

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПЛЕНКАХ КЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2021 г. Р. Р. Айсин¹, А. С. Белов¹, С. А. Белова¹, И. А. Никовский¹,
В. В. Новиков¹, Ю. В. Нелюбина^{1, *}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 11.04.2020 г.

После доработки 16.05.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2020 г.

Методом электронной спектроскопии впервые изучено спиновое состояние трех ранее описанных клатрохелатов кобальта(II) в виде пленок на кварцевой подложке. Показано, что температурно-индуцированный спиновый переход, наблюдавшийся ранее в их кристаллических образцах, по данным магнетохимического исследования, сохраняется и в их пленках, что позволяет рассматривать данный класс координационных соединений с высокой химической и термической стабильностью в качестве перспективных компонентов для устройств молекулярной спинтроники.

Ключевые слова: клатрохелаты, комплексы кобальта, молекулярная спинтроника, пленки, спиновое состояние, температурно-индуцированный спиновый переход, электронная спектроскопия (УФ-видимая области)

DOI: 10.31857/S0132344X20120014

Некоторые комплексы переходных металлов могут существовать в двух спиновых состояниях и переключаться между ними при приложении подходящего внешнего воздействия (например, температуры или давления) [1], что сопровождается значительными изменениями их магнитных и оптических свойств, некоторые из которых (например, изменение цвета) можно наблюдать невооруженным глазом. Это позволяет создавать на их основе разного рода молекулярные устройства и материалы [2, 3], включая сенсоры температуры или давления [4], а с недавнего времени – элементы в устройствах молекулярной спинтроники [5], способные “переключать” спиновую проводимость под действием указанных внешних возмущений. В последнем случае соответствующие комплексы наносятся на поверхность различных подложек [6] в виде тонких пленок [7, 8], для чего желательно использовать нейтральные комплексы, устойчивые при высоких температурах, необходимых для нанесения их молекул на подложку методом вакуумной возгонки [9].

Одним из классов соединений, претерпевающих спиновый переход под действием температуры [10, 11] и потенциально удовлетворяющих всем указанным требованиям, являются макробициклические *трис*-диоксиматные клеточные комплексы (клатрохелаты [12]) кобальта(II) (схема 1). Помимо высокой термической и химической стабильности они отличаются простотой получения и

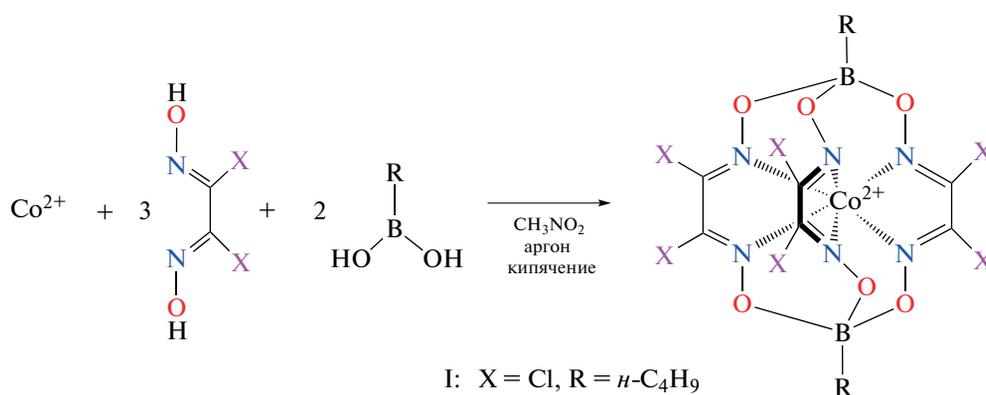
широкими возможностями химической модификации (по двум апикальным и четырем реберным положениям клеточного лиганда), позволяющими управлять их магнитными свойствами [13] и наносить их на разнообразные подложки [14]. Это делает клатрохелаты кобальта(II) отличными кандидатами в качестве мономолекулярных магнитов [13, 15, 16] и соединений со спиновыми переходами [10, 11] для устройств молекулярной спинтроники.

