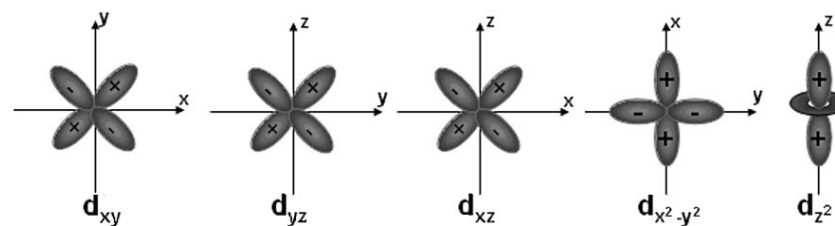
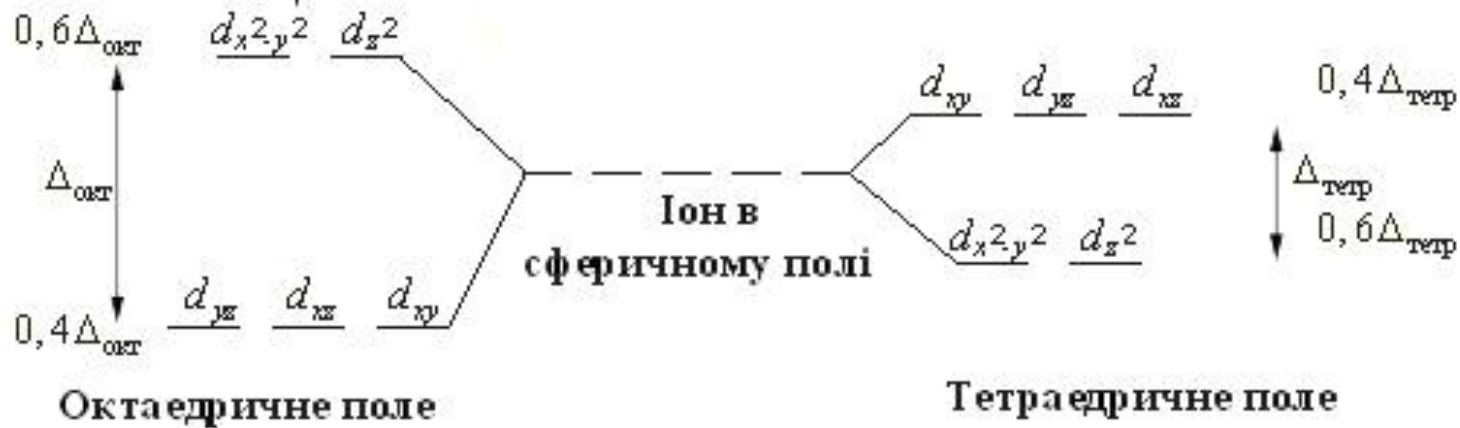
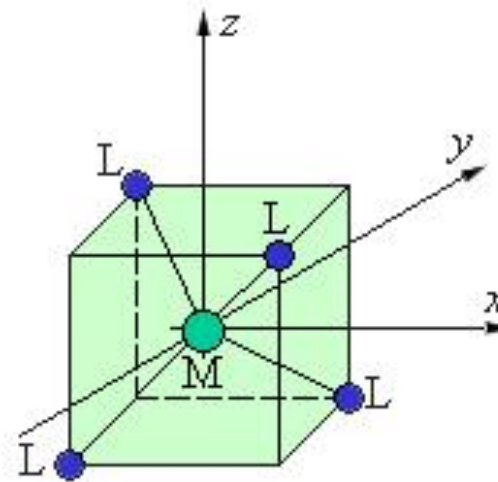
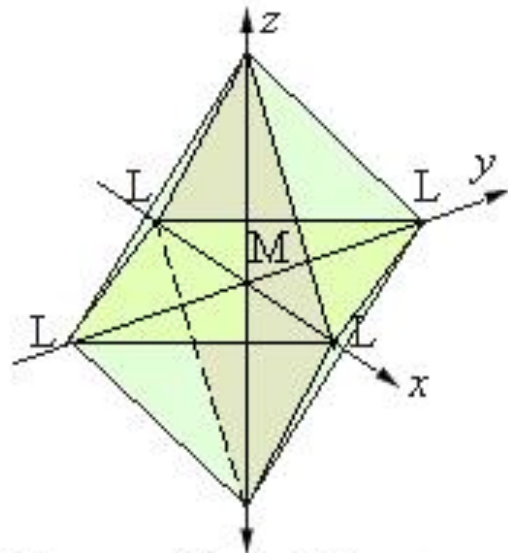


# СПІН-КРОСОВЕР В КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУКАХ

**Спін-кросовер** – різка зміна магнітної сприйнятливості координаційної сполуки внаслідок зміни температури або зміни зовнішнього тиску

Температура спін кросоверу, або сама можливість прояву цього явища, може залежати від складу речовини, зокрема, наявності певного субстрату, що може використовуватися для створення матеріалів з керованими властивостями.

# Основи теорії кристалічного поля



# Основи теорії кристалічного поля

$d^3$

--

+++  
S = 3/2

$d^4$

$d^5$

$d^6$

**Сильне поле:**  
 $\Delta > E_{\text{зпарювання}}$

**Слабке поле:**  
 $\Delta < E_{\text{зпарювання}}$

--  
# # #  
S = 1

+ -  
+ + +  
S = 2

--  
# # #  
S = 1/2

+ +  
+ + +  
S = 5/2

--  
# # #  
S = 0

+ +  
# # #  
S = 2

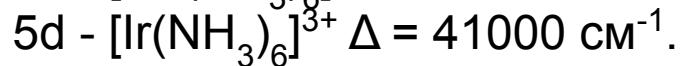
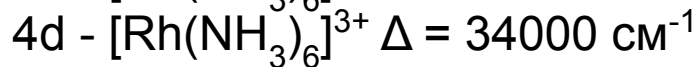
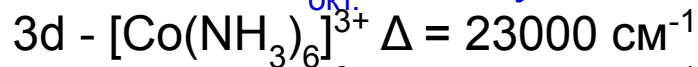
+ -  
# # #  
S = 1/2

