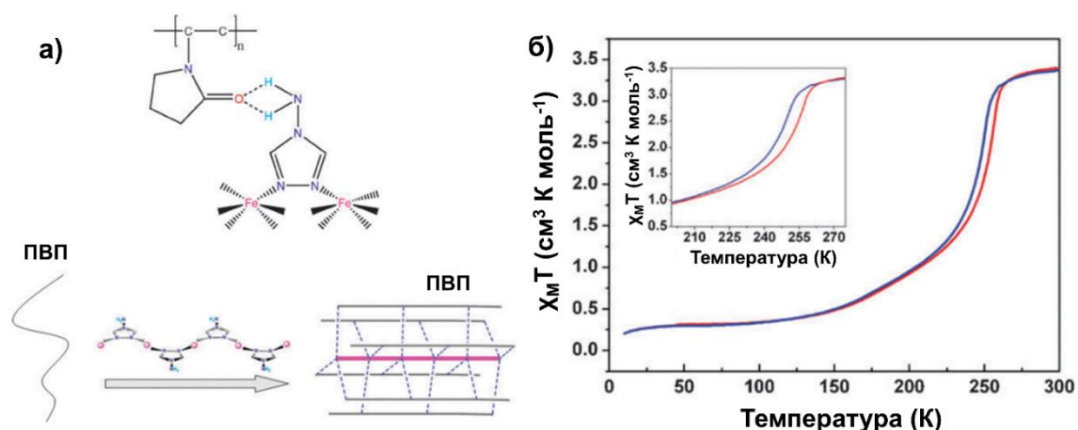


Рис. 1.25. (а) Схематичне зображення композиту $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2@$ ПВП, з позначенням водневих зв'язків (пунктирні лінії); (б) СП в композиті.

Нещодавно Баумгартнер та ін.⁹³ запропонували нову методику виготовлення композитів зі СП з використанням новітніх технологічних методів. У цій

методології вони використовують добре розчинний комплекс $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2$ ($2\text{ns} = 2$ -нафтален сульфонат) спільно з ультрависокомолекулярним поліетиленом (UHMWPE). Суть процесу полягає у виготовленні розчину комплексу та UHMWPE у стеариновій кислоті і подальшому екструдюванні її за допомогою мікрокомпаундера для виготовлення стрічок і волокон (Рис. 1.26). Потім матеріал обробляється діетиловим ефіром для видалення розчинника, що призводить до утворення однорідних СП@UHMWPE композитних матеріалів з різноманітними морфологіями та складом.

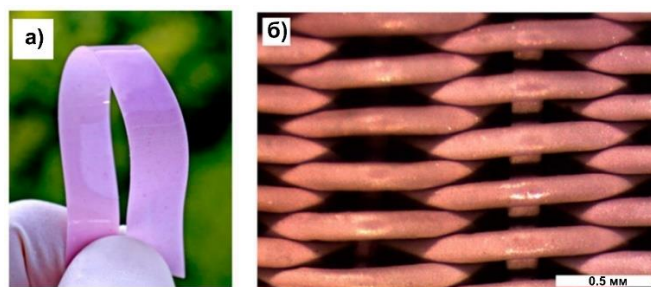


Рис. 1.26. Стрічка (а) та переплетені волокна (б) з $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2@UHMWPE$.

Метод адсорбції крізь матрицю

Цей підхід здебільшого застосовується при використанні полімерів з іонними властивостями (часто з сульфонатними, карбоксилатними або аміногрупами), які іммобілізують комплекси зі СП або їх прекурсори за допомогою електростатичних взаємодій. Серія досліджень різних СП-Нафіон композитів була проведена групою Коджіми.^{94–99} Ці композити були підготовлені за допомогою методу простого двоетапного занурення. Перший етап – занурення полімерної плівки в розчин іона металу, а другий етап – аналогічно занурення в розчин ліганду. Вони виготовили плівки складу $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})_3@Nafion$, надаючи полімерний каркас кінцевому комплексу (Рис. 1.27). Відомо, що Нафіон утворює зворотні міцели, що складаються з кластерів діаметром близько 4 нм і розділених на відстань близько 5 нм.^{100,101} Саме всередині цих кластерів, ймовірно, знаходяться $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})_3$ частинки.

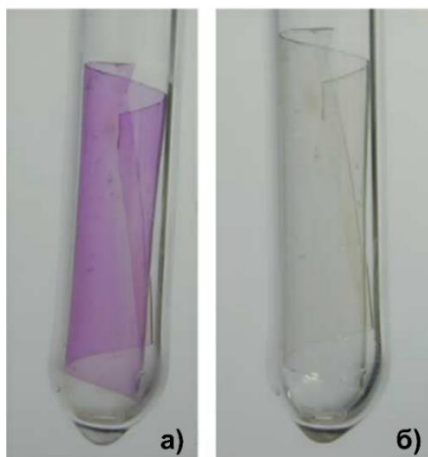


Рис. 1.27. Демонстрація термохромізму внаслідок СП у плівках $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})_3@ \text{Nafion}$ при температурі 77 К (а) і 300 К (б).

У ще одній роботі⁷⁵ повідомляється про використання пористих кульок з хітозану як полімерної матриці для отримання надмалих наночастинок (приблизно 3.8 нм) тривимірного координаційного полімеру зі СП $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$. Використовувалася багатоступенева послідовна збірка, яка складалася з послідовних занурень хітозанових кульок у метанольні розчини $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, піразину та $(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Використовуючи схожий принцип, але на крок далі в плані синтезу, була отримана серія нанокомпозитів, використовуючи не тільки хітозан, але й кульки альгінату для розміщення частинок комплексів $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$).⁵⁷ У цьому випадку хітозанові композити сушили або у вакуумі для отримання гідрогелів, або під CO_2 за надкритичних умов для отримання аерогелів, що призвело до створення хітозанових композитних кульок з різними властивостями. Хітозанові кульки розчиняли у воді при 70 °С, а потім виливали розчин на поверхню для повільного випаровування води, що призводило до утворення жовтої плівки. Це показує, що за допомогою цього методу, використовуючи водорозчинні матриці, можна досягти тонкого контролю над морфологією композитів.

Золь-гель метод

Золь-гель метод є поширеним методом виготовлення скляних та керамічних матеріалів. У цьому процесі формується колоїдний розчин (золь), який поступово

перетворюється на гелеподібну масу, з якої отримується кінцева форма матеріалу за допомогою різних шляхів сушки та випалювання. У контексті досліджень СП цей метод особливо корисний для синтезу композитних матеріалів на основі силікагелю, які потім можна використовувати для виготовлення активних плівок зі СП, покриттів та інших об'єктів.

В одному цікавому прикладі цього методу, композитний гель із сульфат-функціоналізованих SiO_2 наночастинок із комплексом $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{SO}_4)$ був приготовлений шляхом суспендування у присутності силікагелю наночастинок у суміші етиленгліколь:вода, до якої додали сіль заліза та ліганд,¹⁰² після чого утворювався білий гель. SEM зображення показали гарну дисперсію наночастинок SiO_2 у гелі зі СП, який переважно складається з голок (Рис. 1.28). На крио-ТЕМ зображеннях видно відбитки частинок, що свідчить про фізичну взаємодію поверхні силіки з координаційними ланцюгами комплексу зі СП.

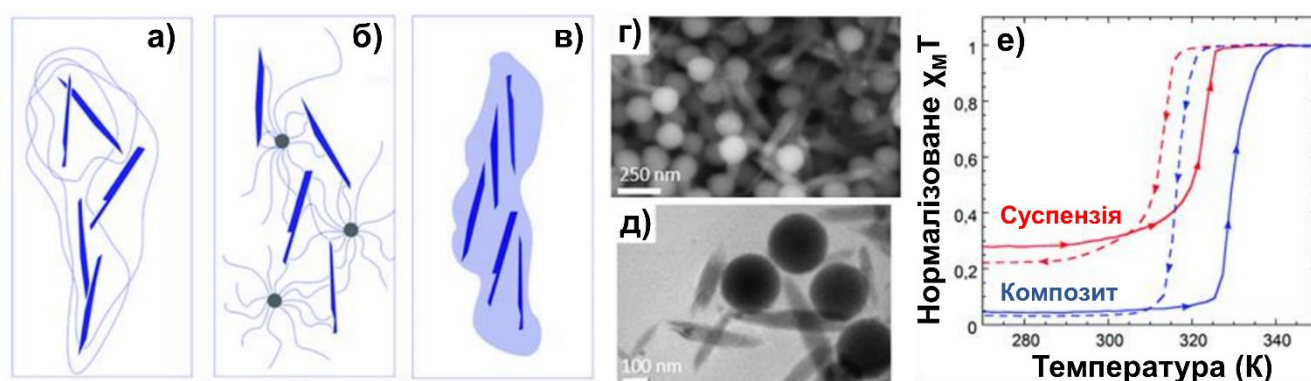


Рис. 1.28. Схематичне зображення (а) суспензії без силікагелю, (б) композитного гелю $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{SO}_4)@\text{SiO}_2$, (в) висушеної системи; SEM (г) та крио-ТЕМ (д) зображення композитного гелю; (е) магнітні вимірювання композитного гелю та суспензії без силікагелю.

Полімерні композити зі СП, виготовлені з попередньо отриманого комплексу

Метод отримання композитів зі СП шляхом змішування полімерів із попередньо сформованими частинками комплексу (включаючи мікро- та нанокристали, нанострижні тощо) має істотну перевагу через кращий контроль

морфології частинок та властивостей СП. Крім того, він дозволяє використовувати слабкорозчинні сполуки. З іншого боку, агрегація частинок може бути проблемою для їх рівномірного розподілу в композитних матеріалах.

Метод крапельного лиття дисперсій

Крапельне лиття є простим і зрозумілим методом, який неодноразово використовувався для отримання функціональних полімерних композитів зі СП, що можуть використовуватися як механічні кантилевери, оптичні сенсори тощо. Це найпростіший спосіб обробки розчинних термопластиків.

Один із перших прикладів композиту, виготовленого з диспергованих частинок за допомогою крапельного лиття, було розроблено групою Буссексу. У цьому дослідженні були виготовлені двошарові механічні кантилевери на основі полімерного композиту зі СП. Цей композит складався з нашарованих полімерів ПВП (полівінілпіролідон) та ПММА, при чому шар останнього містив різну кількість комплексу зі СП.¹⁷ Це дослідження вперше показало, що деформація, пов'язана зі СП, може бути використана для виконання корисної механічної роботи. Цікаво відзначити, що, хоча шар полімеру зі СП можна вважати за композит з 0-3 зв'язком, як ті, що були представлені раніше, двошаровий матеріал загалом нагадує композит з 2-2 зв'язком, і саме ця нерівність призводить до виникнення нових властивостей, таких як здатність виконувати роботу.

Термохромні тонкі плівки частинок $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ у різних полімерних матрицях були досліджені в серії робіт,^{103,104} де оцінювали вплив взаємодії частинок з полімерною матрицею через зміну кольору композиту. Було виявлено значні відмінності щодо агрегації та кластеризації при використанні розчинників і полімерів різної полярності. Наприклад, у випадку композитів з ПММА розмір кластерів зменшується, коли вони готуються в ТГФ, тоді як агрегація нанокристалів спостерігається при їх підготовці в толуолі. Натомість у випадку гідрофільних полімерів, таких як Нафійон або поліуретан-Д6, спостерігаються волокнисті частинки. Примітно, що у випадку поліуретану-Д6 частинки мають форму голок шириною 250-500 нм і довжиною кілька мікрометрів і відрізняються від великих

кластерів у 500 нм, які спостерігаються у зразку масиву. Така зміна морфології матеріалу в різних матрицях може пояснити зміну властивостей СП і використовуватися у термохромній сенсоріці.¹⁰⁵

Спрей-коутинг

Нанесення спреєм полягає в розпиленні аерозолі потрібного матеріалу на поверхню шляхом прощовхування розчиненого (або диспергованого) матеріалу через сопло. Цей універсальний метод дозволяє виготовляти гладкі, однорідні покриття з добре визначеним складом і геометрією на різних підкладках.

Перший композит зі СП, синтезований за допомогою цієї техніки, був напилюваною плівкою, виготовленою з частинок $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ діаметром близько 1 мкм на поліестерній плівці.¹⁰⁶ СП успішно відбувався від низькоспінового до високоспінового стану шляхом нагрівання матриці за допомогою CO_2 -лазера. За допомогою цієї техніки автори змогли написати літери «CNRS» на тонкій плівці менш ніж за 1 с при кімнатній температурі. Поки температура плівки підтримувалася в межах петлі гістерезису ($10^\circ\text{C} < T < 45^\circ\text{C}$), збережена інформація залишалася (Рис. 1.29).

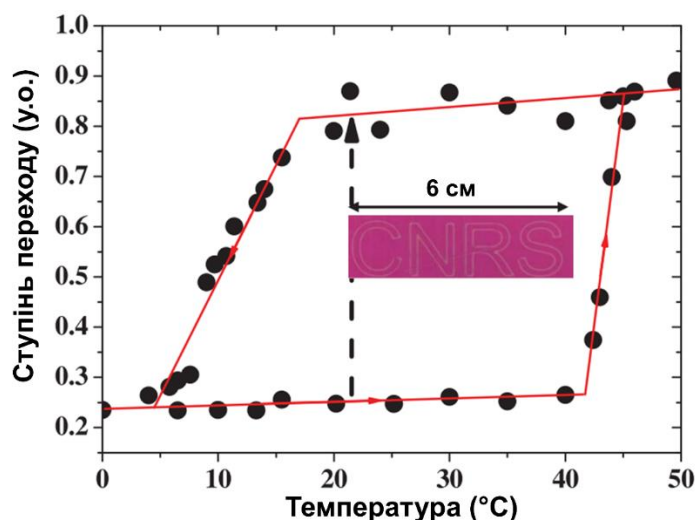


Рис. 1.29. Демонстрація лазерного запису в межах теплового гістерезису на полімерній плівці, допованій $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Суцільні лінії, що окреслюють тепловий гістерезис, показані як візуальний орієнтир. Символи "CNRS", показані на вставці, написані лазерним променем CO_2 і залишаються видимими, доки температура зразка утримується в межах гістерезису.

В іншому дослідженні, з метою використання зміни об'єму під час СП для виконання механічного руху, методом нанесення спреєм був створений композит, що складався з наночастинок $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ у фоточутливому матеріалі (SU-8) на основі епоксидної смоли.¹⁰⁷ Композит був напилений на силіконову підложку (MEMC) і зшитий шляхом опромінення УФ-світлом та подальшого запікання. Спостерігався термічноіндукований рух кантилеверів в MEMC, що призвело до різкої деформації при температурі СП зі стабільною амплітудою руху (Рис. 1.30). Рухливу поведінку цих MEMC-СП пристроїв оцінювали як у статичних, так і в динамічних режимах, і було виявлено значну зміну резонансної частоти при СП. Цей композит також був нанесений спреєм на поліестерну плівку, для створення макроскопічного двошарового кантилеверу. Шість пелюсток квітки були вирізані з двошарового матеріалу з метою демонстрації оборотного відкриття і закриття квітки разом зі зміною кольору під час термічних циклів унаслідок СП (Рис. 1.30).

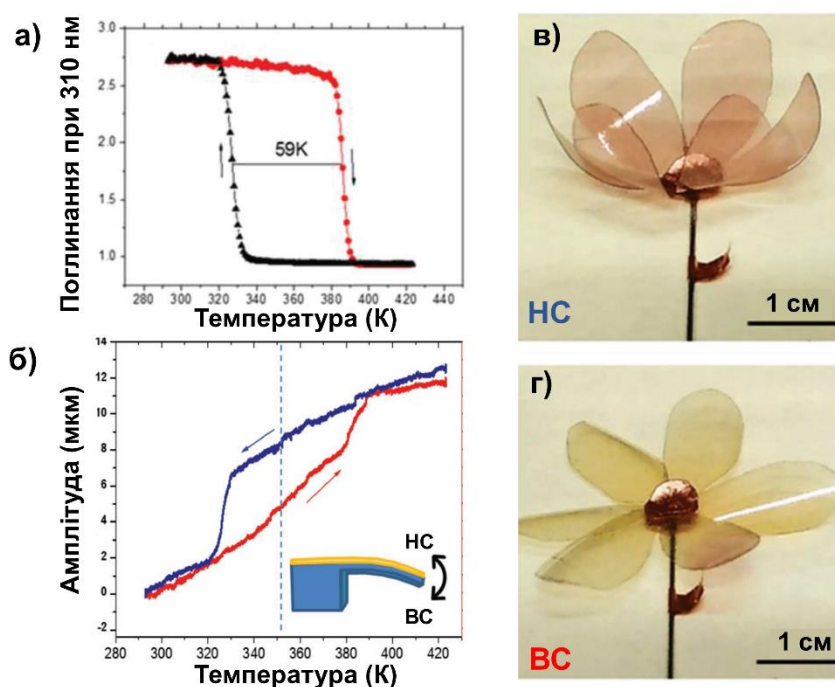


Рис.1.30. (а) Поглинання УФ-випромінювання при 310 нм композитом $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SU}-8$; (б) температурна залежність амплітуди руху кантилеверу в MEMC; макроскопічні кантилевери $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SU}-8$ в НС (в) та ВС (г) стані.

Полімеризація in situ

Деякі композити були створені з використанням нерозчинного комплексу зі СП (що унеможлиблює будь-які спроби утворити композит з розчину) та нерозчинного полімеру (що унеможлиблює використання будь-якої техніки лиття). У таких випадках, для отримання дисперсної суміші частинок зі СП у полімері, матриця полімеризується навколо комплексу на етапі формування композиту.

Перше дослідження композиту, розробленого за цією технікою, вивчало вплив ПВС (полівінілового спирту) та лаурилсульфату натрію як добавок при полімеризації ТФЕМА (трифлуоретилметакрилату), змішаного з 1% Fe(II)-триазольного комплексу зі СП.¹⁰⁸ Мікроскопічний аналіз показав, що нанодисперсні частинки комплексу, що проявляють біостабільність, включені в ядра полімерних частинок, покритих оболонками з ПВС.

1.4 Перспективні напрямки використання матеріалів зі СП

Як вже було зазначено вище, шлях до інтеграції матеріалів зі СП у функціональні пристрої вже прокладено. Основним принципом застосування цих матеріалів є перетворення магнітної бістабільності у механічні, оптичні або електричні відгуки.

Хімічні сенсори

Хімічні сенсори є електронними пристроями, які перетворюють зміни концентрації аналіту в електричні сигнали.

Значні успіхи були досягнуті у виготовленні газових сенсорів на основі металоорганічних каркасів зі СП. Як зазначалось раніше, аналоги клатратів Гофманна є пористими, і характеристики їх СП дуже чутливі до наявності гостьових молекул.^{47,109} Тому багато з цих каркасів є перспективними матеріалами для створення активних елементів в сенсорних пристроях. Наукові співробітники групи Буссексу виготовили прототип сенсорного пристрою для летких органічних сполук (ЛОС), який функціонує за рахунок змін властивостей СП (Рис. 1.31).¹¹⁰ Для цього вони нанесли шарувату плівку $\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ [bpac = біспіридилацетилен]

з використанням раніше описаної техніки пошарового нанесення та фотолітографії. Зміни в СП через наявність аналітів були потім оптично визначені за змінами показника заломлення. Пристрій міг виявляти різні ароматичні ЛОС з помірною чутливістю (кілька сотень ppm).

Успіхи у створенні сенсорів на основі матеріалів зі СП мають прогресувати в напрямку сенсорних пристроїв на основі струму. Виявлення змін у спіновому стані через електричні сигнали має швидшу динаміку та легшу інтеграцію з сучасними технологіями.

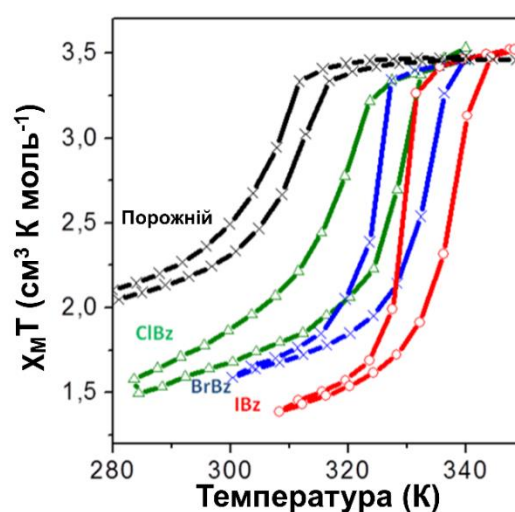


Рис. 1.31. Температурна залежність χ_{MT} для полікристалічного зразку $\text{Fe}(\text{brac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ до та після адсорбції парів хлоробензену (ClBz), бромобензену (BrBz) та йодобензену (IBz).

Пристрої-перемикачі

До цього часу був помірний успіх у розробці функціональних нанопристроїв на основі металоорганічних каркасів зі СП. Окрім проблеми наноструктурування, обговореної вище, властивості СП можуть бути дещо нестабільними в умовах пристрою, оскільки вони можуть бути чутливими до навколишніх умов (наприклад, вологості) або до послідовних циклів перемикання, що може впливати на відтворюваність. Проте каркасні сполуки мають потенціал застосування у сенсорах температури або тиску, пристроях пам'яті та мікромеханічних пристроях.

Застосування матеріалів зі СП у механіці частково висвітлено у попередньому розділі.

Як було вже неодноразово згадано, матеріали зі СП виявляють залежність спінового стану від температури та тиску, що призводить до зміни їх фізичних властивостей, які легко виміряти, таких як спектри поглинання або показник заломлення. Це було використано для розробки температурних сенсорів на основі фотонних дисплеїв. Наприклад, Реал, Гаспар, Левченко та їх співробітники розробили оптичний сенсор тиску на основі $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$, у якому невеликі зміни в прикладеному тиску можуть бути визначені через співвідношення спінових станів за допомогою оптичної смуги поглинання (Рис 1.32а).¹¹¹ Лапреста-Фернандез та інші використовували композити з $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ та різних органічних полімерів для виготовлення термохромних сенсорів, які змінювали кольори між білим (BC стан), рожевим, світло-рожевим та фіолетовим (HC стан) (Рис 1.32б).^{104,105} Каркасні сполуки зі СП також проявили потенціал як електричні запам'ятовуючі пристрої. Проте, стабільний працюючий пристрій на їх основі ще не створений, на відміну від дискретних комплексів.^{112,113}

Каркасні сполуки також можуть бути використані у створенні механічних кантилеверів, оскільки під час СП відбувається зміна об'єму кристалічної ґратки, яка може бути перетворена на механічну роботу. Буссексу та ін. були піонерами у впровадженні органічних полімерних композитів з лінійними комплексами на основі Fe^{II} -1,2,4-триазолу у механічні пристрої (Рис 1.32в).^{17,90,107,114} Вони також продемонстрували цей ефект для монокристалів тривимірних каркасних сполук (Рис 1.32г).¹⁷ Інші автори також показали вплив механічної напруги при СП комплексів $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)^{115}$ та $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]^{89}$ на електропровідність полімерних композитів.

За останнє десятиліття значна кількість робіт була присвячена властивостям переносу заряду у різних типах матеріалів зі СП: масив^{116–120}, окремі молекули^{113,121–124}, нано- та мікрочастинки^{125–128}, композити⁸⁹ та тонкі плівки^{129–132}, у пошуках можливості застосування цих сполук у молекулярній електроніці та спінтроніці.

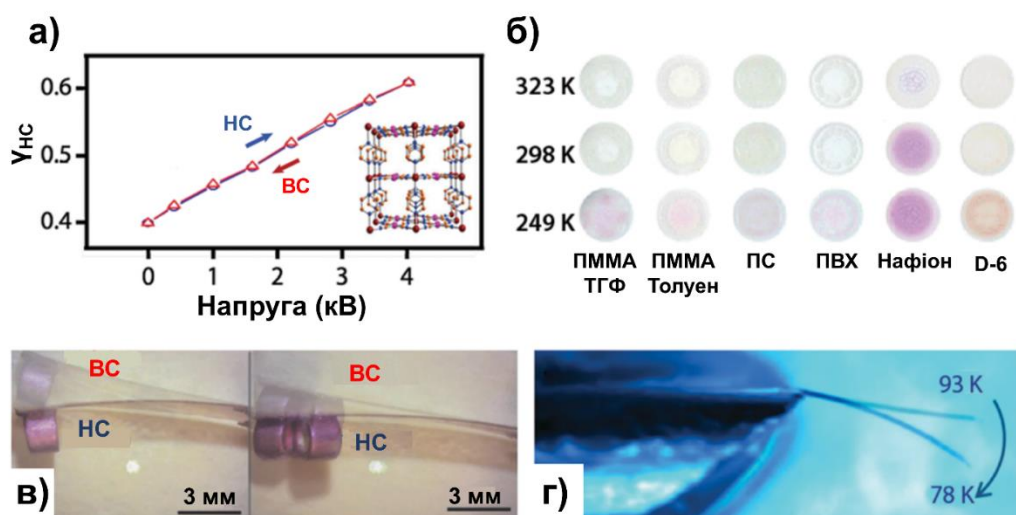


Рис. 1.32. Приклади пристроїв перемикачів: (а) залежність вмісту HC фракції $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ від потенціалу, застосованого до п'єзоелемента, який перетворює його на тиск, виміряна при 293 К.¹¹¹ (б) Зображення різних полімерних композитів з $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$, що змінюють колір залежно від температури.¹⁰⁴ (в) Кантилевер з полімерного композиту з $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, що піднімає вантаж унаслідок електротермічно індукованого СП. (г) Зміна положення кантилеверу з монокристалу $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\} \times 2/3\text{H}_2\text{O}$ при 93 та 78 К унаслідок електротермічно індукованого СП.

Зокрема, багато цікавих результатів було отримано щодо особливостей переносу заряду у комплексі $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. На відміну від того, що загалом для частинок зі СП низькоспіновий стан характеризується більшою електропровідністю^{116–120,125–127}, для зазначеного комплексу був отриманий обернений результат. Зокрема, дослідження наноелектронних пристроїв, на основі окремої наночастинки зі СП, показали більшу електропровідність для ВС стану.¹²⁸ Ця інтригуюча різниця, швидше за все, виникає через різні механізми переносу заряду, які досліджуються в різних експериментах (наприклад, тунелювання проти стрибкової провідності). Однак, було передбачено, що навіть у межах одного і того ж механізму переносу знак перемикання провідності внаслідок переходу може бути змінений. А саме, екстраполюючи температурну залежність електричної провідності σ $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ у обох спінових станах, було показано, що дві криві $\sigma(T)$ перетинаються при високих температурах, і цієї точки перетину можна

досягнути шляхом прикладання зовнішнього тиску (Рис. 1.33).¹²⁰ Дійсно, добре відомо, що прикладений зовнішній тиск стабілізує НС стан через його менший молекулярний об'єм, зсуваючи СП до вищих температур, зазвичай на 10-20 К кбар⁻¹.¹³³ З іншого боку, параметри активації провідності не змінюються значно при застосуванні помірною зовнішнього тиску (~кбар).¹¹⁶ Тоді за деяких специфічних умов можна очікувати інверсію між провідністю двох спінових станів як функцію прикладеного тиску. У випадку комплексу $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ця інверсія важко реалізується експериментально через необхідність досягнення досить високих температур переходу.

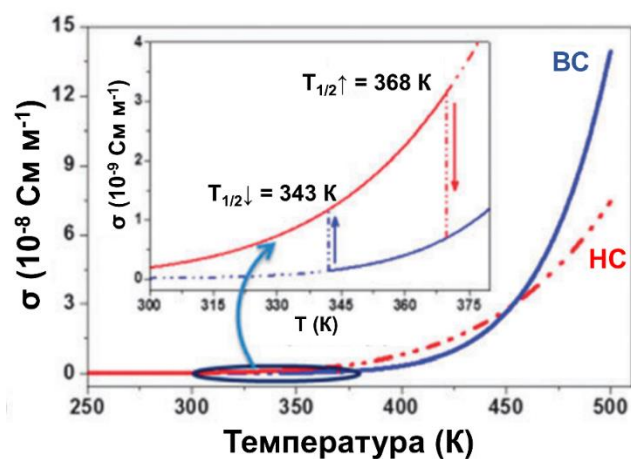


Рис. 1.33. Температурні залежності електропровідності для $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ у НС та ВС станах.

Твердотільні охолоджувачі

Технологія твердотільного охолодження на основі фазового переходу в твердих матеріалах, індукованого зовнішнім полем, привертає велику увагу через те, що весь процес охолодження відбувається в твердому стані, без шкідливих речовин і викидів CO_2 , а теоретична ефективність може становити 70% ефективності Карно.¹³⁴ В залежності від ступеня свободи твердого матеріалу (магнітний момент, сила електричної поляризації, лінійна та об'ємна деформація) і зовнішнього поля, яке приводить до фазового переходу (магнітне поле, електричне поле, напруження вздовж однієї осі і гідростатичний тиск), охолодження за рахунок твердотільного фазового переходу можна розділити на магнітокалоричний ефект

(МКЕ), електрокалоричний ефект (ЕКЕ), еластокалоричний ефект (еКЕ) і барокалоричний ефект (БКЕ).¹³⁵ Після десятиліть розвитку перші три методи охолодження вже достатньо досліджені у порівнянні з БКЕ, але на довгому шляху до їх комерційних застосувань слід ще відповісти на наступні виклики: зниження магнітного поля для МКЕ, спрощення процесу виробництва плівок для ЕКЕ і підвищення механічної міцності та стійкості до зношення матеріалів з еКЕ.¹³⁶ Оскільки тиск і об'єм є універсальними термодинамічними величинами в будь-якій атомній системі, БКЕ не має особливих вимог до системи, а зміна ентропії пластичного кристала і двовимірного перовскіту під час фазового переходу перевищує $100 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$, що співрозмірно з комерційно доступним рідким холодоагентом R134a.¹³⁷⁻¹⁴¹ Тому подальший розвиток БКЕ технології охолодження є необхідним і невідкладним.

У дослідженнях БКЕ охолодження, сполуки зі СП привертають велику увагу через їхню меншу ширину гістерезису і вищу чутливість до тиску, що дозволяє досягти оборотного циклу при нижчому тиску. У 2016 році сполуки зі СП вперше були згадані як відмінні кандидати для БКЕ охолодження.¹⁴² Як відомо, СП відбувається під дією зовнішніх факторів і супроводжується значними об'ємними та ентропійними змінами. У цілому, зміна ентропії ($\Delta S_{\text{СП}} = \Delta S_{\text{ел}} + \Delta S_{\text{кол}}$) у ході СП має дві складові: зміна електронної ентропії:

$$\Delta S_{\text{ел}} = R \ln[(2S_{\text{BC}} + 1)/(2S_{\text{HC}} + 1)] \quad (1.3),$$

яка складає $13.4 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для сполук Fe(II) зі СП і виникає внаслідок зміни електронної конфігурації; та зміни коливальної ентропії ($\Delta S_{\text{кол}}$) внаслідок зміни об'єму ($\Delta V_{\text{СП}}$). Хоча декілька сполук зі СП показали відмінний БКЕ, їх $\Delta S_{\text{СП}}$ є меншою ніж у БКЕ матеріалів на основі пластичних кристалів та комерційних рідких хладагентів.¹⁴³⁻¹⁵¹ Більшість $\Delta S_{\text{СП}}$ пов'язаних зі СП становлять $100 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$, і навіть якщо $\Delta S_{\text{СП}}$ для $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$ (pz = піразин, bipy = біпіридин) перевищує $100 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$, то його температура переходу ($T_{1/2} = 164 \text{ К}$) значно нижча за кімнатну температуру, що не підходить для застосування.¹⁴⁸ Тому дуже бажано шукати сполуки зі СП поблизу кімнатної температури з високим значенням

$\Delta S_{СП}$. Згідно з літературними джерелами, $\Delta S_{СП}$ для сполук зі СП у перерахунку на 1 моль знаходиться в діапазоні 50–80 Дж моль⁻¹ К⁻¹, тому сполуки з меншою молекулярною масою можуть мати більшу $\Delta S_{СП}$ на одиницю маси.^{149–151} Крім того, оскільки складові ΔS_{SCO} сполук зі СП зазвичай обмежуються $\Delta S_{ел}$ і $\Delta S_{кол}$, введення третьої складової ймовірно сприятиме збільшенню $\Delta S_{СП}$.

1.5 Короткі висновки до огляду літератури

1. Сполуки зі СП привертають велику увагу через можливість існування у двох спінових станах та завдяки здатності до оборотного переходу між ними під впливом зовнішніх факторів, таких як температура, тиск або присутність гостей молекул. На їх основі можна створити матеріали з широким спектром застосування, оскільки дані матеріали можуть мати різні температури, повноту, різкість та гістерезис переходу. Створення нових сполук зі СП є актуальною задачею у розробці матеріалів з практично цінними характеристиками переходу.

2. Аналоги клатратів Гофманна є одним із найперспективніших для практичного застосування класів сполук зі СП. Характеристики СП у ціанометалатних комплексах сильно залежать від природи N-донорного ліганду та замісників у гетероциклічному фрагменті, металоціаніду та наявності гостей молекул.

3. Зміна майже всіх фізичних властивостей, у тому числі електропровідності, матеріалів зі СП дозволяє використовувати їх у ролі перемикачів різноманітних типів. Проте залишається недослідженим вплив зовнішнього тиску на зміну електропровідності у ході СП.

4. Отримання та вивчення нових наносистем зі СП є надзвичайно важливим напрямком у дослідженні матеріалів-перемикачів, оскільки зменшення розміру частинки суттєво впливає на всі характеристики переходу. Однак для аналогів клатратів Гофманна розмірний ефект досліджений лише для двовимірних каркасних сполук і для комплексів складу $[Fe(pz)\{M(CN)_4\}]$ (M = Ni, Pd, Pt).

5. Створення полімерних композитів зі СП є ще одним шляхом для розширення спектру застосувань матеріалів зі СП. Зокрема, є піонерські роботи їх

впровадження у нано-, мікро- та макромеханічні пристрої. Їх робота забезпечується зміною об'єму комплексу за рахунок переходу у достатньо вузькому проміжку температур. Проте мало уваги приділено дослідженню зміни механічних характеристик полімерних композитів (модулю Юнга) внаслідок переходу. Недослідженим є ефект вмісту комплексу зі СП на еластичні властивості, та відсутні теоретичні моделі для пояснення термомеханічної поведінки полімерних композитів зі СП.

6. СП супроводжується поглинанням/виділенням теплоти, що дозволяє використовувати сполуки зі СП у якості твердотільних охолоджувачів. Однак до цього часу не отримано сполук, які б виділяли достатню кількість теплоти в ході переходу, для конкуренції з комерційно доступними охолоджувачами, а також з робочим діапазоном температур близько кімнатної, що полегшувало б їх практичне використання.

1.6 Постановка задачі дослідження

1. При аналізі СП в аналогах клатратів Гофманна було виокремлено ціаноауратний комплекс Fe(II) з піразином. Він є синтетично простим і має різкий завершений перехід, нечутливий до гостьових молекул, з гістерезисом вище кімнатної температури. Ці властивості є важливими для реалізації широкого ряду застосувань. Саме тому було поставлено задачу використати цей комплекс як основу для ряду нано- та композитних матеріалів-перемикачів.

2. Зважаючи на важливість та актуальність задачі з отримання та дослідження наноматеріалів зі СП, було вирішено отримати наночастинки комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$, дослідити їх структуру, оптичні та спектроскопічні властивості отриманих наночастинок, перевірити наявність розмірного ефекту.

3. Зважаючи на недослідженість впливу зовнішнього тиску на електричні властивості комплексів зі СП, було вирішено вивчити зміну електропровідності та діелектричної проникності внаслідок переходу в комплексі $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ при підвищених тисках.

4. Оскільки внаслідок СП об'єм комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ збільшується на 10.6% вздовж одного з кристалографічних напрямків, була поставлена задача використати цей ефект та ввести даний комплекс у полімерні композити різного складу та дослідити зміну пружних властивостей отриманих композитів зі СП у залежності від температури та вмісту комплексу. Також було вирішено розробити математичну модель, яка б пояснювала термомеханічну поведінку композитів і враховувала б пружні властивості комплексу, що змінюються внаслідок СП, і теплове розширення компонентів композиту.

5. Враховуючи існування комплексів складу $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{XCN})_2]$, де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$, та притаманність СП цим сполукам, було вирішено синтезувати комплекс з піразином як лігандом та NH_3CN^- як ко-лігандом та перевірити на наявність СП в цій сполуці.