Однако несмотря на огромное число известных к настоящему моменту клатрохелатов разных переходных металлов [12] их магнитные свойства до сих пор не изучались в пленках. Среди существующих на данный момент методов анализа спиновых переходов в пленочных материалах (таких как рентгеновская спектроскопия поглощения [9, 17] или рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [17, 18]) наиболее доступна в организациях химического профиля электронная спектроскопия [19]. Она позволяет определить спиновое состояние иона металла [20] по наличию характерных полос поглощения в соответствующих спектрах и их изменению с температурой, а в некоторых случаях – напрямую оценить температуру спинового перехода [21, 22].

В настоящей работе мы получили три ранее описанных клатрохелата кобальта(II) I–III (схема 1), от-

личающихся апикальными (R) и реберными (X) заместителями в лиганде и претерпевавших температурно-индуцированный спиновый переход в объемных

кристаллических образцах [10, 23, 24], и изучили их спиновое состояние в виде пленок на кварцевой подложке методом электронной спектроскопии.



- I: X = Cl, R = *n*-C₄H₉
 II: X = Br, R = *n*-C₄H₉
 III: X = Cl, R = *n*-C₁₆H₃₃

Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных *n*-бутил- и *n*-гексадецилборных кислот, CoCl₂, органических растворителей и сорбентов. Синтез комплексов I–III проводили по описанным ранее методикам [10, 23, 24]. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Спектры ЯМР ¹H регистрировали в CD₂Cl₂ на спектрометрах Bruker Avance 400 и 600 (с рабочими частотами для протонов 400 и 600.22 МГц соответственно). Значения химических сдвигов в спектрах определяли относительно остаточного сигнала указанного растворителя.

Комплекс I [10]. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂; 400 МГц; δ, м.д.): 9.03 (уш. с., 6H, CH₃), 15.18 (уш. с., 4H, CH₂), 25.82 (уш. с., 4H, CH₂), 36.52 (уш. с., 4H, CH₂B).

Найдено, %: C 25.42; H 2.74; N 12.73.
 Для C₁₄H₁₈B₂N₆O₆Cl₆Co
 вычислено, %: C 25.47; H 2.73; N 12.74.

Комплекс II [23]. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂; 400 МГц; δ, м.д.): 9.08 (уш. с., 6H, CH₃), 15.01 (уш. с., 4H, CH₂), 26.00 (уш. с., 4H, CH₂), 35.14 (уш. с., 4H, CH₂B).

Найдено, %: C 18.10; H 1.88; N 8.95.
 Для C₁₄H₁₈B₂N₆O₆Br₆Co
 вычислено, %: C 18.12; H 1.94; N 9.06.

Комплекс III [24]. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂; 600 МГц; δ, м.д.): 0.76 (м., 6H, CH₃), 1.31 (м., 8H, 14,15-CH₂), 1.45 (м., 4H, 13-CH₂), 1.80 (м., 4H, 12-CH₂), 2.10 (м., 4H, 10-CH₂), 2.53 (м., 4H, 9-CH₂), 3.18 (м., 4H, 8-CH₂), 4.12 (м., 4H, 7-CH₂), 5.52 (м., 4H, 6-CH₂), 7.59 (м., 4H, 5-CH₂), 11.07 (с., 4H, 4-CH₂), 16.69 (с., 4H, 3-CH₂), 29.17 (с., 4H, 3-CH₂), 39.41 (с., 4H, CH₂B).

Найдено, %: C 45.91; H 6.61; N 8.36.
 Для C₃₈H₆₆B₂N₆O₆Cl₆Co
 вычислено, %: C 45.78; H 6.63; N 8.43.

Синтез пленок комплексов I–III. Сухой кристаллический порошок соответствующего комплекса (20 мг) растворяли в 600 мкл бензола, который затем фильтровали через слой целита. Пленки наносили на кварцевые подложки центрифугированием полученного раствора (4.5 мкл) при комнатной температуре со скоростью 2000 об./мин в течение 7 с, а затем высушивали в вакууме в течение 1 ч при комнатной температуре.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) для полученных пленок комплексов I–III регистрировали в УФ- и видимой областях (300–600 нм) с помощью спектрофотометра Carl Zeiss Jena Specord M400 в вакуумном криостате (10⁻² Торр) в диапазоне температур 83–408 К.