+ +  
# # #  
S = 3/2

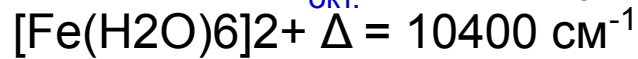
# Основи теорії кристалічного поля

Типові величини  $\Delta_{\text{окт.}}$  в координаційних сполуках

Залежність  $\Delta_{\text{окт.}}$  від іону положення в періодичній системі

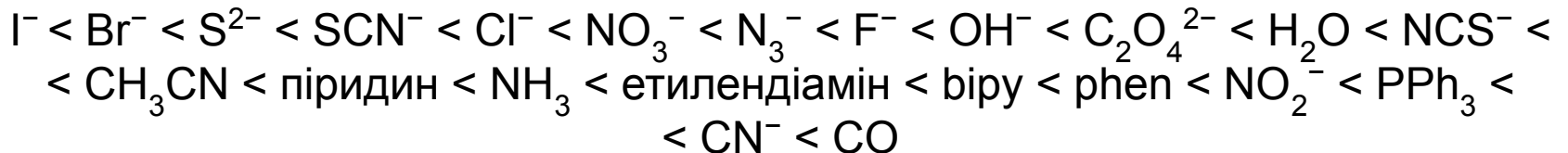


Залежність  $\Delta_{\text{окт.}}$  від заряду іону металу

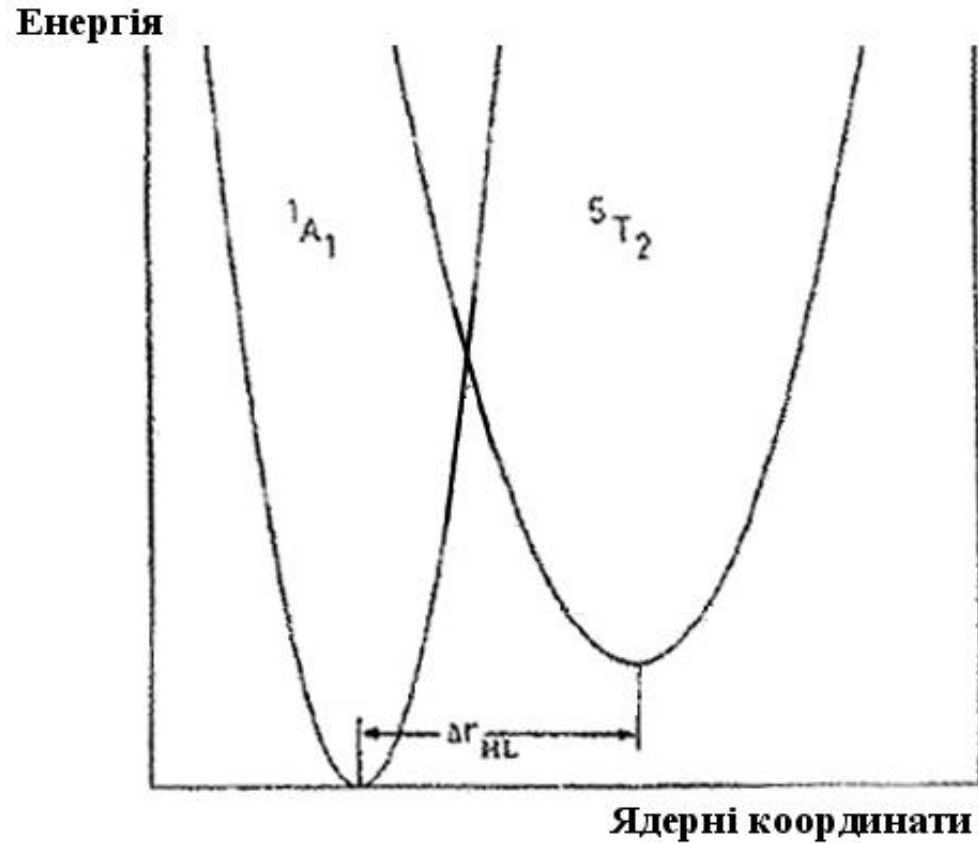
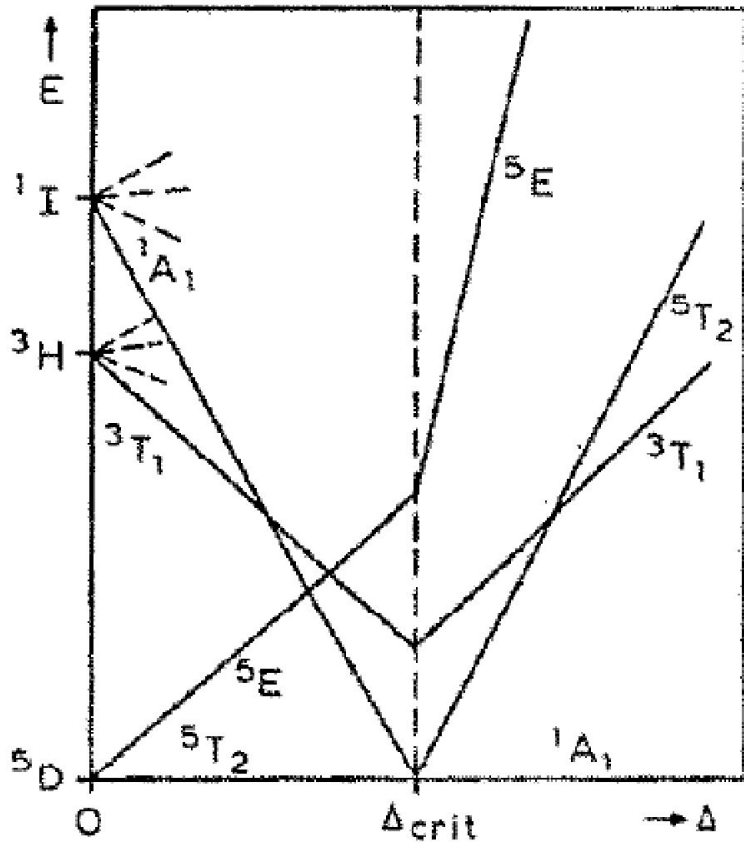


Залежність  $\Delta_{\text{окт.}}$  від типу ліганду

Спекрохімічний ряд – ряд лігандів в порядку зростання  $10 Dq$ :



# Що є причиною спі́н-кросоверу?



Діаграма Танабе-Сугано (спрощено)  
для іону з конфігурацією  $d^6$

# Що є причиною спін-кросоверу?

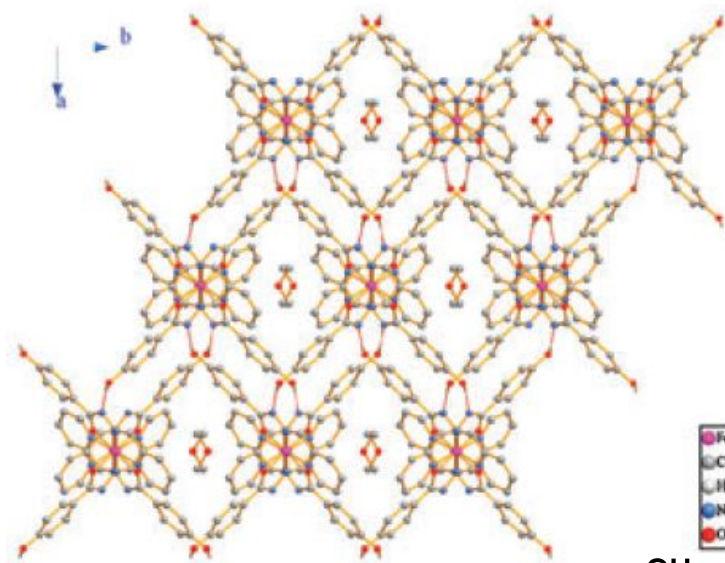
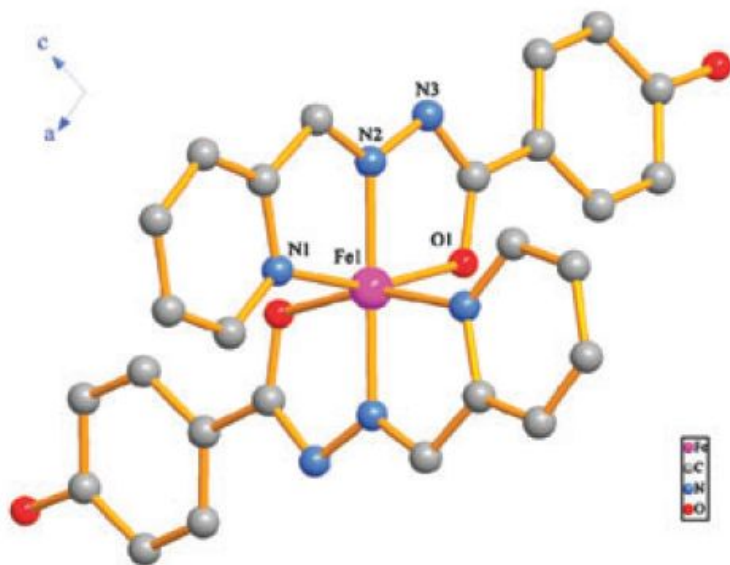
Будь-яка зміна сили кристалічного поля, тобто підсилення впливу лігандів на електрони на d-орбіталях іону металу за рахунок

- зменшення/збільшення відстаней M-L при зниженні/збільшенні температури
- зменшення/збільшення відстаней M-L при збільшенні/зменшенні тиску (тисячі атм)
- зміна електронних характеристик ліганду, в граничному випадку - координація нових лігандів

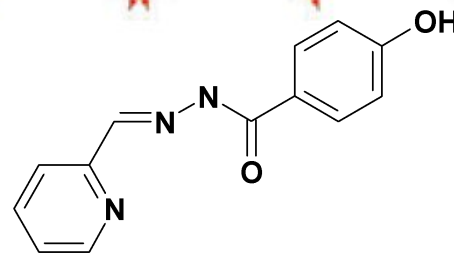
# Зміна температури спін-кросоверу при десольватації

Явище спін-кросоверу не виникає і не зникає, але його характеристики (температура переходу) змінюється

L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, T. Zhang, Z.-M. Wang, M. Yuan, S. Gao  
*Chem. Commun.*, 2010, 46, 2554–2556

