

Корисна модель належить до області матеріалознавства та технології матеріалів і може бути використана для отримання багатофункціональних матеріалів-перемикачів з метою інтеграції їх в механічні, електричні та оптичні пристрої.

Відомий спосіб отримання комплексу складу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{SeCN})_2]$ [1], який включає перемішування реагентів ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, піразин та KNCSe) у воді протягом 60 хвилин за кімнатної температури, подальше відділення осаду шляхом фільтрації, промивання водою та діетиловим ефіром і сушіння на повітрі. Недоліком способу є неможливість отримання комплексу зі спіновим переходом в результаті здійснення такого способу. Отримана речовина є непридатною для створення перемикачів, які можна було б використовувати у різноманітних пристроях. Крім цього, спосіб отримання ферумвмісних сполук у воді супроводжується ризиком проходження побічних процесів окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Також відомий спосіб отримання монокристалів комплексу складу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]$ методом повільної дифузії за допомогою Н-подібної скляної трубки [2]. Цей метод полягає у наповненні водним розчином піразину однієї ланки трубки, у наповненні другої ланки трубки водним розчином $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та KSCN та у нашаруванні на вищезазначені розчини зв'язуючого проміжного шару дистильованої води, у результаті чого отримують систему з повільнодифундуючих назустріч один одному розчинів вихідних реагентів. Далі отриману систему герметизують під шаром аргону. Через 3 тижні утворені коричневі кристали відбирають, промивають водою і сушать. Недоліком такого способу є неможливість отримання комплексу зі спіновим переходом, що б дозволило використовувати таку речовину як матеріал для створення матеріалів-перемикачів, які можна було б використовувати у різноманітних пристроях.

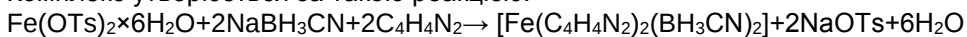
Задача корисної моделі є створення способу отримання ферумвмісного комплексу зі спіновим переходом формули $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, тобто нової кристалічної комплексної сполуки зі спіновим переходом, яка би характеризувалася петлею термічного гістерезису, центрованою за близько кімнатної температури.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб отримання ферумвмісного комплексу зі спіновим переходом формули $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, де pz - піразин, включає здійснення наступних кроків:

- отримання етанольного розчину $\text{Fe}(\text{BH}_3\text{CN})_2$ шляхом диспергування двократного надлишку 2,5 % розчину NaBH_3CN в етанолі з наступним змішуванням з 20 % розчином $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в етанолі;
- відділення отриманого етанольного розчину $\text{Fe}(\text{BH}_3\text{CN})_2$ від нерозчиненого надлишку NaBH_3CN шляхом центрифугування;
- змішування отриманого етанольного розчину $\text{Fe}(\text{BH}_3\text{CN})_2$ з трикратним надлишком піразину (ліганду) в етанолі (33 % розчин);
- витримка отриманої суміші протягом 60 хвилин;
- центрифугування темно-червоного полікристалічного порошку $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ з наступним його промиванням етанолом та сушінням.

Спосіб забезпечує одержання ферумвмісного ціаноборгідридного комплексу зі спіновим переходом формули $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, де pz - піразин, що містить один центр феруму(II), який структурно пов'язаний екваторіально з чотирма молекулами піразинових лігандів та аксіально з двома ціаноборгідридними групами. Відповідно до корисної моделі, має термічний гістерезис, центрований при 332 K, а як ліганд використовується піразин. Саме такий склад комплексу виражає сукупність суттєвих ознак, необхідних і достатніх для досягнення технічного результату.

Комплекс утворюється за такою реакцією:



(де $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ - pz - піразин; OTs - пара - толуенсульфонат).

Одержання полікристалічної форми нового ферумвмісного комплексу зі спіновим переходом проводили за такою процедурою:

Надлишок NaBH_3CN (100,5 мг, 1,6 ммоль, 2 екв.) диспергували в етанолі (5 мл) і змішували з розчином $\text{Fe}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (202,4 мг, 0,4 ммоль, 1 екв.) в етанолі (1 мл). Отриманий розчин $\text{Fe}(\text{BH}_3\text{CN})_2$ відділяли від осаду центрифугуванням і при перемішуванні додавали 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 $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ видаляли з розчину центрифугуванням, промивали етанолом і сушили на повітрі. Вихід: 60,5 мг (51 %). У кожному випадку як розчинник застосовувався етанол 96 %.