6. Враховуючи низьку молярну масу на один центр $\text{Fe}(\text{II})$, було вирішено визначити питому масову зміну ентропії при СП в даному комплексі. Це могло б забезпечити використання даної сполуки у створенні твердотільних охолоджувачів.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Реагенти

Як вихідні реагенти та розчинники для синтезу цільових сполук використовували порошок металічного заліза, *n*-толуенсульфонатну кислоту, піразин, калій диціаноаурат(I), натрій ціаноборгідрид, полівініліденфторид (ПВДФ, $M \sim 534\ 000$), поліметилметакрилат (ПММА, $M \sim 300$), *n*-пентанол, *n*-гексанол, Тритон X-100, диметилсульфоксид, хлороформ, етанол, 2-бутанон. Усі зазначені реагенти та розчинники були придбані у комерційних джерел та використані без додаткового очищення. Ферум (II) тозилат гексагідрат був отриманий за попередньо описаною методикою.¹⁵²

2.2 Синтез досліджуваних зразків

Комплекс $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ був отриманий за дещо зміненою методикою, запропонованою Гуральським та ін.¹⁵³

Синтез полікристалічного зразку $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$. До водного розчину (0.1 мл) $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (OTs – тозилат-аніон) (40.5 мг, 0.08 ммоль, 1 екв.) додали водний розчин (0.1 мл) піразину (12.8 мг, 0.16 ммоль, 2 екв.). Отриманий розчин жовтого кольору додали до безбарвного водного розчину (0.1 мл) $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (46.1 мг, 0.16 ммоль, 1 екв.). Одразу спостерігалось утворення яскраво-червоного осаду. Осаду дали відстоятись 1 годину, відділили шляхом центрифугування, промили водою та етанолом та висушили на повітрі. Вихід: 45.1 мг (90%). Для $\text{C}_8\text{H}_4\text{Au}_2\text{FeN}_6$: розраховано (%) С 15.16; N 13.26; H 0.64; знайдено С 15.55, N 13.54, H 0.62.

Другий зразок комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ для досліджень впливу зовнішнього тиску на електричні властивості був синтезований з використанням 5 еквівалентів піразину. Для $\text{C}_8\text{H}_4\text{Au}_2\text{FeN}_6$: розраховано (%) С 15.16; N 13.26; H 0.64; знайдено С 15.44, N 13.22, H 0.63.

Синтез полікристалічного зразку $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$. Надлишок NaBH_3CN (100.5 мг, 1.6 ммоль, 2 екв.) диспергували в етанолі (5 мл) і змішали з розчином $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (202.4 мг, 0.4 ммоль, 1 екв.) в етанолі (1 мл). Отриманий розчин

$\text{Fe}(\text{BH}_3\text{CN})_2$ відділили від нерозчиненого залишку центрифугуванням і при перемішуванні до нього додали надлишок піразину (192.3 мг, 2.4 ммоль, 3 екв.) в етанолі (0.5 мл). Через 5 хвилин спостерігалось утворення червоних кристалів, придатних для монокристалічного рентгенівського аналізу. Через 1 годину темно-червоний полікристалічний порошок $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ видалили з розчину центрифугуванням, промили етанолом і висушили на повітрі. Вихід: 60.5 мг (51%). Для $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{FeN}_6$: розраховано (%) С 40.51; Н 4.73; N 28.36; знайдено: С 40.35; Н 4.79; N 28.27.

Синтез наночасток $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$. Розчин $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (44 мг, 1 екв.) та піразину (14 мг, 2 екв.) у ДМСО (0.2 мл) додавали до щойно приготованого розчину Тритон Х-100 (3.0 г) та спирту (3.0 мл: *n*-пентанол для зразку **1** та *n*-гексанол для зразку **2**) у хлороформі (20 мл). Цю суміш перемішували протягом 5 хвилин до утворення прозорого розчину. Такі ж самі дії повторювали з розчином 50 мг (2 екв.) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ у ДМСО (0.2 мл), щоб отримати другий вихідний розчин. Ці два розчини зливали та перемішували протягом 4 годин. Утворений осад наночастинок відділяли центрифугуванням, промивали 5 разів хлороформом, щоб позбутися залишків ПАР та сушили на повітрі. Вихід: 30 мг (55%) для **1** and 29 мг (53%) for **2**. Для $\text{C}_8\text{H}_4\text{Au}_2\text{FeN}_6$: розраховано (%) С 15.16; Н 0.64; N 13.26; знайдено для **1**: С 16.04; Н 0.99; N 12.83. Знайдено для **2**: С 15.65; Н 0.91; N 12.93.

Синтез полімерних композитів ПВДФ– $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$. Полівініліденфторид змішували з 2-бутаноном (МЕК) і гріли на водяній бані при 60°C до повного розчинення полімеру. Цей розчин змішували з подрібненим у ступці порошком $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$, який диспергували механічно та в УЗ-бані. Потім отриману суспензію виливали на нагріту інертну поверхню (тефлон) задля випаровування розчинника (умови експерименту зведені в Табл. 2.1). Зразки з більшим вмістом активного комплексу виготовляли за нижчих температур, щоб запобігти їх згинанню та деформації у процесі випаровування розчинника. Отримані плівки відпалювали у сушильній шафі при 115°C протягом 2 годин з метою зменшення кількості деформацій та механічних напружень в полімерній

матриці, які могли утворитися під час їх синтезу. Плівки з вмістом комплексу понад 35% виявилися крихкими і непридатними для подальшого термомеханічного аналізу.

Таблиця 2.1. Кількості реагентів та умови виготовлення полімерних композитів.

Вміст (%)	m _{СП} (мг)	m _{ПВДФ} (мг)	V _{МЕК} (мл)	T _{вип.} (°C)
10	2	18	0.4	40
15	4.5	25.5	0.4	40
20	5	20	0.4	40
25	5	15	0.5	30
30	6	14	0.5	30
35	8	14.8	0.8	30

Синтез полімерного композиту **ПММА–[Fe(pz)₂(BH₃CN)₂]**. За аналогічною методикою вище порошок комплексу [Fe(pz)₂(BH₃CN)₂] (4 мг) диспергували у розчині ПММА (16 мг) в хлороформі (0.25 мл), механічно перемішуючи протягом 5 хвилин. Отриману суспензію виливали на нагріту до 35°C інертну поверхню (тефлон) задля випаровування розчинника. Після відділення від субстрату, плівку відпалювали у сушильній шафі при 95°C протягом 1 години.

2.3 Інструментальні дослідження

Температурозалежні магнітні вимірювання проводилися за допомогою магнітометра MPMS3 SQUID (Quantum Design Inc.) в режимі постійного струму (DC), під дією постійного магнітного поля 1000 Е, зі швидкістю нагріву/охолодження 1 або 2 К хв⁻¹. Дані були скориговані з урахуванням внесків діамагнітності зразка та тримача за допомогою констант Паскаля.¹⁵⁴ Магнітні дані при високому тиску були отримані за допомогою кліщового типу камери, відкаліброваної по переходу свинцю у надпровідний стан.

Вимірювання рентгенівської дифракції монокристалів для [Fe(pz)₂(BH₃CN)₂] проводили за допомогою Oxford-Diffraction XCALIBUR E CCD

дифрактометра з графітовим монохромованим випромінюванням Mo-K_α ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$). Дані збирали при 293 К. Інтеграцію даних і визначення елементарної комірки проводили за допомогою пакета CrysAlisPro від Oxford Diffraction. Структури були вирішені прямим методом за допомогою SHELXT з використанням методів внутрішнього фазування та уточнені за допомогою SHELXL з використанням методу найменших квадратів.^{155,156} Olex2 використовувався як графічний інтерфейс для програм SHELX.¹⁵⁷ Всі неводневі атоми було уточнено, використовуючи анізотропну модель. Молекулу піразину уточнювали як розупорядковану між двома позиціями (50:50). Усі атоми гідрогену було розміщено на розрахованих позиціях та уточнено за допомогою riding model.

Порошкові дифракційні рентгенограми зразків наночасток $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ записували на дифрактометрі Shimadzu D6000 (випромінювання Cu-K_α) в діапазоні 2Θ від 5° до 50° з кроком 0.01° при 293 К. Аналіз методом Рітвельда отриманих дифрактограм проводився за допомогою програмного забезпечення GSAS II.¹⁵⁸

Порошкові дифрактограми порошка $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ записували на дифрактометрі Rigaku SmartLab 9kW (випромінювання Cu-K_α) при 293 К (НС форма) і 368 К (ВС форма) у діапазоні $2\Theta = 5\text{--}65^\circ$ і кроком 0.005° . Уточнення високоспінової кристалічної структури проводили за допомогою програмного забезпечення Exro2014. Неводневі атоми були уточнено, використовуючи ізотропну модель. Довжина зв'язків була обмеженою до загальновідомих значень. Молекулу піразину уточнювали як розупорядковану між двома позиціями (50:50).

Для калориметричних досліджень $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ дифрактограми записували на Rigaku SmartLab SE (випромінювання Cu-K_α) у діапазоні температур від 300 до 379 К. Зміна параметрів елементарної комірки у залежності від температури була отримана за допомогою аналізу методом Лебайля, використовуючи програмне забезпечення GSAS-II.

Вимірювання оптичного відбиття проводилось за допомогою азотного проточного кріостату Linkam DSC 600 та стереомікроскопу Optica SZM-1,

оснащеного камерою Sigeta UCMOS 1300. Повітря видували з камери приладу сухим азотом. Фотографії були зроблені автоматично за допомогою програмного забезпечення TourView (одне зображення відповідає одному градусу). Обробка зображень проводилась за допомогою програмного забезпечення ImageJ. Вимірювання оптичного відбиття проводились зі швидкістю 0.5–10 К хв⁻¹.

Мессбауерівські спектри ⁵⁷Fe (при 293 і 353 К) були записані за допомогою мессбауерівського спектрометра Wissel з постійним прискоренням, оснащеного азотним проточним криостатом. ⁵⁷Co, вбудований в родієву матрицю, використовувався у якості джерела випромінювання. Зразки готували шляхом розміщення порошку [Fe(pz)₂(BH₃CN)₂] (50 мг) у поліметилметакрилатних тримачах. Аналіз експериментальних даних проводили за допомогою програмного забезпечення Recoil. Ізомерні зсуви наведено відносно металічного заліза за кімнатної температури.

ТЕМ-зображення були зроблені з використанням мікроскопу JEOL JEM-1011. Зразки були підготовлені шляхом нанесення краплі суспензії частинок у хлороформі на мідну ґратку, покриту вуглецем. СЕМ-зображення були зроблені за допомогою мікроскопа Hitachi SU-70. Частинки були нанесені на алюмінієву підкладку з суспензії у толуолі, яку отримали шляхом диспергування в УЗ-бані.

ІЧ-спектри наночастинок [Fe(pz){Au(CN)₂}]₂ були записані за допомогою FTIR-приладу Frontier (Perkin Elmer), оснащеного системою Spotlight, при кімнатній температурі та при 393 К в спектральному діапазоні між 550 та 4000 см⁻¹ з роздільною здатністю 1 см⁻¹.

ІЧ спектри [Fe(pz)₂(BH₃CN)₂] записували при 293 К за допомогою спектрометра PerkinElmer BX II з використанням технології ATR (4000–650 см⁻¹).

Раманівські спектри наночастинок [Fe(pz){Au(CN)₂}]₂ були отримані за допомогою раманівського мікроспектрометра Xplora (Horiba). Nd:YAG лазер з довжиною хвилі 532 нм використовувалася як джерело збудження.

Спектроскопічні вимірювання при змінній температурі проводилися з використанням криостата Linkam THMS600.

Зміна раманівських спектрів порошку $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ залежно від температури вимірювалася за допомогою конфокального спектрометра Horiba Jobin Yvon HR800 з лазером 532 нм як джерелом збудження. Температура під час вимірювань контролювалася криостатом Linkam HMS600/TMS94.

Спектри абсорбції УФ- та видимого випромінювання були записані при 298 К та 368 К за допомогою Varian Cary® 50 UV-Vis спектрофотометра (190–1100 нм).

Вимірювання динамічного розсіювання світла (ДРС) проводилися з розчинів прекурсорів та колоїдів наночастинок у хлороформі за допомогою Malvern Zetasizer Nano ZS та оброблялися за допомогою стандартного програмного забезпечення Malvern Zetasizer.

Елементний аналіз (C, H, N) проводили за допомогою елементного аналізатора Vario Micro Cube (Elementar) CHNOS.

Вимірювання електропровідності проводили за допомогою імпедансного спектрометра CONCEPT 40 (Novocontrol Technologies GmbH) як функцію температури при постійному тиску. Спектри реєстрували за допомогою високоефективного частотного аналізатора Alpha-A (3 мкГц – 20 МГц) та додаткового модулю створення високого тиску для діелектричних вимірювань від 0 до 3 кбар в діапазоні температур 25–250 °С. Температуру змінювали в режимі розгортки зі швидкістю 0.5 К хв⁻¹ при нагріванні та охолодженні, а тиск змінювали вручну, щоб підтримувати сталі значення (± 5 бар) протягом усього діапазону розгортки температури, при цьому безперервно записуючи частотні спектри.

Міцність полімерних композитів на розтяг вивчалася за допомогою криостата Linkam TST350 при швидкості нагрівання/охолодження 2 К хв⁻¹ у температурному діапазоні 303–403 К. Обробка даних виконувалася за допомогою програмного забезпечення Link. Композитні зразки вирізали прямокутної форми з модельними параметрами (приблизно 20×7.5×0.1 мм).

Термогравіметричні дослідження (ТГА) були проведені за допомогою аналізатора Shimadzu DTG-60H.

Вимірювання диференційної скануючої калориметрії (ДСК) проводились за допомогою Linkam DSC 600. ДСК профілі було отримано зі швидкістю нагрівання/охолодження 10 K хв^{-1} .

Для проведення вимірювань під гідростатичним тиском використовувався диференційний скануючий калориметр μDSC7 , Setaram. Спеціальна панель високого тиску використовувалась для створення та регуляції необхідного тиску азоту. Питомна теплоємність (C_p) вимірювалася за допомогою системи PPMS-16.

РОЗДІЛ 3. НАНОЧАСТИНКИ КОМПЛЕКСУ $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ З ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИМ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

У даному розділі описано метод отримання та властивості наночастинок комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ ¹⁵³ (**Aupz**). Цей комплекс має різкий завершений перехід, нечутливий до гостьових молекул, з гістерезисом вище кімнатної температури. Крім того, проводиться порівняння структурних, оптичних та спектроскопічних характеристик, а також основних параметрів СП отриманих наночастинок і макроскопічного порошку комплексу.

3.1. Отримання досліджуваних зразків

Наночастинки координаційного полімеру **Aupz** отримували у вигляді колоїду в хлороформі шляхом реакції між піразиновим комплексом заліза(II) *n*-толуенсульфонату та калій диціанаурату(I). Прекурсори розчиняли в диметилсульфоксиді та додавали до розчину Тритон X-100 і спиртів C_5/C_6 ($\text{C}_5 = n$ -пентанол і $\text{C}_6 = n$ -гексанол) у хлороформі. Тритон X-100 використовувався як поверхнево-активна речовина та стабілізатор для наночастинок, а спирти використовувалися як косурфактанти у випадку зразків **1** та **2** відповідно (Рис. 3.1а).

Вимірювання динамічного розсіювання світла (ДРС) показало, що початкові розчини є однорідними, за винятком розчину, що містить $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ /піразин/Тритон X-100/*n*-гексанол (Рис. 3.1в). Цей ефект пов'язаний з гіршою розчинністю неорганічних прекурсорів у менш полярному *n*-гексанолі порівняно з *n*-пентанолом. Після об'єднання розчинів реагентів спостерігалось утворення комплексу через поступову зміну кольору з світло-оранжевого до яскраво-червоного. ДРС показує динамічне зростання наночастинок у розчинах (Рис. 3.1е і ж). Виявлено, що частинки **1** припиняють свій ріст приблизно через 80 хвилин, тоді як частинки **2** продовжують агрегацію навіть через 3 години перемішування. Це свідчить про те, що *n*-гексанол як менш полярний розчинник, є менш ефективним косурфактантом, ніж більш полярний *n*-пентанол у стабілізації наночастинок від агрегації. Отримані колоїдні розчини стабільні приблизно 12 годин до початку повільного осадження. Наночастинки відділялися від маточного

розчину за допомогою центрифугування через чотири години перемішування для подальших експериментів.

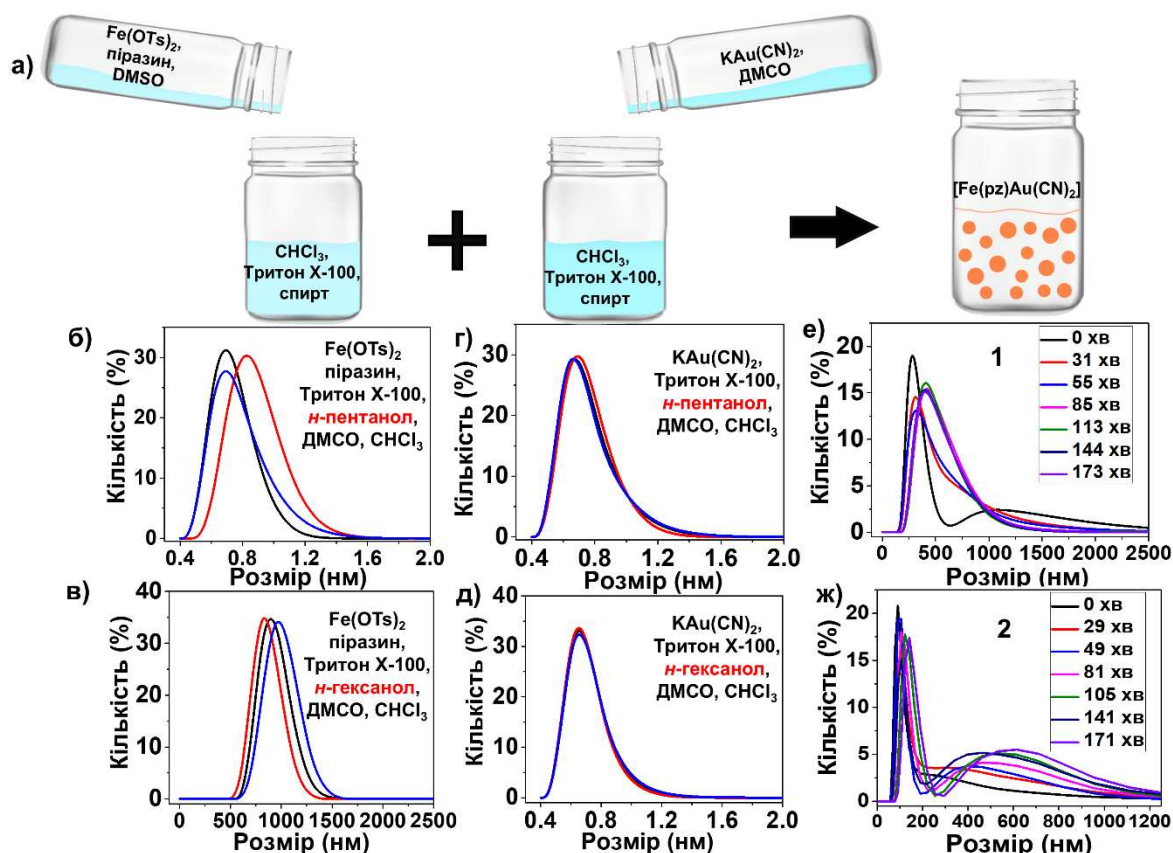


Рис. 3.1. (а) Схема приготування наночастинок. *n*-Пентанол або *n*-гексанол використовуються як косурфактанти у випадках **1** і **2** відповідно. (б, в, г, д) ДРС вимірювання розчинів реагентів. Кількісний розподіл за розмірами вказаний у відсотках наночастинок для трьох послідовних вимірювань (чорні, червоні та сині криві) при 293 К; (е, ж) Кількісний розподіл за розмірами в залежності від часу, що показує утворення наночастинок зі СП і їх агрегацію з часом.

3.2 Мікроскопічні дослідження наночастинок $[Fe(pz)\{Au(CN)_2\}_2]$

Для отримання TEM-зображень наночастинок були повторно дисперговані у хлороформі та нанесені на TEM-ґратку. Для оцінки розміру кожного зразка було взято до уваги щонайменше 100 об'єктів за допомогою програмного забезпечення ImageJ. Репрезентативні мікроскопічні зображення та відповідні розподіли розмірів показані на Рис. 3.2. Наночастинки мають круглу форму, полідисперсні та злегка агреговані. Середній діаметр становить 38 ± 11 нм для **1** та 54 ± 15 нм для **2**. Для

зразка 2, при синтезі якого використовувався *n*-гексанол як косурфактант, спостерігається вища агрегація. Вищу гнучкість алкільного ланцюга також можна віднести до цього ефекту.¹⁵⁹

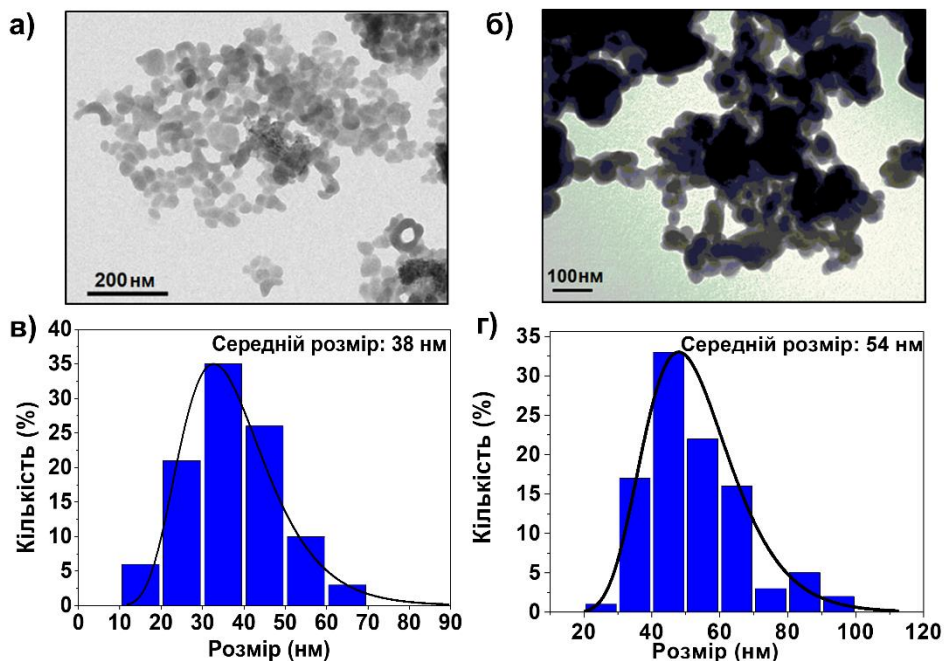


Рис. 3.2. ТЕМ-зображення наночастинок 1 (а) і 2 (б), нанесених на мідну ґратку, покриту вуглецем, та відповідні розподіли розмірів для 1 (в) і 2 (г).

3.3 Структурні дослідження наночастинок $[Fe(pz)\{Au(CN)_2\}_2]$

Структура зазначеної сполуки була описана Гуральським та ін.¹⁵³ Вона складається з нескінченних шарів $Fe\{Au(CN)_2\}_2$, де кожен лінійний фрагмент $Au(CN)_2$ оточений двома атомами Fe , а кожен атом Fe зв'язаний з чотирма фрагментами $Au(CN)_2$. Ці шари з'єднані містковими лігандами піразину, що займають аксіальні положення навколо атомів Fe , утворюючи тривимірний каркас. Через великі потенційні пори у підґратці каркасу структура зазнає переплітання двох ідентичних сіток, що призводить до щільного пакування, додатково з'єданого ауорофільними взаємодіями.

На дифрактограмах обох зразків наночастинок спостерігаються дуже розширені піки, що є очікуваним як результат зменшення розмірів кристалітів. Найбільш помітне спостереження - злиття піків 020 і 002, присутніх у дифрактограмі порошку комплексу (орторомбічна система, просторова група

$Fm\bar{3}m$) (Рис. 3.3а). Ми припускаємо, що цей ефект пов'язаний із зміною симетрії з орторомбічної на тетрагональну. Примітно, що така зміна симетрії іноді спостерігається як ефект розміру, особливо в оксидних системах.¹⁶⁰

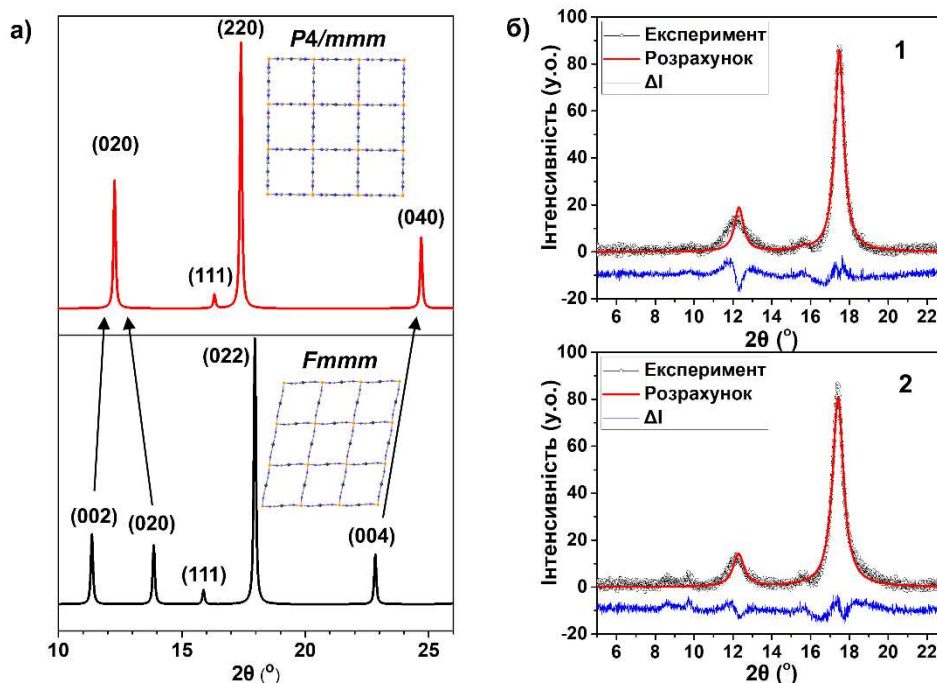


Рис. 3.3. (а) Змодельовані дифрактограми для орторомбічного зразка **Aurp₂** (—) і його тетрагональної моделі (—). Показано злиття піків (020) та (002). (б) Патерни, отримані за допомогою аналізу Рітвельда для **1** та **2**, виконані з використанням тетрагональної структурної моделі.

Використовуючи отримані патерни та тетрагональну модель комплексу (вставки на Рис. 3.3а), було проведено аналіз методом Рітвельда (Рис. 3.3б). Ураховуючи надзвичайно уширені піки, це було зроблено лише для оцінки параметрів комірки та розмірів кристалітів. Для аналізу використовувалися лише дані з малим кутом дифракції. Отримані параметри узагальнені в Таблиці 3.1. Варто відзначити, що згадана зміна симетрії спостерігається для обох зразків. Це пов'язано з тим, що розмір кристалітів майже однаковий для **1** і **2**, незважаючи на значну різницю в розмірах частинок за даними ТЕМ. Це дуже важливо, оскільки розмір кристалітів може бути важливішим фактором у визначенні деяких властивостей, ніж розмір частинок (які іноді є агломерованими кристалітами).

Таблиця 3.1. Обрані структурні параметри, отримані для проіндексованих дифрактограм синтезованих наночастинок

Параметри	1	2
a (Å)	14.325(3)	14.407(4)
c (Å)	6.84(6)	6.41(30)
V (Å ³)	1404(11)	1330(60)
<i>R_p</i>	0.077	0.070
<i>R_{wp}</i>	0.104	0.089
Розмір доменів (нм)	16.4	13.4

3.4 Оптичні дослідження наночастинок $[Fe(pz)\{Au(CN)_2\}_2]$

При СП координаційні сполуки завжди змінюють колір, що обумовлено змінами в $d-d$ електронних переходах та смугах переносу заряду. Відповідно, комплекс **Aupz** різко змінює свій колір від червоного в низькоспіновому стані до жовтого у високоспіновому стані. На Рисунку 3.4 показана залежність оптичного відбиття від температури (перший термічний цикл) для наночастинок у порівнянні з масивом, який для цього комплексу містить частинки розміром сотні нанометрів. Значення температур СП, отримані в цих експериментах, узагальнені в Таблиці 3.2. Наночастинки зазнають переходів при $T_{1/2\uparrow} = 362$ К і $T_{1/2\downarrow} = 347$ К для **1**, і при $T_{1/2\uparrow} = 363$ К і $T_{1/2\downarrow} = 348$ К для **2**.

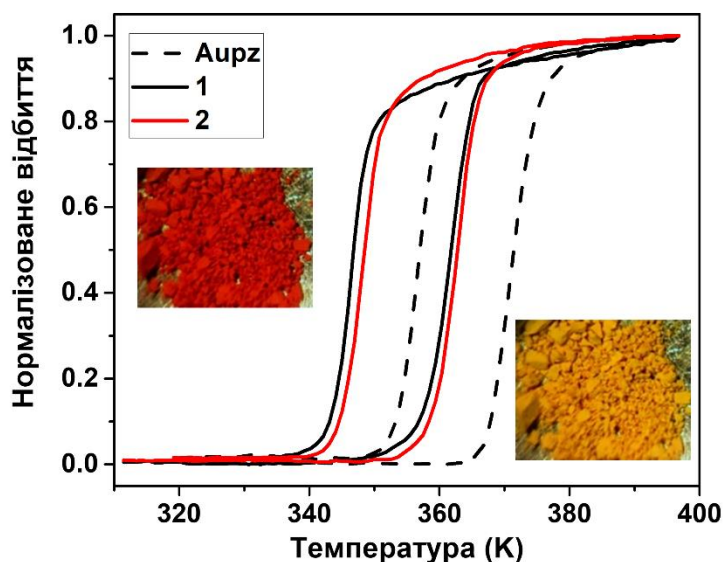


Рис. 3.4. Криві температурно індукованого СП (перший цикл) наночастинок **1** та **2** у порівнянні з **Aupz**, отримані шляхом вимірювання оптичного відбиття в залежності від температури в діапазоні 313-393 К зі швидкістю 2 К хв⁻¹. Вставлені фотографії наночастинок у різних спінових станах, зроблені при 318 К (НС) і 393 К (ВС).

Отримані результати свідчать, що наночастинок проявляють кооперативний СП з гістерезисом при температурах вище кімнатної. Однак перехід зміщений до нижчих температур, ніж у масиву. У випадку аналогів клатратів Гофманна ці параметри СП зазвичай сильніше залежать від розміру частинок. Наприклад, зменшення розміру до 50 нм для $\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4$ призвело до звуження гістерезису з 30 К до 10 К. Подальше зменшення до 7 нм призвело до повного зникнення гістерезису, і перехід став неповним та менш різким, зі зміщенням температури переходу на 30 К.^{63,64} Аналогічний ефект спостерігався для двовимірних координаційних полімерів типу Гофманна $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ і $[\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4]$ (M = Ni, Pd, Pt). Зменшення розміру частинок для цих комплексів призводило до зниження температури переходу, зменшення ширини гістерезису та появи помітної залишкової ВС фракції.^{62,65} Однак у випадку $\text{Fe}(\text{2-mpz})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ температура переходу була майже такою ж самою для нанопластинок, розмір яких розподілявся у двох діапазонах розмірів (50–150 нм та 300–600 нм), у порівнянні з масивом комплексу. Проте ці наночастинок проявляли плавний одноетапний СП, на відміну

від масиву, що мав різкий двоетапний перехід.⁶⁶ У випадку наночастинок **Aupz** зменшення розміру не мало значного впливу на властивості СП, однак, зменшення розміру частинок зробило перехід трохи плавнішим, особливо для найменших наночастинок **1**. Виходячи з мікроскопічних вимірювань, де ширина на піввисоті розподілу серед розмірів для **2** є більшою, ніж для **1** (30 нм проти 24 нм), вплив дисперсності на параметри переходу менший, ніж, власне, сам розмірний ефект.

Більше того, дуже схожий розмір кристалітів в обох зразках може відігравати вирішальну роль у визначенні характеристик СП, що спостерігаються для **1** і **2**.

Таблиця 3.2. Температури СП для **Aupz** та синтезованих наночастинок отримані в ході оптичних досліджень та порівняння з температурами переходу порошку та наночастинок **Ptpz**.

	[Fe(pz){Au(CN) ₂ }] ₂			[Fe(pz)Pt(CN) ₄]				
	Aupz	1	2	Ptpz(×2H ₂ O) ³²	Пос. ⁶³	Пос. ⁶³	Пос. ⁶⁴	Пос. ⁶⁴
T_{1/2}↑ (К)	371	362	363	240	240	268	275	288
T_{1/2}↓ (К)	357	347	348	220	240	262	265	266
ΔT (К)	14	15	15	20	0	6	10	22
Розмір (нм)		38	54		7	14	50	230

3.5 Спектроскопічні дослідження наночастинок [Fe(pz){Au(CN)₂}]₂

ІЧ- та раманівська спектроскопія використовувалися для дослідження як наночастинок, так і масиву у НС та ВС станах. Ці методи є швидкими для моніторингу структурних змін при СП. Зміни в характерних раманівських та ІЧ-смугах відслідковувалися завдяки змінам у відповідних спектрах при нагріванні/охолодженні. Ці зміни пов'язані зі структурними змінами, що зазвичай відбуваються при СП, а також підтверджують його оборотність. Це ефективний інструмент, який дозволяє оцінити повноту СП, базуючись на появі/зникненні певних смуг, характерних для НС або ВС комплексу.

Раманівські спектри масиву та наночасток **1** і **2** подібні між собою, що свідчить про те, що перехід до нанорозмірних об'єктів не змінює природу комплексу **Aupz**. Смуги валентних коливань піразину можна знайти при 1612 см^{-1} , деформаційні коливання C–H зв'язку – при 1225 см^{-1} , площинні коливання піразинового циклу при 1037 см^{-1} та 677 см^{-1} для HC форми комплексу. Цікаво, що валентні коливання ціанідної групи не спостерігаються для HC стану. Справа в тому, що довжина хвилі джерела збудження (532 нм) добре співпадає зі смугою поглинання *d-d* переходу в HC формі комплексу. Смугу при 2262 см^{-1} можна вважати комбінацією деформаційних коливань C–H зв'язку та циклу завдяки резонансному посиленню, яке відбувається лише в HC формі. Смуги у частотному діапазоні нижче 600 см^{-1} переважно зумовлені коливаннями метал-ліганд, але їх ідентифікація може бути складною через низьку інтенсивність сигналу та значне накладання між різними смугами. Незважаючи на це, можна ідентифікувати низькоінтенсивні смуги при 560 см^{-1} та 420 см^{-1} , які можна віднести до валентних коливань Au–C та Fe–N_{NC} відповідно.

Смуги валентних коливань, що належать Тритон X-100, не спостерігалися через їхню низьку інтенсивність порівняно зі смугами, що належать **Aupz** (Рис. 3.5а). При нагріванні зразків раманівські спектри відображають структурні зміни, спричинені переходом HC↔BC. Усі зазначені вище смуги (крім $\nu(\text{Fe-N}_{\text{NC}})$) зазнають лише незначних зсувів ($7\text{-}15\text{ см}^{-1}$) до нижчих частот. Однак, як і очікувалося, найсуттєвіші зміни спостерігаються для частот валентного коливання Fe–N. При переході інтенсивність коливань $\nu(\text{Fe-N}_{\text{NC}})$ повільно зменшується, тоді як смуга при 198 см^{-1} ($\nu(\text{Fe-N}_{\text{pz}})$), яку не видно у спектрі HC форми, поступово з'являється. Ці зміни більш виразні для **1** та **2** (Рис. 3.5в, г). Примітно, що інтенсивність смуги при 80 см^{-1} , яку можна віднести до деформаційних коливань C–Au–C, збільшується при нагріванні.