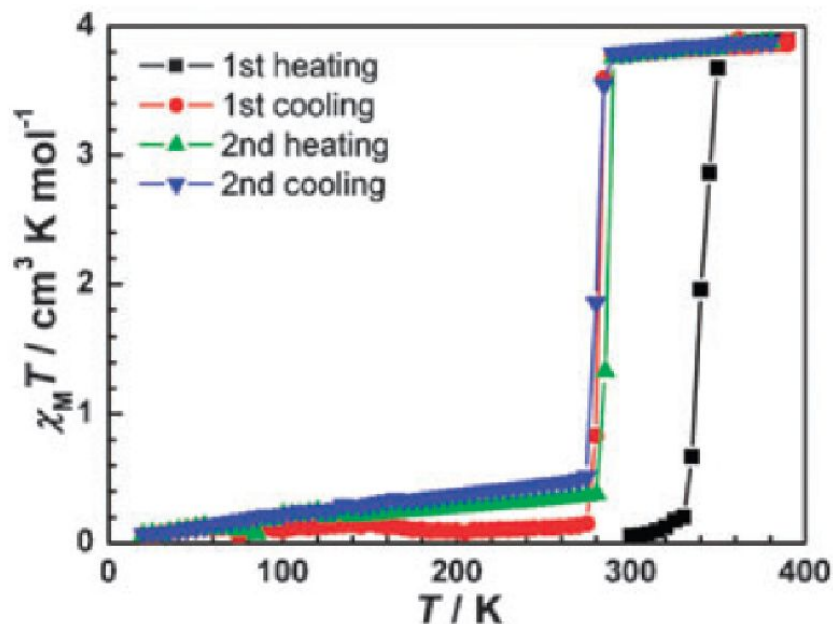


Будова комплексу FeL<sub>2</sub> x CH<sub>3</sub>OH

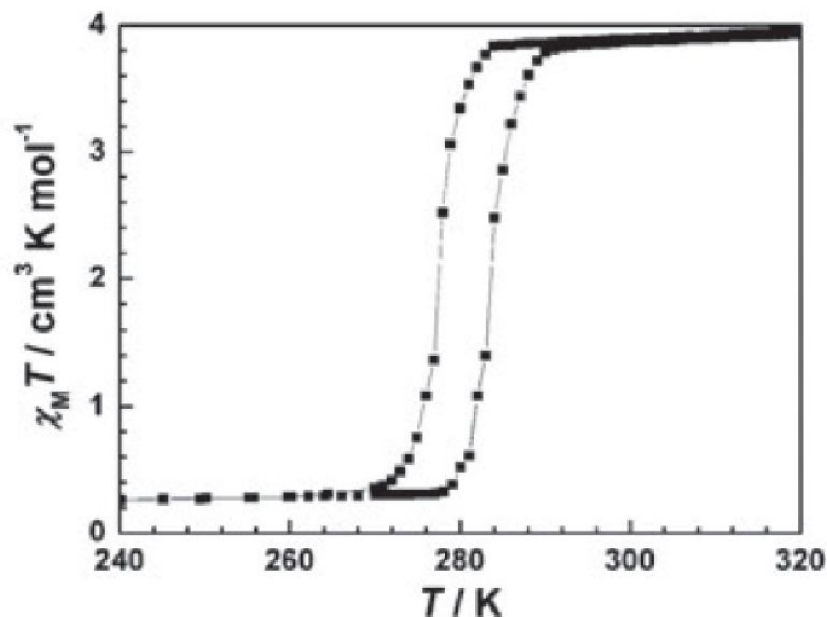




## Зміна температури спін-кросоверу при десольватації



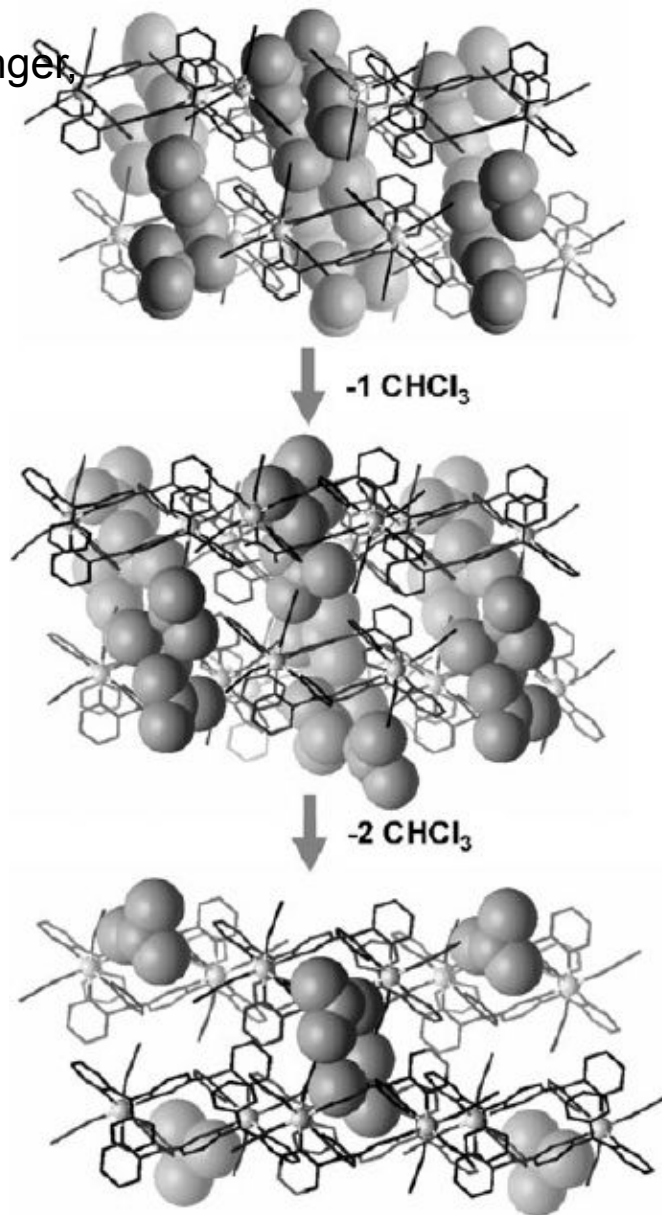
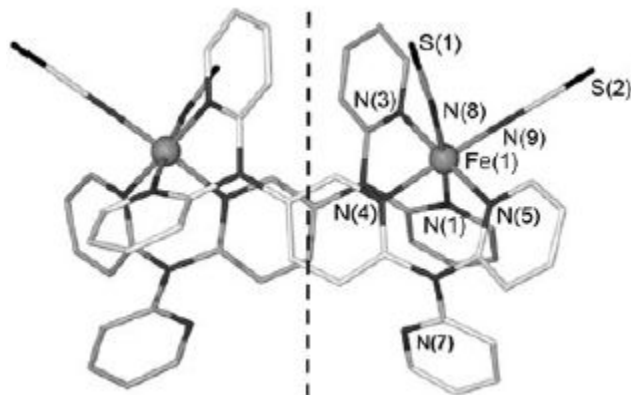
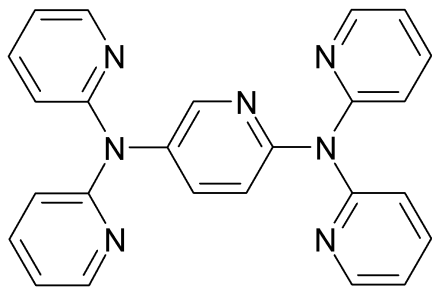
Залежність  $\chi T$  від  $T$  для сольвату  $1 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (перший цикл в режимі нагрівання) і десольватованого зразку **1**. Десольватація відбувається в камері магнетометру (SQUID) після 1-го циклу нагрівання-охолодження.