Корисна модель пояснюється графічними зображеннями, на яких показані: фіг. 1 - ключовий фрагмент кристалічної будови комплексу;

фіг. 2 - температурна залежність магнітної сприйнятливості (χ_{MT} для полікристалічної форми комплексу);

фіг. 3 - дослідження спінового переходу у ферумвмісному комплексі за допомогою методу диференційної скануючої калориметрії;

Кристалічна будова комплексу встановлена методом рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр Oxford-Diffraction XCALIBUR E, CCD детектор. Мо анод та графітовий монохроматор). Дані збирали

при 293 К. Структура була вирішена з використанням методу внутрішнього фазування та уточнена методом найменших квадратів. 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 "моделі вершника".

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

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. Фрагмент його структури, що ілюструє координаційну сферу $\text{Fe}(\text{II})$, показано на фіг. 1. Кожен іон заліза(II) знаходиться на специфічній позиції, він має координаційне оточення $[\text{FeN}_6]$ у формі злегка стиснутого октаедра, який складається з двох аксіальних монодентатних аніонів BH_3CN^- і чотирьох екваторіальних атомів нітрогену з місткових піразинових лігандів. Аксіальні зв'язки коротші за екваторіальні, 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 розу порядкування між двома позиціями в отриманій структурі (50:50). З отриманого плоского структурного фрагмента утворюються двовимірні шари у площині ab з іонами феруму у вузлах та піразиновими лігандами як містки. Основними слабкими взаємодіями, що відповідають за стабілізацію двовимірних шарів у тривимірному супрамолекулярному каркасі, є контакти $\text{C-H} \cdots \text{N-B}$. Ці контакти відомі як диводневі зв'язки. Дані взаємодії відповідають за упаковку двовимірних шарів за типом ABAB, що є причиною утворення щільного тривимірного супрамолекулярного упорядкування та гарантує відсутність вільного простору для будь-якого включення гостя. А саме відсутність гостей відповідає за стабільність поведінки спінового переходу.

Індексція рентгенофазової дифрактограми показала, що елементарна комірка комплексу збільшується на 10,6 % унаслідок спінового переходу. Слід зазначити, дане розширення об'єму комірки є достатньо високим порівняно з іншими комплексами зі спіновим переходом (зазвичай розширення сягає 2-10 %). Ця зміна відбувається через розширення на 6,3 % в напрямках a і b внаслідок видовження зв'язку Fe-N та всупереч скороченню на 2,2 % вздовж напрямку c .

На фіг. 2 наведено температурну залежність магнітної сприйнятливості полікристалічного порошку $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ в діапазоні 273-373 К, яка доводить наявність петлі термічного гістерезису. Температури спінового переходу для полікристалічної форми комплексу, відповідно до циклів охолодження та нагрівання, дорівнюють $T_{1/2\downarrow} = 338 \text{ K}$ та $T_{1/2\uparrow} = 326 \text{ K}$ (з шириною петлі гістерезису 12 К). Спіновий перехід відтворюється і в наступному термічному циклі, як видно з суперпозиції двох кривих переходу. Такого роду різкі переходи вище кімнатної температури не є широко розповсюдженими і є одними з найцікавіших, оскільки вони відбуваються за технологічно важливих температур і забезпечують канал пам'яті, викликаний петлею гістерезису.

Криві диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), отримані для $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$, показані на фіг. 3 як функція $\Delta C_p(T)$. При нагріванні спостерігається ендотермічний пік при 338 К, а крива охолодження має екзотермічний пік при 322 К.

Отримані критичні температури близькі до отриманих даних під час магнітних досліджень. Середні значення зміни ентальпії (ΔH) і зміни ентропії (ΔS), пов'язані зі спіновим переходом, $\Delta H = 19,4 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ і $\Delta S = 58,7 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \text{K}^{-1}$, відповідають значенням, які зазвичай спостерігаються для інших кооперативних спінових переходів.

Таким чином, комплекси $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]$ і $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{SeCN})_2]$, які отримують шляхом здійснення способів з відомого рівня техніки, є структурними аналогами отриманого комплексу $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{BH}_3\text{CN})_2]$ відповідно до способу, який заявляється. На противагу до відомих аналогів, новий двовимірний метало-органічний каркас демонструє кооперативний спіновий перехід вище кімнатної температури. Цей перехід є різким, завершеним і відтворюваним, і відбувається у технологічно привабливому діапазоні температур. Спіновий перехід супроводжується істотною зміною кольору та значною зміною об'єму. Разом із простотою синтезу з використанням комерційно доступних вихідних речовин та стабільністю у робочому діапазоні температур новий комплекс є привабливим матеріалом-перемикачем для різноманітних застосувань, зокрема для виготовлення термохромних сенсорів або маркерів.

Джерела інформації:

1. M. Wriedt and C. Nather, Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie, 17.02.2011, 637, 666-671.
2. J. A. Real, G. De Munno, M. C. Munoz and M. Julve, Inorg. Chem., 01.06.1991, 30, 2701-2704.