Ми також спостерігали поступову появу смуги при 2187 см^{-1} ($\nu(\text{CN})$) при нагріванні, яка зникає при охолодженні до кімнатної температури. Аналогічно, слабкоінтенсивні смуги при 1905 см^{-1} і 2072 см^{-1} , які можна віднести до комбінованих валентних коливань, поступово і зворотно зникають і з'являються

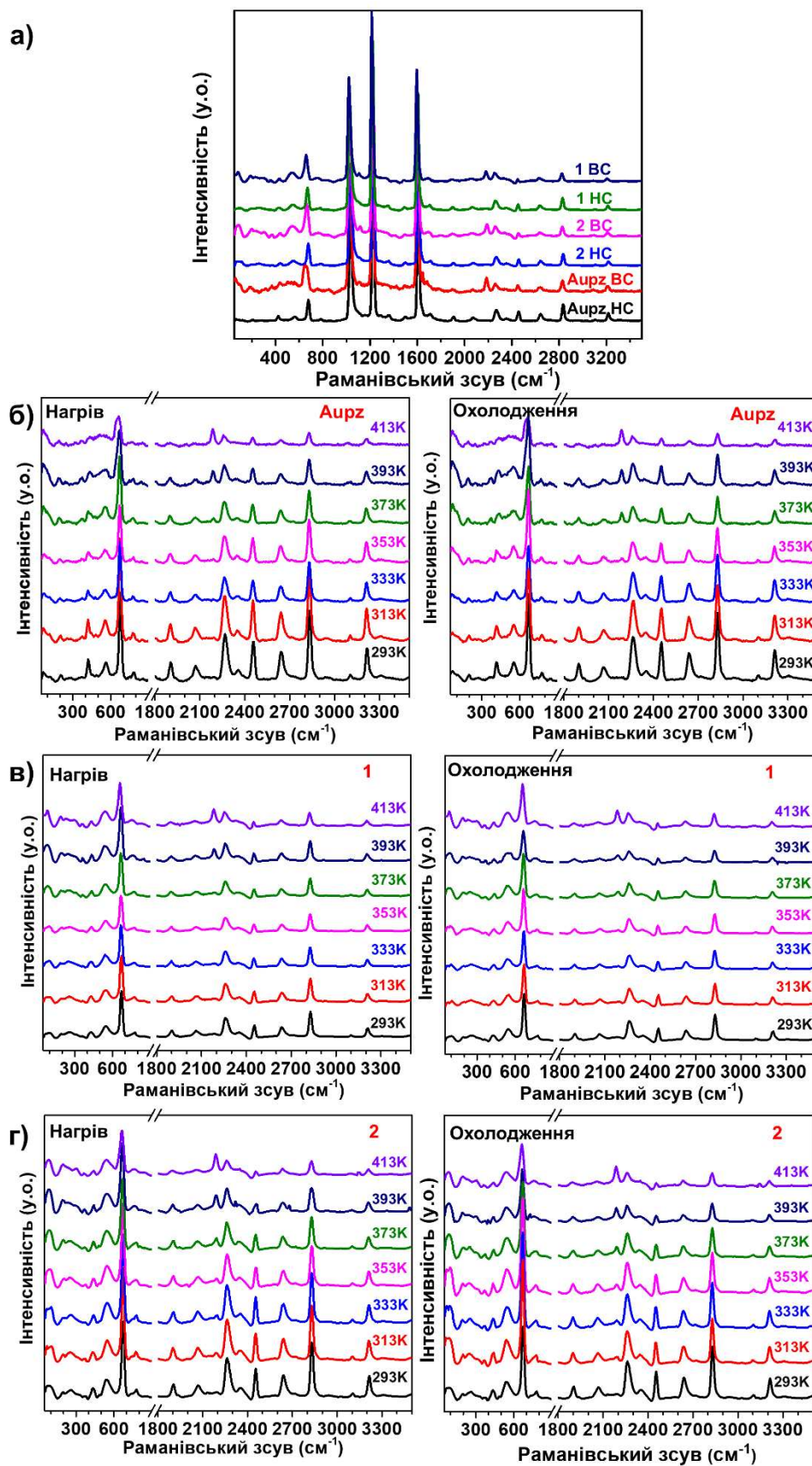


Рис. 3.5. Раманівські спектри **Aupz** та наночастинок **1** і **2** у **HC** та **BC** станах (а); зміна деяких фрагментів спектрів під час нагрівання і охолодження порошку **Aupz** (б), **1** (в) і **2** (г).

при переході $\text{HC} \leftrightarrow \text{BC}$ (Рис. 3.5б-г). Такі зміни демонструють не лише структурні зміни при СП, але також відображають зникнення смуги поглинання при 524 нм при переході з HC до BC , яка збігається з довжиною хвилі лазера (532 нм).

На Рисунку 3.6 зображені ІЧ спектри наночастинок та масиву **Aupz**, записані при 293 К (HC стан) та 393 К (BC стан). Як і очікувалося, спектри відрізняються для кожного зі спінових станів. Для зразка **Aupz** смуга валентних коливань $\nu(\text{CN})$ знаходиться при 2180 cm^{-1} для HC форми. Примітно, що порівняно з $\text{KAu}(\text{CN})_2$,¹⁶¹ вона зміщена до вищих частот (40 cm^{-1}) через утворення містків Au-CN-Fe в координаційному полімері. За низьких температур валентні коливання ароматичного циклу знаходяться при $1620\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$, смуги деяких комбінованих коливань – при $1200\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$, позаплощинні коливання C-N зв'язків знаходяться при 820 cm^{-1} , а деформаційні коливання циклу при 668 cm^{-1} . При нагріванні ці смуги зміщуються на $2\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$ з максимальним зміщенням для смуг позаплощинних коливань C-N зв'язків. Зазначимо, що СП викликає появу нових інтенсивних смуг при 1126 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} та 1057 cm^{-1} , які, ймовірно, пов'язані з комбінованими асиметричними коливаннями C-C та N-C зв'язків та площинними коливаннями піразину.¹⁶²

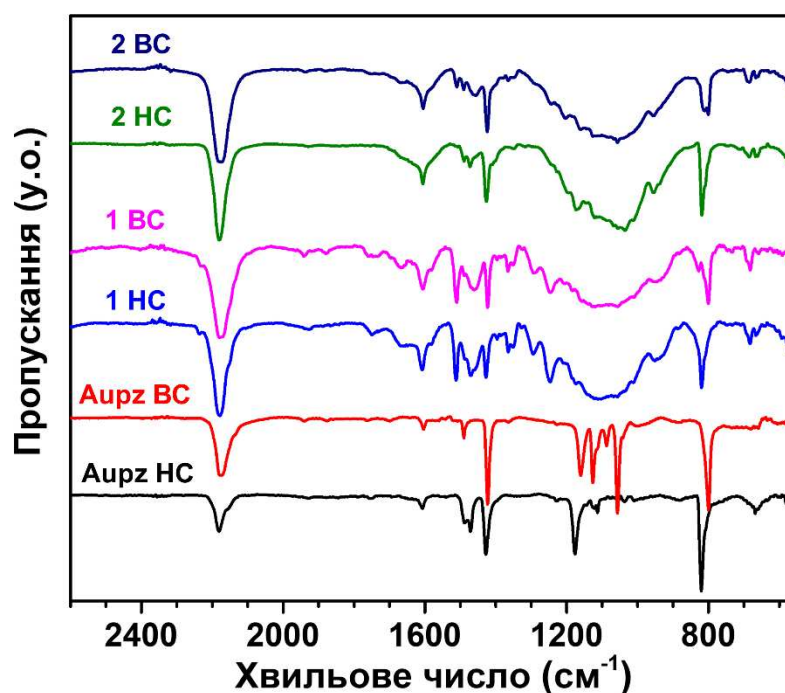


Рис. 3.6. ІЧ спектри **Aupz** та наночастинок **1** та **2** у HC та BC станах.

Інтерпретація спектрів наночастинок є складнішою через наявність залишкових слідів поверхнево-активної речовини. Незважаючи на низький вміст, високоінтенсивні смуги, що відповідають валентним коливанням зв'язків С–О, площинним коливанням С–Н та деформаційним коливанням О–Н від Тритону Х-100 частково маскують смуги поглинання наночастинок у діапазоні 850-1550 cm^{-1} . Аналіз інтенсивностей смуг показав, що **1** містить дещо більшу кількість поверхнево-активної речовини, ніж **2**, що більше впливає на розмір і агрегацію частинок, ніж на їх фізико-хімічні властивості. При нагріванні смуги, пов'язані з комплексом, зазнають подібних зсувів, як і для **Aupz**. Коливальні спектри демонструють ідентичність зразків **Aupz** та наночастинок. Усі описані спектральні зміни залежать від температури, що робить їх надійними індикаторами для моніторингу переходу $\text{NC} \leftrightarrow \text{VC}$. Зникнення деяких смуг при низьких або високих температурах також добре підтверджує повноту СП в обох напрямках.

3.6 Короткі висновки до Розділу 3

1. Наночастинки координаційного полімеру $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ зі СП можуть бути успішно отримані шляхом реакції між вихідними реагентами у присутності поверхнево-активної речовини Тритон Х-100 і C_5/C_6 спиртів як ко-ПАРУ в органічному середовищі.

2. Показано, що розмір частинок можна контролювати, змінюючи полярність реакційного середовища, яка залежить від вибору спирту у якості ко-ПАРУ (а саме від довжини його алкільного ланцюга). Середній розмір частинок становить 38 нм (у випадку використання *n*-пентанолу) і 54 нм (у випадку використання *n*-гексанолу). Порошковий рентгенофазовий аналіз показав, що частинки складаються з малих кристалітів розміром 16 нм і 13 нм, а зміни рефлексів на порошкограмах дозволяють припустити зміну симетрії внаслідок розмірного ефекту.

3. Отримані наночастинки комплексу зберігають кооперативний СП, аналогічний до порошку **Aupz**. Зменшення розміру призводить до зниження

температур переходу з помірним впливом на різкість і кооперативність, а повнота переходу при цьому зберігається.

4. ІЧ-спектри показали, що Тритон X-100 входить до складу нанорозмірного матеріалу, і, ймовірно, виконує роль стабілізуючого агента, зменшуючи агрегацію, зокрема для зразка **1**.

5. Отримані дані вносять вклад у формулювання загальних закономірностей щодо СП в наночастинках аналогів клатратів Гофманна. Зокрема, важливою є відсутність гостьового ефекту, а також наявність різкого переходу за температур, близьких до кімнатної.

Результати, представлені у даному розділі, були опубліковані в 1 науковій статті: *J. Mol. Struct.* **2024**, 1318, 139302.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТИСКУ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НАНОПОРОШКІВ $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

Згідно з рядом попередніх робіт з дослідження впливу СП на електропровідність вважається, що загалом низькоспіновий стан є більш провідним.^{116–120,125–127} Проте існує теорія, що в межах однієї сполуки за певних специфічних умов можна змінити напрямок перемикавання електропровідності шляхом зсуву температури СП за допомогою зовнішнього тиску¹²⁰, який, як відомо, стабілізує низькоспіновий стан.¹³³

У даному розділі описано дослідження залежності електропровідності від спінового стану двох нанокристалічних зразків комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ при різних зовнішніх тисках. Отримані результати обговорюються з урахуванням залежності параметрів активації провідності від спінового стану.

4.1 Отримання та загальна характеристика досліджуваних зразків

Два зразки $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ були синтезовані у вигляді порошку за описаною методикою¹⁵³, за винятком того, що був використаний надлишок піразину (5 еквівалентів у випадку **C1** та 2 еквіваленти для **C2**). Вплив температури та тиску на перенесення заряду та на властивості СП для обох зразків був досліджений шляхом вимірювання магнітної сприйнятливості та методом імпедансної спектроскопії. Елементний аналіз, ІЧ спектроскопія та скануюча електронна мікроскопія (SEM) показали залежність морфології та складу зразків від методу синтезу. Дослідження методом SEM обох зразків виявило дротоподібні наночастинки з середньою довжиною 140 та 200 нм та з середнім діаметром 60 та 70 нм для **C1** та **C2** відповідно (Рис. 4.1а, б).

Хімічна ідентичність частинок підтверджена їх магнітними властивостями (Рис. 4.1в), елементним аналізом (розраховано для $\text{C}_8\text{H}_4\text{Au}_2\text{FeN}_6$: C = 15.16%, N = 13.26%, H = 0.64%; знайдено для **C1**: C = 15.44%, N = 13.22%, H = 0.63%; знайдено для **C2**: C = 15.55%, N = 13.54%, H = 0.62%) та ІЧ спектрами (Рис. 4.1г). Температурну залежність добутку молярної магнітної сприйнятливості та температури (χ_{MT}) досліджували в магнітному полі постійного струму 1000 Е зі

швидкістю нагрівання/охолодження 2 K хв^{-1} . Обидва зразки мають СП з термічним гістерезисом шириною приблизно у 17 K з центром близько 359 (C1) та 362 K (C2) , відповідно, але гістерезис є більш різким для зразка **C1** (Рис. 4.1в), що вказує на можливу більшу кристалічність та / або вищу однорідність зразка. Значення χ_{MT} приблизно $3.6 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$ при високих температурах відповідає повністю заселеному ВС стану ($S = 2$), тоді як при низьких температурах НС стан ($S = 0$) також є повністю заповненим, значення χ_{MT} у цьому спіновому стані наближається до нуля для обох зразків.

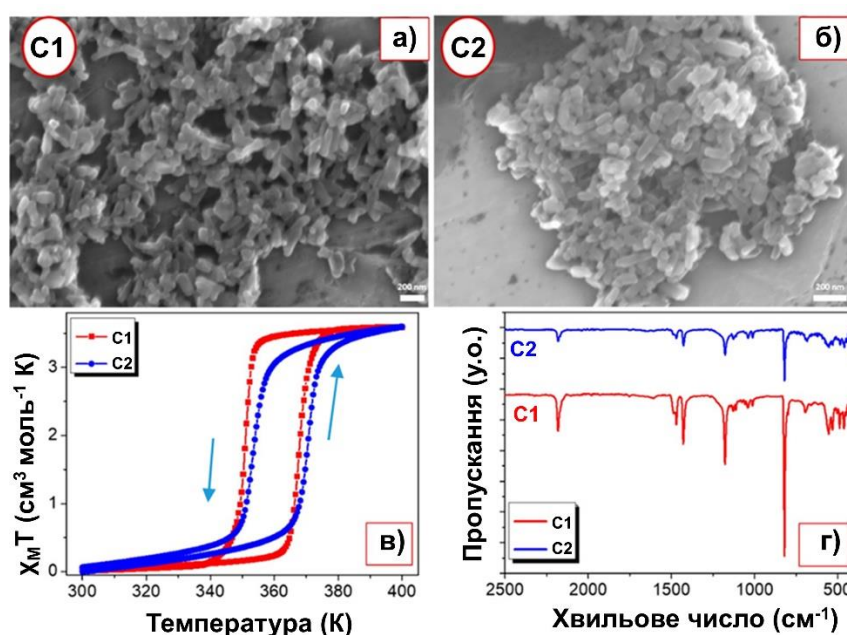


Рис. 4.1. Характеристика зразків: (а, б) мікрофотографії СЕМ, (в) температурна залежність добутку молярної магнітної сприйнятливості та температури (χ_{MT}) від нагрівання та охолодження та (г) ІЧ спектри зразків **C1** та **C2**.

4.2 Вплив тиску на електропровідність нанопорошків $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ при змінному струмі

Вплив тиску на електропровідність двох зразків аналізували за допомогою імпедансного спектрометра ($100 \text{ мГц} - 1 \text{ МГц}$) як функцію від температури ($25-250 \text{ }^\circ\text{C}$) при сталих значеннях тиску (до 3 кбар). Силіконову олію використовували у якості середовища для інертної передачі гідростатичного тиску. На Рисунку 4.2 показані температурні залежності дійсної частини електропровідності змінного

струму (σ'), дійсної частини діелектричної проникності (ϵ') та уявної частини електричного модуля (M''), записані для зразку С1 при різних значеннях тиску при частоті змінного струму 100 Гц.

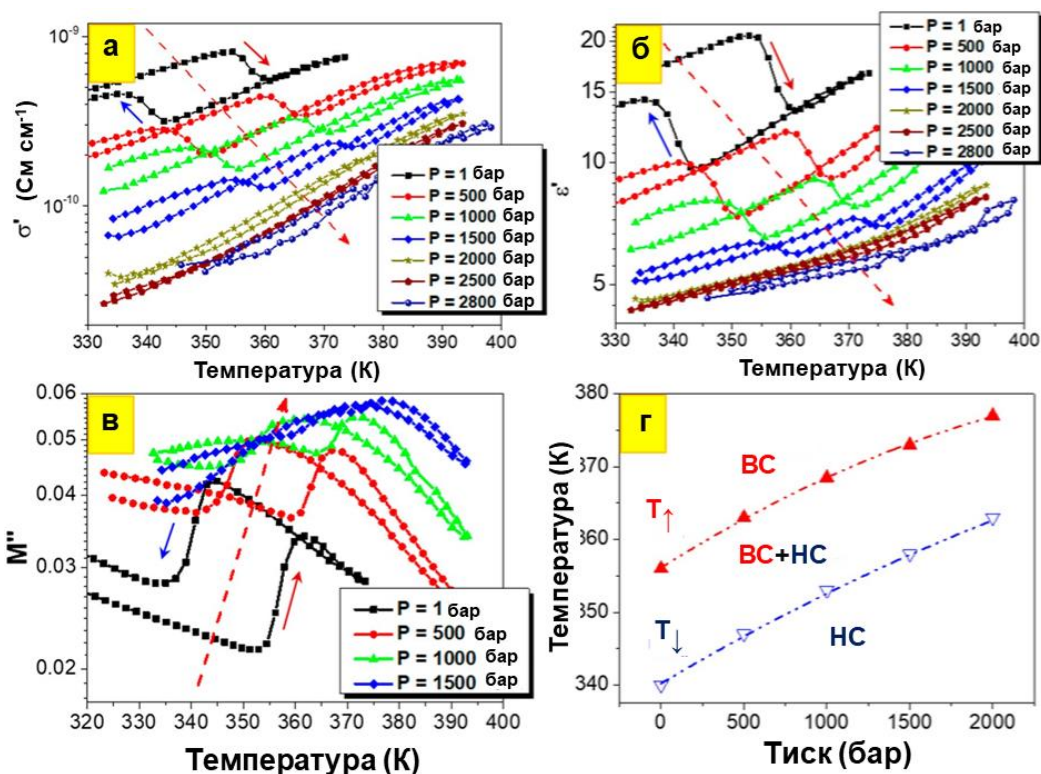


Рис. 4.2. Температурні залежності (а) дійсної частини електропровідності; (б) дійсної частини діелектричної проникності; (в) уявної частини електричного модуля записані при частоті прикладеного електричного поля 100 Гц при змінних зовнішніх тисках для зразка С1. (г) P, T-фазова діаграма, отримана з електричних вимірювань. (Штрихові лінії – орієнтири для кращого розуміння).

При атмосферному тиску цей зразок проявляє термічний гістерезис у своїх електричних властивостях, пов'язаний із явищем СП. Подібно до попередніх результатів, HC стан є більш електропровідним у порівнянні з BC станом (при 350 К $\sigma_{\text{HC}} = 7.6 \times 10^{-10} \text{ См см}^{-1}$ та $\sigma_{\text{BC}} = 3.8 \times 10^{-10} \text{ См см}^{-1}$). При збільшенні зовнішнього тиску ширина гістерезису залишається майже постійною, але температури переходу зростають приблизно на 13 К кбар^{-1} , що потрапляє в діапазон значень, властивий комплексам зі СП.¹³³ Зазначимо, що існує відхилення від лінійності при більш високих тисках, але в цьому діапазоні тисків температури переходу можна

оцінювати з високою невизначеністю. Ці результати добре узгоджуються з магнітними вимірюваннями під зовнішнім тиском (Рис. 4.3).

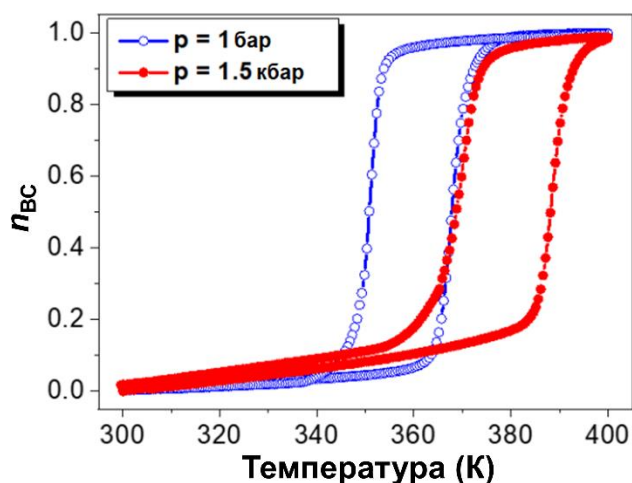


Рис. 4.3. Температурна залежність ВС фракції, зафіксована під час магнітних вимірювань зразку С1 при двох різних зовнішніх тисках.

На Рисунку 4.2 можна побачити, що амплітуда зміни електропровідності та діелектричної проникності внаслідок СП, тобто $(\sigma_{HC} - \sigma_{VC})/\sigma_{HC}$ та $(\epsilon_{HC} - \epsilon_{VC})/\epsilon_{VC}$, різко зменшується із збільшенням тиску та зникає близько 2000 бар. У результаті при високих тисках гістерезис зникає, а матеріал характеризується однаковими значеннями електропровідності та діелектричної проникності в двох спінових станах. Це несподіване спостереження для **Aupz** сильно контрастує з тим, що було отримано для $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. У випадку останнього електропровідність та амплітуда перемикавання суттєво зростають при прикладанні тиску.¹¹⁶ Зникнення амплітуди перемикавання провідності для **Aupz** є прогресуючим, що спростовує гіпотезу структурного переходу, спричиненого тиском, що лежить в основі цього явища. Це також не є результатом незворотної зміни каркасу, оскільки початкові властивості відновилися при декомпресії. Важливо також зазначити, що результати, представлені на Рисунку 4.2, були відтворені кілька разів для однієї і тієї ж наважки зразку, а також з іншими наважками того самого зразку з тієї ж партії синтезу. Беручи до уваги всі ці факти, можна припустити, що зменшення амплітуди перемикавання електропровідності під тиском у цьому зразку пов'язане з

взаємовпливом параметрів активації провідності та зсуву температури СП під дією зовнішнього тиску.

4.3 Теоретичне моделювання температурних залежностей електропровідності нанопорошків у різних спінових станах та при різних тисках

Параметри активації електропровідності в двох спінових станах визначали за допомогою рівняння Арреніуса:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (4.1)$$

де σ_0 є передекспоненційним множником, E_a – енергія термічної активації, а k_B – константа Больцмана. Як показано в Таблиці 4.1, енергія активації нижча для НС стану у всьому діапазоні тиску. Важливу роль у властивостях переносу заряду відіграє передекспоненційний множник σ_0 , який залежить від двох конкурентних величин: відстань стрибка (більше для ВС стану) та частота стрибків (більше для НС стану). У випадку стрибкового механізму перенесення заряду, часто використовується дифузійне рівняння Ейнштейна для об'єднання провідності постійного струму з частотою стрибків:

$$\sigma_{dc} = \frac{n_c(ea)^2}{6k_B T} \vartheta_p = \frac{n_c(ea)^2}{6k_B T} \vartheta_{0p} \exp\left[-\frac{E_p}{k_B T}\right] \quad (4.2)$$

де n_c – щільність носіїв заряду, e – електронний заряд, a – відстань стрибка, V_p – частота стрибків, V_{0p} – відповідна частота фононів, а E_p – енергія активації процесу стрибка. Загалом, можна припустити, що $E_p = E_a$ ¹⁶³.

Таблиця 4.1. Параметри активації провідності змінного струму (1 Гц) у НС та ВС станах для зразка С1.

Тиск (бар)*	$\sigma^{\text{НС}}$ (См м ⁻¹)	$\sigma^{\text{ВС}}$ (См м ⁻¹)	$E_a^{\text{НС}}$ (еВ)	$E_a^{\text{ВС}}$ (еВ)
1	1.1(9)×10 ⁻⁴	6.3(3)×10 ⁻³	0.22(2)	0.36(2)
500	1.3(4)×10 ⁻³	1.1(1)×10 ⁻²	0.31(9)	0.40(1)
1000	1.7(2)×10 ⁻³	2.1(1)×10 ⁻²	0.34(1)	0.43(4)

1500	$8.2(1)\times 10^{-3}$	$1.9(4)\times 10^{-1}$	0.40(8)	0.51(8)
------	------------------------	------------------------	---------	---------

*При більш високих тисках електричні властивості двох спінових станів не розрізняються

Використовуючи ці параметри, ми екстраполювали температурну залежність електропровідності для двох спінових станів (Рис. 4.4). Виявилось, що дві криві $\sigma = f(T)$, що характеризують температурну залежність електропровідності у ВС і НС станах, перетинаються при температурі перетину провідностей ($T_{\text{ПП}}$), яка має тенденцію до зниження зі збільшенням тиску. У той же час, як ми бачили вище, температура СП ($T_{\text{СП}}$) монотонно зростає із збільшенням тиску. Експерименти показують, що при тиску від 2 до 3 кбар $T_{\text{ПП}} \approx T_{\text{СП}}$, що пояснює зникнення перемикання провідності при СП.

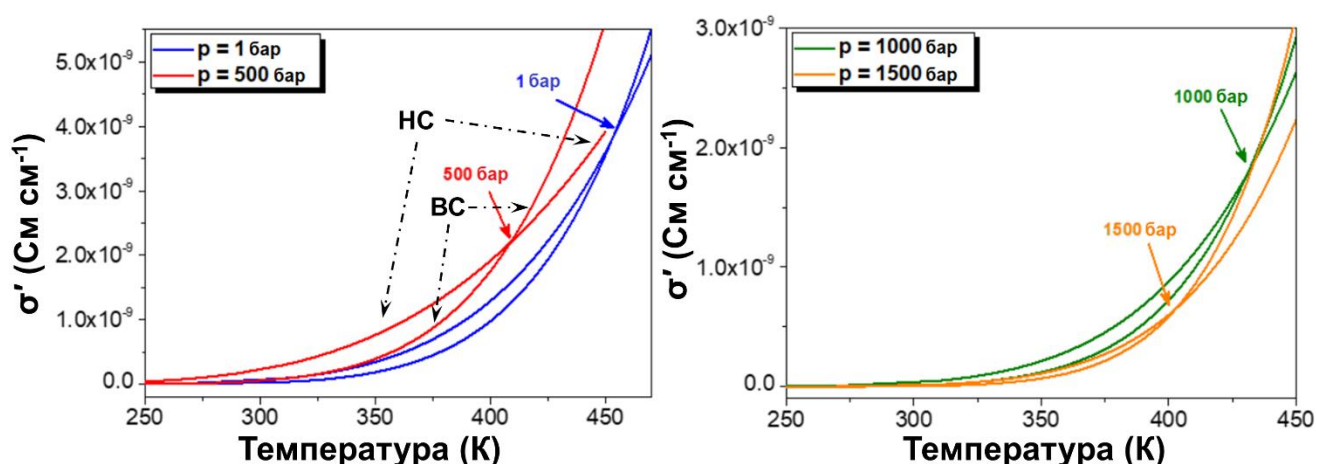


Рис. 4.4. Температурні залежності електропровідності зразка С1 в НС та ВС станах при різних тисках, змодельовані з використанням параметрів активації з Таблиці 4.1.

На жаль, приладові можливості прикладання тиску обмежуються 3 кбар, а отже, перехід від більш провідного НС стану до більш провідного ВС стану не може спостерігатися для зразка С1. Однак цей ефект стає помітним для зразка С2. Цей зразок має той самий склад і властивості СП, що і С1, але він характеризується іншою мікроструктурою і, ймовірно, іншою кристалічністю. Температурна залежність електропровідності та діелектричної проникності С2 не показує ніякої залежності від спінового стану при атмосферному тиску, що може вказувати на те,

що для цього зразка $T_{\text{ПН}} \approx T_{\text{СП}}$ вже при тиску в 1 атм (Рис. 4.5а). З іншого боку, при зовнішньому тиску вище 1000 бар, термічний гістерезис з'являється в температурній залежності електропровідності, вказуючи на ВС стан як на більш провідний (Рис. 4.5б).

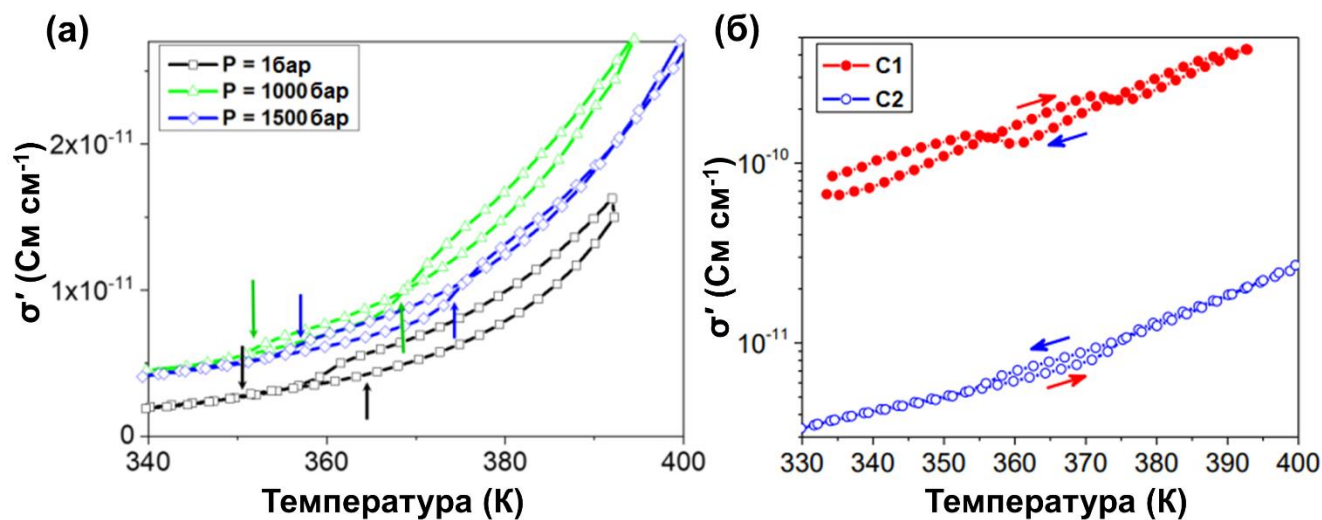


Рис. 4.5. (а) Температурна залежність електропровідності змінного струму ($\nu = 100$ Гц), зафіксована на зразку **C2** при різних зовнішніх тисках. Стрілки вказують на відповідні температури перемикавання; (б) Температурна залежність електропровідності змінного струму ($\nu = 100$ Гц), зафіксована для зразків **C1** та **C2** під зовнішнім тиском 1500 бар.

Зміна провідності між двома спіновими станами в цьому зразку досить мала ($\sim 10^{-12}$ См см $^{-1}$), що за величиною співрозмірно з дрейфами провідності, викликаними циклічним перепадом тепла/тиску. Проте той факт, що ми систематично спостерігали при кожному тиску вищу провідність при охолодженні, підтверджує нашу гіпотезу про те, що у випадку зразка **C2** прикладення тиску призводить до $T_{\text{ПН}} < T_{\text{СП}}$, тобто ВС стан стає більш електропровідним (Рис. 4.6).

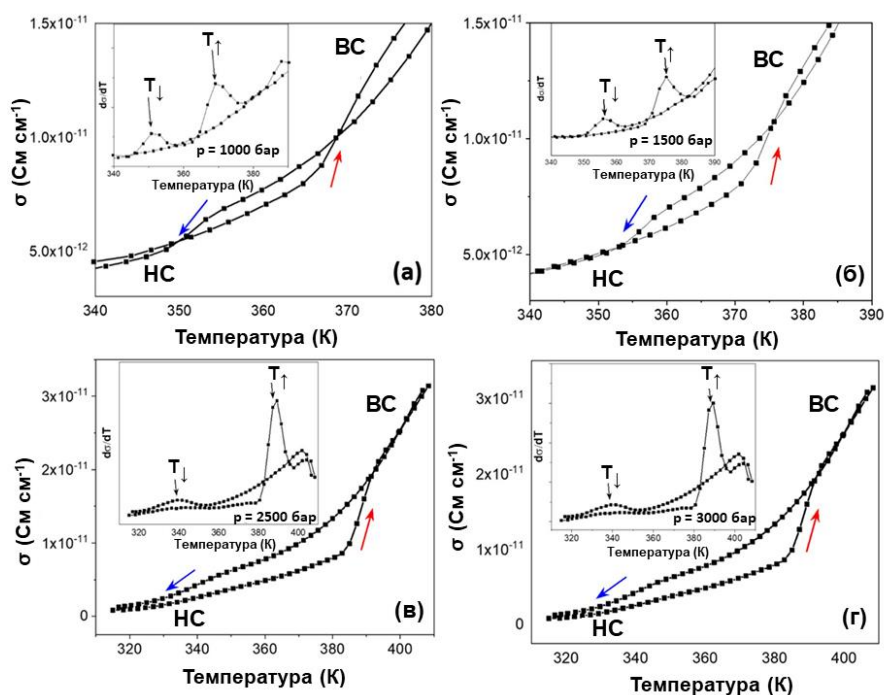


Рис. 4.6. Температурні залежності електропровідності змінного струму зразка **C2** при різних зовнішніх тисках: (а) 1000 бар; (б) 1500 бар; (в) 2500 бар; (г) 3000 бар. У вставках зображені залежності $d\sigma / dT$ від T .

Як вже згадувалося раніше, зразки **C1** та **C2** синтезували з використанням різної кількості піразину. Це не вплинуло суттєво ані на розмір нанокристалів, ані на склад зразка та його магнітні властивості. Однак можуть бути незначні відмінності в кристалічності та кількості дефектів (наприклад, вакансій $\text{Au}(\text{CN})_2$), які можуть впливати на електропровідність. Ця гіпотеза підтверджується магнітними даними, які показують, що **C1** демонструє більш різкий СП, ніж **C2**. Варто також зазначити, що структура **AurpZ** побудована з двох однакових переплетених 3D-каркасів¹⁵³. Завдяки цьому не залишається порожнин для молекул розчинника, що робить цей комплекс нечутливим до гостьових ефектів, які зазвичай спостерігаються в 3D-аналогах клатратів Гофманна¹⁰⁹. З іншого боку важливою особливістю будови **AurpZ** є значна анізотропна деформація, яка відбувається при СП. Вона суттєво змінює геометрію каркаса, що, як наслідок, може також впливати на електропровідність комплексу.

4.4 Короткі висновки до Розділу 4

1. Показано, що при застосуванні зовнішнього тиску, можна керовано змінювати електропровідність комплексу **Aupz** зі СП.

2. Показано, що напрямок зміни електропровідності (у бік зменшення або збільшення) під час переходу залежить від енергії термічної активації та зсуву температури СП під дією тиску.

3. Показано, що умови синтезу можуть суттєво впливати на електричні властивості зразків в межах однієї сполуки.

4. Отримані результати спонукають до подальшого вивчення залежності електропровідності та діелектричної проникності матеріалів зі СП від спінового стану, у тому числі з урахуванням частоти прикладеного електричного поля для ширшого розуміння механізмів поляризації діелектриків.

Результати, представлені у даному розділі, були опубліковані в 1 науковій статті: *Magnetochemistry* **2020**, 6 (3), 31.

РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВІ $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ ТА ПВДФ

Виготовлення композитів на основі комплексів зі СП є перевіреним способом розширення розмаїття матеріалів-перемикачів електромеханічних та магнітних властивостей.^{92,164,165} Вже зроблено перші кроки у розробці нових двошарових кантилеверів на основі комплексів та полімерів зі СП.^{17,107,114,166} Зворотний механічний рух таких механізмів досягається в результаті термічно-, електро- або фотоіндукованих спінових переходів. Такий тип матеріалів є перспективним для розробки мікро- та наноелектромеханічних систем (МЕМС і НЕМС), штучних м'язів та пристроїв-перемикачів.^{90,167}

На даний момент вже сконструйовано й досліджено різні пристрої, які складаються переважно з двошарових структур, на предмет генерації їх механічного руху у відповідь на зміну спінового стану комплексу. Слід зауважити, що характер руху безпосередньо пов'язаний з пружними властивостями активних матеріалів.^{16,168,169}

У даному розділі описано виготовлення композитних плівок зі СП з різним вмістом активного комплексу на основі $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ та полівініліденфториду (ПВДФ). Оскільки СП в отриманих плівках може бути легко використаний для генерації механічного руху, було досліджено їх пружні властивості у залежності від температури та вмісту комплексу. Незважаючи на велику кількість можливих параметрів, які можуть вплинути на механічний відгук композитів зі СП, визначено вплив введення комплексу зі СП на пружні властивості композиту та розраховано залежність пружних властивостей композитів зі СП від температури, враховуючи вміст активного комплексу та розширення внаслідок СП.