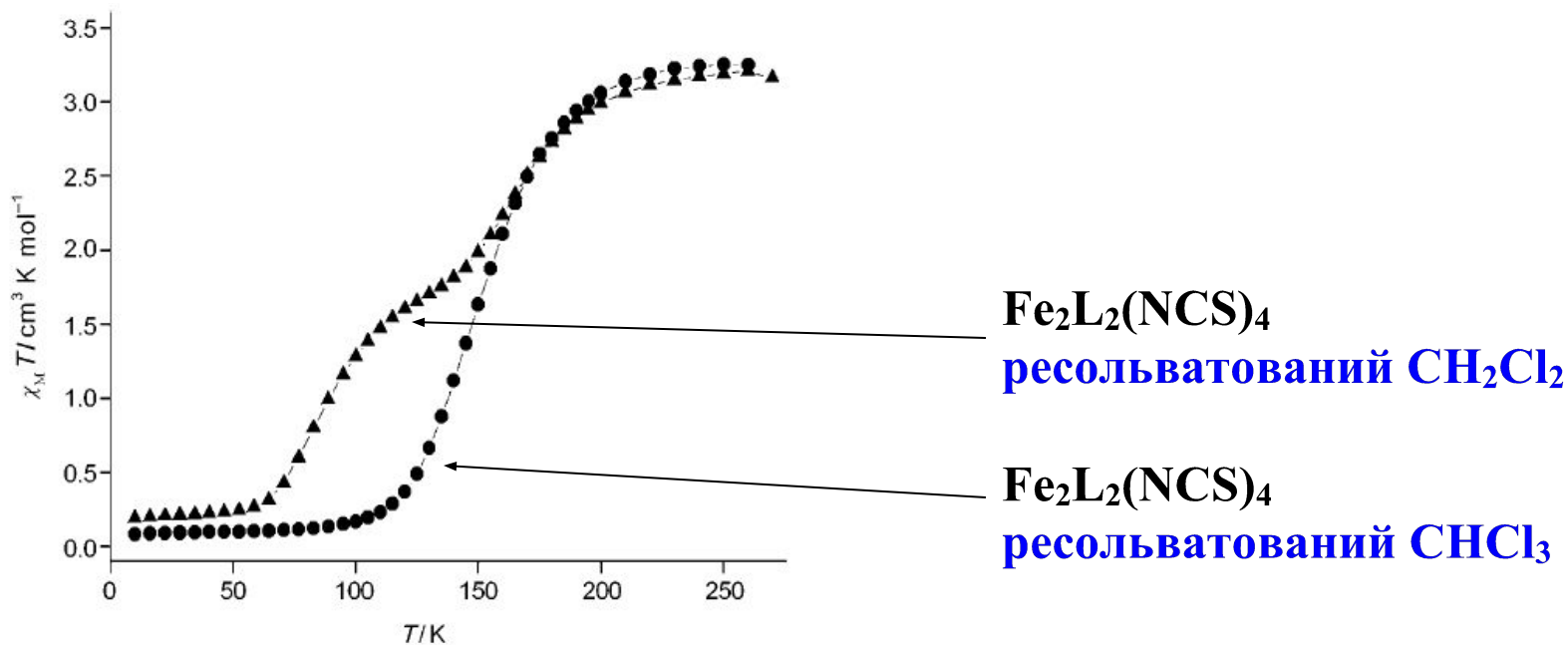
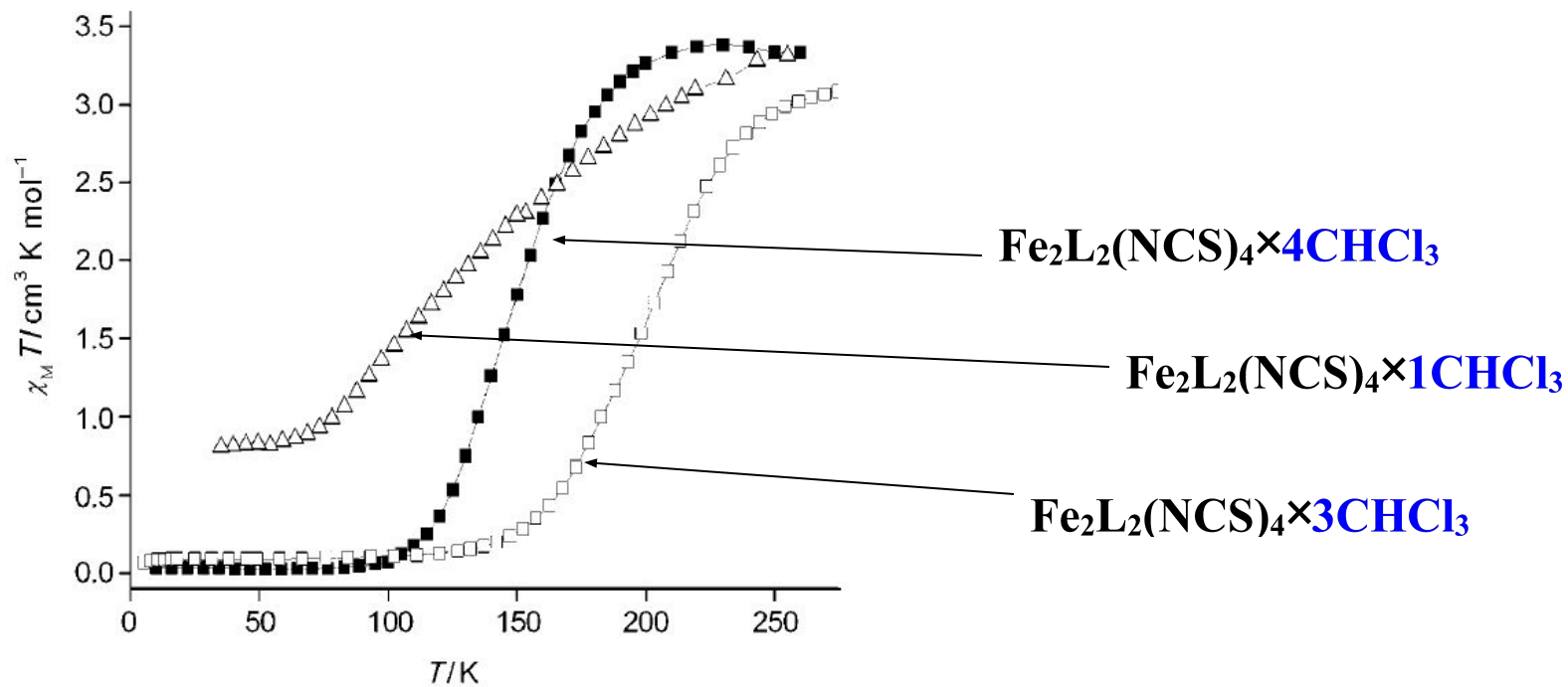


Залежність  $\chi T$  від  $T$  для зразку, спеціально десольватованого в вакуумі.

# Залежність характеристик спін-кросоверу від наявності розчинника в порах

J. J. M. Amoore, S. M. Neville, B. Moubaraki, S. S. Iremonger,  
K. S. Murray, J.-F. Letard, C. J. Kepert  
*Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1973 – 1982





# Математичний опис спін-кросоверу, індукованого зміною температури

$$\chi_{\text{mol}} = x_{\text{HS}} \chi_{\text{HS}} + (1 - x_{\text{HS}}) \chi_{\text{LS}}$$

$$x_{\text{HS}} = \frac{\chi_{\text{mol}} T - (\chi T)_{\text{LT}}}{(\chi T)_{\text{HT}} - (\chi T)_{\text{LT}}}$$

$$(\chi T)_{\text{LS}} = C_0 g_{\text{LS}}^2 S_{\text{LS}} (S_{\text{LS}} + 1) / 3$$

$$(\chi T)_{\text{HS}} = C_0 g_{\text{HS}}^2 S_{\text{HS}} (S_{\text{HS}} + 1) / 3$$

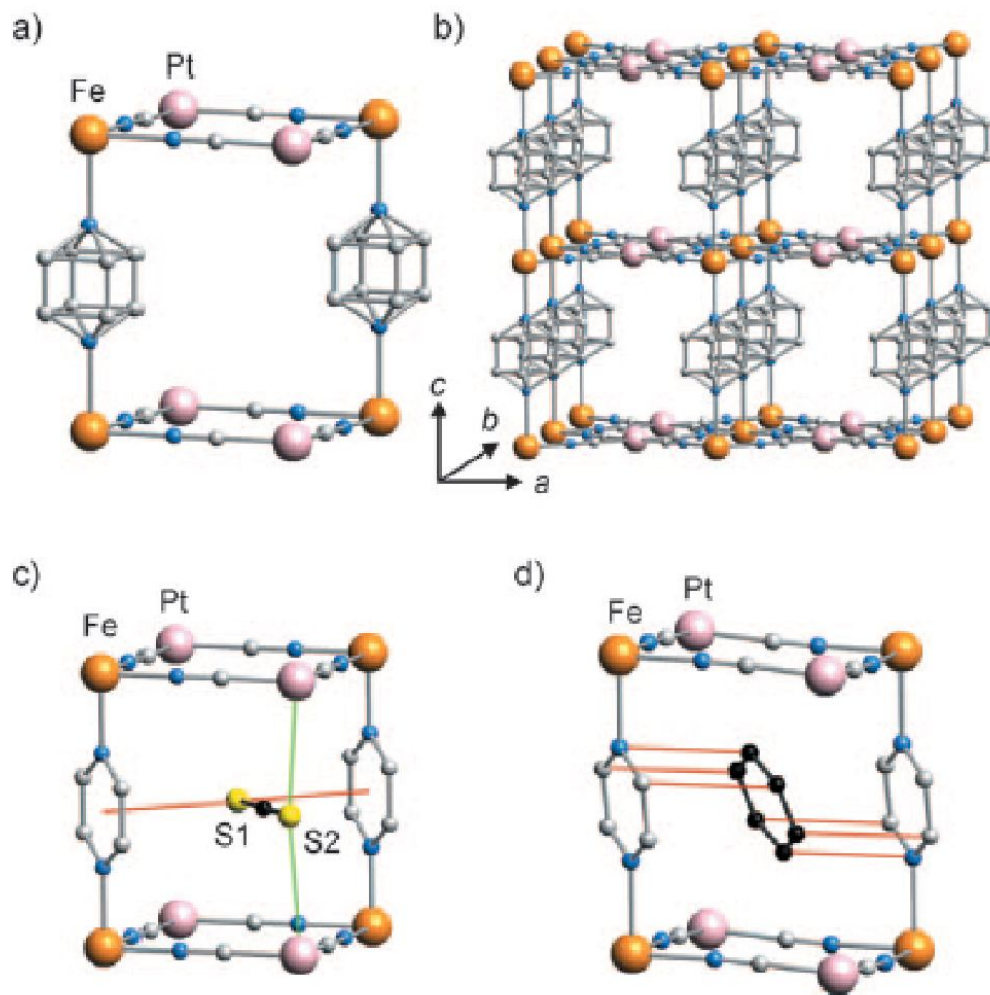
Константа рівноваги:

$$K = \frac{x_{\text{HS}}}{1 - x_{\text{HS}}}$$

Описується законом Вант-Гофа  
( $\ln K$  лінійно залежить від  $1/T$ )

# Зміна характеристик спін-кросоверу при заміні молекул-гостей

M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 4767 – 4771



Кристалічні структури  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  ( $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) та сполук включення з  $\text{CS}_2$  і піразином ( $1 \cdot \text{CS}_2$  та  $1 \cdot \text{pz}$ ).

a) і b) - фрагменти кристалічної ґратки  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

c) фрагмент кристалічної ґратки  $1 \cdot \text{CS}_2$ .

d) фрагмент кристалічної ґратки  $1 \cdot \text{pz}$ .

