

Аннотация

"Первый проводящий спин-кроссовер на основе катионного комплекса Mn(III) с электроноактивным TCNQ с гистерезисом 50 К"

Тиунова Александра Владимировна, Казакова А.В.

Явление спин-кроссовера (СКО) представляет собой изменение спинового состояния металлокомплексов между высокоспиновым и низкоспиновым, сопровождающееся изменениями локальной среды 3d-металлов с заселенностью d-оболочки от d^4 до d^7 . Комплексы переходных металлов способны проявлять СКО под воздействием внешних факторов, таких как температура, давление и облучение светом. Внутриаомные переходы электронов в 3d-металлах влияют, в основном, только на магнитные и оптические свойства координационных соединений.

В последние годы активно ведутся работы по синтезу молекулярных систем, сочетающих проводимость с СКО в одной кристаллической решетке. Проводимость в таких системах обеспечивается носителями заряда в органических ион-радикальных слоях. Для формирования проводящей подсистемы можно использовать 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (TCNQ). Акцепторы и доноры электронов в этих системах переноса заряда должны находиться в состоянии частичного восстановления или окисления, чтобы способствовать повышению проводимости.

Переходы между спиновыми состояниями в системах d^4 металлов являются редкими и представлены, в основном, комплексами Mn(III) и Cr(II), в которых один электрон переходит между t_{2g} и e_g орбиталями. Mn (III) является особенно интересным кандидатом для СКО, поскольку имеет ярко выраженный эффект Яна–Теллера (JT) в высокоспиновом состоянии (HS).

Известные комплексы Mn(III) с основаниями Шиффа (N_4O_2) находятся в высокоспиновом состоянии вплоть до гелиевых температур и не проявляют СКО. Использование модифицированного основания Шиффа с углеродным скелетом, увеличенным на две метиленовые группы, позволило получить комплекс, проявляющий СКО. Кислород в этом соединении находится в *транс*-положении, в отличие от ранее известных комплексов (рис. 1).

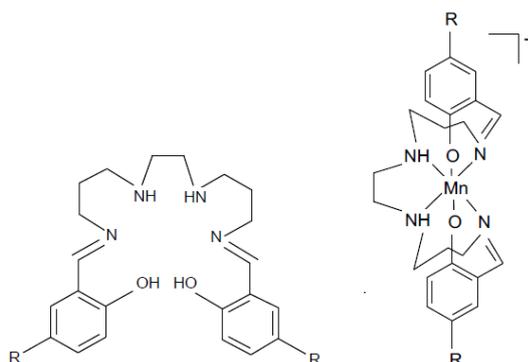


Рисунок 1. Схематичное строение лиганда-основания Шиффа (R = Cl (**I**), Br (**II**)) и комплекса $[\text{Mn}(5\text{-R-sal-N-1,5,8,12})]^+$

Спин-кроссовер системы с широкими петлями гистерезиса привлекают большее внимание, поскольку имеют большой потенциал для практического применения в устройствах молекулярной памяти. В настоящей работе впервые был использован электроноактивный TCNQ в качестве противоиона в комплексах Mn (III) с семейством лигандов sal-N-1,5,8,12. Синтезированы два изоморфных комплекса: $[\text{Mn}(5\text{-Cl-sal-N-1,5,8,12})]\text{TCNQ}_{1.5}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, (**I**) и $[\text{Mn}(5\text{-Br-sal-N-1,5,8,12})]\text{TCNQ}_{1.5}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**II**). Исследована их кристаллическая структура методом РСА И EXAFS-спектроскопии, изучены магнитные и проводящие свойства. Установлено, что комплекс **I** демонстрирует скачкообразный спиновый переход с рекордной шириной гистерезиса 50 К при $T_c^\downarrow = 73$ К и $T_c^\uparrow = 123$ К, в то время как комплекс **II** не показывает спинового перехода (рис. 2). Были проанализированы молекулярные и супрамолекулярные аспекты, лежащие в основе фундаментальных различий в спиновом поведении этих соединений.

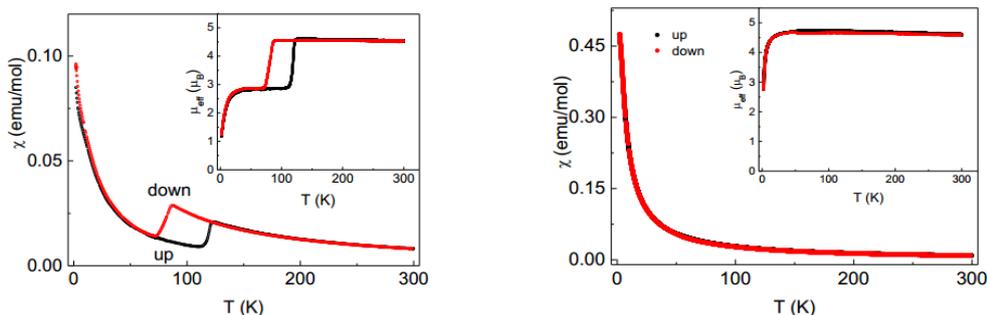


Рисунок 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для (**I**) и (**II**) солей соответственно, исследованные как при нагревании, так и при охлаждении. На вставках представлены температурные зависимости эффективных магнитных моментов $\mu_{\text{эфф}}(T)$

Материалы представлены в статье:

1. Kazakova A.V., Tiunova A.V., Korchagin D.V., Shilov G.V., Yagubskii E.B., Zverev V.N., Yang Sh.C., Lin J.Y., Lee J.F., Maximova O.V., Vasiliev A.N. The First Conducting Spin-Crossover Compound Combining a Mn-III Cation Complex with Electroactive TCNQ Demonstrating an Abrupt Spin Transition with a Hysteresis of 50 K // Chem.: Eur. J. – 2019. – Vol. 25. – P. 10204-10213.

DOI : 10.1002/chem.201901792