5.1 Отримання досліджуваних композитів

Композитні плівки були отримані методом виливання диспергованого комплексу **Aupz** у розчині ПВДФ у 2-бутаноні на розігріту інертну поверхню (тефлон) (Рис. 5.1). Отримані плівки відпалювали у сушильній шафі з метою зменшення кількості деформацій та механічних напруг в полімерній компоненті,

які могли утворитися під час їх синтезу. Після відпалу плівки досліджувалися у температурно залежних оптичних і механічних експериментах на розтягування. Плівки з вмістом наповнювача понад 35% виявилися крихкими і непридатними для подальшого механічного аналізу.

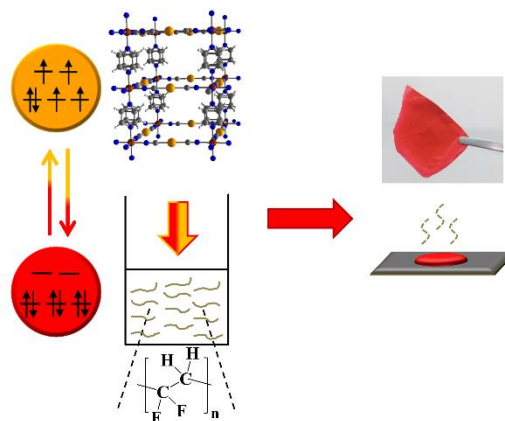


Рис. 5.1. Схематичне зображення процесу виготовлення композитних плівок

5.2 Оптичні дослідження СП у полімерних композитах на основі $[Fe(pz)\{Au(CN)_2\}_2]$ та ПВДФ

Як відомо, СП супроводжується різкою зміною кольору комплексу, що пов'язано зі зміною енергії $d-d$ переходів і зсувом смуг перенесення заряду метал-ліганд при перемиканні. Отримані плівки мають колір вихідного комплексу: вони яскраво червоні у НС стані і жовтіють при переході у ВС стан. СП у плівках ПВДФ/комплекс зі СП досліджували за зміною їх оптичного відбиття при зміні температури. Усі отримані композити показали різкий СП з широкою петлею теплового гістерезису (Рис. 5.2). Температури переходу поступово зсуваються (Табл. 5.1), що можна пояснити пружною взаємодією між комплексом і полімерною матрицею. Слід зазначити, що теплове розширення полімеру також може впливати на перехід. Можна помітити зростання гістерезису для композитів $>20\%$ м/м, що, можливо, пов'язане з агломерацією частинок зі СП (даний ефект спостерігається і при механічних вимірюваннях). Така агломерація призводить до взаємодії між частинками комплексу і підвищує кооперативність системи.

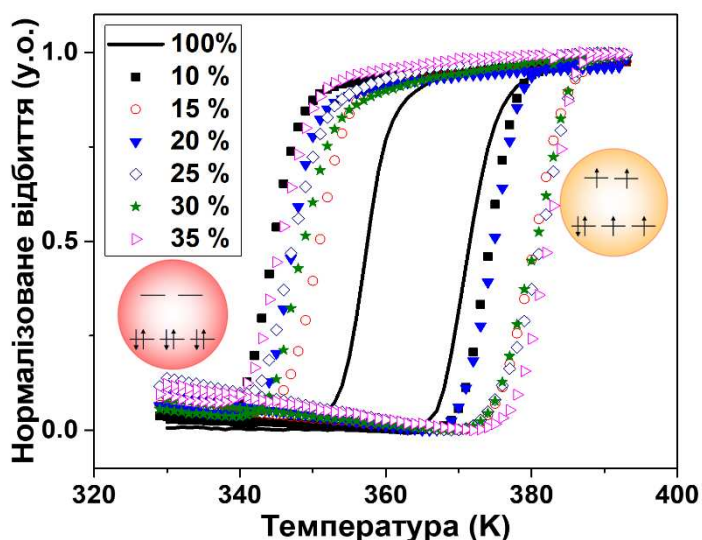


Рис. 5.2. Зміна інтенсивності відбитого світла для комплексу та його композитів, пов'язана зі СП. Швидкість зміни температури становить 2 K хв^{-1} .

Таблиця 5.1. Температури спінових переходів для **Aupz** та його композитів з ПВДФ.

Вміст (%)	100	10	15	20	25	30	35
$T_{1/2\uparrow}$ (К)	372	374	380	375	381	380	382
$T_{1/2\downarrow}$ (К)	357	345	351	347	347	349	345
ΔT (К)	15	29	29	28	34	31	37

5.3 Дослідження пружності полімерних композитів

Дослідження пружних властивостей композитних матеріалів дає змогу зрозуміти їх здатність витримувати механічну напругу при різних навантаженнях. Експеримент полягає у розтягненні композитної плівки, при цьому фіксується сила розтягу як функція від подовження (деформації). На рисунку 5.3 зображена крива залежності механічної напруги від деформації для композиту 10% м/м, як приклад типової механічної поведінки пластичного матеріалу. Кут нахилу його початкової лінійної частини відповідає модулю Юнга композиту:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5.1)$$

де σ – механічне напруження, ε – деформація. Ці величини розраховуються наступним чином:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (5.2)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (5.3)$$

де F – сила розтягу, A_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, ΔL – зміна довжини зразка, L_0 – початкова довжина зразка.¹⁷⁰

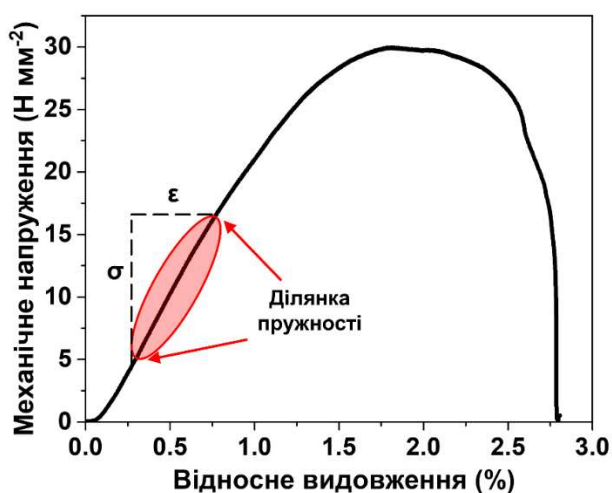


Рис. 5.3. Деформаційна крива, побудована при швидкості розтягу 0.1 мм с^{-1} , на якій позначено діапазон пружної деформації для композиту на основі ПВДФ, що містить 10% м/м **Aupz**. Кут нахилу виділеної кривої визначається модулем Юнга композиту.

На рисунку 5.4 зображено залежність модуля Юнга композитів з різним вмістом комплексу при 303 К. На початку модуль Юнга зростає зі збільшенням вмісту **Aupz** від 2.0(4) ГПа для чистого ПВДФ (це значення добре узгоджується зі значеннями, знайденими в літературних джерелах^{171,172}) до максимального значення 2.8(2) ГПа при 20% м/м, оскільки жорсткість **Aupz** помітно вища за жорсткість ПВДФ.^{173–175} При додаванні більшої кількості наповнювача модуль Юнга різко зменшується до 0.51(4) ГПа при 35% м/м. Скоріш за все, це явище викликано взаємодією між частинками та їх агломерацією всередині матриці.

Агрегація частинок робить композити крихкими, що призводить до ранньої руйнації на межі розділу та зниження модуля Юнга.^{176,177} Juhasz та ін.¹⁷⁸ показали, що частинки меншого розміру забезпечують більшу площу поверхні для адгезії полімер/наповнювач, що в результаті слугує більше ефективному армуванню композиту.

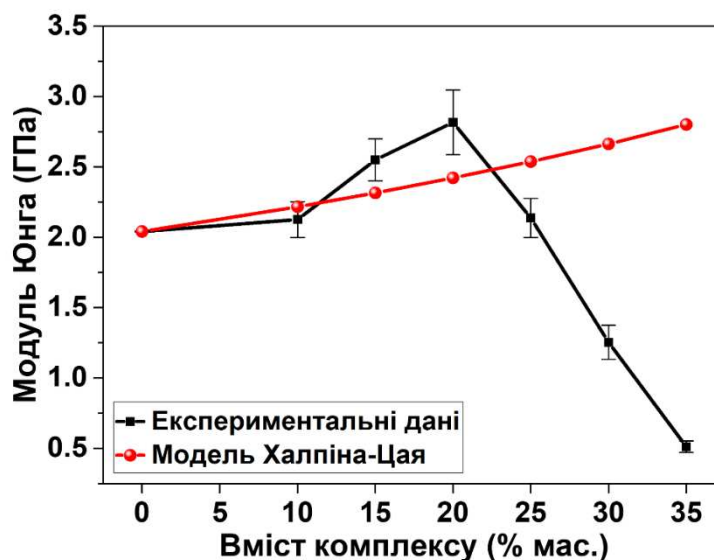


Рис. 5.4. Модуль Юнга композитів зі СП на основі ПВДФ як функція від вмісту комплексу (експериментальні дані ■, модель Халпіна-Цая ●) при 303 К. Інтервали похибок відповідають стандартним відхиленням.

Одна з класичних моделей для оцінки модуля пружності полімерних композитів надана Халпіном та його співробітниками.¹⁷⁹ Ця модель активно використовується для прогнозування зміни механічної міцності композитів у залежності від вмісту активного компоненту.^{180–184} Вона описує модуль пружності композиту як функцію від модулів полімеру та його наповнювача, форми частинок і напрямку навантаження:

$$E_k = E_{\text{пол}} \frac{1 + \zeta \eta \varphi_{\text{нап}}}{1 - \eta \varphi_{\text{нап}}} \quad (5.4)$$

де E_k та $E_{\text{пол}}$ представляють модуль Юнга композиту та полімеру відповідно, ζ – параметр форми, що залежить від геометрії наповнювача та напрямку навантаження, $\varphi_{\text{нап}}$ – об'ємна частка наповнювача, а η розраховується наступним чином:

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_{\text{нап}}}{E_{\text{пол}}} - 1\right)}{\left(\frac{E_{\text{нап}}}{E_{\text{пол}}} + \zeta\right)} \quad (5.5)$$

де $E_{\text{нап}}$ – модуль Юнга наповнювача. $\zeta = 2(w/t)$, де w – довжина частинки вздовж напрямку прикладеної напруги, а t – товщина частинок. Для практично ізотропних частинок, використаних у цій роботі, співвідношення сторін дорівнює одиниці, тому $\zeta = 2$.¹⁸⁵

Для моделювання пружних властивостей досліджуваних композитів було застосовано метод Халпіна-Цая. Модуль Юнга комплексу зі СП прирівняли до 7.5 ГПа, що раніше було визначено для комплексу подібного складу та структури.¹⁷ Об'ємні частки були розраховані за допомогою масових часток та густин компонентів (1.78 г/см³ для ПВДФ; 3.13 г/см³ для **Aurp** у НС стані¹⁵³):

$$\varphi_{\text{СП}} = \frac{w_{\text{СП}}\rho_{\text{пол}}}{\rho_{\text{СП}}(1-w_{\text{СП}})+w_{\text{СП}}\rho_{\text{пол}}} \quad (5.6)$$

де ρ та w – густина та масова частка відповідно; *пол* відноситься до ПВДФ, а *СП* відноситься до **Aurp**. На рисунку 5.4 порівнюються експериментальні дані з теоретичними значеннями, отриманими з моделі Халпіна-Цая для композитів у НС стані. Можна побачити, що для композитів <20 % м/м спостерігається передбачуване зростання з деякими відхиленнями від теоретичної моделі. Деяка неоднорідність композитів, анізотропія частинок і їх переважна орієнтація можуть сприяти цьому посиленню.

5.4 Термомеханічні дослідження полімерних композитів

Для дослідження термомеханічної поведінки композитів зі СП, плівки вирізались у вигляді прямокутних смужок (приблизно 20×7.5×0.1 мм). Кожну із цих смужок фіксували між двома рухливими затискачами і нагрівали/охолоджували за умови сталої деформації, одночасно вимірюючи механічне напруження у залежності від температури. Цю ж процедуру повторювали для різних деформацій (які не перевищували 1.5% початкової довжини зразка). Перед досягненням СП при нагріванні спостерігалось поступове зменшення сили, необхідної для підтримки постійної деформації (Рис. 5.5).

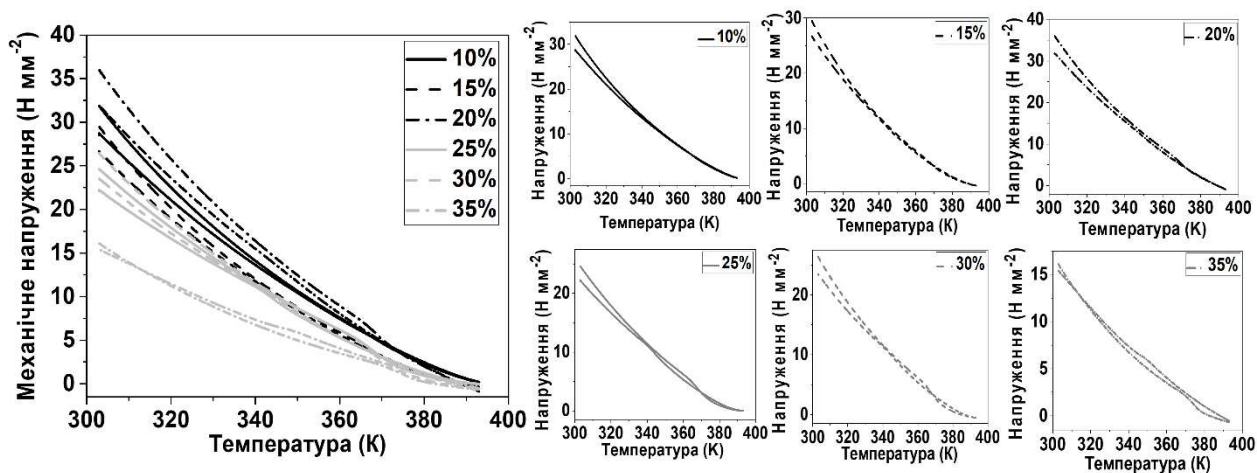


Рис. 5.5. Температурно залежна зміна напруги для композитів на основі ПВДФ з різним вмістом **AurpZ** при $\Delta l = 0.175$ мм.

У першу чергу це пов'язано з тепловим розширенням компонентів (більшою мірою полімеру, теплове розширення комплексу менш суттєве). Розм'якшення полімеру внаслідок нагрівання також є причиною зменшення механічного напруження. Однак помітна зміна деформації відбувається в області СП, яка головним чином пов'язана з різким розширенням/скороченням комплексу при СП. Така поведінка стає більш помітною для композитів з високим вмістом комплексу (Рис. 5.6а). Крім того, варто зазначити, що при високих температурах і малій деформації вимірне напруження падає до нуля, оскільки теплове розширення зразка досягає (і перевищує) величину деформації композиту.

Отримані дані дозволили нам безпосередньо стежити за відношенням напруги до деформації в залежності від температури, однак теплове розширення унеможливило визначення модулів Юнга композитів за різних температур (Рис. 5.6в). Тим не менш, за допомогою нашого методу вимірювання вдалося помітити унікальну термомеханічну поведінку: для композиту з найбільшим вмістом комплексу зі СП (35 % м/м) (Рис. 5.6б ,г) перехід з ВС стану до НС викликає зменшення напруги. Це може означати, що низькоспінова форма композиту є менш жорсткою, ніж високоспінова, не дивлячись на стиснення частинок комплексу при охолодженні.

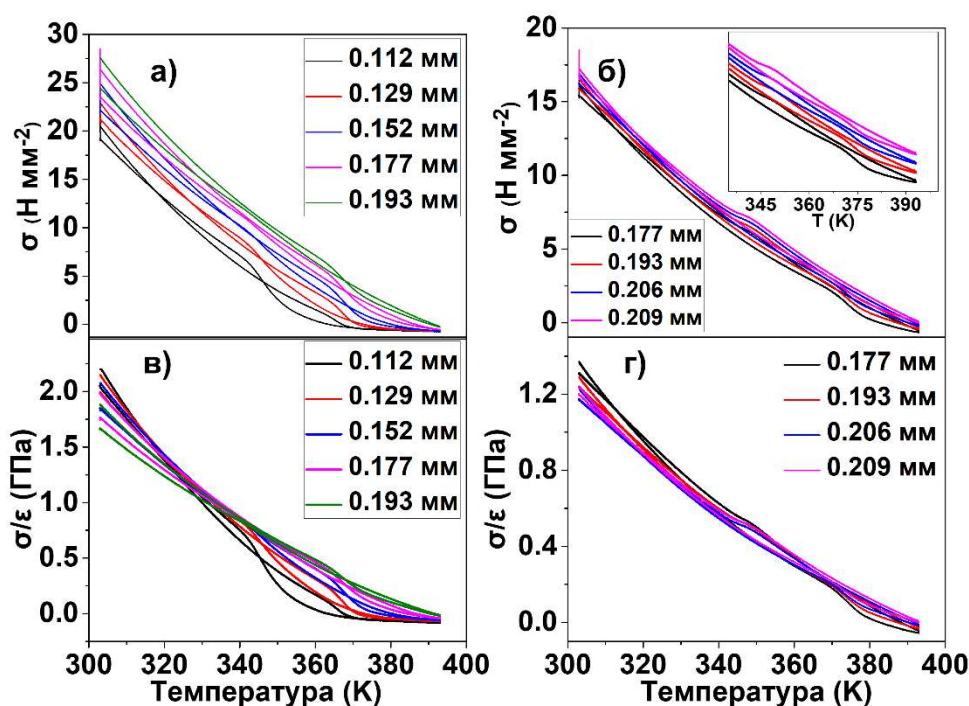


Рис. 5.6. Залежність механічного напруження від температури при швидкості нагрівання/охолодження 2 K хв^{-1} для композиту на основі ПВДФ, що містить 30% м/м (а) і 35% (б) **Aupz** при різних деформаціях. У вставці збільшена область 335-400 К, криві розсунуті для кращого розуміння; Розраховане співвідношення напруга/деформація в залежності від температури для 30 % м/м (в) і 35 % м/м (г).

5.5 Моделювання механічних властивостей полімерних композитів

Загальне напруження полімерного композиту на основі комплексу зі СП у низькоспіновому стані ($\sigma_{\text{НС}}$) може бути отримано з закону лінійної термоеластичності¹⁸⁶:

$$\sigma_{\text{НС}} = E(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{терм}}) = E \left(\frac{\Delta L_0}{L_0} - \alpha_k \Delta T \right) \quad (5.7)$$

де ε_0 – початкова деформація, $\varepsilon_{\text{терм}}$ – деформація, що виникає внаслідок теплового розширення, ΔT – температура вище температури навколишнього середовища, L_0 – початкова довжина зразка, а ΔL_0 відповідає її зміні під час початкового прикладення механічного напруження, α_k – коефіцієнт лінійного теплового розширення композиту. Останню величину можна виразити як сумму

коефіцієнтів теплового розширення компонентів композиту з урахуванням їх об'ємної частки:

$$\alpha_k = \alpha_{\text{пол}}\varphi_{\text{пол}} + \alpha_{\text{СП}}\varphi_{\text{СП}} \quad (5.8)$$

де $\varphi_{\text{пол}}$ і $\varphi_{\text{СП}}$ – об'ємні частки компонентів. Розрахунок коефіцієнту теплового розширення композиту було проведено з використання літературних даних: $\alpha_{\text{пол}} = 1.37 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{СП}}^{\text{HC}} = 2.80 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{СП}}^{\text{BC}} = 1.80 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.^{153,171} У випадку композиту у високоспіновому стані, рівняння (5.7) слід модифікувати з урахуванням деформації, викликані СП ($\varepsilon_{\text{СП}}$):

$$\sigma_{\text{BC}} = E(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{терм}} - \varepsilon_{\text{СП}}) = E \left(\frac{\Delta L}{L_0} - \alpha_k \Delta T - \gamma L_0 \varphi_{\text{СП}} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (5.9)$$

де γ – коефіцієнт ефективності передачі деформації, $\Delta V/V_0$ – відносна зміна об'єму при СП. Температурну залежність модуля Юнга можна розрахувати наступним чином¹⁸⁷:

$$E = E_0 \times \exp(-\beta \Delta T) \quad (5.10)$$

де E_0 — модуль Юнга при початковій температурі експерименту (303 К), β — параметр матеріалу, який зазвичай знаходиться в діапазоні між 0.018 - 0.03 K^{-1} .¹⁸⁷⁻¹⁸⁹

На рисунку 5.7 показано розраховані залежності механічної напруги від температури для 30 % м/м композиту (в обох спінових станах).

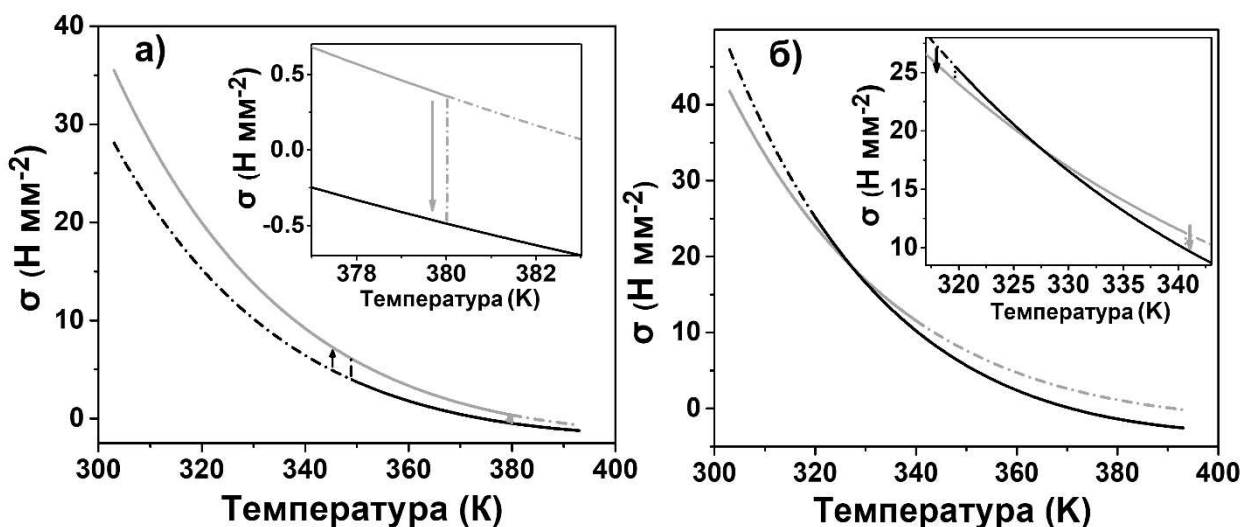


Рисунок 5.7. Змодельовані криві залежності механічної напруги від температури для композитів **Aurp**-ПВДФ 30 % м/м (а) і 35 % м/м (б) в обох спінових станах при величині деформації $\varepsilon = 1.5 \times 10^{-2}$. У вставках зображено збільшені деякі температурні області.

Ця модель може пояснити загальну поведінку композитів з вмістом комплексу 10-30 % м/м, де зменшення механічного напруження з ростом температури в основному визначається параметром матеріалу (β) і лінійним тепловим розширенням композиту. Кожна крива відповідає окремому спіновому стану, а різниця між ними зумовлена різними об'ємними частками комплексів (вона вища для ВС форми і нижча для НС, тоді як масова частка залишається незмінною), різними лінійними тепловими розширеннями для різних спінових станів і ефективністю передачі деформації. Можна змодельовати перетин кривих для НС і ВС станів, що можна спостерігати для композиту з 35 % м/м комплексу (Рис. 5.7б). Ця модель враховує, що модуль Юнга та лінійне розширення комплексу вищі для ВС стану, ніж для НС. Коефіцієнт лінійного розширення для кожного стану вважається постійним у всьому діапазоні температур, проте він може коливатися, як було показано Гудвіном та ін.¹⁹⁰ для ціаногетеробіметалічного аналога $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Слід також враховувати, що ефективність передачі деформації має тенденцію до зниження зі зростанням частки комплексу.

Хоча запропонована модель є досить емпіричною, це перша спроба інтерпретувати властивості композитів зі СП, і ми спробували врахувати основні фактори, які можуть впливати на поведінку цих полімерних композитів.

5.6 Короткі висновки до Розділу 5

1. Отримано композитні плівки на основі **Aurp** та ПВДФ з вмістом комплексу до 35% м/м шляхом диспергування порошку комплексу у розчині полімеру та подальшого випаровування розчинника.

2. Показано, що в отриманих композитних матеріалах СП, властивий комплекс, зберігається, що було показано за зміною їх оптичних властивостей.

3. За допомогою механічного аналізу пружності на розтяг виявлено ефект зміцнення плівок, який має місце до 20 % м/м вмісту, тоді як подальше зростання концентрації комплексу різко знижує модуль Юнга матеріалу, що, скоріш за все, викликано взаємодією між частинками та їх агрегацією всередині полімеру.

4. За допомогою термомеханічного аналізу отриманих композитів при сталій деформації виявлено складну поведінку композитів при різних навантаженнях, що зазвичай супроводжується падінням напруження при переході з НС стану у ВС. Однак для композиту з найвищим вмістом комплексу таке падіння спостерігається як при переході з НС до ВС форми, так і при зворотному переході з ВС до НС.

5. Було створено математичну модель, що пояснює термомеханічну поведінку композитів з урахуванням пружних властивостей компонентів, впливу спінового стану на ці пружні властивості, та з урахуванням теплового розширення комплексу та полімеру.

6. Отримані результати можуть відіграти важливу роль у подальшому розвитку перемикачів на основі композитних матеріалів і систем МЕМС/НЕМС.

Результати, представлені у даному розділі, були опубліковані в 1 науковій статті: *Polymer*, **2022**, 238, 124410.

РОЗДІЛ 6. СПІНОВИЙ ПЕРЕХІД У ЦІАНОБОРГІДРИДНОМУ КОМПЛЕКСІ Fe(II) З ПІРАЗИНОМ ТА КОМПОЗИТІ НА ЙОГО ОСНОВІ

У даному розділі описано нову координаційну сполуку Fe(II) зі СП, структура якої сформована двовимірним 4^4 каркасом без молекул розчинника, і містить піразин і BH_3CN^- у якості лігандів. Також вивчено та обговорено її кристалічну структуру, магнітні, оптичні та термодинамічні властивості. На основі отриманої сполуки було отримано полімерну композитну плівку з ПММА. Властивості її СП також обговорено.

6.1 Структурні дослідження комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$

Комплекс $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ у вигляді червоних кристалів швидко утворюється при реакції $\text{Fe}(\text{BH}_3\text{CN})_2$ з піразином в етанолі. Кристалічна структура $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ була отримана при 293 К. Цей комплекс кристалізується в тетрагональній просторовій групі $I4/mmm$ з двома формульними одиницями $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ на комірку (Табл. 6.1). Фрагмент його структури, що ілюструє координаційну сферу Fe(II), показано на Рисунку 6.1а. Іон заліза(II) знаходиться в особливій позиції (позиція Уайкоффа 2а); він має координаційне оточення FeN_6 у формі злегка стиснутого октаедра, який формується з двох аксіальних монодентатних аніонів BH_3CN^- і чотирьох екваторіальних атомів нітрогену з місткових піразинових лігандів. При 293 К середня відстань зв'язку $\langle\text{Fe}-\text{N}\rangle$ для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ дорівнює 1.981(2) Å, що відповідає HC стану.¹⁵ Усі екваторіальні довжини зв'язку Fe–N однакові та дорівнюють 1.995(6) Å. Аксіальні зв'язки коротші і дорівнюють 1.952(4), ймовірно, через негативний заряд на аксіальних лігандах, що робить їх сильнішими σ -донорами.

Піразиновий ліганд може обертатися навколо осей a або b . Це призводить до його розупорядкування між двома позиціями в структурі, отриманій при кімнатній температурі (50:50) (Рис. 6.1в).

Отриманий плоский структурний фрагмент утворює двовимірні шари у площині ab з іонами заліза у вузлах та піразиновими лігандами у якості містків. 4^4 2D сітчасті каркаси з розмірами комірки 6.797 Å \times 6.797 Å укладені способом

АВАВ (Рис. 6.2а, б) так, що групи BH_3 вказують на квадратні отвори сусідніх шарів. Такий тип двовимірних сіток зі СП на основі Fe(II) , з ціаноборгідрид-аніоном, відомий для набагато більших місткових N,N' -донорних лігандів, таких як 1,2-біс(4-піридил)етан, 1,4-біс(пірид-4-ил)бензол, 1,1,2,2-тетракіс(4-(піридин-4-іл)феніл)етен.^{39–41}

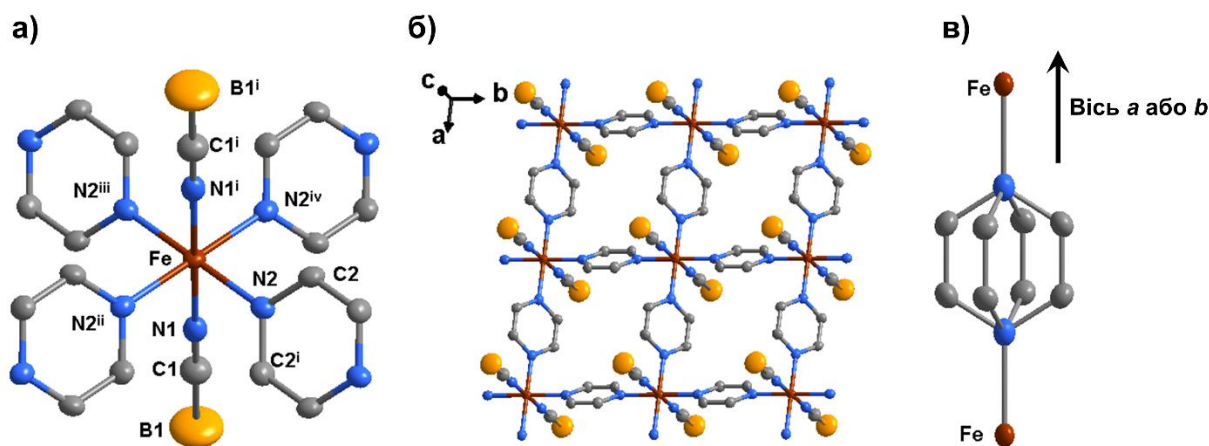


Рисунок 6.1. (а) Фрагмент кристалічної структури $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$. Коди симетрії: (i) $+x, 1-y, 1-z$; (ii) $+y, 1-x, +z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iv) $1-y, +x, +z$; (б) Вигляд кристалічної структури $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, що демонструє нескінченний 2D шар; (в) Фрагмент кристалічної структури, що демонструє розупорядкування молекули піразину по двох позиціях уздовж осі a або b .

Основними слабкими взаємодіями, що відповідають за стабілізацію двовимірних шарів у тривимірному супрамолекулярному каркасі, є контакти $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}-\text{B}$ (Рис. 6.2в). Ці контакти вже відомі з літератури як диводневі зв'язки.¹⁹¹ Їх можна розглядати як взаємодію між протоном $\text{C}-\text{H}$ піразину і зв'язком $\text{B}-\text{H}$ у цілому. Вони можуть відігравати важливу роль у стабілізації щільної упаковки двовимірних шарів при кристалізації. У досліджуваному комплексі контакти $\text{H}\cdots\text{H}$ становлять $2.076\text{--}2.254 \text{ \AA}$, кути $\text{B}-\text{H}\cdots\text{H}$ і $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}$ дорівнюють $132.9\text{--}155.7^\circ$ і $119.7\text{--}142.6^\circ$ відповідно. Ці значення характерні для диводневих зв'язків $\text{C}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}-\text{B}$,⁴⁰ при цьому слід враховувати, що довжини зв'язків $\text{B}-\text{H}$ та $\text{C}-\text{H}$ були зафіксовані при уточненні. Висока невпорядкованість атомів гідрогену в BH_3 -групі, яка пов'язана з високою симетрією комплексу, також сприяє дисперсії відстаней $\text{H}\cdots\text{H}$ контактів.

Зазвичай міжмолекулярні взаємодії в комплексах SCO представлені водневими зв'язками^{192,193} та π - π стекінгом,^{193–195} тоді як диводневі зв'язки є рідкісними, оскільки комплекси зі СП не містять гідридів металів, боранів або подібних фрагментів, що включають $H^{\delta-}$. В описуваному комплексі присутність груп BH_3 стимулює диводневі взаємодії, які відповідають за упакування двовимірних шарів за типом АВАВ, що призводить до щільного тривимірного супрамолекулярного упорядкування та гарантує відсутність вільного простору для будь-якого включення гостя. А саме відсутність гостей відповідає за стабільність поведінки СП. Наприклад, ефекти від гостьової води зазвичай спостерігаються в комплексах таких типів, як 1,2,4-триазолвмісні комплекси¹⁹⁶ та аналоги клатратів Гофманна^{197,198}.

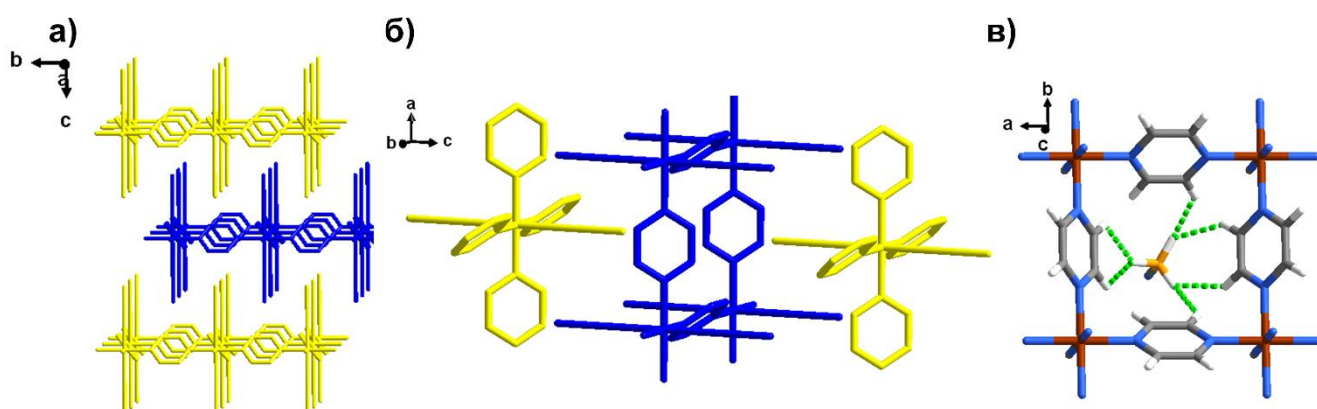


Рисунок 6.2. (а, б) Взаєморозташування 2D сітчастих шарів $[Fe(pz)_2(BH_3CN)_2]$ показано світлим та темним кольорами; (в) Фрагмент кристалічної структури із зображенням диводневих контактів $H \cdots H$ (штрихові лінії).

Порівняння порошкових дифрактограм для полікристалічного зразка, отриманого під час синтезу, добре узгоджується із знайденою кристалічною структурою (Рис. 6.3а). На жаль, при нагріванні монокристалів до температур, при яких вони перебувають у ВС стані, вони втрачають свою якість і стають непридатними для рентгенівського аналізу. Порошкограми полікристалічного зразка при 368 К показують помітну зміну структури, пов'язану зі СП. Слід відзначити, що порошкограма, записана після 10 послідовних теплових циклів, вказує на повну оборотність структурних змін, які відбуваються в комплексі під час

СП (Рис. 6.3а). Індексція дифрактограми показує, що комплекс зберігає тетрагональну симетрію у ВС стані, а елементарна комірка збільшується на 10.6%. Ця зміна відбувається через розширення в напрямках a і b на 6.3% в кожному напрямку. Це розширення викликано подовженням зв'язку Fe–N, яке зазвичай спостерігається при СП (приблизно 0.2 Å для Fe(II)). Піразинові ліганди є жорсткими, тому це видовження ефективно передається по 4^4 каркасним сіткам. Менш типове скорочення на 2.2% спостерігається вздовж осі c . Незважаючи на те, що відстань від атому Fe до BH_3CN^- також збільшується, розширення розміру сітки до $7.229 \text{ Å} \times 7.229 \text{ Å}$ призводить до деяких змін у геометрії контактів $\text{H}\cdots\text{N}$ і дозволяє щільніше упаковувати 2D шари вздовж напрямку c (8.04 Å у НС стані проти 7.86 Å у ВС стані). Уточнення методом Рітвельда структури у ВС стані (Рис. 6.3б) демонструє задовільну модель з основними структурними параметрами, підсумованими в Таблиці 6.1.