Квантово-химические расчеты для модельных комплексов с метильными заместителями в апикальных положениях клеточного лиганда (I, II) проводили с помощью программного пакета ORCA,

v. 4 [25], в рамках теории функционала плотности (DFT) [26]. Геометрию комплексов оптимизировали без наложения симметричных ограничений с использованием гибридного функционала TPSSH [27] и базисного набора def2-TZVP [28], позволяющих надежно оценить разницу в энергии спиновых состояний для комплексов переходных металлов со спиновыми переходами [29]. В качестве начального приближения использовали структуру комплекса I, установленную методом PCA [10]. Симуляцию ЭСП проводили в рамках времязависимой теории функционала плотности (TD-DFT) для 50 первых электронных переходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов I–III проводили по описанным ранее методикам [10, 23, 24] прямой темплатной реакцией соответствующего глиоксима, *n*-бутил- или *n*-гексадецилборной кислоты и безводного хлорида кобальта(II) в жестких условиях — при кипячении в нитрометане — из-за низкой донорной способности дихлорглиоксима и дибромглиоксима (схема 1). В ходе реакции наблюдали частичную отгонку относительно легко летучих борных кислот из реакционной смеси, поэтому на первой стадии ее кипятили с обратным холодильником. Образующуюся воду и HCl азеотропно отгоняли вместе с нитрометаном, сдвигая таким образом равновесие в сторону целевого продукта.

Из синтезированных комплексов I–III центрифугированием, традиционно применяемым для этих целей в лабораториях [7] (в том числе для соединений со спиновыми переходами [30]), из раствора бензола на поверхности кварцевой подложки формировали пленки, которые исследовали методом электронной спектроскопии в диапазоне 83–408 К (рис. 1–3). Выбранный метод получения пленок позволил обеспечить их равномерность, поскольку при их повторном охлаждении–нагревании не происходило изменения базовой линии, интенсивности поглощений и общей контрастности ЭСП при той же температуре. Пленки сохраняли свою структуру на поверхности в условиях вакуумного криостата (10^{-2} Тор), о чем свидетельствовала неизменность ЭСП при комнатной температуре и их сходство с соответствующими спектрами для растворов [10, 23, 24]. В последних независимо от выбранного глиоксима или борной кислоты в видимой области спектра наблюдались полосы переноса заряда металл–лиганд с максимумами около 430 и 470 нм [10, 23, 24]. Однако при нагревании пленок комплексов I и III выше 343 К происходила их медленная деградация. В частности, при данной температуре пропадали изобестические точки на соответствующих ЭСП (рис. 1, 3); интенсивная полоса при 356–364 нм соответствует преимущественно внутрелиганд-

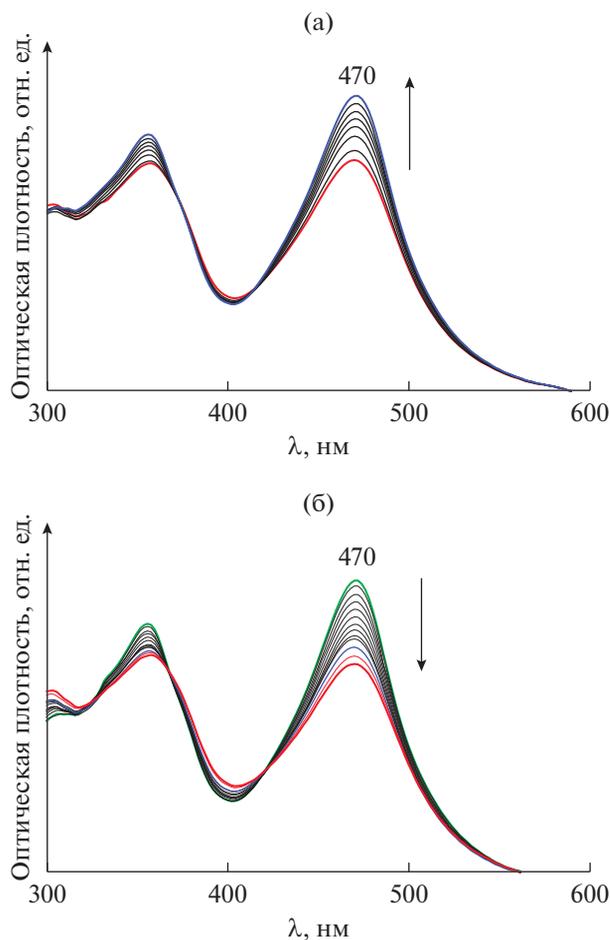


Рис. 1. Температурная зависимость ЭСП для пленки комплекса I при ее охлаждении от комнатной температуры до 93 К (а) и последующем нагревании до 343 К (б).