Fe (оранжевий),

Pt (рожевий),

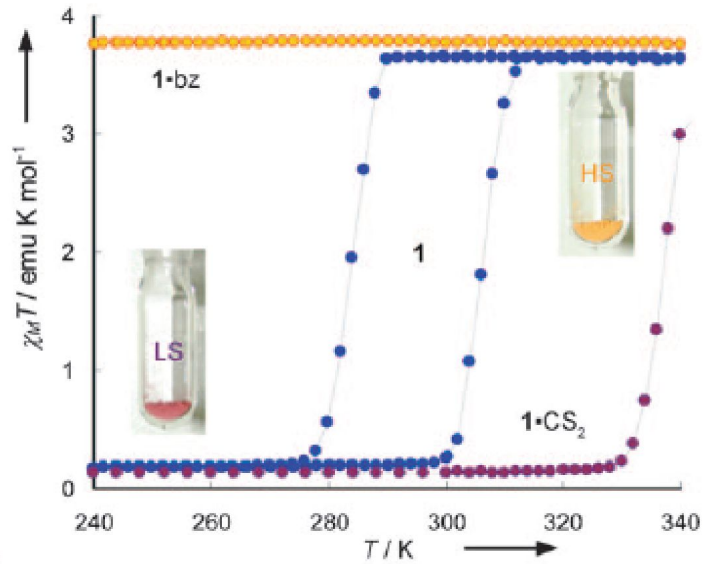
N (блакитний),

C (сірий), S (жовтий),

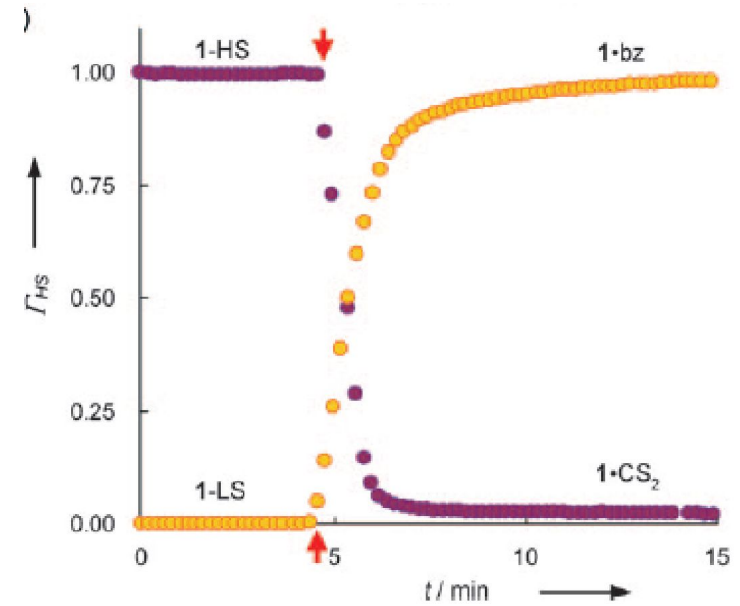
молекули-гості чорні (крім S);

*Показано найближчі контакти між крист. ґраткою і молекулами-гостями*

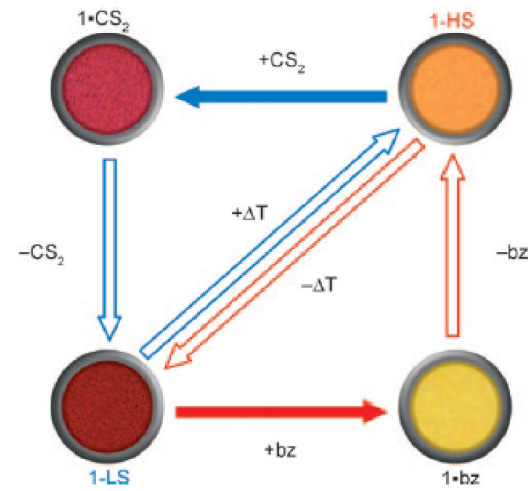
# Зміна характеристик спін-кросоверу при заміні молекул-гостей



Залежність магнітної сприйняливості від температури для  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  (**1**), аддуктів з бензолом і  $\text{CS}_2$



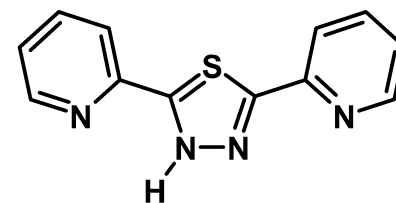
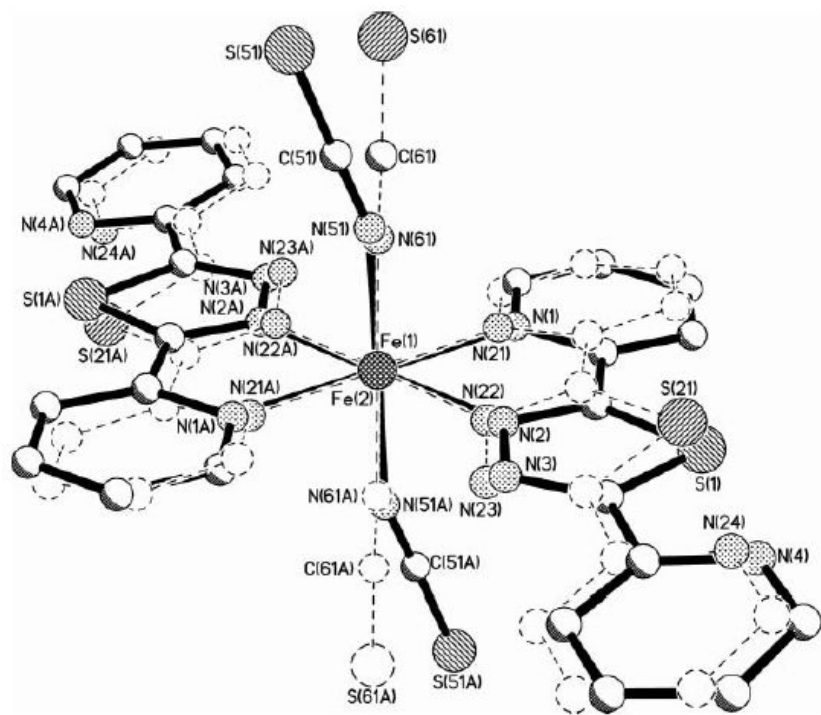
Зміна магнітної сприйняливості **1** при витримуванні в парах бензолу або  $\text{CS}_2$



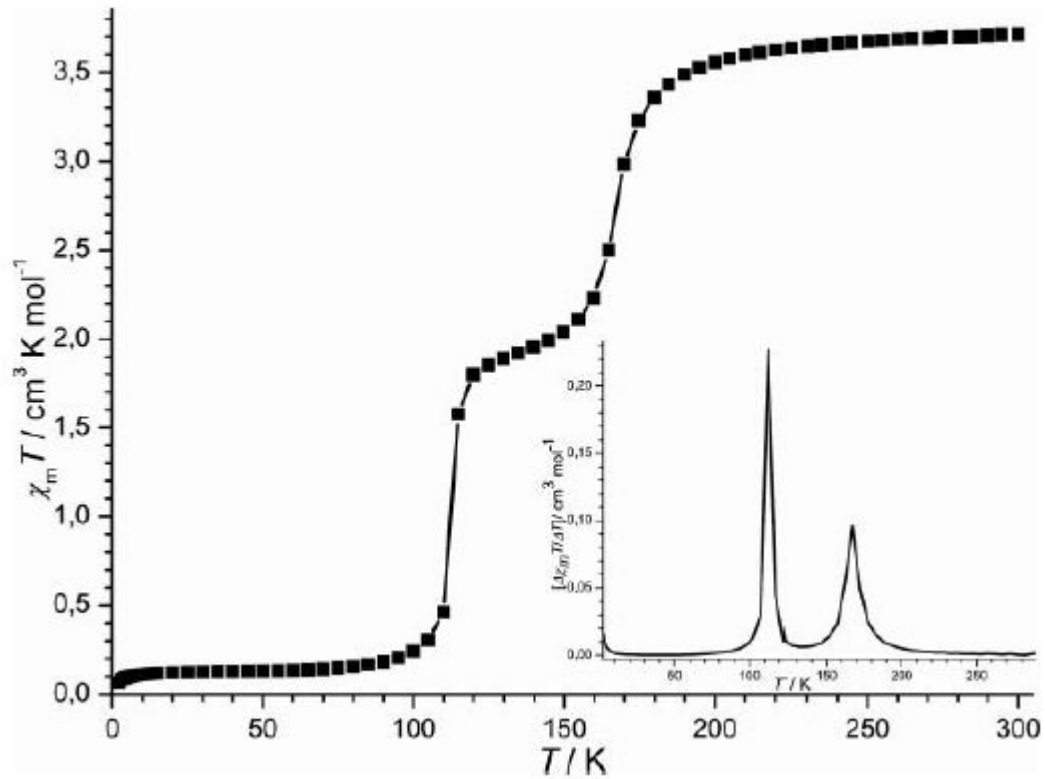
# Двостадійний спін-кросовер

J. Klingele, D. Kaase, M. H. Klingele, J. Lach, S. Demeshko  
*Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1689–1691

Порівняння структури високоспінової (HS, Fe(1), суцільні лінії) і низькоспінової (LS, Fe(2), штрих-пунктир) форм  $\text{FeL}_2(\text{NCS})_2$ .