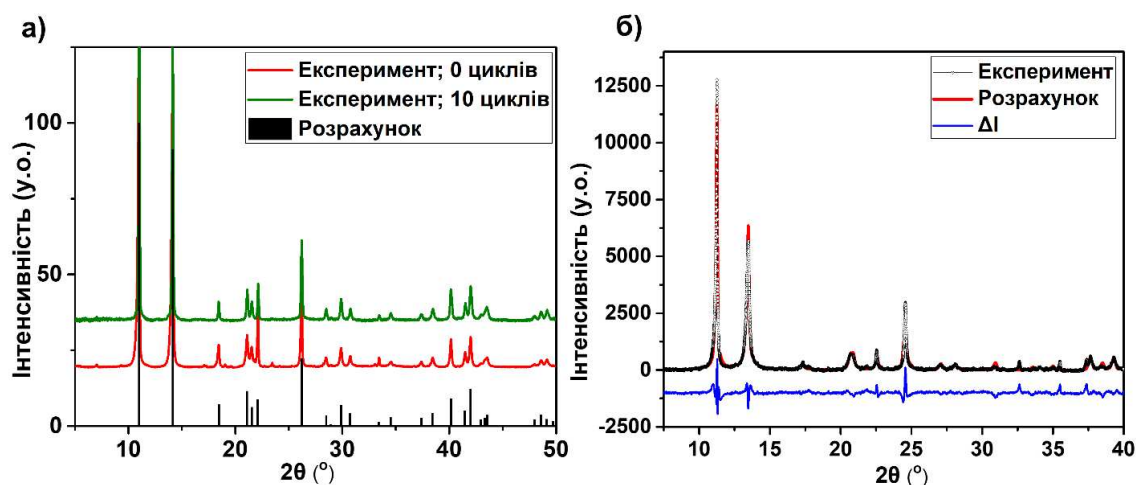


Рис. 6.3. а) Експериментальні та розраховані зі структури монокристалу (298 К) порошкові дифрактограми $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$; дифрактограма, записана після 10 циклів нагрівання/охолодження (зелений), показує зворотність змін у структурі фази під час СП; б) експериментальні (368 К) та змодельовані з уточненої методом Рітвельда структури дифрактограми $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$. Різницю показано синьою лінією нижче.

Розширення об'єму завжди супроводжує СП у комплексах перехідних металів. Зазвичай типова зміна довжини зв'язку Fe–N становить $\sim 0.2 \text{ Å}$ ($\sim 10\%$),

проте загальне розширення об'єму визначається наявністю об'ємних органічних лігандів, розмір яких є сталим. На загальне розширення також впливають лабільні фрагменти/контакти, геометрію яких можна коригувати при переході. Зазвичай розширення знаходиться в діапазоні 2-10%, наприклад, для подібного комплексу з довшим містковим лігандом спостерігається розширення 5.5%.⁴⁰ Проте все ж таки варто відзначити деякі виняткові приклади з малими лігандами, коли розширення досягає значень вище, ніж у нашій сполуці.^{4,199}

Таблиця 6.1. Окремі структурні параметри $[Fe(pz)_2(BH_3CN)_2]$ у НС та ВС формах

Параметр	НС (293 К)	ВС (368 К)
a (Å)	6.797(3)	7.229(2)
b (Å)	6.797(3)	7.229(2)
c (Å)	16.082(5)	15.717(2)
V (Å ³)	743.0(7)	821.366(6)
Fe–N1 (Å)	1.952(4)	2.146(4)*
Fe–N2 (Å)	1.995(6)	2.176(4)*
$\langle Fe-N \rangle$ (Å)	1.981(2)	2.166(4)
$V_{oct} [FeN_6]$ (Å ³)	10.367	13.562
ζ (Å)	0.115	0.080
$B \cdots C$ (Å)	3.7386	3.7190

*дані параметри були обмежені у своїх допустимих значеннях під час уточнення методом Рітвельда

6.2 Дослідження СП у комплексі $[Fe(pz)_2(BH_3CN)_2]$

Магнітні дослідження

Температурну залежність магнітної сприйнятливості порошку $[Fe(pz)_2(BH_3CN)_2]$ при нагріванні/охолодженні в діапазоні 273 – 373 К наведено на Рисунку 6.4. За кімнатної температури значення $\chi_M T$ становить 0.20 см³ К моль⁻¹, що відповідає йону Fe(II) у діаманітному низькоспіновому стані ($S = 0$). Ненульові

значення $\chi_M T$ за низьких температур можна пояснити неточним інтегруванням сигналу через невелику кількість діамагнітного зразка (як описано нижче, мессбауерівський спектр комплексу свідчить про відсутність будь-яких залишків високоспінової фракції за низької температури). Значення $\chi_M T$ залишається майже постійним при нагріванні до 334 К. При подальшому нагріванні $\chi_M T$ різко зростає з $T_{1/2\uparrow} = 338$ К, досягаючи значення $3.57 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ при 373 К, що вказує на практично завершений перехід до парамагнітного високоспінового стану ($S = 2$). Подальший режим охолодження вказує на наявність гістерезису з шириною 12 К з $T_{1/2\downarrow} = 326$ К. СП відтворюється і в наступному термальному циклі, як видно з суперпозиції двох кривих переходу (Рис. 6.4). Такого роду різкі переходи вище кімнатної температури не є широко розповсюдженими і здебільшого мають місце в комплексах Fe(II) з 4-заміщеними 1,2,4-триазолами²⁰⁰ та аналогами клатратів Гофманна.²⁰¹ Такі спінові переходи є одними з найцікавіших, оскільки вони відбуваються при технологічно важливих температурах і мають «ефект пам'яті», викликаний гістерезисом.

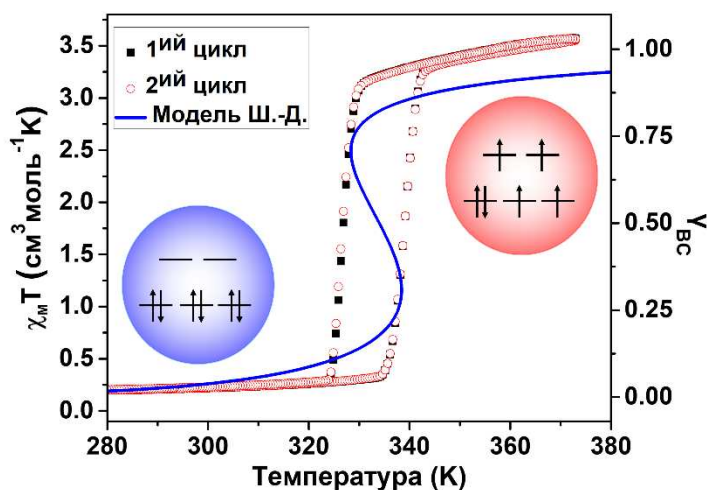


Рис. 6.4. Магнітні властивості $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ (залежність $\chi_M T$ від T) записані в режимах нагрівання та охолодження зі швидкістю 2 К хв^{-1} у двох послідовних теплових циклах (точки) та розрахована крива, побудована згідно моделі Шліхтера-Дрікамера (суцільна лінія). Сполука демонструє кооперативний СП з шириною термічного гістерезису 12 К ($T_{1/2\uparrow} = 338$ К, $T_{1/2\downarrow} = 326$ К). Поступове збільшення $\chi_M T$ вище 350 К скоріш за все пояснюється діамагнітним внеском.

Кооперативність переходу зазвичай підтверджується його різкістю та наявністю гістерезису. Кількісним критерієм оцінки кооперативності є параметр кооперативності (Γ), який вводиться моделлю Шліхтера-Дрікамера²⁰²:

$$\ln \frac{(1-\gamma_{\text{BC}})}{\gamma_{\text{BC}}} = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2\gamma_{\text{BC}})}{RT_p} - \frac{\Delta S}{R} \quad (6.1)$$

де γ_{BC} – високоспінова частка, R – газова стала, ΔH – зміна ентальпії, ΔS – зміна ентропії, T_p пов'язана зі СП (термодинамічні параметри СП були розраховані з вимірювань ДСК, описаних тут нижче). Змодельована крива показана на Рисунку 6.4 і відповідає $\Gamma = 6.6$ кДж моль⁻¹, що вказує на високу кооперативність СП порівняно з $2RT_{1/2} = 5.6$ кДж моль⁻¹.²⁰³

Примітно, що найближчі структурні аналоги досліджуваного комплексу, які містять SCN^- або SeCN^- у якості ко-лігандів, не мають СП^{204,205}, що узгоджується разом із загальною тенденцією більш вірогідного СП у ціаноборгідридних комплексах порівняно з тіо- та селеноціанатними комплексами, незалежно від кристалічної упаковки та природи N-ліганду.

Мессбауерівська спектроскопія

Метод ⁵⁷Fe Мессбауерівської спектроскопії є ключовим методом дослідження і характеристики сполук феруму. На Рисунку 6.5 зображено отримані мессбауерівські спектри для порошку $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ в НС та ВС станах.

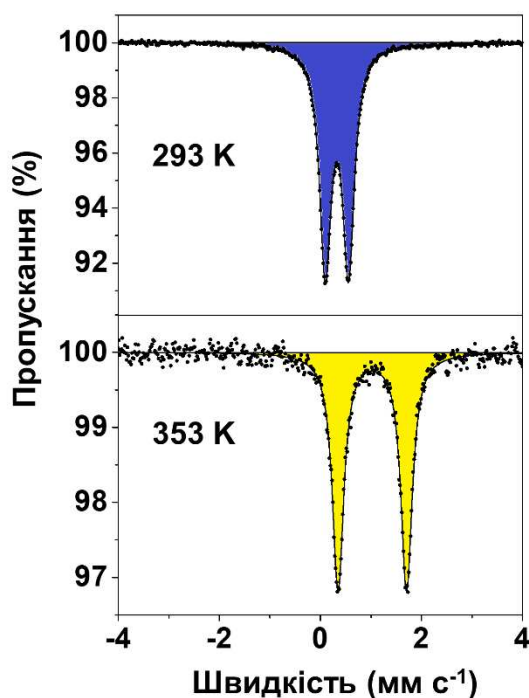


Рис. 6.5. Мессбауерівські спектри $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ при 293 і 353 К демонструють повний перехід між діамагнітними та парамагнітними станами всіх Fe(II) центрів.

Основними параметрами, які можна отримати з мессбауерівських спектрів, є ізомерний зсув (δ) та квадрупольне розщеплення (ΔE_Q). Ізомерний зсув безпосередньо залежить від заселеності d -рівнів валентної оболонки. Отже, даний параметр дозволяє отримати інформацію про ступінь окиснення та спіновий стан металічного центру. Квадрупольне розщеплення (ΔE_Q) несе інформацію про молекулярну будову та додаткову інформацію про спіновий стан та ступінь окиснення металічного центру. До того ж, отримані дані дали можливість визначити вміст низько- і високоспінової фракцій за двох температур.

Мессбауерівські спектри комплексу у двох спінових станах (НС при 293 К і ВС при 353 К) демонструють повний перехід в обох напрямках. При 293 К спектр $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ демонструє один дублет із ізомерним зсувом $\delta^{\text{HC}} = 0.327(1)$ мм с^{-1} і квадрупольним розщепленням $\Delta E_Q^{\text{HC}} = 0.458(1)$ мм с^{-1} , що відповідає Fe(II) у НС стані. При нагріванні до 353 К спектр демонструє повне зникнення низькоспінових частинок і виникнення нового дублету, характерного для ВС стану ($\delta^{\text{BC}} = 1.026(1)$ мм с^{-1} і $\Delta E_Q^{\text{BC}} = 1.356(1)$ мм с^{-1}).

6.3 Оптичні дослідження СП у комплексі $[Fe(pz)_2(BH_3CN)_2]$ та у полімерному композиті на його основі

СП завжди супроводжується зміною кольору внаслідок зміни $d-d$ електронних переходів в іонах металів і смуг переносу заряду. Таким чином, термохромний ефект, що спостерігається, дозволяє відслідковувати температурно індуквані спінові переходи в комплексах шляхом вимірювання інтенсивності пропущеного, відбитого або розсіяного світла. Отриманий комплекс має темно-червоний колір у низькоспіновому стані і помаранчевий у високоспіновому. Це пов'язано зі зміною спектрів поглинання комплексу при СП: смуга при 530 нм (імовірно пов'язана з ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$) зникає при переході HC \rightarrow BC, тоді як інші смуги переносу заряду трохи зміщуються або не зазнають змін (Рис 6.6).

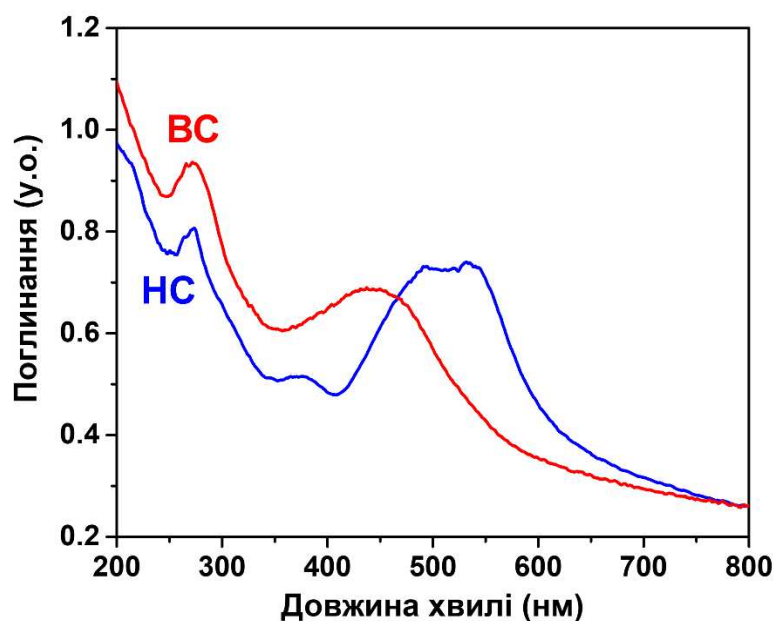


Рис. 6.6. Електронні спектри $[Fe(pz)_2(BH_3CN)_2]$ записані для двох спінових станів.

Оптичне відбиття $[Fe(pz)_2(BH_3CN)_2]$ як функція температури наведено на Рисунок 6.7а. Значення температур переходу, отримані в оптичних експериментах, узгоджуються з отриманими в магнітних вимірюваннях: $T_{1/2\uparrow} = 337$ К і $T_{1/2\downarrow} = 321$ К. Незалежність форми кривої СП від швидкості сканування (в діапазоні 0.5 – 10 К хв⁻¹) показано на Рисунок 6.7б лише з дуже незначними змінами кривої нагрівання. Це підтверджує відсутність значних кінетичних ефектів під час переходу в цій сполуці. Температурний зсув у порівнянні з магнітними вимірюваннями, швидше

за все, пов'язаний з різною термалізацією зразків. Оптичні зображення порошку $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ при 293 К і 363 К показані на Рисунку 6.7в. Різка зміна кольору та різкий перехід $\text{HC} \leftrightarrow \text{BC}$ роблять цей комплекс привабливим термохромним індикатором, який здатний функціонувати вище кімнатної температури.

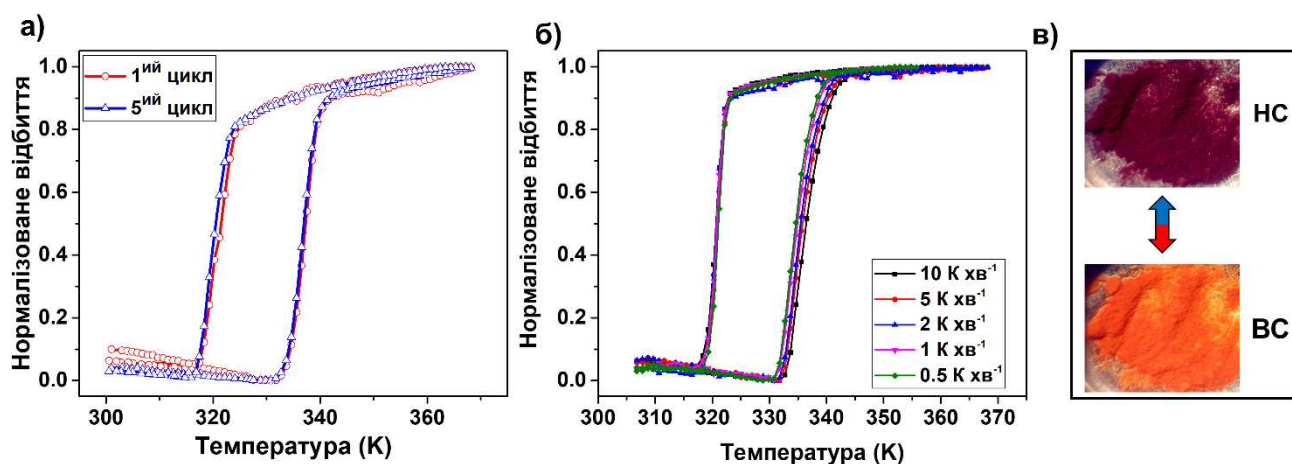


Рис. 6.7. а) Нормалізоване відображення $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ як функція температури, виміряної в режимах нагрівання та охолодження зі швидкістю 2 K хв^{-1} . б) Дослідження впливу швидкості зміни температури ($0.5\text{--}10 \text{ K хв}^{-1}$) на зміну оптичного відбиття при СП для порошку $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$. в) Оптичні зображення $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ в обох спінових станах, зроблені при 293 К (НС) і 363 К (ВС).

На основі отриманого комплексу можна створити композитні плівки з органічними полімерами за допомогою процедури, подібної до описаної в Розділі 5. Нанесення суспензії комплексу в розчині ПММА/ CHCl_3 на нейтральну поверхню призводить до утворення плівок (Рис. 6.8а). Ці плівки були відпалені при $95 \text{ }^\circ\text{C}$ і далі використані для оптичної характеристики. Порошкограма не показує істотних змін у структурі комплексу при утворенні композиту (Рис. 6.8б). Проте зміни інтенсивностей деяких піків можуть свідчити про переважну орієнтацію частинок комплексу в полімерній матриці вздовж площини ab . Також можна припустити часткове відшарування.

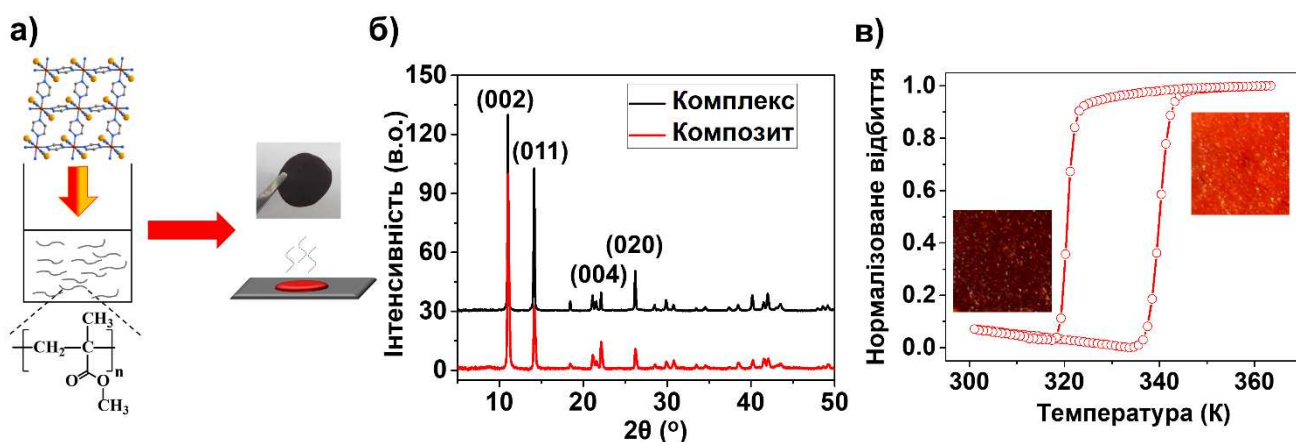


Рис. 6.8. а) Схематичне зображення отримання композитної плівки. б) Порівняння порошкограм (298 К) порошку комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ та композитної плівки на основі ПММА та комплексу (20 мас.%). в) Нормалізоване відбиття світла композиту на основі $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ як функція температури, виміряне при швидкості сканування 2 K хв^{-1} . Усередині розміщені фотографії плівки (20 мас.%) у НС та ВС станах.

Розроблені плівки мають такий самий колір, що і комплекс, а саме темно-червоний при низьких температурах (низькоспінова форма) і помаранчевий при високих температурах (високоспінова форма). СП в композитах досліджували за зміною оптичного відбиття при зміні температури. Композитні плівки демонструють різкий СП із термічним гістерезисом у тому ж діапазоні температур, що й власне комплекс ($T_{1/2\uparrow} = 340 \text{ K}$ і $T_{1/2\downarrow} = 321 \text{ K}$ для 20 мас.%) (Рис. 6.8в). Така термохромна поведінка робить полімерні композити на основі $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ привабливим термохромним матеріалом для різноманітних сенсорів і маркерів. Полімерні композити також перспективні для виготовлення кантилеверів зі СП через помітне об'ємне розширення, що виникає при СП.

6.4 Термічні дослідження комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$

Криві диференціальної скануючої калориметрії, отримані для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, показані на Рисунку 6.9а як функція $\Delta C_p(T)$. При нагріванні спостерігається ендотермічний пік, який пов'язаний з переходом НС→ВС; крива

оохолодження має екзотермічний пік, пов'язаний з переходом ВС→НС. Отримані критичні температури ($T_{1/2\uparrow} = 338\text{ K}$ і $T_{1/2\downarrow} = 322\text{ K}$) подібні до отриманих в інших експериментах. Середні значення зміни ентальпії (ΔH) і зміни ентропії (ΔS), пов'язані зі СП, $\Delta H = 19.4\text{ кДж моль}^{-1}$ і $\Delta S = 58.7\text{ Дж моль}^{-1}\text{ K}^{-1}$, відповідають значенням, які зазвичай спостерігаються для інших кооперативних спінових переходів.^{194,206,207}

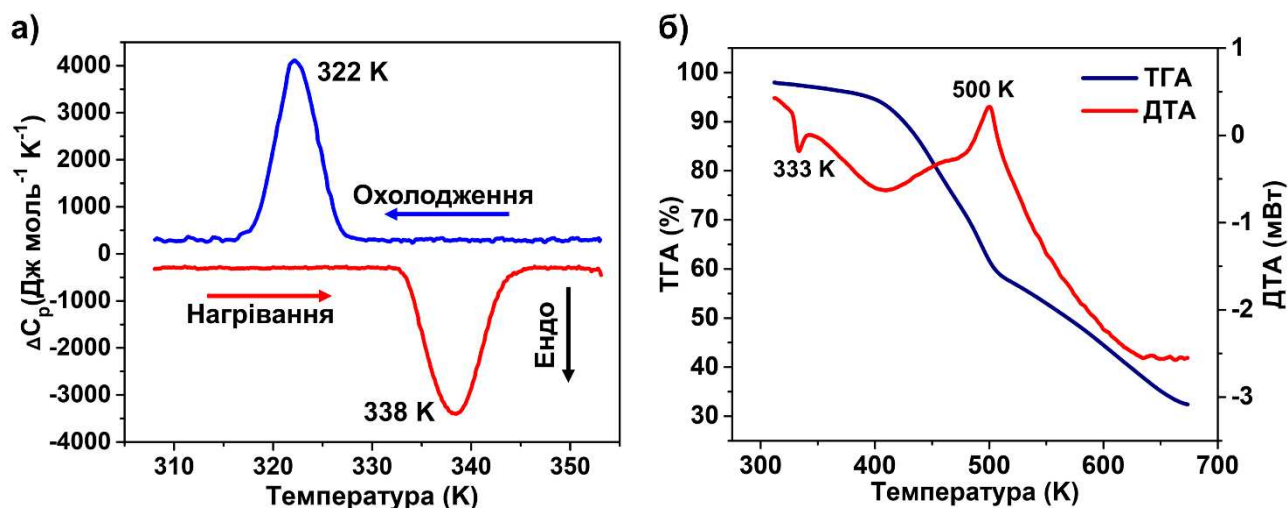


Рис. 6.9. а) Криві ДСК, що показують теплові ефекти перебігу СП у порошку $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$. Вимірювання проводили зі швидкістю нагрівання та оохолодження 10 K хв^{-1} . б) ТГА і ДТА криві $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ записані при 300-673 К в струмені аргону.

Термогравіметричні вимірювання (Рис. 6.9б) вказують на стабільність каркаса приблизно до 410 К і його поступове розкладання вище цієї температури. Термічний розклад відбувається в широкому діапазоні температур, що робить неможливим співвідношення втрати маси з окремими фрагментами координаційного каркасу. Примітно, що крива диференціального термічного аналізу (ДТА) має ендотермічний пік при 333 К, який може відповідати СП.

6.5 Короткі висновки до розділу 6

1. Було отримано нову двовимірну метало-органічну каркасну сполуку з кооперативним СП вище кімнатної температури. Цей перехід є різким, завершеним

і відтворюваним, і відбувається при 338 К в режимі нагрівання та при 326 К в режимі охолодження, виявляючи петлю гістерезису 12 К.

2. Показано, що в отриманій сполуці СП супроводжується істотною зміною кольору (червоний ↔ оранжевий), значною зміною об'єму (10.6 %) у технологічно привабливому діапазоні робочих температур.

3. Було отримано полімерний композит на основі синтезованого комплексу та ПММА. Було показано, що СП у композиті зберігається. Це свідчить про можливість інтегрування комплексу у полімерні матриці з метою створення механічних конструкцій на основі таких композитів.

4. Вказані вище особливості разом із простотою синтезу з комерційно доступних лігандів і стабільністю в діапазоні температур, при яких відбувається перемикання, роблять новий ціаноборгідридний комплекс Fe(II) з піразином привабливим матеріалом-перемикачем для різноманітних застосувань, зокрема для виготовлення термохромних сенсорів або маркерів. Отримання цього комплексу підтверджує ідею про те, що нові практично цікаві матеріали все ще можна отримати з простих і легкодоступних реагентів.

Результати, представлені у даному розділі, були опубліковані в 1 науковій статті: *Inorg. Chem.*, **2022**, 61 (37), 14761–14769.

РОЗДІЛ 7. ДОСЛІДЖЕННЯ БАРОКАЛОРИЧНОГО ЕФЕКТУ ПІД ЧАС СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ У ЦΙΑНОБОРГІДРИДНОМУ КОМПЛЕКСІ Fe(II) З ПІРАЗИНОМ

Як одні з найвірогідніших аналогів традиційної технології парокompресійного охолодження, твердотільні охолоджувачі, що працюють за принципом барокалоричного ефекту (БКЕ), привертають значну увагу в останні роки. Сполуки зі СП вважаються придатними для роботи при низьких тисках завдяки високій чутливості до тиску та малій ширині гістерезису. Однак зміна ентропії ($\Delta S_{\text{СП}}$) таких сполук менша, ніж у інших класів барокалоричних матеріалів (пластичних кристалів та двовимірних перовськітів).

Комплекс $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, який має невелику молярну масу ($295.7 \text{ г моль}^{-1}$), проявляє СП поблизу кімнатної температури, що супроводжується великою питомою зміною ентропії ($\Delta S_{\text{СП}} \sim 200 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$) та зміною об'єму ($\Delta V_{\text{СП}} \sim 10\%$), а його структура показує, що піразин перебуває у статичному розупорядкуванні, що означає, що сполука може мати третю компоненту зміни ентропії — реорієнтаційну зміну ентропії ($\Delta S_{\text{рео}}$).^{208–210} Виходячи з цих характеристик, необхідно дослідити залежність СП від тиску для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ і оцінити його потенціал у барокалоричному охолодженні.

7.1 Дослідження структурних змін під час СП в $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ методом порошкової рентгенівської дифракції

Як було описано у попередньому розділі, дослідження температурної залежності добутку молярної сприйнятливості і температури (χ_{MT}) показує, що $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ проявляє СП поблизу кімнатної температури з гістерезисом. Довжина зв'язку Fe–N змінюється разом з електронною заповненістю/незаповненістю в антизв'язуючій орбіталі $3d$ оболонки під час СП, що в свою чергу викликає розширення/скорочення кристалічної ґратки. Температурно залежна порошкова рентгенівська дифракція в діапазоні 2θ від 5° до 45° від 300 до 379 К показала значну кореляцію зі СП. Дифракційний пік раптово

зміщується під час СП через зміну параметрів решітки, де стани ВС та НС співіснують близько 349 К (Рис. 7.1).

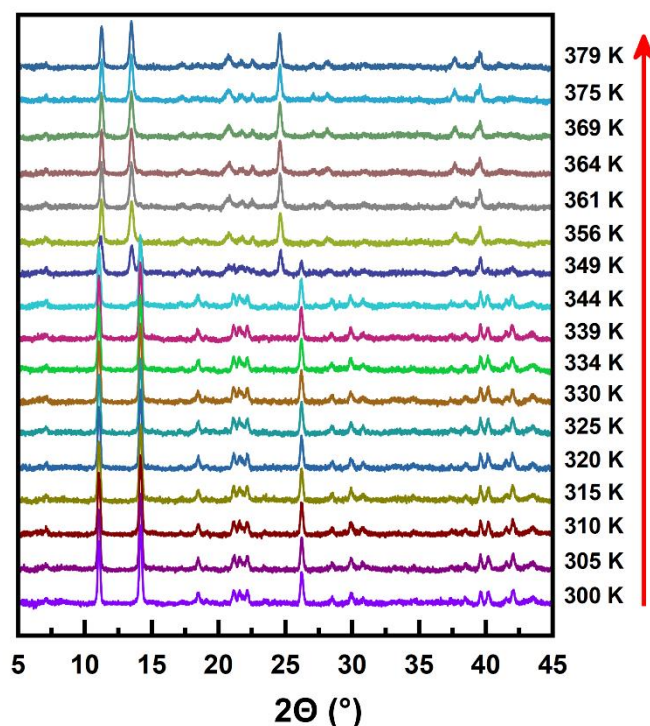
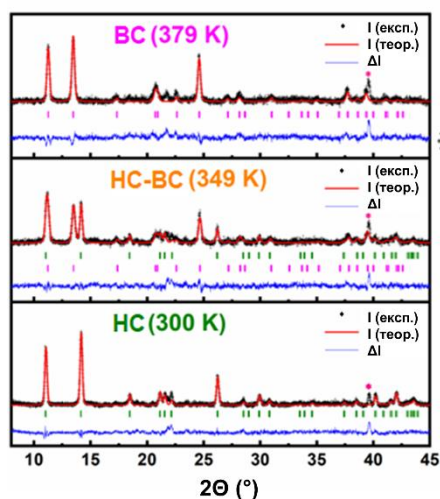


Рис. 7.1. Зміна рентгенофазових дифрактограм порошку $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ з підвищенням температури.

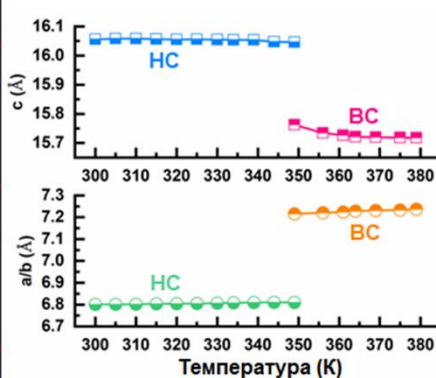
В обох спінових станах $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ знаходиться у тетрагональній фазі з просторовою групою $I4/mmm$. Іони $\text{Fe}(\text{II})$ знаходяться у злегка стиснутому октаедричному координаційному середовищі FeN_6 , утвореному шляхом координації атомів азоту двох монодентатних аніонів NCBH_3^- та чотирьох молекул піразину в аксіальних та екваторіальних положеннях відповідно. Піразин може обергтися вздовж напрямків a та b , демонструючи розупорядкування між двома положеннями. Поєднуючи іони $\text{Fe}(\text{II})$ та ліганди піразину, утворюється двовимірний квадратна решітка 4×4 на площині ab , а режим укладання АВАВ уздовж осі c змушує BH_3 -групу вказувати на центр решітки сусідніх шарів. За допомогою аналізу методом Лебайля було отримано та показано (Рис. 7.2) зміну параметрів та об'єму елементарної комірки в залежності від температури. Із підвищенням температури зміни параметрів елементарної комірки a та c показують високу анізотропію при переході з НС до ВС стану, де параметр a збільшується, а параметр

c зменшується. Це пов'язано зі зміною міжшарової взаємодії за рахунок диводневих зв'язків ($C-H^{\delta+}\cdots H^{\delta-}-B$) після розширення площини ab , утвореної за участі жорсткого гетероциклічного ліганду. Об'єм елементарної комірки розширився приблизно на 9% ($\Delta V_{СП} \approx 38 \text{ \AA}^3$) при переході від НС до ВС, що більше, ніж у більшості описаних сполук зі СП.^{211–213}

а)



б)



в)

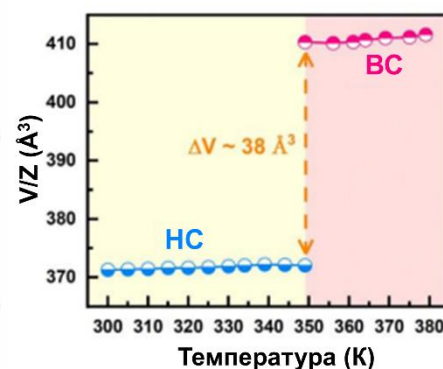


Рис. 7.2. (а) Аналіз методом Лебайля порошкових дифрактограм $[Fe(pz)_2(BH_3CN)_2]$ за обраних температур (300 К - чистий НС стан, 349 К - змішаний стан НС і ВС, і 379 К - чистий ВС стан), * позначає сигнал платинової комірки зразка. (б) Зміна параметрів комірки від температури, отримана шляхом аналізу методом Лебайля. (в) Зміна об'єму елементарної комірки від температури під час нагрівання.

Відповідно до рівняння Клаузіуса-Клапейрона:

$$\frac{dT_{1/2}}{dP} = \frac{\Delta V_{СП}}{\Delta S_{СП}} \quad (7.1)$$

чим більше $\Delta V_{СП}$, тим вища чутливість до тиску, що сприяє досягненню зворотного БКЕ у ширшому температурному діапазоні та при нижчому прикладеному тиску.

7.2 Спектроскопічні дослідження СП в $[Fe(pz)_2(BH_3CN)_2]$

Оскільки за допомогою температурно залежних раманівських спектрів можна відслідковувати процес СП, і вони до певної міри відображають зміну частоти реорієнтаційного руху у сполуці,^{214–217} було записано раманівські спектри при

нагріванні $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ в діапазоні від 273 до 373 К (Рис. 7.3). Подібно до раніше описаних сполук зі СП, які містять піразин у якості ліганду, смуга внутрішньоплощинних деформаційних коливань піразину при 672 см^{-1} змістилася до 648 см^{-1} при переході зі НС стану до ВС.²⁰⁹ З переходом інтенсивність цієї смуги при 672 см^{-1} зменшується, тоді як з'являється нова при 648 см^{-1} . Раманівські спектри показують, що при 313 К існує невелика ВС фракція, і СП відбувається у широкому температурному діапазоні, що обумовлено тепловим ефектом лазера, певними дефектами у мікрокристалічному зразку та похибками вимірювань між термопарою та фактичною температурою. При переході НС→ВС розширюються смуги валентних коливань піразину при 1027 см^{-1} , позаплощинних коливань піразину при 1230 см^{-1} та валентних коливань при 1600 см^{-1} (Рис. 7.3б).