ному π – π^* -переходу. Комплекс II оказался более термически стабильным, так как его деградация в пленке становилась заметной лишь при 373 К (рис. 2). Это не исключает возможность нанесения клатрохелатов кобальта(II) без потери целостности их молекул методом вакуумной возгонки уже не на оптически прозрачную подложку, необходимую для их исследований методом электронной спектроскопии, а на магнитные подложки, традиционно используемые в спинтронных устройствах.

При комнатной температуре ЭСП пленок всех трех комплексов I–III соответствовали смеси низкоспинового (НС) и высокоспинового (ВС) состояний иона кобальта(II). Однако отвечающие им полосы поглощения (с максимумами в видимой области около 430 и 470 нм) накладывались друг на друга (рис. 1–3), что затрудняло интерпретацию данных электронной спектроскопии о протекании спинового перехода в комплексах кобальта(II) [31]. Для получения необходимой для этого допол-

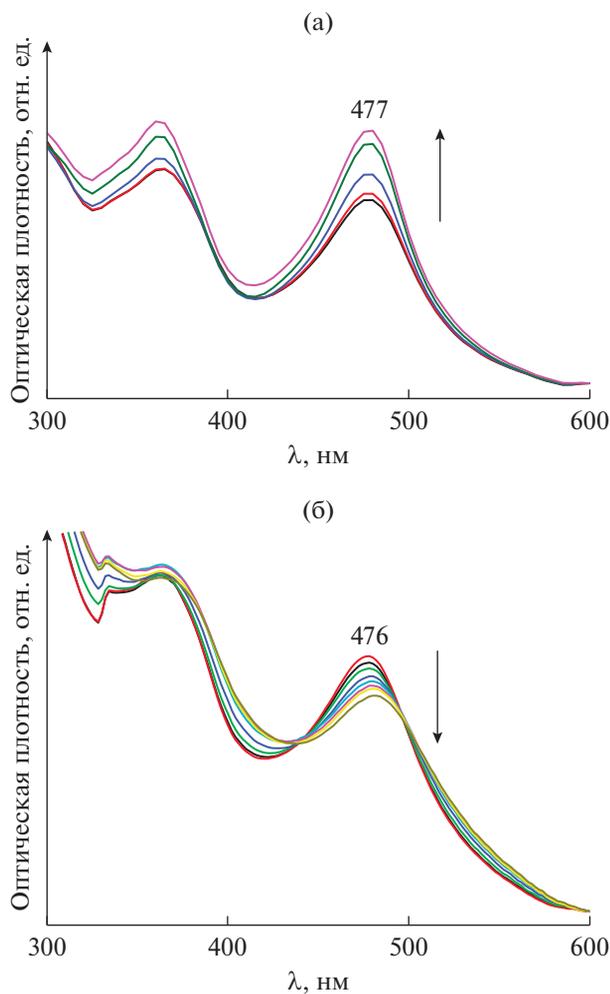


Рис. 2. Температурная зависимость ЭСП для пленки комплекса II при ее охлаждении от комнатной температуры до 83 К (а) и последующем нагревании до 408 К (б).

нительной информации о клатрохелатах I–III мы провели квантово-химические расчеты в рамках времязависимой теории функционала плотности (TD-DFT) [26] для модельного соединения I', в котором конформационно-подвижный алкильный фрагмент в апикальном положении комплекса I (или его *n*-гексадецилзамещенного аналога III) заменен на метильную группу. Рассчитанные таким образом ЭСП для двух спиновых состояний подтверждают, что соответствующие им полосы поглощения в значительной степени перекрываются. Для состояния BC выбранного модельного соединения (рис. 4а) они достаточно близко воспроизводят ЭСП, ранее наблюдавшиеся для растворов комплексов I и III [10, 23]. Однако в случае его состояния HC (рис. 4б) согласие с ними не столь хорошее, что, по-видимому, вызвано известными [32] проблемами DFT при описании систем со спаренными электронами при наличии близких по