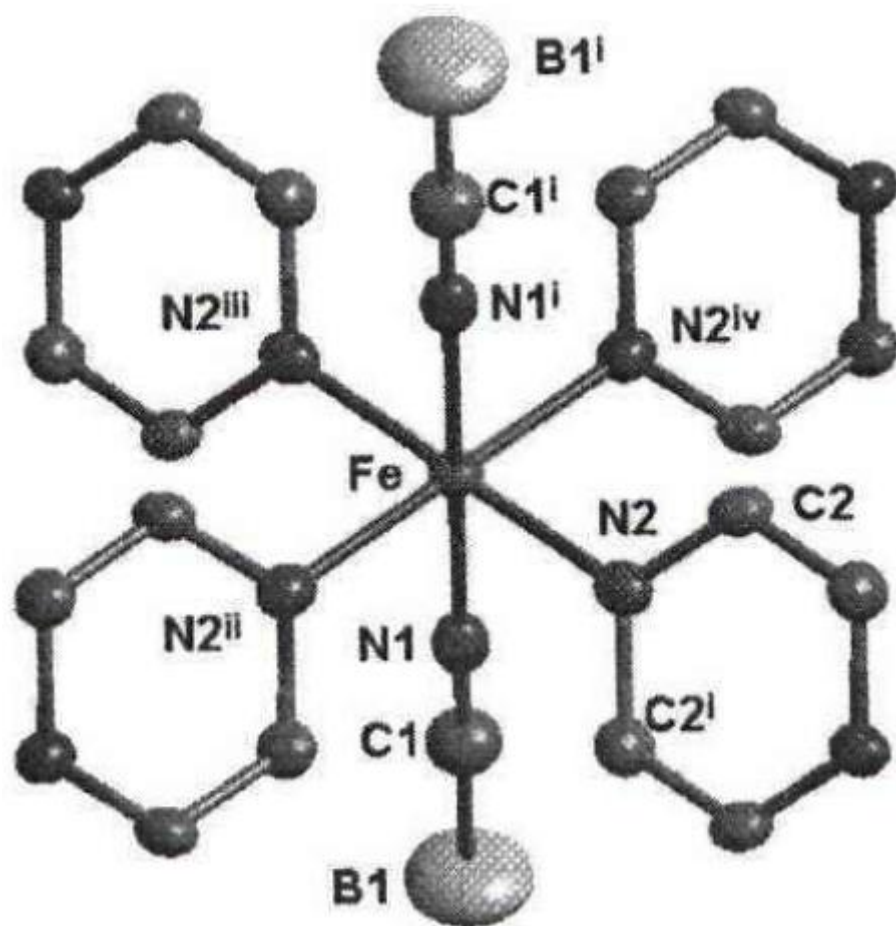


Fig. 1

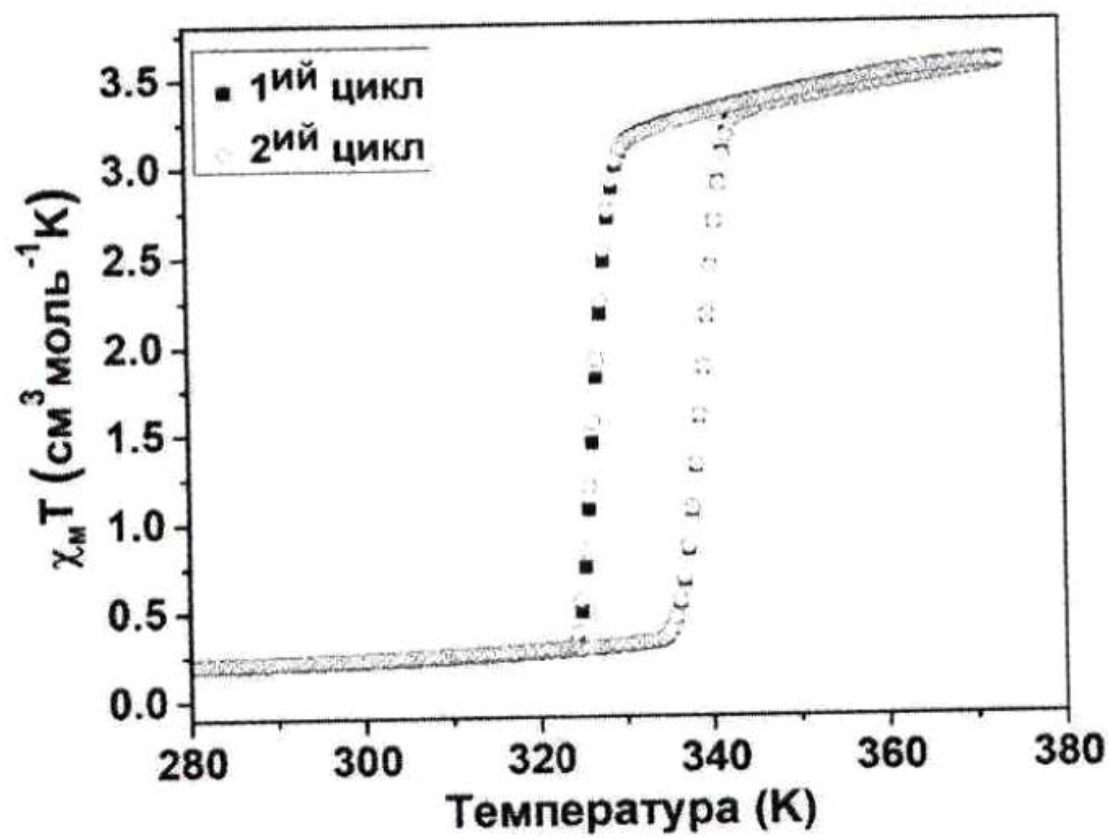