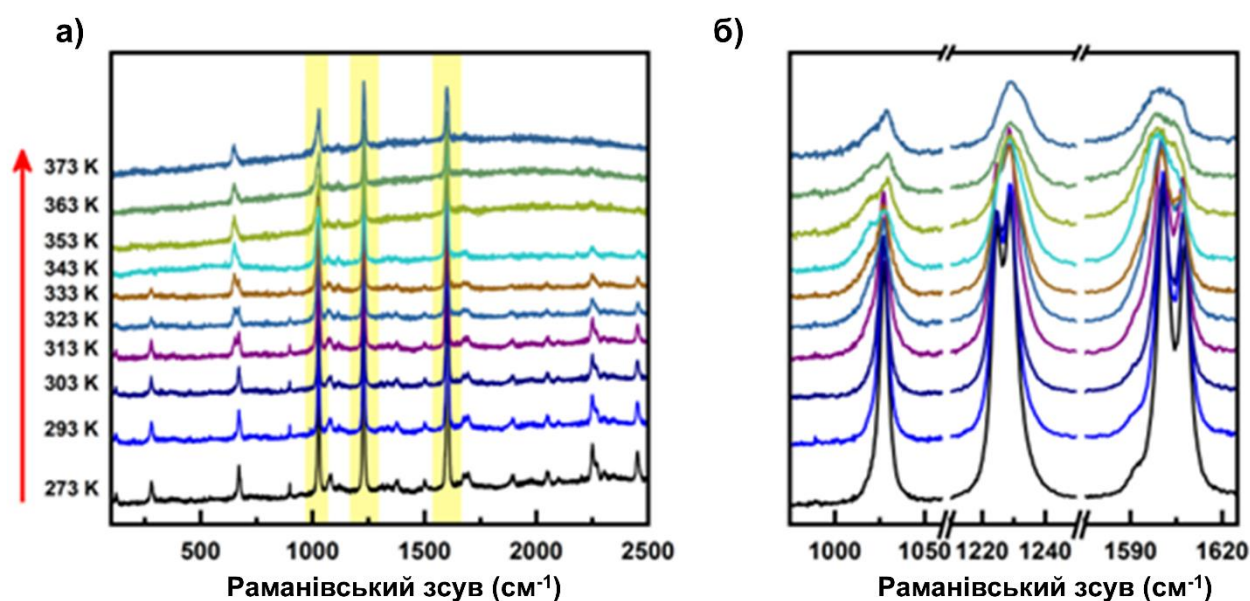


Рис. 7.3. (а) Раманівські спектри $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, записані при різних температурах при нагріванні. (б) Збільшені смуги коливань виділених областей спектрів.

Розбір смуги біля 1600 см^{-1} за допомогою функції Лоренца показує, що напівширина при половині максимуму (FWHM) збільшується з переходом НС→ВС, що свідчить про збільшення частоти обертання (реорієнтації) розупорядкованого піразину (Рис. 7.4б). Це додає складову $\Delta S_{\text{рео}}$ до $\Delta S_{\text{СП}}$ сполуки $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, тобто $\Delta S_{\text{СП}} = \Delta S_{\text{ел}} + \Delta S_{\text{кол}} + \Delta S_{\text{рео}}$. Частка $\Delta S_{\text{рео}}$ потребує

подальшого визначення за допомогою нейтронних розсіювальних технік. Раніше було визначено, що для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ значення $\Delta S_{\text{СП}}$ становить $60 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, що збігається з молярною зміною ентропії більшості сполук зі СП ($50\text{-}80 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$), що вказує на те, що введення $\Delta S_{\text{рео}}$ може покращити $\Delta S_{\text{СП}}$ лише певною мірою, але ефект обмежений, що узгоджується з відомими даними про те, що частка $\Delta S_{\text{рео}}$ у сполуці $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ відносно мала.^{208–210}

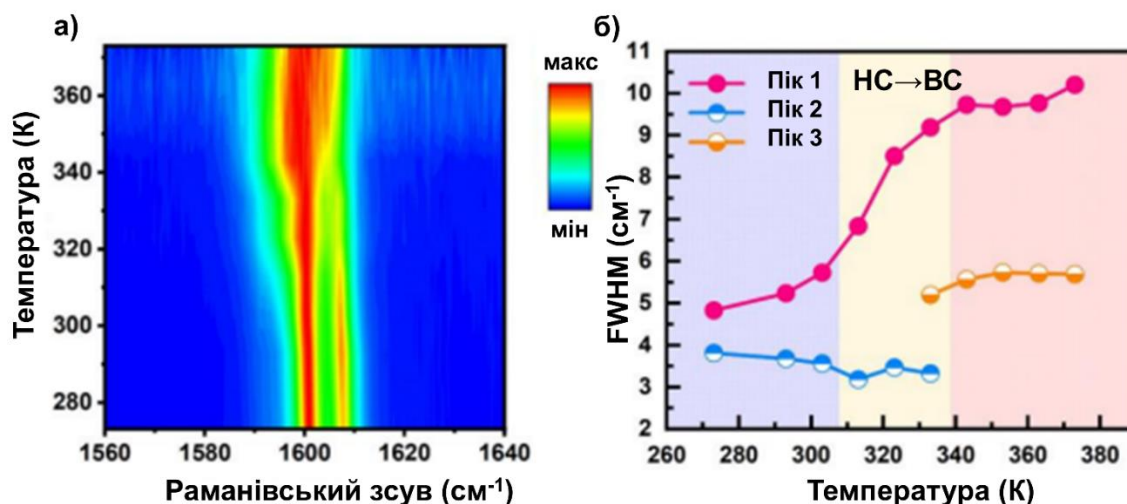


Рис. 7.4. (а) Зміна нормалізованої інтенсивності та розширення смуги валентних коливань ароматичного циклу при нагріванні. (б) Температурна залежність FWHM (напівширина при половині максимуму) від температури для окремих смуг (Пік 1 – 1600 cm^{-1} , Пік 2 – 1608 cm^{-1} , Пік 3 – 1605 cm^{-1}).

7.3 Дослідження БКЕ $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ при різних тисках

Через складність забезпечення абсолютно адіабатичного середовища при оцінці БКЕ прямими методами, зазвичай використовуються квазіпрямі методи шляхом вимірювання кривих теплового потоку за різних гідростатичних тисків.²¹⁸ Ми виміряли калориметричні криві комплексу зі СП $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ за різних тисків (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 кбар) та скоригували її базову лінію (Рис. 7.5). Оскільки зовнішній тиск стабілізує НС стан, крива теплового потоку зміщується до високої температури зі збільшенням прикладеного тиску. Піки кривих теплового потоку для процесів нагрівання та охолодження визначаються як $T_{1/2\uparrow}$ та $T_{1/2\downarrow}$, відповідно. Як показано на Рис. 7.5б, обидві $T_{1/2\uparrow}$ та $T_{1/2\downarrow}$ демонструють лінійну залежність від

тиску, і $\frac{dT_{1/2}\uparrow}{dP}$ і $\frac{dT_{1/2}\downarrow}{dP}$ становлять 15.6 К кбар^{-1} та 20.2 К кбар^{-1} , відповідно. Оскільки $\frac{dT_{1/2}}{dP}$ для процесу охолодження більша, це спричиняє зменшення ширини гістерезису з тиском від 18 К при 0 кбар до 14 К при тиску 1 кбар. Чутливість до тиску комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ аналогічна чутливості до тиску сполук зі СП ($\frac{dT_{1/2}}{dP} = 10 \sim 20 \text{ К кбар}^{-1}$) і суттєво вища, ніж у більшості пластичних кристалів та матеріалів БКЕ на основі металів, що забезпечує роботу охолоджувача в широкому температурному діапазоні.^{140,141,143–145,219–221}

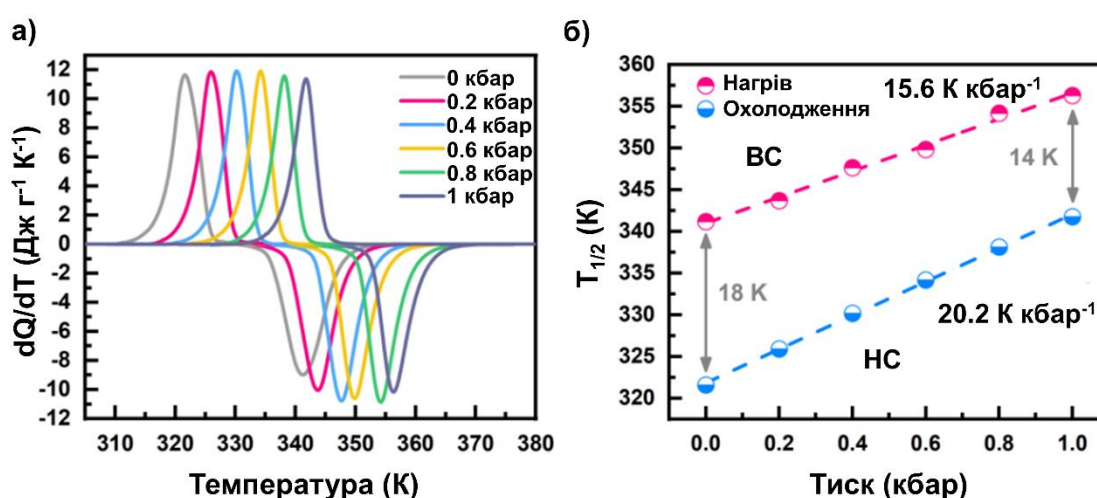


Рис. 7.5. (а) Криві теплового потоку для процесів нагрівання (ендотермічних) та охолодження (екзотермічних) за різних тисків з відкоригованою базовою лінією. (б) Залежність температури переходу від прикладеного зовнішнього тиску.

На основі калориметричної кривої за різних гідростатичних тисків, можна отримати ізобарну зміну ентропії (ΔS_{i6}) пов'язану зі СП за допомогою наступної формули^{222,223}:

$$\Delta S_{i6} = \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT \quad (7.2)$$

де $\frac{dQ}{dT} = \frac{\dot{Q}}{|\dot{T}|}$ (\dot{Q} та \dot{T} – це тепловий потік і швидкість зміни температури відповідно) і T_0 – це довільно вибрана опорна температура (де ентропія вважається рівною 0). ΔS_{i6} процесів нагрівання та охолодження як функція температури за різних тисків зображені на Рис. 7.6а,б, відповідно. Як показано на Рис. 7.6в, $\Delta S_{СП}$

за атмосферного тиску становить $202 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$, що відповідає раніше отриманим результатам. $\Delta S_{\text{СП}}$ зменшується монотонно зі збільшенням тиску, аналогічно поведінці одновимірних ланцюгових сполук зі СП¹⁴³, ймовірно через зменшення $\Delta S_{\text{кол}}$ та $\Delta S_{\text{рео}}$ внаслідок стиснення кристалічної решітки під тиском. Ізотермічна зміна ентропії (ΔS_{IT}) та адіабатична зміна температури ($\Delta T_{\text{ад}}$) є важливими параметрами для оцінки властивостей БКЕ матеріалів, де ΔS_{IT} відповідає різниці кривої ΔS_{i6} за атмосферного тиску (0 кбар) та прикладеного тиску (P). На основі кривої ΔS_{i6} за різних тисків отримано криву незворотної ізотермічної зміни ентропії ($\Delta S_{\text{IT,незв}}$) (Рис.7.6г) при прикладенні та знятті тиску як функцію температури за наступними формулами²²⁴:

$$\Delta S_{\text{IT,незв}}(0 \rightarrow P) = \Delta S_{\text{i6}\downarrow}(T, P) - \Delta S_{\text{i6}\downarrow}(T, 0) \quad (7.3)$$

$$\Delta S_{\text{IT,незв}}(P \rightarrow 0) = \Delta S_{\text{i6}\uparrow}(T, 0) - \Delta S_{\text{i6}\uparrow}(T, P) \quad (7.4)$$

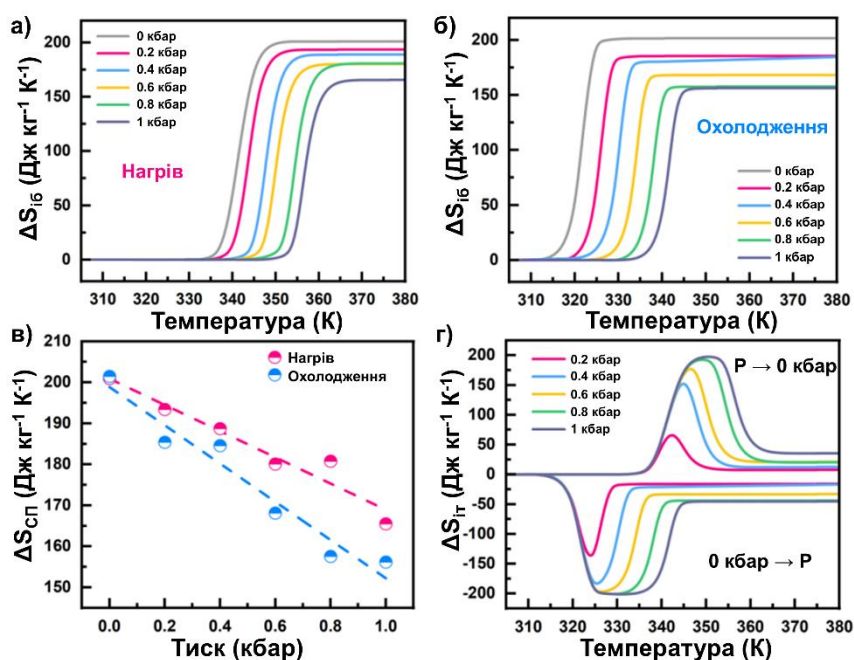


Рис. 7.6. (а), (б) Залежність ΔS_{i6} від температури при нагріванні та охолодженні відповідно при різних тисках. (в) Зміна $\Delta S_{\text{СП}}$ при різних тисках. (г) ΔS_{IT} як функція температури для процесів підвищення та зниження тиску.

Результати показують, що при тиску всього 0.4 кбар максимальне значення незворотної ізотермічної зміни ентропії ($\Delta S_{\text{IT,незв,макс}}$) становить $182 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$, що дорівнює приблизно 90% насиченої $\Delta S_{\text{IT,незв}}$. Це означає, що невеликий

гідростатичний тиск може забезпечити завершений процес СП. На сьогодні $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ є першим комплексом зі СП, який досягає зміни ентропії БКЕ понад $150 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при такому невеликому робочому тиску. При 1 кбар значення $\Delta S_{\text{іт,незв,макс}}$ досягає насиченого значення близько $200 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$, що вдвічі більше, ніж у комплексів зі СП, описаних у дослідженнях БКЕ.^{143–145} У даному випадку, оскільки коефіцієнт теплового розширення ($\alpha = 6.2 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$) для комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ відносно малий, додаткова зміна ентропії ($\Delta S_+ = - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P=0} \right] \times \Delta P = -(V \times \alpha) \times \Delta P$) через вплив тиску на теплоємність становить лише $4.7 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при 1 кбар, чим можна знехтувати. Незворотна адіабатична зміна температури ($\Delta T_{\text{ад,незв,макс}}$) БКЕ може бути приблизно оцінена як $\Delta T_{\text{ад,незв,макс}} \approx \left| \frac{dT_{1/2}}{dP} \right| \times \Delta P$, що становить 20 К для комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ при 1 кбар.

У практичних застосуваннях дуже важлива зворотність матеріалів з БКЕ.²²⁵ Зворотна ізотермічна зміна ентропії ($\Delta S_{\text{іт,зв}}$) розраховується за допомогою накладення $\Delta S_{\text{іт}}$ при нагнітанні тиску та декомпресії, як показано на Рис. 7.7.^{144,224}

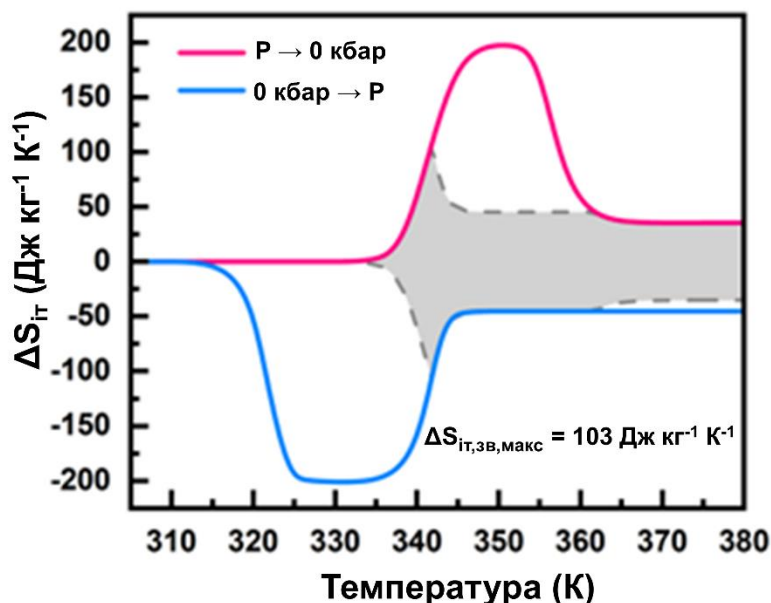


Рис. 7.7. Ізотермічна зміна ентропії при нагнітанні тиску та декомпресії між 0 та 1 кбар є функцією температури, а тіньовий маркер відображає зворотну ізотермічну зміну ентропії.

При 1 кбар максимальне значення зворотної ізотермічної зміни ентропії ($\Delta S_{\text{іт,зв,макс}}$) становить $103 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$, що становить лише $\sim 50\%$ від насиченого

значення, але все ще співрозмірно з іншими комплексами зі СП, що згадуються в дослідженнях БКЕ. При більш високих тисках можна досягти повністю зворотного циклу в $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, і $\Delta S_{\text{IT,зв,макс}}$ перевищить 200 Дж кг⁻¹ К⁻¹. Через ефект гістерезису максимальна зворотна адіабатична зміна температури ($\Delta T_{\text{ад,зв,макс}}$) $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ становить майже 0 К при 1 кбар. Проте при достатньо високому тиску $\Delta T_{\text{ад,зв,макс}}$ можна розрахувати як ~ 47 К за формулою $\Delta T_{\text{ад,зв,макс}} \approx -\frac{T\Delta S_{\text{IT}}}{C_p}$, де теплоємність (C_p) вважається незмінною від тиску.^{222,223} Більші значення $\Delta S_{\text{IT,зв,макс}}$ і $\Delta T_{\text{ад,зв,макс}}$ для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ свідчать про його відмінні властивості БКЕ, але, як і у інших матеріалів БКЕ, термічний гістерезис знижує зворотність БКЕ і, відповідно, ефективність охолоджувальної системи. Очікується, що в майбутніх дослідженнях ширину гістерезису можна буде зменшити за допомогою хімічних модифікацій для підвищення ефективності $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ як охолоджувача, а діапазон температур БКЕ можна буде налаштувати, вибираючи осьові ліганди, наприклад, сили поля осьових лігандів NCBH_3 , NCSe та NCS є $\Delta(\text{NCS}) < \Delta(\text{NCSe}) < \Delta(\text{NCBH}_3)$ (тобто $T_{1/2}(\text{NCS}) < T_{1/2}(\text{NCSe}) < T_{1/2}(\text{NCBH}_3)$).^{41,43}

У Таблиці 7.1 наведено порівняння зміни ентропії фазового переходу ($\Delta S_{\text{ФП}}$) та залежність температури фазового переходу від тиску для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ з типовими матеріалами БКЕ (Рис. 7.8). Видно, що $\Delta S_{\text{ФП}}$ для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ удвічі більша, ніж у більшості досліджуваних сполук зі СП, і ніж у більшості матеріалів БКЕ. Також комплекс демонструє вищу чутливість до тиску, що узгоджується з результатами, обговореними вище, а отже він має великий потенціал для застосування в БКЕ охолодженні. Однак, як і інші сполуки зі СП, цей комплекс має погану теплопровідність у порівнянні з матеріалами на основі сплавів,¹³⁹ що ускладнює досягнення ефективних циклів охолодження при інтеграції в охолоджувальне обладнання. Наразі основним способом покращення теплопровідності матеріалів БКЕ є комбінування їх з матеріалами з високою теплопровідністю (такими як графенові нанопластили та розширений графіт), для виготовлення композитних матеріалів, але такий підхід знижує ефективність

охолоджувачів, тому необхідно знаходити нові матеріали БКЕ з високою теплопровідністю.^{226,227}

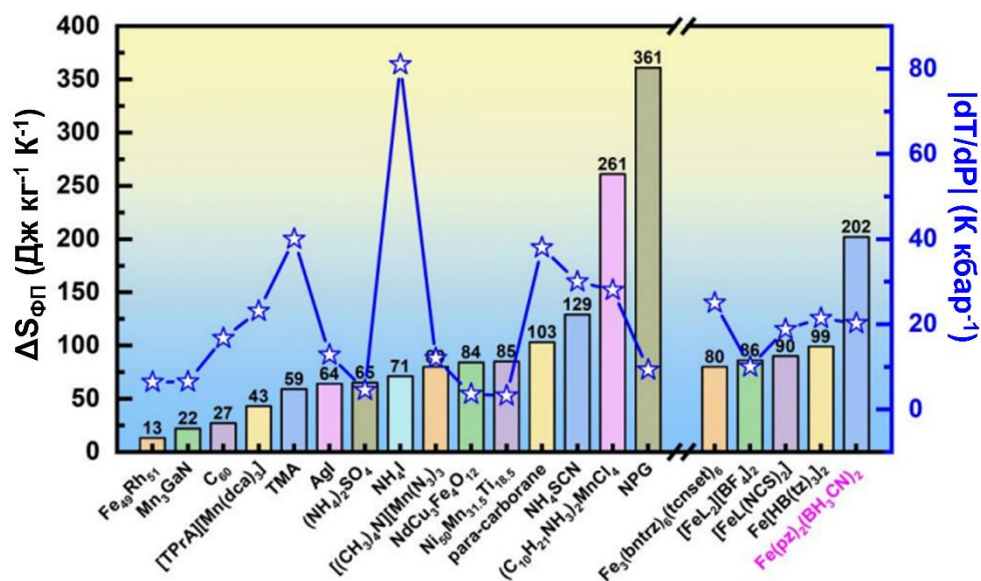


Рис. 7.8. Зміни ентропії $\Delta S_{ФП}$, викликані фазовим переходом, і залежність температури переходу від тиску $|dT/dP|$ для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ порівняно з іншими матеріалами БКЕ. Деталі наведено в Таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 Порівняння температури фазового переходу ($T_{ФП}$), ентропії фазового переходу ($\Delta S_{ФП}$) та залежності тиску від температури переходу між $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ та типовими матеріалами БКЕ.

Матеріал	$T_{ФП}$ (К)	$\Delta S_{ФП}$ (Дж К ⁻¹ кг ⁻¹)	$dT_{ФП}/dP$ (К кбар ⁻¹)
Fe ₄₉ Rh ₅₁ ²¹⁹	310	13	6.4
Mn ₃ GaN ²²⁰	290	22	- 6.5
C ₆₀ ²²⁴	257	27	16.7
[TPrA][Mn(dca) ₃] ²²⁸	330	43	23.1
TMA ²²⁹	381	59	40
AgI ²³⁰	407	64	-12.8

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ²³¹	219	65	-4.5
NH_4I ²³²	257	71	81
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ ²³³	305	80	12
$\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ²³⁴	300	84	-3.61
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5}$ ²²¹	255	85	3.2
Пара-карборан ²³⁵	308	103	38
NH_4SCN ²³⁶	335	129	-30
$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ ²³⁷	307	261	28
Неопентилгліколь ¹⁴⁰	314	361	9.3
$\text{Fe}_3(\text{bntz})_6(\text{tcnset})_6$ ¹⁴⁴	318	80	25
$[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ ¹⁴³	260	86	10
$[\text{FeL}(\text{NCS})_2]$ ¹⁴⁶	266	90	18.8
$\text{Fe}[\text{HB}(\text{tz})_3]_2$ ¹⁴⁵	332	99	21.4
$[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$	330	202	20.2

7.4 Короткі висновки до розділу 7

1. Методом раманівської спектроскопії доведено, що за рахунок зміни орієнтації піразину внаслідок СП, молярна зміна ентропії під час СП ($\Delta S_{\text{СП}}$) визначається не тільки коливальною та електронною складовою, а ще й реорієнтаційною ($\Delta S_{\text{рео}}$). Враховуючи, що молярна зміна ентропії $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ внаслідок СП становить приблизно $60 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, що співрозмірно з більшістю

сполук зі СП (50-80 Дж моль⁻¹ К⁻¹), введення третього джерела зміни ентропії $\Delta S_{\text{рео}}$ має незначний вплив на підвищення $\Delta S_{\text{СП}}$.

2. Показано, що комплекс демонструє відносно високу чутливість температури СП до тиску $\frac{dT_{1/2}}{dP} = 20.2 \text{ К кбар}^{-1}$. Але через вплив гістерезису, $\Delta S_{\text{іт,зв,макс}}$ (максимальне значення зворотної ізотермічної зміни ентропії) складає 103 Дж кг⁻¹ К⁻¹, а $\Delta T_{\text{ад,зв,макс}}$ (максимальна зворотна адіабатична зміна температури) оцінюється як 0 К при 1 кбар. Однак при достатньо високих прикладених тисках $\Delta S_{\text{іт,зв,макс}}$ перевищує 200 Дж кг⁻¹ К⁻¹, тоді як $\Delta T_{\text{ад,зв,макс}}$ може досягати приблизно 47 К. Ці два показники вдвічі перевищують значення в порівнянні зі сполуками зі СП, які були попередньо описані в дослідженнях БКЕ. Отже, $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ має великий потенціал застосування у якості охолоджувача з БКЕ.

Результати, представлені у даному розділі, були опубліковані в 1 науковій статті: *Appl. Phys. Lett.*, **2024**, 124, 122202.

ВИСНОВКИ

1. Комплекси Fe(II) зі СП, що містять піразин у якості ліганду, є перспективними для отримання різноманітних матеріалів-перемикачів. На основі цих комплексів можна розробляти функціональні нано- та композитні матеріали для створення нових хімічних сенсорів, термохромних пігментів, складових для нано- та мікроелектромеханічних систем. Завдяки заміні ко-лігандів можна отримувати аналоги, кожен з яких має унікальні характеристики СП (температура, різкість, етапність, гістерезис). Важливо, що серед цих комплексів можна виділити окрему групу, для якої ці параметри СП є нечутливим до гостьового ефекту.

2. Розроблено методику синтезу наночастинок координаційного полімеру $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ зі СП в органічному середовищі з використанням поверхнево-активної речовини Тритону X-100 і C_5/C_6 спиртів як ко-ПАРів. Виявлено, що розмір наночастинок можна контролювати, змінюючи полярність середовища, що залежить від вибору спирту у якості ко-ПАРу (а саме від довжини його алкільного ланцюга). Отримані наночастинок складаються з кристалітів розміром 16 нм і 13 нм, а зміни, що спостерігались у порошкограмах зразків, дозволяють припустити зміну симетрії внаслідок розмірного ефекту. Тритон X-100 входить до складу нанорозмірного матеріалу, ймовірно, діючи як стабілізуючий агент. Отримані наночастинок зберігають гістерезис і повноту СП, подібно до порошку $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$, але з нижчими температурами переходу.

3. Було показано, що прикладання зовнішнього тиску дозволяє керувати змінювати електропровідність комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$, а саме з низькоспінового стану з високою електропровідністю за атмосферного тиску до високоспінового стану з високою електропровідністю при 1 кбар і вище. Напрямок зміни електропровідності (у бік зменшення або збільшення) під час переходу залежить від енергії термічної активації електропровідності та зсуву температури СП під дією тиску. Показано, що в межах однієї сполуки умови синтезу можуть суттєво впливати на електричні властивості зразків.

4. В отриманих композитних плівках на основі $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ та полівініліденфториду із вмістом комплексу до 35% м/м зберігається СП. Для композитів спостерігається збільшення жорсткості плівок при збільшенні вмісту комплексу до 20% м/м, після чого подальше збільшення концентрації комплексу викликає зниження модуля Юнга через агрегацію частинок у полімері. Термомеханічний аналіз композитів показав, що внаслідок термічного СП спостерігається зменшення механічного напруження, яке необхідне для підтримки сталої деформації. Однак, для композиту з найвищим вмістом комплексу таке падіння спостерігається як при переході з НС до ВС форми, так і при зворотному переході з ВС до НС. Для пояснення цих ефектів була створена математична модель, що враховує пружні властивості компонентів композиту, вплив спінового стану на ці пружні властивості та теплове розширення комплексу та полімеру.

5. Вперше було синтезовано ціаноборгідридний комплекс $\text{Fe}(\text{II})$ з піразином $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$. Виявлено, що отримана сполука має двовимірну шарувату структуру, а шари, які містять йони $\text{Fe}(\text{II})$ у вузлах та молекули піразину у якості місткових лігандів, зв'язані між собою диводневими зв'язками між ціаноборгідрид-аніонами та піразином. Отриманий комплекс не містить гостей молекули і характеризується різким і відтворюваним СП вище кімнатної температури: при 338 К під час нагрівання і 326 К під час охолодження, з петлею гістерезису 12 К. СП супроводжується термохромним ефектом (червоний \leftrightarrow оранжевий) і значною зміною об'єму (10.6 %), що робить матеріал перспективним для ряду практичних застосувань, зокрема створення термохромних міток або компонентів для мікроелектромеханічних конструкцій. Композит на основі цієї сполуки та поліметилметакрилату зберігає СП. Завдяки простоті синтезу, малій вартості вихідних реагентів та стабільності в робочому температурному діапазоні, цей комплекс і композити на його основі є перспективним матеріалом-перемикачем для різноманітних технологічних застосувань.

6. Визначено, що за рахунок невеликої молярної маси на один центр $\text{Fe}(\text{II})$ комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, його питома масова зміна ентропії при СП є однією з

найбільших серед відомих твердотільних охолоджувачів з барокалоричним ефектом, у той час як молярна зміна ентропії є співрозмірною з іншими комплексами зі СП. Показано, що реорієнтація розупорядкованого піразину під час СП може мати вклад у зміну ентропії внаслідок переходу. Крім того, комплекс демонструє високу чутливість температури СП до тиску (20.2 K кбар^{-1}) і тому має великий потенціал застосування у якості твердотільного охолоджувача з барокалоричним ефектом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- (1) Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C. Thermal, Pressure and Light Switchable Spin-Crossover Materials. *Dalton Trans.* **2005**, No. 12, 2062.
<https://doi.org/10.1039/b501491c>.
- (2) Halcrow, M. A. *Spin-Crossover Materials*; HALCROW, M. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd: Oxford, UK, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118519301>.
- (3) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. Molecular Spin Crossover Phenomenon: Recent Achievements and Prospects. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3313–3335. <https://doi.org/10.1039/c1cs15042a>.
- (4) Grzywa, M.; Röß-Ohlenroth, R.; Muschielok, C.; Oberhofer, H.; Błachowski, A.; Żukrowski, J.; Vieweg, D.; Von Nidda, H. A. K.; Volkmer, D. Cooperative Large-Hysteresis Spin-Crossover Transition in the Iron(II) Triazolate [Fe(Ta)₂] Metal-Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (15), 10501–10511.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00814>.
- (5) Enriquez-Cabrera, A.; Rapakousiou, A.; Piedrahita Bello, M.; Molnár, G.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Spin Crossover Polymer Composites, Polymers and Related Soft Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *419*, 213396.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213396>.
- (6) 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>.
- (7) Molnár, G.; Rat, S.; Salmon, L.; Nicolazzi, W.; Bousseksou, A. Spin Crossover Nanomaterials: From Fundamental Concepts to Devices. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (5), 1703862. <https://doi.org/10.1002/adma.201703862>.
- (8) Gütllich, P.; Goodwin, H. A. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 235. <https://doi.org/10.1007/b96439>.
- (9) Gütllich, P.; Goodwin, H. A. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg,

- 2004; Vol. 234. <https://doi.org/10.1007/b93641>.
- (10) Gütlich, P.; Goodwin, H. A. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 233. <https://doi.org/10.1007/b40394-9>.
- (11) Drickamer, H. G. Elektronische Umwandlungen in Übergangsmetallverbindungen Bei Hohem Druck. *Angew. Chem.* **1974**, *86* (2), 61–70. <https://doi.org/10.1002/ange.19740860202>.
- (12) Decurtins, S.; Gütlich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. Light-Induced Excited Spin State Trapping in a Transition-Metal Complex: The Hexa-1-Propyltetrazole-Iron (II) Tetrafluoroborate Spin-Crossover System. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105* (1), 1–4. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)80403-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80403-0).
- (13) Halder, G. J.; Kepert, C. J.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Cashion, J. D. Guest-Dependent Spin Crossover in a Nanoporous Molecular Framework Material. *Science* **2002**, *298* (5599), 1762–1765. <https://doi.org/10.1126/science.1075948>.
- (14) Bousseksou, A.; Boukheddaden, K.; Goiran, M.; Consejo, C.; Consejo, C.; Boillot, M. L.; Tuchagues, J. P. Dynamic Response of the Spin-Crossover Solid $\text{Co}(\text{H}_2(\text{Fsa})_2\text{En})(\text{Py})_2$ to a Pulsed Magnetic Field. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65* (17), 1724121–1724124. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.172412>.
- (15) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33* (20), 2024–2054. <https://doi.org/10.1002/anie.199420241>.
- (16) Mikolasek, M.; Manrique-Juarez, M. D.; Shepherd, H. J.; Ridier, K.; Rat, S.; Shalabaeva, V.; Bas, A.-C.; Collings, I. E.; Mathieu, F.; Cacheux, J.; Leichle, T.; Nicu, L.; Nicolazzi, W.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Complete Set of Elastic Moduli of a Spin-Crossover Solid: Spin-State Dependence and Mechanical Actuation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (28), 8970–8979. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05347>.
- (17) 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>.
- (18) Hauser, A. Ligand Field Theoretical Considerations; 2004; pp 49–58.
<https://doi.org/10.1007/b13528>.
- (19) König, E.; Watson, K. J. The Fe-N Bond Lengths, the “Ionic Radii” of Iron (II), and the Crystal Field Parameters (10Dq) in a High-Spin and Low-Spin [Fe^{II}-N₆] Complex. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6* (5), 457–459. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(70\)85191-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(70)85191-0).
- (20) Kulshreshtha, S. K.; Iyer, R. M.; König, E.; Ritter, G. The Nature of Spin-State Transitions in Fe(II) Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110* (2), 201–204.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)80175-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80175-X).
- (21) Spiering, H. Elastic Interaction in Spin-Crossover Compounds. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2004; pp 171–195. <https://doi.org/10.1007/b95427>.
- (22) Garcia, Y.; Kahn, O.; Rabardel, L.; Chansou, B.; Salmon, L.; Tuchagues, J. P. Two-Step Spin Conversion for the Three-Dimensional Compound Tris(4,4'-Bis-1,2,4-Triazole)Iron(II) Diperchlorate. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (21), 4663–4670.
<https://doi.org/10.1021/ic990511q>.
- (23) Real, J. A.; Bolvin, H.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Kahn, O.; Varret, F.; Zarembowitch, J. Two-Step Spin Crossover in the New Dinuclear Compound [Fe(Bt)(NCS)₂]₂Bpym, with Bt = 2,2'-Bi-2-Thiazoline and Bpym = 2,2'-Bipyrimidine: Experimental Investigation and Theoretical Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (12), 4650–4658. <https://doi.org/10.1021/ja00038a031>.
- (24) Salmon, L.; Bousseksou, A.; Donnadieu, B.; Tuchagues, J.-P. Two Novel Iron(II) Materials Based on Dianionic N₄O₂ Schiff Bases: Structural Properties and Spin-Crossover Characteristics in the Series [Fe(3-X,5-NO₂-Sal-N(1,4,7,10))] (X = H, 3-MeO, 3-EtO). *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (6), 1763–1773.
<https://doi.org/10.1021/ic048387k>.
- (25) Hofmann, K. A.; Küspert, F. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen Mit Metallsalzen. *Zeitschrift für Anorg. Chemie* **1897**, *15* (1), 204–207.