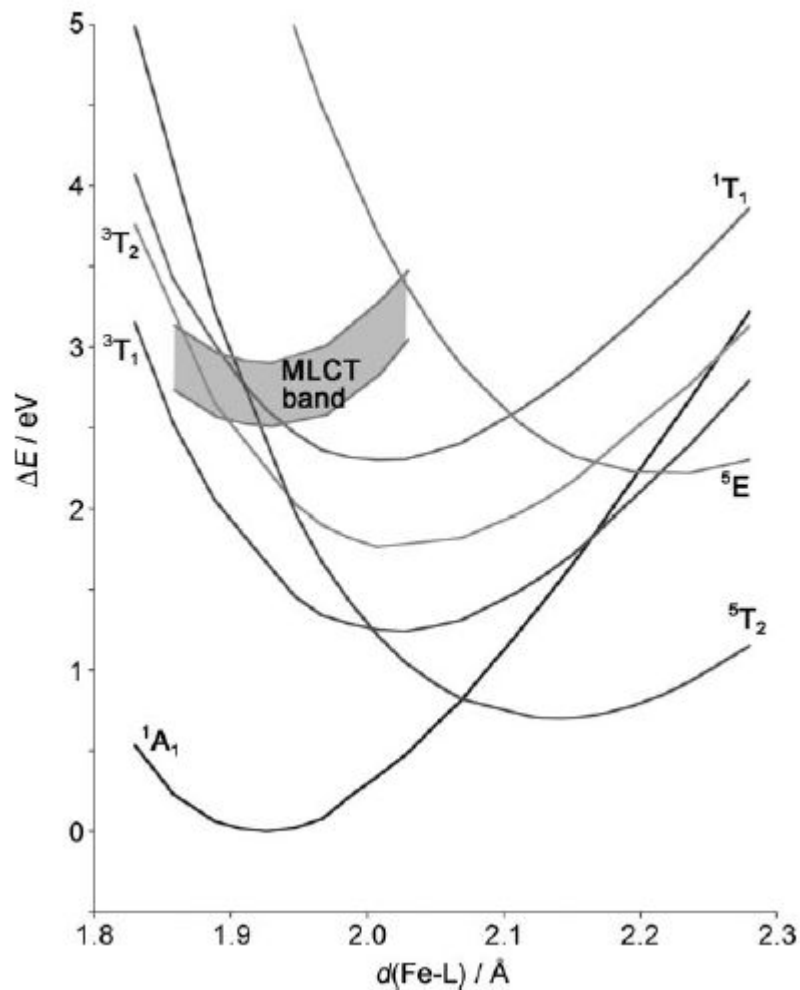


# Двостадійний спін-кросовер





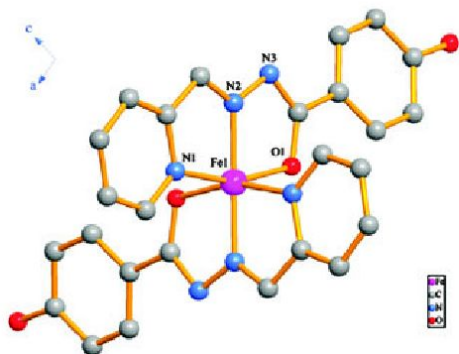
# Спін-кросовер, індукований освітленням



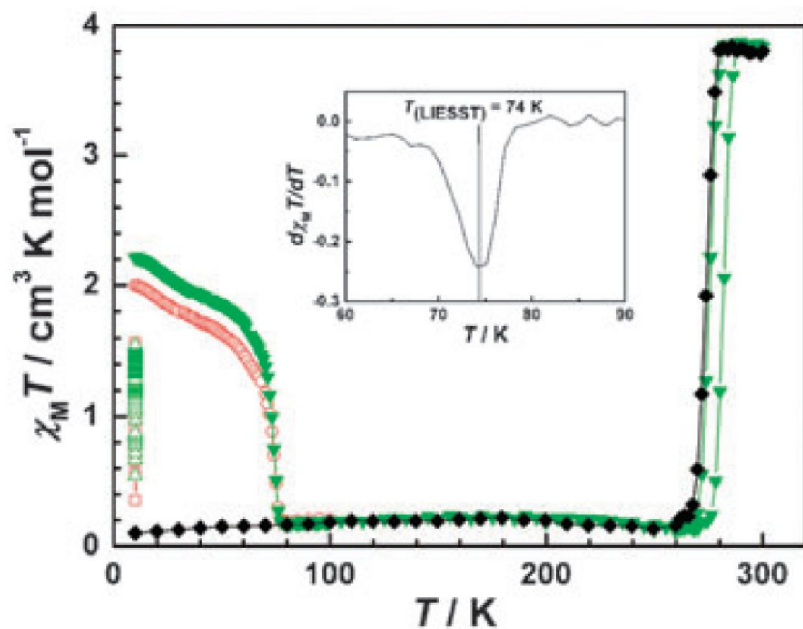
Перехід у збуджений стан  
при поглинанні світла

Діаграма з роботи  
C. de Graaf, C. Sousa  
*Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4550 – 4556

# Спін-кросовер, індукований освітленням



L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, T. Zhang, Z.-M. Wang, M. Yuan, S. Gao  
*Chem. Commun.*, 2010, 46, 2554–2556



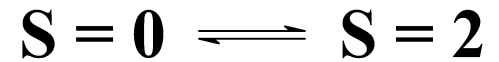
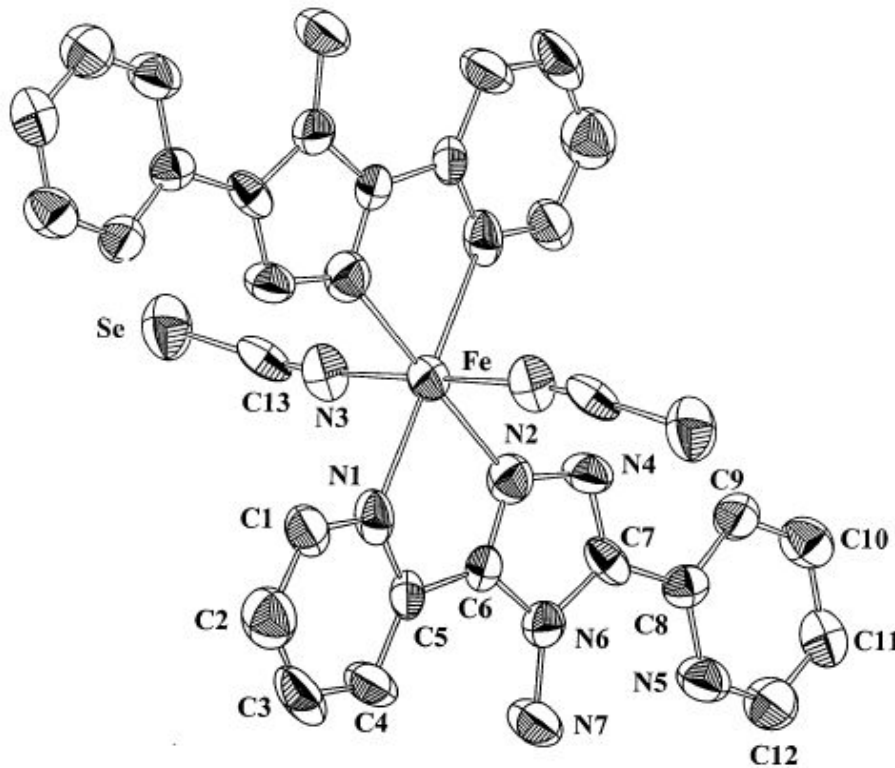
Залежності  $\chi T$  від  $T$  для FeL<sub>2</sub> (десольватований) без опромінення і при опроміненні світлом при 10 K. Різні криві відповідають результату опромінення світлом з різною довжиною хвилі (зелене або червоне)

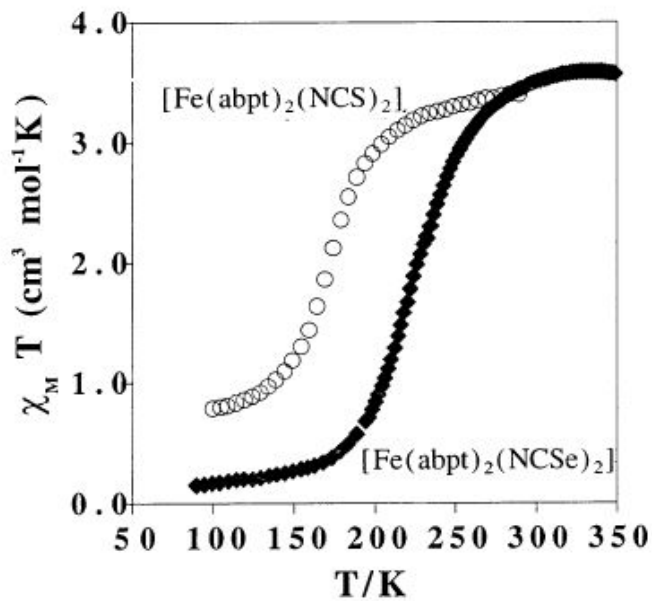
# Спін-кросовер, індукований освітленням