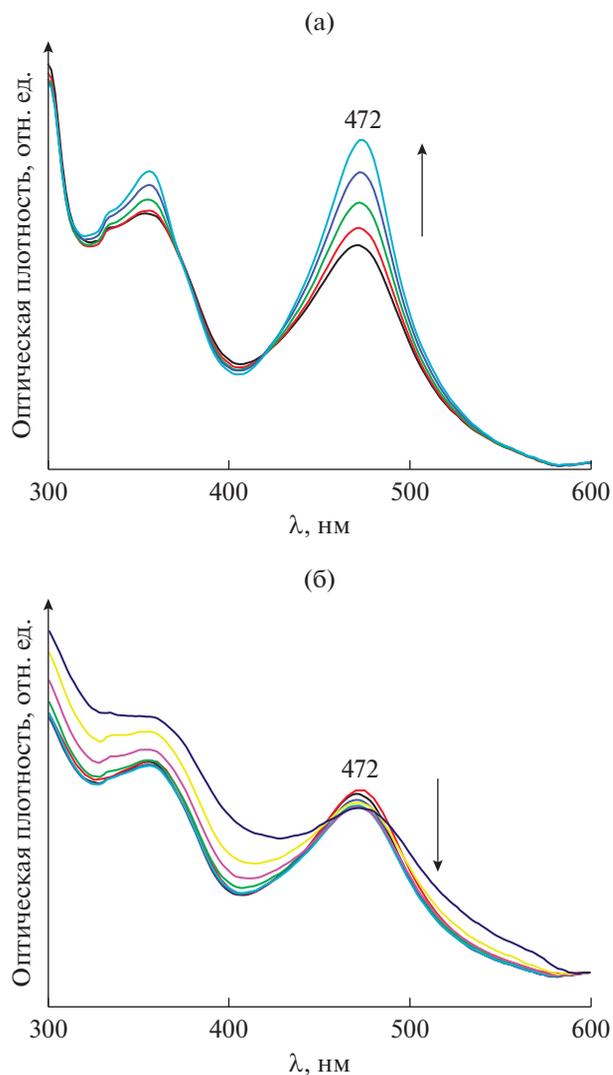


Рис. 3. Температурная зависимость ЭСП спектра для пленки комплекса III при ее охлаждении от комнатной температуры до 88 К (а) и последующем нагревании до 383 К (б).

энергии состояний, в которых электроны не спарены. Аналогичный квантово-химический расчет для модельного комплекса II' с бромными заместителями в реберных положениях клеточного лиганда привел к такому же результату (рис. 4в, 4г). Интересно, что в обоих случаях ЭСП состояния HC оказались сдвинуты в длинноволновую область. С одной стороны, это согласуется с различием в окраске двух спиновых состояний, лежащим в основе использования соединений со спиновыми переходами в качестве сенсоров температуры, давления [4] или другого внешнего воздействия. С другой стороны, состояние HC таких комплексов, как правило, более интенсивно окрашено, а BC – наоборот [1].