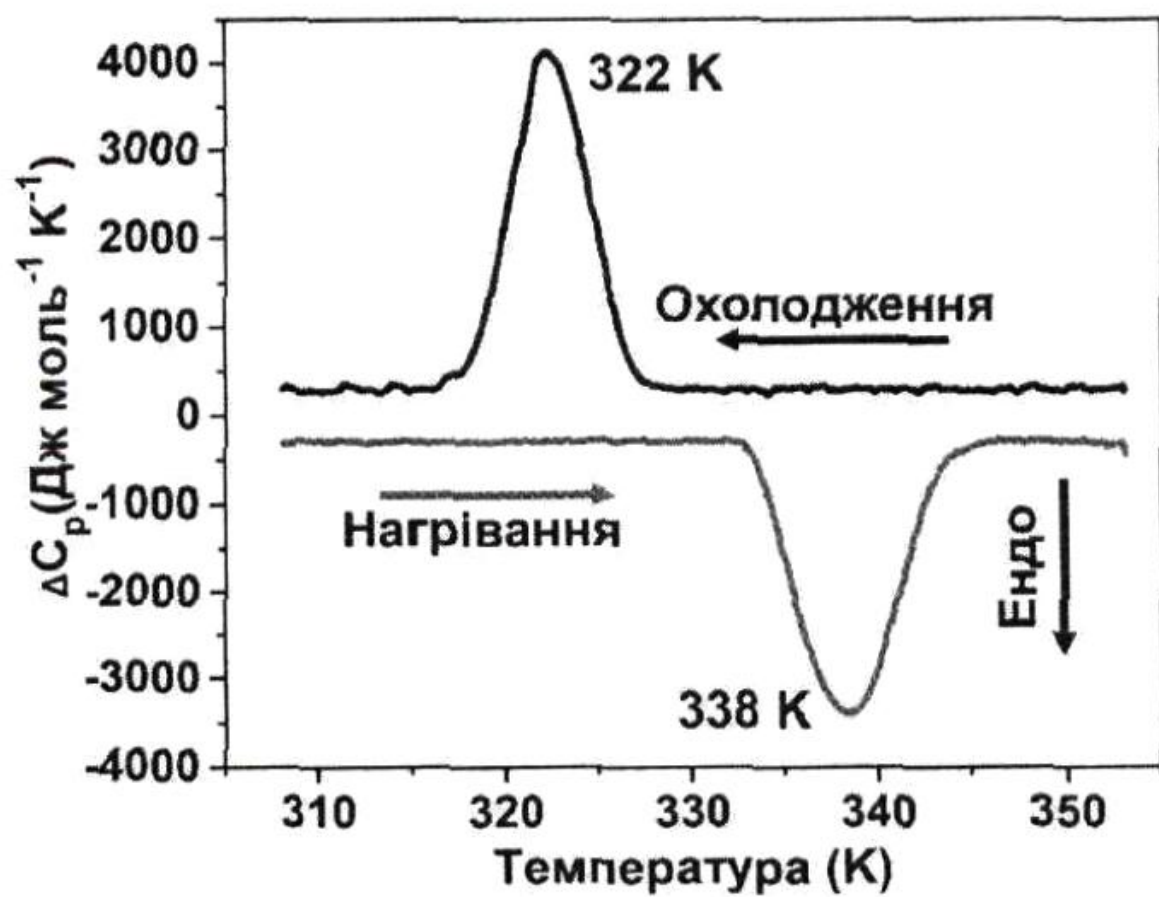


Fig. 2



Фіг. 3