- <https://doi.org/10.1002/zaac.18970150118>.
- (26) Powell, H. M.; Rayner, J. H. Clathrate Compound Formed by Benzene with an Ammonia–Nickel Cyanide Complex. *Nature* **1949**, *163* (4145), 566–567.
<https://doi.org/10.1038/163566a0>.
- (27) Nishikiori, S. I.; Yoshikawa, H.; Sano, Y.; Iwamoto, T. Inorganic–Organic Hybrid Molecular Architectures of Cyanometalate Host and Organic Guest Systems: Specific Behavior of the Guests. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (4), 227–234.
<https://doi.org/10.1021/ar0401707>.
- (28) Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Galet, A.; Real, J. A. Spin-Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Iron(II)–Silver(I) Bimetallic 2D Hofmann-like Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (20), 8182–8192.
<https://doi.org/10.1021/ic700607x>.
- (29) Agustí, G.; Thompson, A. L.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Goeta, A. E.; Real, J. A.; Castro, M.; Burriel, R. Thermal, Pressure and Light Induced Spin Transition in the Two-Dimensional Coordination Polymer $(\text{Fe}(\text{Pmd})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2)$. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2007**, No. 5, 642–649. <https://doi.org/10.1039/b711834a>.
- (30) Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. Spin-Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Iron(II)–Gold(I) Bimetallic 2D Hofmann-like Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (7), 2552–2561.
<https://doi.org/10.1021/ic701865k>.
- (31) Kitazawa, T.; Gomi, Y.; Takahashi, M.; Takeda, M.; Enomoto, M.; Miyazaki, A.; Enoki, T. Spin-Crossover Behaviour of the Coordination Polymer $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4$. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6* (1), 119.
<https://doi.org/10.1039/jm9960600119>.
- (32) Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. Cooperative Spin Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Fe(II)–M(II) Bimetallic 3D Hofmann-like Networks (M = Ni, Pd, and Pt). *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (16), 3838–3839. <https://doi.org/10.1021/ic010259y>.
- (33) Martínez, V.; Gaspar, A. B.; Carmen Muñoz, M.; Bukin, G. V.; Levchenko, G.; Real, J. A. Synthesis and Characterisation of a New Series of Bistable Iron(II)

- Spin-crossover 2D Metal-Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (41), 10960–10971. <https://doi.org/10.1002/chem.200901391>.
- (34) Otsubo, K.; Haraguchi, T.; Kitagawa, H. Nanoscale Crystalline Architectures of Hofmann-Type Metal–Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. 2017, pp 123–138. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.022>.
- (35) Liu, W.; Wang, L.; Su, Y. J.; Chen, Y. C.; Tucek, J.; Zboril, R.; Ni, Z. P.; Tong, M. L. Hysteretic Spin Crossover in Two-Dimensional (2D) Hofmann-Type Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (17), 8711–8716. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01341>.
- (36) Li, J. Y.; Ni, Z. P.; Yan, Z.; Zhang, Z. M.; Chen, Y. C.; Liu, W.; Tong, M. L. Cyanide-Bridged Bimetallic 3D Hoffman-like Coordination Polymers with Tunable Magnetic Behaviour. *CrystEngComm* **2014**, *16* (28), 6444–6449. <https://doi.org/10.1039/c4ce00342j>.
- (37) Liu, W.; Peng, Y.-Y.; Wu, S.-G.; Chen, Y.-C.; Hoque, M. N.; Ni, Z.-P.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. Guest-Switchable Multi-Step Spin Transitions in an Amine-Functionalized Metal-Organic Framework. *Angew. Chem.* **2017**, *129* (47), 15178–15182. <https://doi.org/10.1002/ange.201708973>.
- (38) Peng, Y. Y.; Wu, S. G.; Chen, Y. C.; Liu, W.; Huang, G. Z.; Ni, Z. P.; Tong, M. L. Asymmetric Seven-/Eight-Step Spin-Crossover in a Three-Dimensional Hofmann-Type Metal-Organic Framework. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7* (8), 1685–1690. <https://doi.org/10.1039/d0qi00245c>.
- (39) Chen, X.-Y.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Tao, J. Co-Ligand and Solvent Effects on the Spin-Crossover Behaviors of PtS-Type Porous Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (10), 5246–5252. <https://doi.org/10.1021/ic500463m>.
- (40) Xue, J. P.; Wu, W. J.; Li, Q. S.; Yao, Z. S.; Tao, J. A Two-Dimensional Spin-Crossover Coordination Polymer Exhibiting Interlayer Multiple C–H^{Δ+}⋯H^{δ-}–B Dihydrogen Bonds. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (23), 15705–15709. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02927>.
- (41) Wu, X.-R.; Shi, H.-Y.; Wei, R.-J.; Li, J.; Zheng, L.-S.; Tao, J. Coligand and Solvent Effects on the Architectures and Spin-Crossover Properties of (4,4)-

- Connected Iron(II) Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (8), 3773–3780. <https://doi.org/10.1021/ic5029542>.
- (42) Shin, J. W.; Jeong, A. R.; Jeoung, S.; Moon, H. R.; Komatsumaru, Y.; Hayami, S.; Moon, D.; Min, K. S. Three-Dimensional Iron(II) Porous Coordination Polymer Exhibiting Carbon Dioxide-Dependent Spin Crossover. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (34), 4262–4265. <https://doi.org/10.1039/C8CC00678D>.
- (43) Fei, B.; Chen, X. Q.; Cai, Y. De; Fang, J.-K.; Tong, M. L.; Tucek, J.; Bao, X. The Influence of NCE^- (E = S, Se, BH_3) Ligands on the Temperature of Spin Crossover in a Family of Iron(II) Mononuclear Complexes. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5* (7), 1671–1676. <https://doi.org/10.1039/C8QI00303C>.
- (44) Liu, X.; Zhou, J.; Bao, X.; Yan, Z.; Peng, G.; Rouzières, M.; Mathonière, C.; Liu, J.-L.; Clérac, R. Mononuclear Fe(II) Complexes Based on the Methylpyrazinyl-Diamine Ligand: Chemical-, Thermo- and Photocontrol of Their Magnetic Switchability. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (20), 12148–12157. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01430>.
- (45) Plaza-Lozano, D.; Conde-Gallardo, A.; Olgúin, J. Spin Crossover vs. High-Spin Iron(II) Complexes in N_4S_2 Coordination Sphere Containing Picolyl-Thioether Ligands and NCE (E=S, Se and BH_3) Co-Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021* (28), 2846–2856. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100355>.
- (46) Scott, H. S.; Ross, T. M.; Chilton, N. F.; Gass, I. A.; Moubaraki, B.; Chastanet, G.; Paradis, N.; Létard, J.-F.; Vignesh, K. R.; Rajaraman, G.; Batten, S. R.; Murray, K. S. Crown-Linked Dipyridylamino-Triazine Ligands and Their Spin-Crossover Iron(II) Derivatives: Magnetism, Photomagnetism and Cooperativity. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (47), 16494. <https://doi.org/10.1039/c3dt51839f>.
- (47) 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. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.002>.
- (48) Li, J. Y.; Yan, Z.; Ni, Z. P.; Zhang, Z. M.; Chen, Y. C.; Liu, W.; Tong, M. L. Guest-Effected Spin-Crossover in a Novel Three-Dimensional Self-Penetrating

- Coordination Polymer with Permanent Porosity. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (8), 4039–4046. <https://doi.org/10.1021/ic403069d>.
- (49) Li, J. Y.; Chen, Y. C.; Zhang, Z. M.; Liu, W.; Ni, Z. P.; Tong, M. L. Tuning the Spin-Crossover Behaviour of a Hydrogen-Accepting Porous Coordination Polymer by Hydrogen-Donating Guests. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1645–1651. <https://doi.org/10.1002/chem.201405060>.
- (50) Li, J. Y.; He, C. T.; Chen, Y. C.; Zhang, Z. M.; Liu, W.; Ni, Z. P.; Tong, M. L. Tunable Cooperativity in a Spin-Crossover Hoffman-like Metal-Organic Framework Material by Aromatic Guests. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (30), 7830–7835. <https://doi.org/10.1039/c5tc00432b>.
- (51) Zhang, C. J.; Lian, K. T.; Huang, G. Z.; Bala, S.; Ni, Z. P.; Tong, M. L. Hysteretic Four-Step Spin-Crossover in a 3D Hofmann-Type Metal-Organic Framework with Aromatic Guest. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (74), 11033–11036. <https://doi.org/10.1039/c9cc06017k>.
- (52) Zhang, C. J.; Lian, K. T.; Wu, S. G.; Liu, Y.; Huang, G. Z.; Ni, Z. P.; Tong, M. L. The Substituent Guest Effect on Four-Step Spin-Crossover Behavior. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7* (4), 911–917. <https://doi.org/10.1039/c9qi01420a>.
- (53) Bao, X.; Shepherd, H. J.; Salmon, L.; Molnár, G.; Tong, M.; Bousseksou, A. The Effect of an Active Guest on the Spin Crossover Phenomenon. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (4), 1236–1240. <https://doi.org/10.1002/ange.201207218>.
- (54) 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>.
- (55) Moore, J. G.; Lochner, E. J.; Ramsey, C.; Dalal, N. S.; Stiegman, A. E. Transparent, Superparamagnetic $\text{KCo}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ - Silica Nanocomposites with Tunable Photomagnetism. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42* (24), 2741–2743. <https://doi.org/10.1002/anie.200250409>.
- (56) Faulmann, C.; Chahine, J.; Malfant, I.; de Caro, D.; Cormary, B.; Valade, L. A Facile Route for the Preparation of Nanoparticles of the Spin-Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)$ in Xerogel Transparent Composite Films. *Dalton Trans.*

- 2011**, *40* (11), 2480. <https://doi.org/10.1039/c0dt01586e>.
- (57) Tokarev, A.; Long, J.; Guari, Y.; Larionova, J.; Quignard, F.; Agulhon, P.; Robitzer, M.; Molnár, G.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Spin Crossover Polysaccharide Nanocomposites. *New J. Chem.* **2013**, *37* (11), 3420. <https://doi.org/10.1039/c3nj00534h>.
- (58) Martinho, P. N.; Lemma, T.; Gildea, B.; Picardi, G.; Müller-Bunz, H.; Forster, R. J.; Keyes, T. E.; Redmond, G.; Morgan, G. G. Template Assembly of Spin Crossover One-Dimensional Nanowires. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (48), 11995–11999. <https://doi.org/10.1002/anie.201205122>.
- (59) Vaucher, S.; Li, M.; Mann, S. Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles and Nanocrystal Superlattices in Reverse Microemulsions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, *39* (10), 1793–1796. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000515\)39:10<1793::AID-ANIE1793>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000515)39:10<1793::AID-ANIE1793>3.0.CO;2-Y).
- (60) Peng, H.; Tricard, S.; Félix, G.; Molnár, G.; Nicolazzi, W.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Re-Appearance of Cooperativity in Ultra-Small Spin-Crossover [Fe(Pz){Ni(CN)₄}] Nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (41), 10894–10898. <https://doi.org/10.1002/anie.201406710>.
- (61) Raza, Y.; Volatron, F.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Huc, V.; Martini, C.; Brisset, F.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Bousseksou, A.; Catala, L.; Mallah, T. Matrix-Dependent Cooperativity in Spin Crossover Fe(Pyrazine)Pt(CN)₄ Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (41), 11501. <https://doi.org/10.1039/c1cc14463d>.
- (62) Martínez, V.; Boldog, I.; Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Bhattacharjee, A.; Gütlich, P.; Real, J. A. Spin Crossover Phenomenon in Nanocrystals and Nanoparticles of [Fe(3-Fpy)₂M(CN)₄] (M^{II} = Ni, Pd, Pt) Two-Dimensional Coordination Polymers. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (14), 4271–4281. <https://doi.org/10.1021/cm101022u>.
- (63) Volatron, F.; Catala, L.; Rivière, E.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Mallah, T. Spin-Crossover Coordination Nanoparticles. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (15), 6584–6586. <https://doi.org/10.1021/ic800803w>.
- (64) Boldog, I.; Gaspar, A. B.; Martínez, V.; Pardo-Ibañez, P.; Ksenofontov, V.;

- Bhattacharjee, A.; Gütllich, P.; Real, J. A. Spin-Crossover Nanocrystals with Magnetic, Optical, and Structural Bistability Near Room Temperature. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47* (34), 6433–6437.
<https://doi.org/10.1002/anie.200801673>.
- (65) Yang, Y.; Shen, X.; Zhou, H.; Lang, L.; Zhu, G.; Ji, Z. Controlled Synthesis of [Fe(Pyridine)₂Ni(CN)₄] Nanostructures and Their Shape-Dependent Spin-Crossover Properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **2020**, *496* (March 2019), 165938.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165938>.
- (66) Polyzou, C. D.; Malina, O.; Tuček, J.; Zbořil, R.; Panagiotou, N.; Tasiopoulos, A. J.; Boukos, N.; Parthenios, J.; Kalarakis, A. N.; Tangoulis, V. Spin-Crossover Phenomenon in Microcrystals and Nanoparticles of a [Fe(2-Mpz)₂Ni(CN)₄] Two-Dimensional Hofmann-Type Polymer: A Detailed Nano-Topographic Study. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (20), 13733–13736.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01405>.
- (67) Forestier, T.; Mornet, S.; Daro, N.; Nishihara, T.; Mouri, S. I.; Tanaka, K.; Fouché, O.; Freysz, E.; Létard, J. F. Nanoparticles of Iron(II) Spin-Crossover. *Chem. Commun.* **2008**, No. 36, 4327–4329. <https://doi.org/10.1039/b806347h>.
- (68) Gural'skiy, I. A.; Quintero, C. M.; Molnár, G.; Fritsky, I. O.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Synthesis of Spin-Crossover Nano- and Micro-Objects in Homogeneous Media. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (32), 9946–9954.
<https://doi.org/10.1002/chem.201201063>.
- (69) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Monrabal-Capilla, M.; García-Martínez, J.; Pardo-Ibáñez, P. Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (10), 1359–1361. <https://doi.org/10.1002/adma.200700559>.
- (70) Klimm, O.; Göbel, C.; Rosenfeldt, S.; Puchtler, F.; Miyajima, N.; Marquardt, K.; Drechsler, M.; Breu, J.; Förster, S.; Weber, B. Synthesis of [Fe(L)(Bipy)]_n Spin Crossover Nanoparticles Using Blockcopolymer Micelles. *Nanoscale* **2016**, *8* (45), 19058–19065. <https://doi.org/10.1039/C6NR06330F>.
- (71) Catala, L.; Brinzei, D.; Prado, Y.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Rogez, G.; Mallah, T.

- Core-Multishell Magnetic Coordination Nanoparticles: Toward Multifunctionality on the Nanoscale. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 183–187.
<https://doi.org/10.1002/anie.200804238>.
- (72) Constant-Machado, H.; Linares, J.; Varret, F.-; Haasnoot, J. G.; Martin, J. P.; Zarembowitch, J.; Dworkin, A.; Bousseksou, A. Dilution Effects in a Spin Crossover System, Modelled in Terms of Direct and Indirect Intermolecular Interactions. *J. Phys. I* **1996**, *6* (9), 1203–1216.
<https://doi.org/10.1051/jp1:1996124>.
- (73) Muraoka, A.; Boukheddaden, K.; Linares, J.; Varret, F. Two-Dimensional Ising-like Model with Specific Edge Effects for Spin-Crossover Nanoparticles: A Monte Carlo Study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84* (5), 1–7.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054119>.
- (74) Rotaru, A.; Linares, J.; Codjovi, E.; Nasser, J.; Stancu, A. Size and Pressure Effects in the Atom-Phonon Coupling Model for Spin Crossover Compounds. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (7), 11–14. <https://doi.org/10.1063/1.2832674>.
- (75) Larionova, J.; Salmon, L.; Guari, Y.; Tokarev, A.; Molvinger, K.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Towards the Ultimate Size Limit of the Memory Effect in Spin-Crossover Solids. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47* (43), 8236–8240.
<https://doi.org/10.1002/anie.200802906>.
- (76) Rotaru, A.; Varret, F.; Gindulescu, A.; Linares, J.; Stancu, A.; Létard, J. F.; Forestier, T.; Etrillard, C. Size Effect in Spin-Crossover Systems Investigated by FORC Measurements, for Surfacted $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Nanoparticles: Reversible Contributions and Critical Size. *Eur. Phys. J. B* **2011**, *84* (3), 439–449.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2011-10903-x>.
- (77) Xie, C. L.; Hendrickson, D. N. Mechanism of Spin-State Interconversion in Ferrous Spin-Crossover Complexes: Direct Evidence for Quantum Mechanical Tunneling. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (23), 6981–6988.
<https://doi.org/10.1021/ja00257a013>.
- (78) Hauser, A.; Adler, J.; Gütllich, P. Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) in $[\text{Fe}(2\text{-Mephen})_3]^{2+}$ Embedded in Polymer Matrices. *Chem. Phys.*

- Lett.* **1988**, *152* (6), 468–472. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)80443-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)80443-3).
- (79) Kahn, O.; Kröber, J.; Jay, C. Spin Transition Molecular Materials for Displays and Data Recording. *Adv. Mater.* **1992**, *4* (11), 718–728. <https://doi.org/10.1002/adma.19920041103>.
- (80) Kahn, O.; Martinez, C. J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials toward Memory Devices. *Science* **1998**, *279* (5347), 44–48. <https://doi.org/10.1126/science.279.5347.44>.
- (81) Slimani, A.; Khemakhem, H.; Boukheddaden, K. Structural Synergy in a Core-Shell Spin Crossover Nanoparticle Investigated by an Electroelastic Model. *Phys. Rev. B* **2017**, *95* (17), 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.174104>.
- (82) Oubouchou, H.; Slimani, A.; Boukheddaden, K. Interplay between Elastic Interactions in a Core-Shell Model for Spin-Crossover Nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87* (10), 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.104104>.
- (83) Félix, G.; Mikolasek, M.; Molnár, G.; Nicolazzi, W.; Bousseksou, A. Control of the Phase Stability in Spin-Crossover Core–Shell Nanoparticles through the Elastic Interface Energy. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (3), 435–442. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700121>.
- (84) Stoleriu, L.; Chakraborty, P.; Hauser, A.; Stancu, A.; Enachescu, C. Thermal Hysteresis in Spin-Crossover Compounds Studied within the Mechanoelastic Model and Its Potential Application to Nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84* (13), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134102>.
- (85) Tissot, A.; Enachescu, C.; Boillot, M. L. Control of the Thermal Hysteresis of the Prototypal Spin-Transition $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ Compound via the Microcrystallites Environment: Experiments and Mechanoelastic Model. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (38), 20451–20457. <https://doi.org/10.1039/c2jm33865c>.
- (86) Enachescu, C.; Nicolazzi, W. Elastic Models, Lattice Dynamics and Finite Size Effects in Molecular Spin Crossover Systems. *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21* (12), 1179–1195. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.02.004>.

- (87) Tanasa, R.; Laisney, J.; Stancu, A.; Boillot, M. L.; Enachescu, C. Hysteretic Behavior of $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ Spin-Transition Microparticles vs. the Environment: A Huge Reversible Component Resolved by First Order Reversal Curves. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (3). <https://doi.org/10.1063/1.4862748>.
- (88) Park, S.; Kim, H.; Vosgueritchian, M.; Cheon, S.; Kim, H.; Koo, J. H.; Kim, T. R.; Lee, S.; Schwartz, G.; Chang, H.; Bao, Z. Stretchable Energy-Harvesting Tactile Electronic Skin Capable of Differentiating Multiple Mechanical Stimuli Modes. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (43), 7324–7332. <https://doi.org/10.1002/adma.201402574>.
- (89) Koo, Y.-S.; Galán-Mascarós, J. R. Spin Crossover Probes Confer Multistability to Organic Conducting Polymers. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (39), 6785–6789. <https://doi.org/10.1002/adma.201402579>.
- (90) 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), 1–6. <https://doi.org/10.1002/adma.201705275>.
- (91) Lee, S. W.; Lee, J. W.; Jeong, S. H.; Park, I. W.; Kim, Y. M.; Jin, J. I. Processable Magnetic Plastics Composites - Spin Crossover of PMMA/Fe(II)-Complexes Composites. *Synth. Met.* **2004**, *142* (1–3), 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.09.011>.
- (92) Chen, Y.; Ma, J. G.; Zhang, J. J.; Shi, W.; Cheng, P.; Liao, D. Z.; Yan, S. P. Spin Crossover-Macromolecule Composite Nano Film Material. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (28), 5073–5075. <https://doi.org/10.1039/b927191k>.
- (93) Baumgartner, M.; Schaller, R.; Smith, P.; Weymuth, I.; Caseri, W. Co-Processing of $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3](2\text{ns})_2$ and UHMWPE into Materials Combining Spin Crossover and High Mechanical Strength. *Sci* **2021**, *3* (1), 1–9. <https://doi.org/10.3390/sci3010007>.
- (94) Nakamoto, A.; Kojima, N.; Xiaojun, L.; Moritomo, Y.; Nakamura, A. Demonstration of the Thermally Induced High Spin-Low Spin Transition for a Transparent Spin Crossover Complex Film $[\text{Fe}(\text{II})(\text{H-Trz})_3]\text{-Nafion}$ (Trz = Triazole). *Polyhedron* **2005**, *24* (16–17), 2909–2912.

- <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.040>.
- (95) Nakamoto, A.; Ono, Y.; Kojima, N.; Matsumura, D.; Yokoyama, T.; Liu, X. J.; Moritomo, Y. Spin Transition and Its Photo-Induced Effect in Spin Crossover Complex Film Based on [Fe(II)(Trz)₃]. *Synth. Met.* **2003**, *137* (1–3), 1219–1220. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)01058-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)01058-5).
- (96) Nakamoto, A.; Kamebuchi, H.; Enomoto, M.; Kojima, N. Study on the Spin Crossover Transition and Glass Transition for Fe(II) Complex Film, [Fe(II)(H-Triazole)₃][@Nafion, by Means of Mössbauer Spectroscopy. *Hyperfine Interact.* **2012**, *205* (1–3), 41–45. <https://doi.org/10.1007/s10751-011-0477-3>.
- (97) Kojima, N.; Toyazaki, S.; Itoi, M.; Ono, Y.; Aoki, W.; Kobayashi, Y.; Seto, M.; Yokoyama, T. Search on Multi-Functional Properties of Spin-Crossover System. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *376* (1), 567–574. <https://doi.org/10.1080/713738447>.
- (98) Nakamoto, A.; Ono, Y.; Kojima, N.; Matsumura, D.; Yokoyama, T. Spin Crossover Complex Film, [Fe^{II}(H-Trz)₃]-Nafion, with a Spin Transition around Room Temperature. *Chem. Lett.* **2003**, *32* (4), 336–337. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.336>.
- (99) Liu, X. J.; Moritomo, Y.; Nakamura, A.; Hirao, T.; Toyazaki, S.; Kojima, N. Photoinduced Phase Transition and Relaxation Behavior in a Spin-Crossover Fe (II) Complex Nafion-[Fe(Htrz)₃] Film. *J. Phys. Soc. Japan* **2001**, *70* (9), 2521–2524. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.70.2521>.
- (100) Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, As Determined By Wide- and Small-Angle X-Ray Studies. *J. Polym. Sci. Part A-2, Polym. Phys.* **1981**, *19* (11), 1687–1704. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180191103>.
- (101) Wang, H.; Gao, J.; Tong, L.; Yu, L. Facial Expression Recognition Based on PHOG Feature and Sparse Representation. *Chinese Control Conf. CCC* **2016**, *2016-Augus*, 3869–3874. <https://doi.org/10.1109/ChiCC.2016.7553957>.
- (102) Voisin, H.; Aimé, C.; Vallée, A.; Bleuzen, A.; Schmutz, M.; Mosser, G.; Coradin, T.; Roux, C. Preserving the Spin Transition Properties of Iron-Triazole

- Coordination Polymers within Silica-Based Nanocomposites. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (44), 11542–11550. <https://doi.org/10.1039/c7tc04194b>.
- (103) Lapresta-Fernández, A.; Titos-Padilla, S.; Herrera, J. M.; Salinas-Castillo, A.; Colacio, E.; Capitán Vallvey, L. F. Photographing the Synergy between Magnetic and Colour Properties in Spin Crossover Material [Fe(NH₂Trz)₃](BF₄)₂: A Temperature Sensor Perspective. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (3), 288–290. <https://doi.org/10.1039/c2cc36320h>.
- (104) 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>.
- (105) Cuéllar, M. P.; Lapresta-Fernández, A.; Herrera, J. M.; Salinas-Castillo, A.; Pegalajar, M. D. C.; Titos-Padilla, S.; Colacio, E.; Capitán-Vallvey, L. F. Thermochromic Sensor Design Based on Fe(II) Spin Crossover/Polymers Hybrid Materials and Artificial Neural Networks as a Tool in Modelling. *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *208*, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.025>.
- (106) Hellel, W.; Ould Hamouda, A.; Degert, J.; Létard, J. F.; Freysz, E. Switching of Spin-State Complexes Induced by the Interaction of a Laser Beam with Their Host Matrix. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (14). <https://doi.org/10.1063/1.4824028>.
- (107) Manrique-Juárez, M. D.; Mathieu, F.; Laborde, A.; Rat, S.; Shalabaeva, V.; Demont, P.; Thomas, O.; Salmon, L.; Leichle, T.; Nicu, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Micromachining-Compatible, Facile Fabrication of Polymer Nanocomposite Spin Crossover Actuators. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (29), 1–7. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801970>.
- (108) Suzuki, A.; Fujiwara, M.; Nishijima, M. High Spin/Low Spin Phase Transitions of a Spin-Crossover Complex in the Emulsion Polymerization of Trifluoroethylmethacrylate (TFEMA) Using PVA as a Protective Colloid. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286* (5), 525–534. <https://doi.org/10.1007/s00396-007-1796-4>.

- (109) Ohtani, R.; Hayami, S. Guest-Dependent Spin-Transition Behavior of Porous Coordination Polymers. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (10), 2236–2248. <https://doi.org/10.1002/chem.201601880>.
- (110) Bartual-Murgui, C.; Akou, A.; Thibault, C.; Molnár, G.; Vieu, C.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Spin-Crossover Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Designing Gas Sensors. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (6), 1277–1285. <https://doi.org/10.1039/c4tc02441a>.
- (111) Levchenko, G.; Bukin, G.; Fylymonov, H.; Li, Q.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. Electrical Voltage Control of the Pressure-Induced Spin Transition at Room Temperature in the Microporous 3D Polymer [Fe(Pz)Pt(CN)₄]. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (9), 5642–5646. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00885>.
- (112) Miyamachi, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Boukari, S.; Joly, L.; Scheurer, F.; Rogez, G.; Yamada, T. K.; Ohresser, P.; Beaurepaire, E.; Wulfhekel, W. Robust Spin Crossover and Memristance across a Single Molecule. *Nat. Commun.* **2012**, *3* (1), 938. <https://doi.org/10.1038/ncomms1940>.
- (113) Jasper-Toennies, T.; Gruber, M.; Karan, S.; Jacob, H.; Tuczek, F.; Berndt, R. Robust and Selective Switching of an Fe^{III} Spin-Crossover Compound on Cu₂N/Cu(100) with Memristance Behavior. *Nano Lett.* **2017**, *17* (11), 6613–6619. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02481>.
- (114) Gural'skiy, I. A.; Quintero, C. M.; Costa, J. S.; Demont, P.; Molnár, G.; Salmon, L.; Shepherd, H. J.; Bousseksou, A. Spin Crossover Composite Materials for Electrothermomechanical Actuators. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (16), 2949–2955. <https://doi.org/10.1039/c4tc00267a>.
- (115) Chen, Y. C.; Meng, Y.; Ni, Z. P.; Tong, M. L. Synergistic Electrical Bistability in a Conductive Spin Crossover Heterostructure. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (5), 945–949. <https://doi.org/10.1039/c4tc02580f>.
- (116) Diaconu, A.; Lupu, S. L.; Rusu, I.; Risca, I. M.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Demont, P.; Rotaru, A. Piezoresistive Effect in the [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) Spin Crossover Complex. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (13), 3147–3151. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01111>.

- (117) Lefter, C.; Gural'skiy, I. A.; Peng, H.; Molnár, G.; Salmon, L.; Rotaru, A.; Bousseksou, A.; Demont, P. Dielectric and Charge Transport Properties of the Spin Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)$. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2014**, *8* (2), 191–193. <https://doi.org/10.1002/pssr.201308256>.
- (118) Lefter, C.; Tricard, S.; Peng, H.; Molnár, G.; Salmon, L.; Demont, P.; Rotaru, A.; Bousseksou, A. Metal Substitution Effects on the Charge Transport and Spin Crossover Properties of $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)$ (Trz = Triazole). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (16), 8522–8529. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01117>.
- (119) Soroceanu, I.; Graur, A.; Coca, E.; Salmon, L.; Molnar, G.; Demont, P.; Bousseksou, A.; Rotaru, A. Broad-Band Dielectric Spectroscopy Reveals Peak Values of Conductivity and Permittivity Switching upon Spin Crossover. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (23), 7391–7396. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02678>.
- (120) 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), 4163–4165. <https://doi.org/10.1039/C2CC30528C>.
- (121) Miyamachi, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Boukari, S.; Joly, L.; Scheurer, F.; Rogez, G.; Yamada, T. K.; Ohresser, P.; Beaurepaire, E.; Wulfhekel, W. Robust Spin Crossover and Memristance across a Single Molecule. *Nat. Commun.* **2012**, *3* (May). <https://doi.org/10.1038/ncomms1940>.
- (122) Gopakumar, T. G.; Matino, F.; Naggert, H.; Bannwarth, A.; Tuzcek, F.; Berndt, R. Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (25), 6262–6266. <https://doi.org/10.1002/anie.201201203>.
- (123) Bairagi, K.; Iasco, O.; Bellec, A.; Kartsev, A.; Li, D.; Lagoute, J.; Chacon, C.; Girard, Y.; Rousset, S.; Miserque, F.; Dappe, Y. J.; Smogunov, A.; Barreteau, C.; Boillot, M.-L.; Mallah, T.; Repain, V. Molecular-Scale Dynamics of Light-Induced Spin Cross-over in a Two-Dimensional Layer. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 12212. <https://doi.org/10.1038/ncomms12212>.

- (124) Aragonès, A. C.; Aravena, D.; Cerdá, J. I.; Acís-Castillo, Z.; Li, H.; Real, J. A.; Sanz, F.; Hihath, J.; Ruiz, E.; Díez-Pérez, I. Large Conductance Switching in a Single-Molecule Device through Room Temperature Spin-Dependent Transport. *Nano Lett.* **2016**, *16* (1), 218–226. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03571>.
- (125) Dugay, J.; Aarts, M.; Gimenez-Marqués, M.; Kozlova, T.; Zandbergen, H. W.; Coronado, E.; Van Der Zant, H. S. J. Phase Transitions in Spin-Crossover Thin Films Probed by Graphene Transport Measurements. *Nano Lett.* **2017**, *17* (1), 186–193. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03780>.
- (126) Torres-Cavanillas, R.; Sanchis-Gual, R.; Dugay, J.; Coronado-Puchau, M.; Giménez-Marqués, M.; Coronado, E. Design of Bistable Gold@Spin-Crossover Core–Shell Nanoparticles Showing Large Electrical Responses for the Spin Switching. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (27), 1900039. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201900039>.
- (127) Rotaru, A.; Dugay, J.; Tan, R. P.; Guralskiy, I. A.; Salmon, L.; Demont, P.; Carrey, J.; Molnár, G.; Respaud, M.; Bousseksou, A. Nano-Electromanipulation of Spin Crossover Nanorods: Towards Switchable Nanoelectronic Devices. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (12), 1745–1749. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201203020>.
- (128) Prins, F.; Monrabal-Capilla, M.; Osorio, E. A.; Coronado, E.; Van Der Zant, H. S. J. Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (13), 1545–1549. <https://doi.org/10.1002/adma.201003821>.
- (129) Schleicher, F.; Studniarek, M.; Kumar, K. S.; Urbain, E.; Katcko, K.; Chen, J.; Frauhammer, T.; Hervé, M.; Halisdemir, U.; Kandpal, L. M.; Lacour, D.; Riminucci, A.; Joly, L.; Scheurer, F.; Gobaut, B.; Choueikani, F.; Otero, E.; Ohresser, P.; Arabski, J.; Schmerber, G.; Wulfhekel, W.; Beaurepaire, E.; Weber, W.; Boukari, S.; Ruben, M.; Bowen, M. Linking Electronic Transport through a Spin Crossover Thin Film to the Molecular Spin State Using X-Ray Absorption Spectroscopy Operando Techniques. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (37), 31580–31585. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11495>.