N. Moliner, M. C. Muñoz, S. L. Kazan, J. A. Real, J.-F. L. Rodríguez, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* 1999, 291, 279

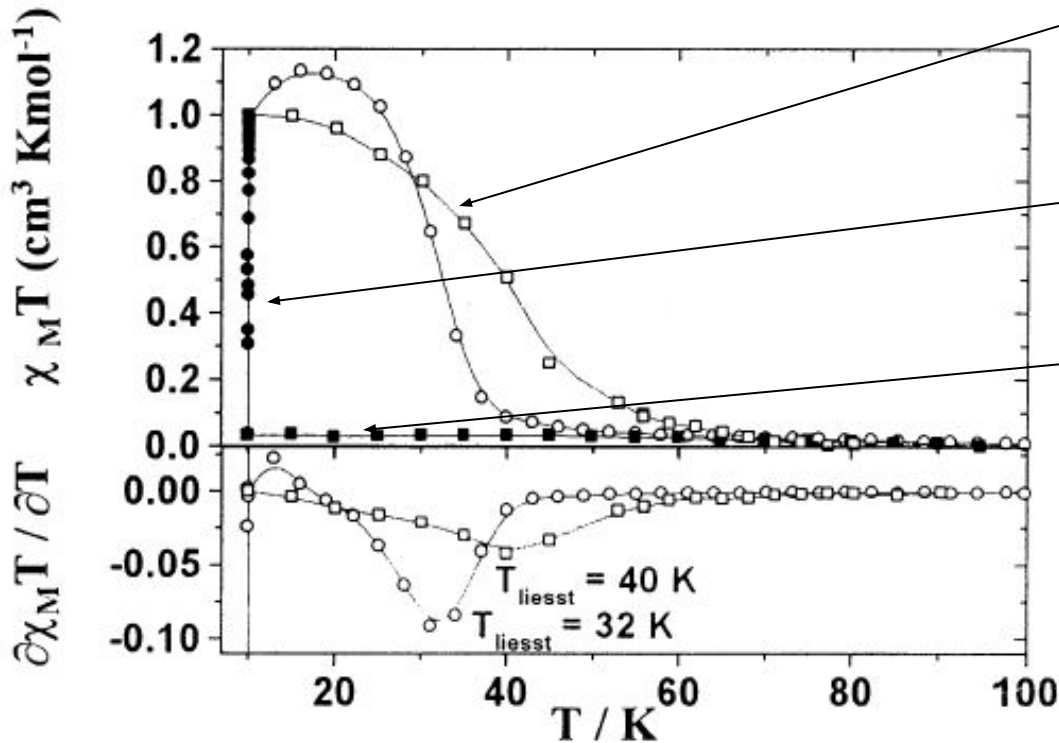


abpt = 4-аміно-3,5-біс(піридин-2-іл)-1,2,4-тріазол





Залежність  $\chi$  від  $T$  без опромінення



3. Опромінення 1 годину при 10 К и подальше нагрівання без опромінення

2. Опромінення 1 годину при 10 К

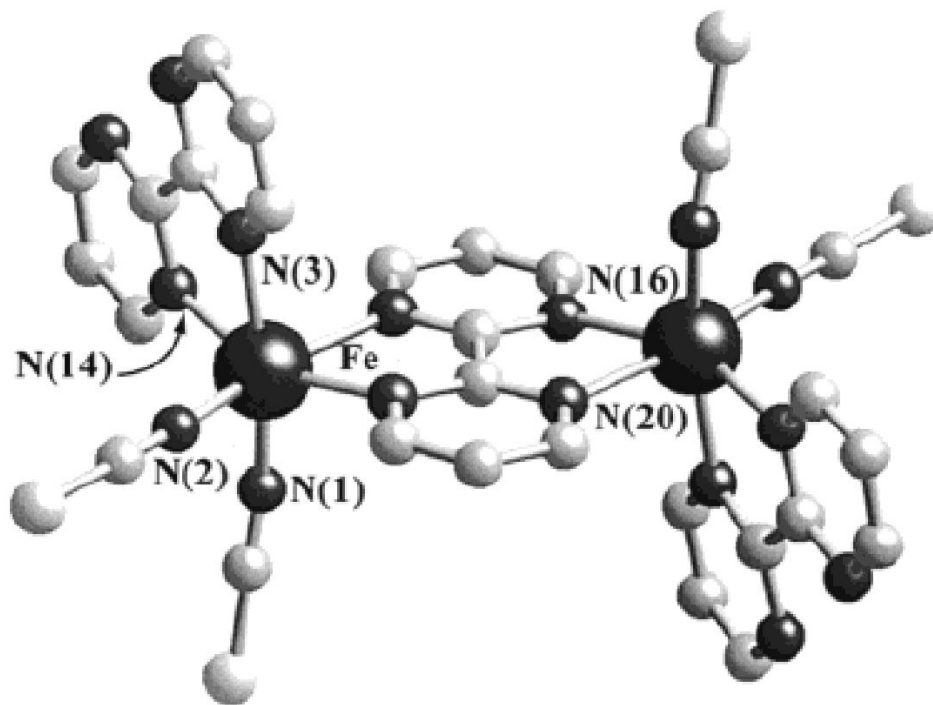
1. Охолодження без опромінення

# Спін-кросовер, індукований тиском

Спін-кросовер в біядерному комплексі з антиферромагнітними обмінними взаємодіями

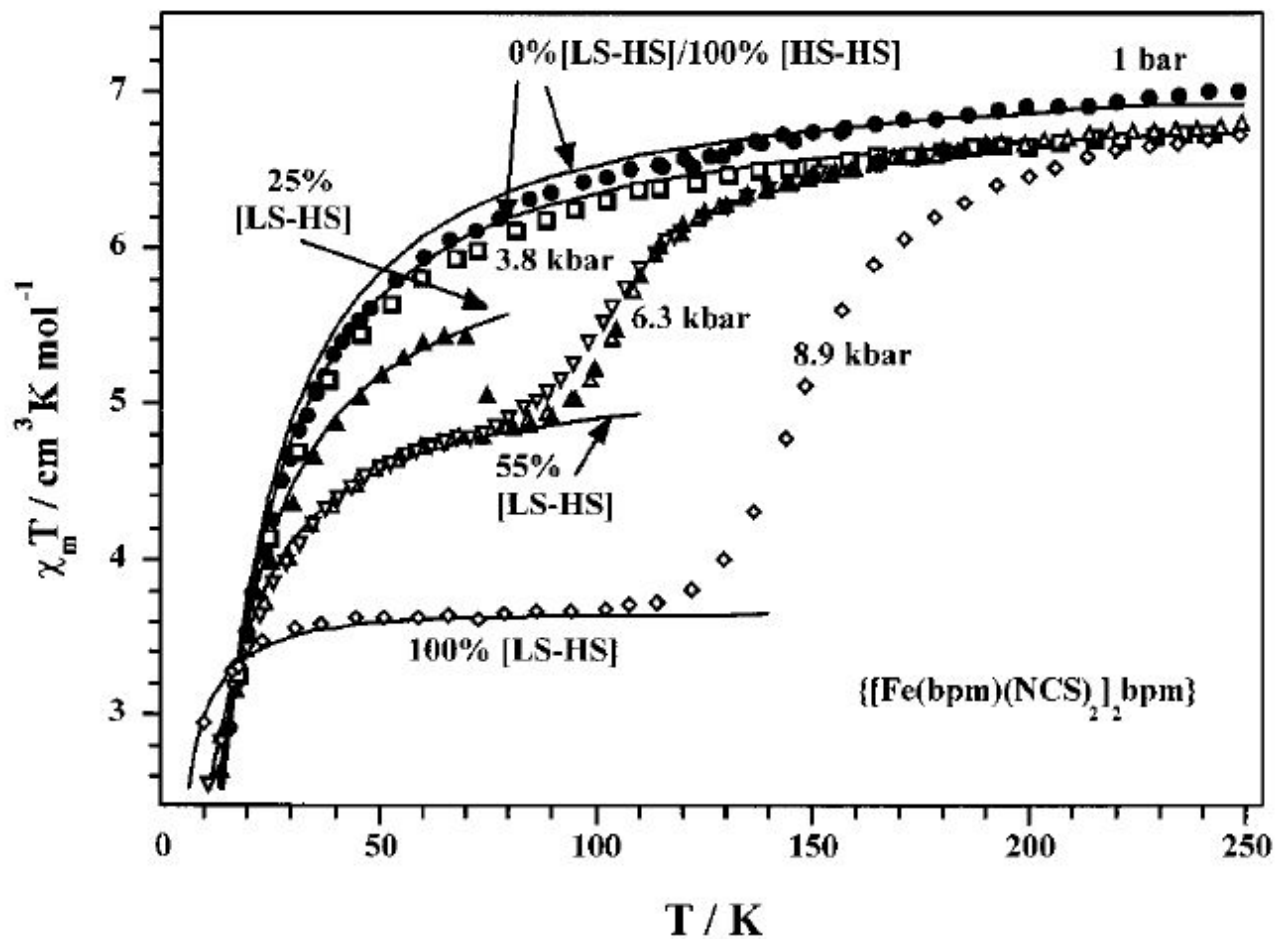
V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, J. A. Real,  
P. Gülich