- (130) Shalabaeva, V.; Ridier, K.; Rat, S.; Manrique-Juarez, M. D.; Salmon, L.; Séguy, I.; Rotaru, A.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Room Temperature Current Modulation in Large Area Electronic Junctions of Spin Crossover Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112* (1), 013301. <https://doi.org/10.1063/1.5017458>.
- (131) Poggini, L.; Gonidec, M.; González-Estefan, J. H.; Pecastaings, G.; Gobaut, B.; Rosa, P. Vertical Tunnel Junction Embedding a Spin Crossover Molecular Film. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4* (12), 1–8. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800204>.
- (132) Lefter, C.; Rat, S.; Costa, J. S.; Manrique-Juárez, M. D.; Quintero, C. M.; Salmon, L.; Séguy, I.; Leichle, T.; Nicu, L.; Demont, P.; Rotaru, A.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Current Switching Coupled to Molecular Spin-States in Large-Area Junctions. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (34), 7508–7514. <https://doi.org/10.1002/adma.201601420>.
- (133) Gaspar, A. B.; Molnár, G.; Rotaru, A.; Shepherd, H. J. Pressure Effect Investigations on Spin-Crossover Coordination Compounds. *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21* (12), 1095–1120. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.07.010>.
- (134) Hou, H.; Qian, S.; Takeuchi, I. Materials, Physics and Systems for Multicaloric Cooling. *Nat. Rev. Mater.* **2022**, *7* (8), 633–652. <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00428-x>.
- (135) McLinden, M. O.; Seeton, C. J.; Pearson, A. New Refrigerants and System Configurations for Vapor-Compression Refrigeration. *Science* **2020**, *370* (6518), 791–796. <https://doi.org/10.1126/science.abe3692>.
- (136) Moya, X.; Defay, E.; Heine, V.; Mathur, N. D. Too Cool to Work. *Nat. Phys.* **2015**, *11* (3), 202–205. <https://doi.org/10.1038/nphys3271>.
- (137) Aznar, A.; Negrier, P.; Planes, A.; Mañosa, L.; Stern-Taulats, E.; Moya, X.; Barrio, M.; Tamarit, J. L.; Lloveras, P. Reversible Colossal Barocaloric Effects near Room Temperature in 1-X-Adamantane (X=Cl, Br) Plastic Crystals. *Appl. Mater. Today* **2021**, *23*, 101023. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101023>.
- (138) Seo, J.; McGillicuddy, R. D.; Slavney, A. H.; Zhang, S.; Ukani, R.; Yakovenko, A. A.; Zheng, S.-L.; Mason, J. A. Colossal Barocaloric Effects with Ultralow Hysteresis in Two-Dimensional Metal–Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2022**,

- 13 (1), 2536. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29800-9>.
- (139) Boldrin, D. Fantastic Barocalorics and Where to Find Them. *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *118* (17). <https://doi.org/10.1063/5.0046416>.
- (140) Li, B.; Kawakita, Y.; Ohira-Kawamura, S.; Sugahara, T.; Wang, H.; Wang, J.; Chen, Y.; Kawaguchi, S. I.; Kawaguchi, S.; Ohara, K.; Li, K.; Yu, D.; Mole, R.; Hattori, T.; Kikuchi, T.; Yano, S. ichiro; Zhang, Z.; Zhang, Z.; Ren, W.; Lin, S.; Sakata, O.; Nakajima, K.; Zhang, Z. Colossal Barocaloric Effects in Plastic Crystals. *Nature* **2019**, *567* (7749), 506–510. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1042-5>.
- (141) Aznar, A.; Lloveras, P.; Barrio, M.; Negrier, P.; Planes, A.; Mañosa, L.; Mathur, N. D.; Moya, X.; Tamarit, J. L. Reversible and Irreversible Colossal Barocaloric Effects in Plastic Crystals. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (2), 639–647. <https://doi.org/10.1039/c9ta10947a>.
- (142) Sandeman, K. G. Research Update: The Mechanocaloric Potential of Spin Crossover Compounds. *APL Mater.* **2016**, *4* (11), 4–9. <https://doi.org/10.1063/1.4967282>.
- (143) Vallone, S. P.; Tantillo, A. N.; dos Santos, A. M.; Molaison, J. J.; Kulmaczewski, R.; Chapoy, A.; Ahmadi, P.; Halcrow, M. A.; Sandeman, K. G. Giant Barocaloric Effect at the Spin Crossover Transition of a Molecular Crystal. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (23), 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201807334>.
- (144) Romanini, M.; Wang, Y. X.; Gürpınar, K.; Ornelas, G.; Lloveras, P.; Zhang, Y.; Zheng, W.; Barrio, M.; Aznar, A.; Gràcia-Condal, A.; Emre, B.; Atakol, O.; Popescu, C.; Zhang, H.; Long, Y.; Balicas, L.; Lluís Tamarit, J.; Planes, A.; Shatruk, M.; Mañosa, L. Giant and Reversible Barocaloric Effect in Trinuclear Spin-Crossover Complex $\text{Fe}_3(\text{Bntrz})_6(\text{Tcnset})_6$. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (10), 1–9. <https://doi.org/10.1002/adma.202008076>.
- (145) Seo, J.; Braun, J. D.; Dev, V. M.; Mason, J. A. Driving Barocaloric Effects in a Molecular Spin-Crossover Complex at Low Pressures. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (14), 6493–6503. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01315>.
- (146) Seredyuk, M.; Li, R.; Znovjyak, K.; Zhang, Z.; Valverde-Muñoz, F. J.; Li, B.;

- Muñoz, M. C.; Li, Q.; Liu, B.; Levchenko, G.; Real, J. A. Reversible Colossal Barocaloric Effect of a New Fe^{II} Molecular Complex with Low Hysteretic Spin Crossover Behavior. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *2315487*, 1–13.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202315487>.
- (147) Von Ranke, P. J.; Alho, B. P.; Ribas, R. M.; Nobrega, E. P.; Caldas, A.; De Sousa, V. S. R.; Colaço, M. V.; Marques, L. F.; Rocco, D. L.; Ribeiro, P. O. Colossal Refrigerant Capacity in [Fe(Hyptrz)₃] A₂ · H₂O around the Freezing Temperature of Water. *Phys. Rev. B* **2018**, *98* (22), 2–6.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.224408>.
- (148) von Ranke, P. J.; Alho, B. P.; da Silva, P. H. S.; Ribas, R. M.; Nobrega, E. P.; de Sousa, V. S. R.; Carvalho, A. M. G.; Ribeiro, P. O. Refrigeration through Barocaloric Effect Using the Spin Crossover Complex {Fe[H₂B(Pz)₂]₂(Bipy)}. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2021**, *258* (8), 1–6.
<https://doi.org/10.1002/pssb.202100108>.
- (149) Von Ranke, P. J. A Microscopic Refrigeration Process Triggered through Spin-Crossover Mechanism. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (18).
<https://doi.org/10.1063/1.4982792>.
- (150) Von Ranke, P. J.; Alho, B. P.; Da Silva, P. H. S.; Ribas, R. M.; Nobrega, E. P.; De Sousa, V. S. R.; Colaço, M. V.; Marques, L. F.; Reis, M. S.; Scaldini, F. M.; Escobar, L. B. L.; Ribeiro, P. O. Large Barocaloric Effect in Spin-Crossover Complex [CrI₂(Depe)₂]. *J. Appl. Phys.* **2020**, *127* (16).
<https://doi.org/10.1063/5.0003644>.
- (151) von Ranke, P. J.; Alho, B. P.; Ribeiro, P. O. First Indirect Experimental Evidence and Theoretical Discussion of Giant Refrigeration Capacity through the Reversible Pressure Induced Spin-Crossover Phase Transition. *J. Alloys Compd.* **2018**, *749*, 556–560. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.315>.
- (152) Coucouvanis, D. *Inorganic Syntheses*; Coucouvanis, D., Ed.; Inorganic Syntheses; John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 2002; Vol. 33.
<https://doi.org/10.1002/0471224502>.
- (153) Gural'skiy, I. A.; Golub, B. O.; Shylin, S. I.; Ksenofontov, V.; Shepherd, H. J.;

- Raithby, P. R.; Tremel, W.; Fritsky, I. O. Cooperative High-Temperature Spin Crossover Accompanied by a Highly Anisotropic Structural Distortion. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (19), 3191–3195.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201600406>.
- (154) Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (4), 532. <https://doi.org/10.1021/ed085p532>.
- (155) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (156) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71* (1), 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- (157) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- (158) Toby, B. H.; Von Dreele, R. B. GSAS-II: The Genesis of a Modern Open-Source All Purpose Crystallography Software Package. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46* (2), 544–549. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- (159) Tojo, C.; Dios, M. De; Barroso, F. Surfactant Effects on Microemulsion-Based Nanoparticle Synthesis. *Materials (Basel)*. **2010**, *4* (1), 55–72.
<https://doi.org/10.3390/ma4010055>.
- (160) Ayyub, P.; Palkar, V. R.; Chattopadhyay, S.; Multani, M. Effect of Crystal Size Reduction on Lattice Symmetry and Cooperative Properties. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (9), 6135–6138. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.6135>.
- (161) Chadwick, B. M.; Frankiss, S. G. Vibrational Spectra and Structures of Some Dicyanoaurate(I) Complexes. *J. Mol. Struct.* **1976**, *31* (1), 1–9.
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)80113-5](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)80113-5).
- (162) Breda, S.; Reva, I. D.; Lapinski, L.; Nowak, M. J.; Fausto, R. Infrared Spectra of Pyrazine, Pyrimidine and Pyridazine in Solid Argon. *J. Mol. Struct.* **2006**, *786* (2-

- 3 SPEC. ISS.), 193–206. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.09.010>.
- (163) Molnár, G.; Cobo, S.; Mahfoud, T.; Vertelman, E. J. M.; van Koningsbruggen, P. J.; Demont, P.; Bousseksou, A. Interplay between the Charge Transport Phenomena and the Charge-Transfer Phase Transition in $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (6), 2586–2593. <https://doi.org/10.1021/jp8090478>.
- (164) Piedrahita-Bello, M.; Angulo-Cervera, J. E.; Courson, R.; Molnár, G.; Malaquin, L.; Thibault, C.; Tondou, B.; Salmon, L.; Bousseksou, A. 4D Printing with Spin-Crossover Polymer Composites. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (18), 6001–6005. <https://doi.org/10.1039/D0TC01532F>.
- (165) Rat, S.; Nagy, V.; Suleimanov, I.; Molnár, G.; Salmon, L.; Demont, P.; Csóka, L.; Bousseksou, A. Elastic Coupling between Spin-Crossover Particles and Cellulose Fibers. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (75), 11267–11269. <https://doi.org/10.1039/c6cc06137k>.
- (166) Manrique-Juarez, M. D.; Mathieu, F.; Shalabaeva, V.; Cacheux, J.; Rat, S.; Nicu, L.; Leïchlé, T.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. A Bistable Microelectromechanical System Actuated by Spin-Crossover Molecules. *Angew. Chem.* **2017**, *129* (28), 8186–8190. <https://doi.org/10.1002/ange.201702739>.
- (167) Manrique-Juarez, M. D.; Rat, S.; Mathieu, F.; Saya, D.; Séguy, I.; Leïchlé, T.; Nicu, L.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Microelectromechanical Systems Integrating Molecular Spin Crossover Actuators. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109* (6). <https://doi.org/10.1063/1.4960766>.
- (168) Angulo-Cervera, J. E.; Piedrahita-Bello, M.; Mathieu, F.; Leichle, T.; Nicu, L.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Investigation of the Effect of Spin Crossover on the Static and Dynamic Properties of MEMS Microcantilevers Coated with Nanocomposite Films of $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)@\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$. *Magnetochemistry* **2021**, *7* (8), 114. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7080114>.
- (169) Dugay, J.; Giménez-Marqués, M.; Venstra, W. J.; Torres-Cavanillas, R.; Sheombarsing, U. N.; Manca, N.; Coronado, E.; Van Der Zant, H. S. J. Sensing of the Molecular Spin in Spin-Crossover Nanoparticles with Micromechanical

- Resonators. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (11), 6778–6786.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10096>.
- (170) Davis, J. R. *Tensile Testing*; Davis, J. R., Ed.; ASM International: Materials Park, Ohio, USA, 2004. <https://doi.org/ttse2004>.
- (171) Xu, Y.; Chung, D. D. L.; Mroz, C. Thermally Conducting Aluminum Nitride Polymer-Matrix Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2001**, *32* (12), 1749–1757. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00023-9](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00023-9).
- (172) Wallner, G. M.; Major, Z.; Maier, G. A.; Lang, R. W. Fracture Analysis of Annealed PVDF Films. *Polym. Test.* **2008**, *27* (3), 392–402.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.01.006>.
- (173) Zhang, R.; Ying, C.; Gao, H.; Liu, Q.; Fu, X.; Hu, S. Highly Flexible Strain Sensors Based on Polydimethylsiloxane/Carbon Nanotubes (CNTs) Prepared by a Swelling/Permeating Method and Enhanced Sensitivity by CNTs Surface Modification. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, *171*, 218–225.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.11.034>.
- (174) Du, Y.; Wu, T.; Yan, N.; Kortschot, M. T.; Farnood, R. Fabrication and Characterization of Fully Biodegradable Natural Fiber-Reinforced Poly(Lactic Acid) Composites. *Compos. B. Eng.* **2014**, *56*, 717–723.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.012>.
- (175) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Heim, H. P.; Feldmann, M. Effects of Surface Modification on Dispersion, Mechanical, Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Injection Molded PLA-Hydroxyapatite Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2017**, *103*, 96–105.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.09.013>.
- (176) Kim, N.; Lienemann, S.; Petsagkourakis, I.; Alemu Mengistie, D.; Kee, S.; Ederth, T.; Gueskine, V.; Leclère, P.; Lazzaroni, R.; Crispin, X.; Tybrandt, K. Elastic Conducting Polymer Composites in Thermoelectric Modules. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15135-w>.
- (177) Kum, C. H. u.; Cho, Y.; Seo, S. H. o.; Joung, Y. K. i.; Ahn, D. J. un.; Han, D. K. eu. A Poly(Lactide) Stereocomplex Structure with Modified Magnesium Oxide

- and Its Effects in Enhancing the Mechanical Properties and Suppressing Inflammation. *Small* **2014**, *10* (18), 3783–3794.
<https://doi.org/10.1002/sml.201302880>.
- (178) Juhasz, J. A.; Best, S. M.; Brooks, R.; Kawashita, M.; Miyata, N.; Kokubo, T.; Nakamura, T.; Bonfield, W. Mechanical Properties of Glass-Ceramic A-W-Polyethylene Composites: Effect of Filler Content and Particle Size. *Biomaterials* **2004**, *25* (6), 949–955. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.07.005>.
- (179) Halpin, J. C. Stiffness and Expansion Estimates for Oriented Short Fiber Composites. *J. Compos. Mater.* **1969**, *3* (4), 732–734.
<https://doi.org/10.1177/002199836900300419>.
- (180) Alves, M.; Carlstedt, D.; Ohlsson, F.; Asp, L. E.; Pimenta, S. Ultra-Strong and Stiff Randomly-Oriented Discontinuous Composites: Closing the Gap to Quasi-Isotropic Continuous-Fibre Laminates. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2020**, *132*, 105826. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105826>.
- (181) Rincón-Iglesias, M.; Lizundia, E.; Costa, C. M.; Lanceros-Méndez, S. Tailoring Electrical and Mechanical Properties of All-Natural Polymer Composites for Environmentally Friendlier Electronics. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (4), 1448–1457. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01098>.
- (182) Fedotov, A. F. Hybrid Model of Homogenization of Engineering Elastic Moduli of Composites Reinforced with Ellipsoid Particles. *Compos. B. Eng.* **2020**, *182*, 107585. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107585>.
- (183) Wang, Z.; Singaravelu, A. S. S.; Dai, R.; Nian, Q.; Chawla, N.; Wang, R. Y. Ligand Crosslinking Boosts Thermal Transport in Colloidal Nanocrystal Solids. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59* (24), 9556–9563.
<https://doi.org/10.1002/anie.201916760>.
- (184) Moradi-Dastjerdi, R.; Behdinan, K. Temperature Effect on Free Vibration Response of a Smart Multifunctional Sandwich Plate. *J. Sandw. Struct. Mater.* **2020**, 1–23. <https://doi.org/10.1177/1099636220908707>.
- (185) Afdl, J. C. H.; Kardos, J. L. The Halpin-Tsai Equations: A Review. *Polym. Eng. Sci.* **1976**, *16* (5), 344–352. <https://doi.org/10.1002/pen.760160512>.

- (186) Le, Q. X.; Torero, J. L.; Dao, V. T. N. Understanding the Effects of Stress on the Coefficient of Thermal Expansion. *Int. J. Eng. Sci.* **2019**, *141*, 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2019.05.016>.
- (187) Arruda, E. M.; Boyce, M. C.; Jayachandran, R. Effects of Strain Rate, Temperature and Thermomechanical Coupling on the Finite Strain Deformation of Glassy Polymers. *Mech. Mater.* **1995**, *19* (2–3), 193–212. [https://doi.org/10.1016/0167-6636\(94\)00034-E](https://doi.org/10.1016/0167-6636(94)00034-E).
- (188) Johnsen, J.; Grytten, F.; Hopperstad, O. S.; Clausen, A. H. Influence of Strain Rate and Temperature on the Mechanical Behaviour of Rubber-Modified Polypropylene and Cross-Linked Polyethylene. *Mech. Mater.* **2017**, *114*, 40–56. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.003>.
- (189) Li, J.; Zhu, Z.; Li, T.; Peng, X.; Jiang, S.; Turng, L. S. Quantification of the Young's Modulus for Polypropylene: Influence of Initial Crystallinity and Service Temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (16), 1–7. <https://doi.org/10.1002/app.48581>.
- (190) Goodwin, A. L.; Calleja, M.; Conterio, M. J.; Dove, M. T.; Evans, J. S. O.; Keen, D. A.; Peters, L.; Tucker, M. G. Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in the Framework Material $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. *Science* **2008**, *319* (5864), 794–797. <https://doi.org/10.1126/science.1151442>.
- (191) Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Siegbahn, P. E. M.; Richardson, T. B.; Crabtree, R. H. Study of the N–H···H–B Dihydrogen Bond Including the Crystal Structure of BH_3NH_3 by Neutron Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (27), 6337–6343. <https://doi.org/10.1021/ja9825332>.
- (192) Weber, B.; Bauer, W.; Pfaffeneder, T.; Dîrtu, M. M.; Naik, A. D.; Rotaru, A.; Garcia, Y. Influence of Hydrogen Bonding on the Hysteresis Width in Iron(II) Spin-Crossover Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (21), 3193–3206. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100394>.
- (193) Li, N.; Xue, J.-P.; Liu, J.-L.; Wang, Y.-Y.; Yao, Z.-S.; Tao, J. Switchable on–off Spin-Crossover Properties of Iron(II) Compounds by Trimming Intermolecular Hydrogen Bonds. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (4), 998–1001.

- <https://doi.org/10.1039/C9DT04685B>.
- (194) Hiiuk, V. M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Golub, A. A.; Fritsky, I. O.; Gural'Skiy, I. A. Spin Crossover in 2D Iron(II) Phthalazine Cyanometallic Complexes. *Dalton Trans.* **2020**, 49 (16), 5302–5311. <https://doi.org/10.1039/d0dt00783h>.
- (195) Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, J.-Y.; Gómez-García, C. J.; Guionneau, P. The Key Role of the Intermolecular Π – π Interactions in the Presence of Spin Crossover in Neutral $[\text{Fe}(\text{Abpt})_2\text{A}_2]$ Complexes (A = Terminal Monoanion N Ligand). *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (19), 8921–8931. <https://doi.org/10.1021/ic800955r>.
- (196) Kroeber, J.; Audiere, J.-P.; Claude, R.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Haasnoot, J. G.; Groliere, F.; Jay, C.; Bousseksou, A. Spin Transitions and Thermal Hysteresis in the Molecular-Based Materials $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)$ and $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Htrz = 1,2,4-4H-Triazole; Trz = 1,2,4-Triazolato). *Chem. Mater.* **1994**, 6 (8), 1404–1412. <https://doi.org/10.1021/cm00044a044>.
- (197) Galet, A.; Muñoz, M. C.; Martínez, V.; Real, J. A. Supramolecular Isomerism in Spin Crossover Networks with Auophilic Interactions. *Chem. Commun.* **2004**, No. 20, 2268–2269. <https://doi.org/10.1039/B409974E>.
- (198) Bartual-Murgui, C.; Ortega-Villar, N. A.; Shepherd, H. J.; Muñoz, M. C.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Real, J. A. Enhanced Porosity in a New 3D Hofmann-like Network Exhibiting Humidity Sensitive Cooperative Spin Transitions at Room Temperature. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (20), 7217. <https://doi.org/10.1039/c0jm04387g>.
- (199) Grosjean, A.; Négrier, P.; Bordet, P.; Etrillard, C.; Mondieig, D.; Pechev, S.; Lebraud, E.; Létard, J.; Guionneau, P. Crystal Structures and Spin Crossover in the Polymeric Material $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)$ Including Coherent-Domain Size Reduction Effects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (5–6), 796–802. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201121>.
- (200) 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**, 2013 (5–6), 670–682.

- <https://doi.org/10.1002/ejic.201200980>.
- (201) Kucheriv, O. I.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Spin Crossover in Fe^{II} Cyanometallic Frameworks. *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *521*, 120303. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120303>.
- (202) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (5), 2142–2160. <https://doi.org/10.1063/1.1677511>.
- (203) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: New York/Heidelberg, 1993.
- (204) Wriedt, M.; Jeß, I.; Näther, C. Synthesis, Crystal Structure, and Thermal and Magnetic Properties of New Transition Metal–Pyrazine Coordination Polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (10), 1406–1413. <https://doi.org/10.1002/ejic.200801082>.
- (205) Real, J. A.; De Munno, G.; Munoz, M. C.; Julve, M. Crystal Structure and Magnetic Properties of Bis(Isothiocyanato)Bis(Pyrazine)Iron Polymer, a 2D Sheetlike Polymer. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (12), 2701–2704. <https://doi.org/10.1021/ic00012a026>.
- (206) Piñeiro-López, L.; Valverde-Muñoz, F. J.; Seredyuk, M.; Bartual-Murgui, C.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Cyanido-Bridged Fe^{II}–M^I Dimetallic Hofmann-Like Spin-Crossover Coordination Polymers Based on 2,6-Naphthyridine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (3–4), 289–296. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700920>.
- (207) Sirenko, V. Y.; Kucheriv, O. I.; Rotaru, A.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Direct Synthesis of Spin-Crossover Complexes: An Unexpectedly Revealed New Iron-Triazolic Structure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020* (48), 4523–4531. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejic.202000848>.
- (208) Ando, H.; Nakao, Y.; Sato, H.; Ohba, M.; Kitagawa, S.; Sakaki, S. Theoretical Study on High-Spin to Low-Spin Transition of {Fe(Pyrazine)[Pt(CN)₄]}: Guest-Induced Entropy Decrease. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511* (4), 399–404. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.084>.
- (209) Fernández-Blanco, Á.; Mariano, L. A.; Piñeiro-López, L.; Real, J. A.; Costa, J.

- S.; Poloni, R.; Rodríguez-Velamazán, J. A. Hidden Ordered Structure in the Archetypical Fe(Pyrazine)[Pt(CN)₄] Spin-Crossover Porous Coordination Compound. *CrystEngComm* **2022**, *24* (36), 6349–6356. <https://doi.org/10.1039/d2ce00895e>.
- (210) Rodríguez-Velamazán, J. A.; González, M. A.; Real, J. A.; Castro, M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Ohtani, R.; Ohba, M.; Yoneda, K.; Hijikata, Y.; Yanai, N.; Mizuno, M.; Ando, H.; Kitagawa, S. A Switchable Molecular Rotator: Neutron Spectroscopy Study on a Polymeric Spin-Crossover Compound. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (11), 5083–5089. <https://doi.org/10.1021/ja206228n>.
- (211) Orellana-Silla, A.; Meneses-Sánchez, M.; Turo-Cortés, R.; Muñoz, M. C.; Bartual-Murgui, C.; Real, J. A. Symmetry Breaking and Cooperative Spin Crossover in a Hofmann-Type Coordination Polymer Based on Negatively Charged $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_2\text{-}[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4])_2\}_n^{2n-}$ Layers ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}$). *Inorg. Chem.* **2023**, *62* (32), 12783–12792. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01332>.
- (212) Hiiuk, V. M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Room Temperature Hysteretic Spin Crossover in a New Cyanoheterometallic Framework. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (23), 3359–3362. <https://doi.org/10.1039/C8CC10260K>.
- (213) Hiiuk, V. M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Golub, A. A.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Spin Crossover in 2D Iron(II) Phthalazine Cyanometallic Complexes. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (16), 5302–5311. <https://doi.org/10.1039/D0DT00783H>.
- (214) Asher, M.; Bardini, M.; Catalano, L.; Jouclas, R.; Schweicher, G.; Liu, J.; Korobko, R.; Cohen, A.; Geerts, Y.; Beljonne, D.; Yaffe, O. Mechanistic View on the Order–Disorder Phase Transition in Amphidynamic Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14* (6), 1570–1577. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c03316>.
- (215) Li, R.; Levchenko, G.; Valverde-Muñoz, F. J.; Gaspar, A. B.; Ivashko, V. V.; Li, Q.; Xu, W.; Fylymonov, H.; Liu, B.; Real, J. A. The Joint Effect of Elasticity, Interaction Energy and Entropy on Behavior of Pressure- and Temperature-Induced Electronic Bistability in a Family of Two-Dimensional Hofman-like Coordination Polymers. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (31), 11388–11400.

- <https://doi.org/10.1039/D2TC02349K>.
- (216) Jain, A. B.; Deb, S. K. Order-Disorder Transition in Pentaerythritol Using Raman Scattering. *Solid State Commun.* **2020**, *318*, 113964.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.113964>.
- (217) Molnár, G.; Niel, V.; Gaspar, A. B.; Real, J.-A.; Zwick, A.; Bousseksou, A.; McGarvey, J. J. Vibrational Spectroscopy of Cyanide-Bridged, Iron(II) Spin-Crossover Coordination Polymers: Estimation of Vibrational Contributions to the Entropy Change Associated with the Spin Transition. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (38), 9701–9707. <https://doi.org/10.1021/jp025678a>.
- (218) Mañosa, L.; Planes, A. Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (11), 1603607.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201603607>.
- (219) Stern-Taulats, E.; Planes, A.; Lloveras, P.; Barrio, M.; Tamarit, J.-L.; Pramanick, S.; Majumdar, S.; Frontera, C.; Mañosa, L. Barocaloric and Magnetocaloric Effects in Fe₄₉Rh₅₁. *Phys. Rev. B* **2014**, *89* (21), 214105.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.214105>.
- (220) Matsunami, D.; Fujita, A.; Takenaka, K.; Kano, M. Giant Barocaloric Effect Enhanced by the Frustration of the Antiferromagnetic Phase in Mn₃GaN. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (1), 73–78. <https://doi.org/10.1038/nmat4117>.
- (221) Aznar, A.; Gràcia-Condal, A.; Planes, A.; Lloveras, P.; Barrio, M.; Tamarit, J.-L.; Xiong, W.; Cong, D.; Popescu, C.; Mañosa, L. Giant Barocaloric Effect in All-*d*-Metal Heusler Shape Memory Alloys. *Phys. Rev. Mater.* **2019**, *3* (4), 44406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.044406>.
- (222) Liu, K.; Zeng, H.; Qi, J.; Luo, X.; Zhao, X.; Zheng, X.; Yuan, Y.; Chen, C.; Ma, S.; Xie, R.; Li, B.; Zhong, Z. Microstructure and Giant Baro-Caloric Effect Induced by Low Pressure in Heusler Co₅₁Fe₁V₃₃Ga₁₅ Alloy Undergoing Martensitic Transformation. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *73*, 76–82.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.022>.
- (223) Cheng, P.-T.; Zhang, Z.; Kan, X.-C.; Zhang, C.-L.; Zhang, Z.-M.; Li, B.; Wang, D.-H. Low-Pressure-Induced Large Barocaloric Effect in MnAs_{0.94}Sb_{0.06} Alloy

- around Room Temperature. *Rare Met.* **2023**, *42* (12), 3977–3984.
<https://doi.org/10.1007/s12598-023-02374-1>.
- (224) Li, J.; Dunstan, D.; Lou, X.; Planes, A.; Mañosa, L.; Barrio, M.; Tamarit, J.-L.; Lloveras, P. Reversible Barocaloric Effects over a Large Temperature Span in Fullerite C₆₀. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (39), 20354–20362.
<https://doi.org/10.1039/D0TA05399F>.
- (225) Cirillo, L.; Greco, A.; Masselli, C. The Energy Performances of an Elastocaloric Device for Air Conditioning through Numerical Investigation. *Appl. Therm. Eng.* **2024**, *236*, 121517.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.121517>.
- (226) Dai, Z.; Shao, B.; Chen, Q.; Ding, Y.; Li, Y.; Zhang, M.; Yin, E.; She, X.; Zhang, X.; Zhao, D. Synergistic Advancement of Molecular Design and Dual Encapsulation Technology for High-Performance Room-Temperature Barocaloric Refrigeration Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (52), 2307822.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202307822>.
- (227) Liu, Y.; Zhou, H.; Xu, Z.; Liu, D.; Li, J.; Hu, F.; Ma, T. Giant Barocaloric Effect in Neopentylglycol-Graphene Nanosheets Composites with Large Thermal Conductivity. *Mater. Res. Lett.* **2022**, *10* (10), 675–681.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2086442>.
- (228) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Castro-García, S.; López-Beceiro, J.; Artiaga, R.; Señarís-Rodríguez, M. A. Giant Barocaloric Effect in the Ferroic Organic-Inorganic Hybrid [TPrA][Mn(Dca)₃] Perovskite under Easily Accessible Pressures. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 15715.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15715>.
- (229) Salvatori, A.; Aguilà, D.; Aromí, G.; Mañosa, L.; Planes, A.; Lloveras, P.; Pardo, L. C.; Appel, M.; Nataf, G. F.; Giovannelli, F.; Barrio, M.; Tamarit, J. L.; Romanini, M. Large Barocaloric Effects in Two Novel Ferroelectric Molecular Plastic Crystals. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11* (23), 12140–12150.
<https://doi.org/10.1039/d2ta10033a>.
- (230) Aznar, A.; Lloveras, P.; Romanini, M.; Barrio, M.; Tamarit, J.-L.; Cazorla, C.;

- Errandonea, D.; Mathur, N. D.; Planes, A.; Moya, X.; Mañosa, L. Giant Barocaloric Effects over a Wide Temperature Range in Superionic Conductor AgI. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1851. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01898-2>.
- (231) Lloveras, P.; Stern-Taulats, E.; Barrio, M.; Tamarit, J.-L.; Crossley, S.; Li, W.; Pomjakushin, V.; Planes, A.; Mañosa, L.; Mathur, N. D.; Moya, X. Giant Barocaloric Effects at Low Pressure in Ferrielectric Ammonium Sulphate. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 8801. <https://doi.org/10.1038/ncomms9801>.
- (232) Ren, Q.; Qi, J.; Yu, D.; Zhang, Z.; Song, R.; Song, W.; Yuan, B.; Wang, T.; Ren, W.; Zhang, Z.; Tong, X.; Li, B. Ultrasensitive Barocaloric Material for Room-Temperature Solid-State Refrigeration. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 2293. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29997-9>.
- (233) Salgado-Beceiro, J.; Nonato, A.; Silva, R. X.; García-Fernández, A.; Sánchez-Andújar, M.; Castro-García, S.; Stern-Taulats, E.; Señarís-Rodríguez, M. A.; Moya, X.; Bermúdez-García, J. M. Near-Room-Temperature Reversible Giant Barocaloric Effects in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Mn}[\text{N}_3]_3$ Hybrid Perovskite. *Mater. Adv.* **2020**, *1* (9), 3167–3170. <https://doi.org/10.1039/d0ma00652a>.
- (234) Kosugi, Y.; Goto, M.; Tan, Z.; Fujita, A.; Saito, T.; Kamiyama, T.; Chen, W.-T.; Chuang, Y.-C.; Sheu, H.-S.; Kan, D.; Shimakawa, Y. Colossal Barocaloric Effect by Large Latent Heat Produced by First-Order Intersite-Charge-Transfer Transition. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (25), 2009476. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202009476>.
- (235) Zhang, K.; Song, R.; Qi, J.; Zhang, Z.; Zhang, Z.; Yu, C.; Li, K.; Zhang, Z.; Li, B. Colossal Barocaloric Effect in Carboranes as a Performance Tradeoff. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (20), 2112622. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202112622>.
- (236) Zhang, Z.; Li, K.; Lin, S.; Song, R.; Yu, D.; Wang, Y.; Wang, J.; Kawaguchi, S.; Zhang, Z.; Yu, C.; Li, X.; Chen, J.; He, L.; Mole, R.; Yuan, B.; Ren, Q.; Qian, K.; Cai, Z.; Yu, J.; Wang, M.; Zhao, C.; Tong, X.; Zhang, Z.; Li, B. Thermal Batteries Based on Inverse Barocaloric Effects. *Sci. Adv.* **2024**, *9* (7), eadd0374.

<https://doi.org/10.1126/sciadv.add0374>.

- (237) Li, J.; Barrio, M.; Dunstan, D. J.; Dixey, R.; Lou, X.; Tamarit, J.-L.; Phillips, A. E.; Lloveras, P. Colossal Reversible Barocaloric Effects in Layered Hybrid Perovskite (C₁₀H₂₁NH₃)₂MnCl₄ under Low Pressure Near Room Temperature. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (46), 2105154.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202105154>.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Основні кристалографічні параметри та умови проведення рентгеноструктурного аналізу для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ в НС та ВС станах.

Сполука	$[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ (НС)	$[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ (ВС)
Емпірична формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{FeN}_6$	$\text{C}_{10}\text{B}_2\text{FeN}_6$
Молекулярна маса	295.74	281.6
Температура / К	293	368
Просторова група	$I4/mmm$	$I4/mmm$
$a / \text{Å}$	6.797(3)	7.2289(4)
$b / \text{Å}$	6.797(3)	7.2289(4)
$c / \text{Å}$	16.082(5)	15.7178(15)
Об'єм / Å^3	743.0(7)	821.36
Z	2	2
$\rho_{\text{розра.}} / \text{г см}^{-3}$	1.322	1.139
$\mu / \text{мм}^{-1}$	1.008	7.299
Розмір кристалу / мм^3	$0.10 \times 0.10 \times 0.01$	—
$\theta_{\text{мін}} / \theta_{\text{макс}} / ^\circ$	6.508 / 57.954	—
Кількість рефлексів зібраних / незалежних	1478 / 299	—
R_{int}	0.1421	—
G.O.F.	1.104	—
R_1 (усі дані)	0.0784	0.01165
wR_2 (усі дані)	0.1465	0.01960
CCDC	2179860	2179861

Обрані довжини зв'язків для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ в НС та ВС станах.

Атом	Атом	Довжина для НС / Å	Довжина для ВС / Å
Fe1	N1	1.952(10)	2.146(4)
Fe1	N2	1.996(6)	2.176(4)
N1	C1	1.140(15)	1.139(5)
N2	C2	1.328(8)	1.328(2)
C1	B1	1.58(2)	1.579(6)
C2	C2 ¹	1.389(15)	1.416(9)
¹⁾ X, 1 – Y, Z			

Обрані кути для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ в НС та ВС станах.

Атом	Атом	Атом	Кут для НС / °	Кут для ВС / °
C2	N2	Fe1	122.2(4)	123.24
C2 ¹	N2	C2	115.5(8)	113.5(13)
N2	C2	C2 ²	122.2(4)	123.2(17)
¹⁾ X, 1 – Y, 1 – Z; ²⁾ 2 – X, Y, Z				

Обрані торсійні кути для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ в НС та ВС станах.

A	B	C	D	Кут для НС / °	Кут для ВС / °
Fe1	N2	C2	C2 ¹	180.002(2)	180.00
¹⁾ 2 – X, Y, Z					

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у журналах, що входять до Scopus та Web of Science:

1. **Bibik Y.S.** Switchable nanoparticles based on Fe(II)-Au(I) spin-crossover coordination polymer / **Y.S. Bibik**, I.O. Fritsky, O.I. Kucheriv, A.I. Marynin, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, I.A. Gural'skiy // Journal of Molecular Structure. – 2024. – Vol. 1318. – P. 139302. (*Особистий внесок: синтез наночастинок, мікроскопічні, оптичні та спектроскопічні дослідження наночастинок, обробка та узагальнення результатів, написання манускрипту статті*) (Inorganic Chemistry (2023): **Q2**).

2. R. Li Colossal barocaloric effect of the spin-crossover compound $\{\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2\}$ near room temperature / R. Li, Z. Zhang, **Y.S. Bibik**, I.A. Gural'skiy, I.V. Zatovsky, Z. Liu, Q. Li, B. Li, G. Levchenko, B. Liu // Applied Physics Letters. – 2024. – Vol. 124. – P. 122202. (*Особистий внесок: синтез та дослідження комплексу, узагальнення результатів, написання частини статті*) (Physics and Astronomy (miscellaneous), 2023: **Q1**).

3. **Bibik Y.S.** Cooperative Spin Crossover above Room Temperature in the Iron(II) Cyanoborohydride–Pyrazine Complex / **Y.S. Bibik**, S. Shova, A. Rotaru, S. Shylin, I.O. Fritsky, R.D. Lampeka, I.A. Gural'skiy // Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 61, No. 37. – P. 14761–14769. (*Особистий внесок: синтез комплексу та композиту, оптичні та спектроскопічні дослідження комплексу та композиту, обробка та узагальнення результатів, написання манускрипту статті*) (Chemistry (miscellaneous), 2022: **Q1**).

4. **Bibik Y.S.** Tunable mechanical properties of $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ -PVDF composite films with spin transitions / **Y.S. Bibik**, J.E. Angulo-Cervera, R.D. Lampeka, I.A. Gural'skiy // Polymer. – 2022. – Vol. 238. – P. 124410. (*Особистий внесок: синтез композитів, оптичні та термомеханічні дослідження композитів, обробка та узагальнення результатів, написання манускрипту статті*) (Materials Chemistry, 2022: **Q1**).

5. Gheorghe A.-C. Anomalous Pressure Effects on the Electrical Conductivity of the Spin Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ / A.-C. Gheorghe, **Y.S. Bibik**, O.I. Kucheriv, D.D. Barakhtii, M.-V. Boicu, I. Rusu, A. Diaconu, I.A. Gural'skiy, G. Molnár, A. Rotaru // *Magnetochemistry*. – 2020. – Vol. 6(3). – P. 1–8. (*Особистий внесок: синтез зразків та їх дослідження методом імпедансної спектроскопії, обробка та узагальнення результатів, написання частини статті*) (*Chemistry (miscellaneous)*, 2021: **Q2**).

Тези доповідей на конференціях

1. Композити $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ -ПВДФ: оптичні та механічні властивості / **Бібік Ю.С.**, Сальмон Л., Мольнар Г., Буссексу А., Лампека Р.Д., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – 19-21 травня 2021 р. Київ. – С. 140.

2. Механічні властивості полімерних композитів зі спіновим переходом / **Бібік Ю.С.**, Сальмон Л., Мольнар Г., Буссексу А., Наумова Д.Д., Лампека Р.Д., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – 20-22 травня 2020 р. Київ. – С. 196.

3. Nanoobjects and composites with high temperature spin transitions towards electrical switches / **Y.S. Bibik**, A. Rotaru, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, R.D. Lampeka, I.O. Fritsky, I.A. Gural'skiy // 10th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev. – 3-5 June 2019 Toulouse. – CO23.

4. Нанооб'єкти і композити з високотемпературним спіновим переходом / **Бібік Ю.С.**, Ротару А., Сальмон Л., Мольнар Г., Буссексу А., Лампека Р.Д., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 15-17 травня 2019 р. Київ. – С. 141.

5. Нанооб'єкти і композити із високотемпературним спіновим переходом / **Бібік Ю.С.**, Ротару А., Сальмон Л., Мольнар Г., Буссексу А., Фрицький І.О., Гуральський І.О. // XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України. – 17-20 вересня 2018 р. Дніпро. – С. 116.

Патенти України

1. Патент 154972 UA, МПК (2024.01) C01B 35/00 (2006.01) C01G 49/00. Спосіб отримання ферумвмісного комплексу зі спіновим переходом формули $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, де pz – піразин / **Бібік Ю.С.**, Гуральський І.О., Фрицький І.О.; власник Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – № u 2023 01536; заявл. 07.04.2023; опубл. 10.01.2024, Бюл. № 2, 2024 р.