*J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12266-12271



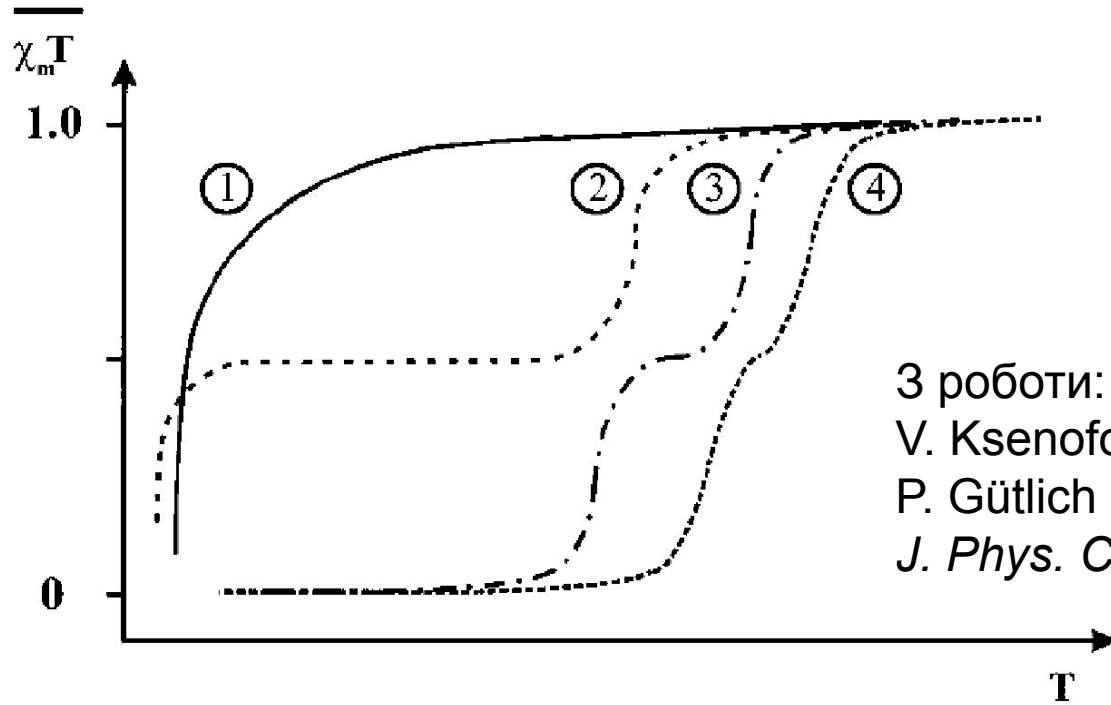
Біядерний комплекс  $[\text{Fe}(\text{bpm})(\text{NCS})_2]_2 \cdot \text{bpm}$

# Спін-кросвер, індукований тиском



Залежність  $\chi T$  від  $T$  для  $\{[\text{Fe}(\text{bpm})(\text{NCS})_2]_2 \text{ bpm}\}$  при різних тисках. Суцільні лінії відповідають розрахованій кількості висоспінової (HS) і низькоспінової (LS) форм

# Синергізм між антиферомагнітними взаємодіями і спін-кросовером в біядерних сполуках Fe(II)



3 роботи:

V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, J. A. Real,  
P. Gülich

*J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12266-12271

(1) Два іона Fe(II) в високоспіновому стані зв'язано антиферомагнітною взаємодією

(2) Один з іонів Fe(II) зазнає спін-кросовер, після чого антиферомагнітна взаємодія зникає. Подальше зниження  $\chi T$  при зниженні  $T$  пов'язано з розщепленням в нульовому полі.

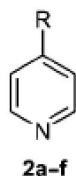
(3) Два іони Fe(II) у високоспіновому стані при високій температурі послідовно зазнають спін-кросовер.

(4) Випадок (3), при цьому накладання тиску призводить до зсуву температури спін-кросоверу.

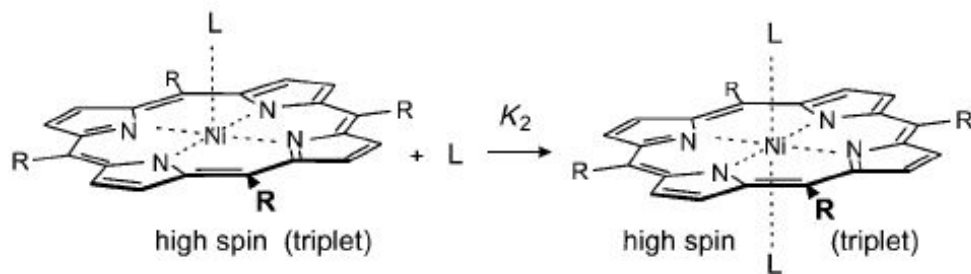
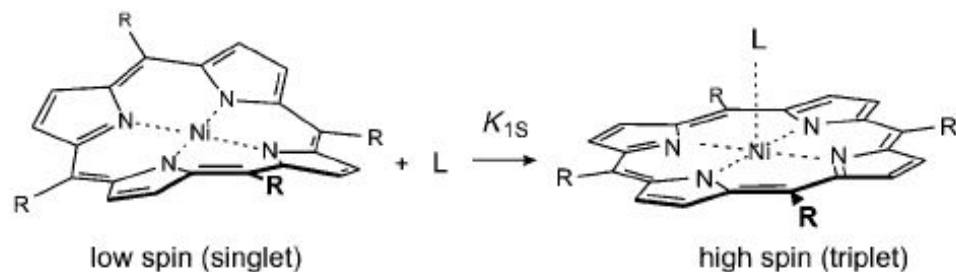
# Зміна спінового стану комплексу при координації

S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sannichsen, C. Näther, R. Herges, F. Tuczek *Chem. Eur. J.* **2010**, 10074–10083.

## Об'єкт дослідження



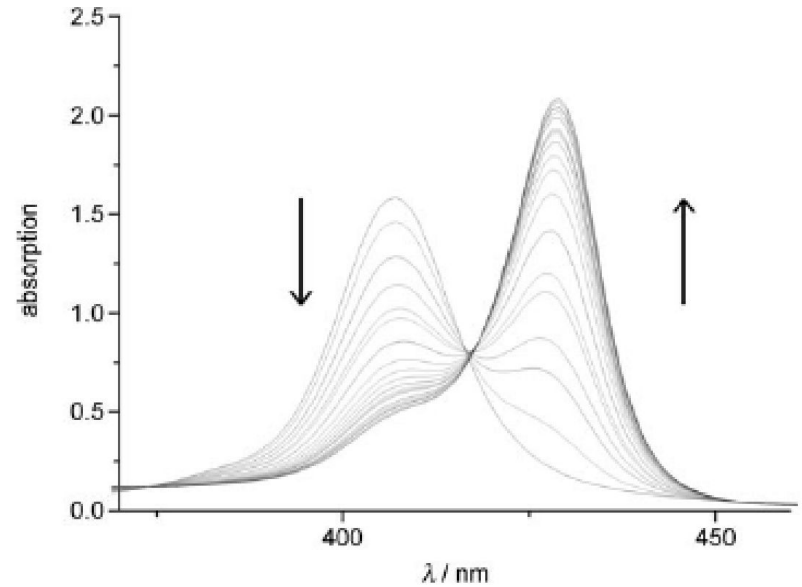
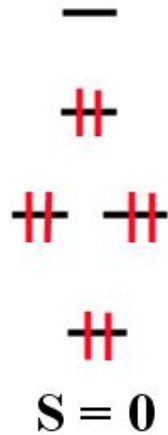
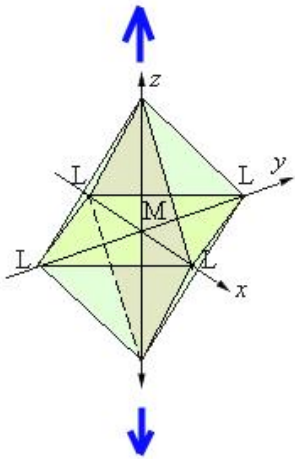
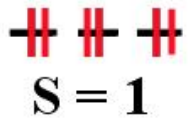
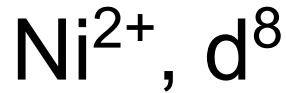
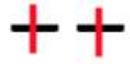
	R
2a	NO <sub>2</sub>
2b	CN
2c	CO <sub>2</sub> Et
2d	H
2e	OMe
2f	NMe <sub>2</sub>



$$\beta = K_{1S} \cdot K_2$$



# Причина зміни спінового стану – зміна способу розщеплення d-орбіталей



Зміна електронного спектру сполуки по мірі додавання піридину

Результати магнітних вимірювань

Вихідна сполука:  $\mu = 0$  М.Б.

У присутності піридинового ліганду:  $\mu = 2,9$  М.Б.