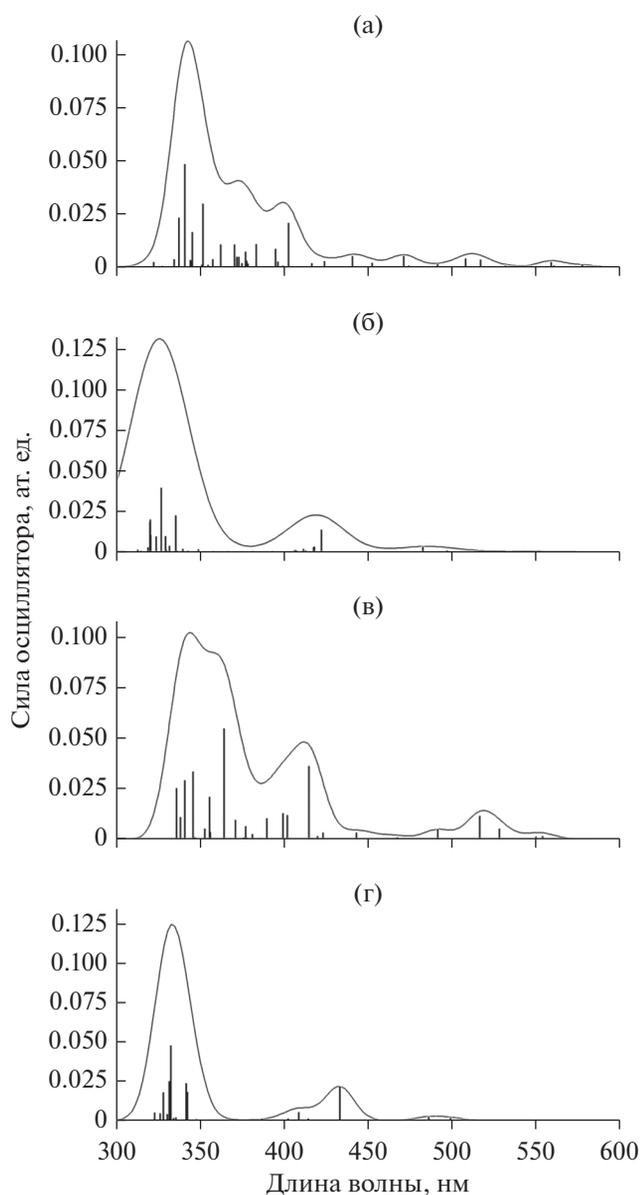


Рис. 4. ЭСП, рассчитанные для модельных комплексов I' и II' в HS (а, б) и VS (в, г) состояниях соответственно.

При этом для обоих модельных комплексов I' и II' состояние HS оказывалось более энергетически выгодным. Разница в энергии двух состояний (2.4 и 3.1 ккал/моль для I' и II' соответственно) указывала на стабилизацию состояния HS иона кобальта(II) бромными реберными заместителями в лиганде, что согласуется с более высокой температурой спинового перехода в комплексе II (рис. 5) по результатам магнетохимических исследований кристаллических порошков I–III [10, 23, 24].

По данным электронной спектроскопии для пленок комплексов I–III понижение температу-

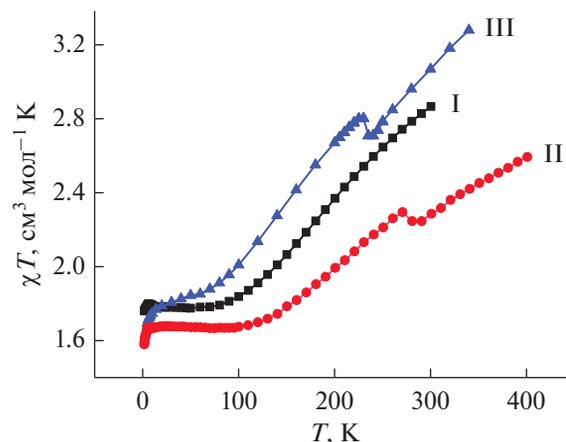


Рис. 5. Температурные зависимости эффективного магнитного момента для комплексов I–III.

ры до 83–93 К сопровождалось заметным увеличением интенсивности полос переноса заряда металл–лиганд в области 470–477 нм (рис. 1–3), что указывало на постепенное заселение состояния HS иона кобальта(II) при охлаждении. Таким образом, в пленках комплексов I–III наблюдался температурно-индуцированный спиновый переход, аналогичный обнаруженному ранее в их кристаллических образцах (рис. 5) [10, 23, 24]. В последнем случае “обратный” спиновый переход, зафиксированный для комплексов II и III при ~270 и 230 К (см. “скачок” эффективного магнитного момента на рис. 5), связывали с фазовыми превращениями, обусловленными наличием в них конформационно-гибких алкильных заместителей [23, 24]. При этом, как и в случае кристаллических порошков, полный переход в состояние HS в пленках всех трех комплексов I–III не происходил даже при охлаждении до 83 К, а их последующее нагревание до температуры начала деградации (вплоть до 373 К) также не переводило их полностью в состояние VS.

Отсутствие ЭСП для комплексов I–III в индивидуальных спиновых состояниях не позволяло напрямую определить температуру наблюдаемого спинового перехода ($T_{1/2}$), при которой половина молекул комплекса находилась в одном спиновом состоянии, а половина – в другом. Однако ее можно приблизительно оценить по перегибу кривой изменения интенсивности полосы переноса заряда лиганд–металл в области 470–477 нм (рис. 6) при охлаждении–нагревании. Для пленок комплексов I, II и III соответствующий перегиб обнаруживался при температурах около 200, 220 и 170 К соответственно. Такая оценка позволила предположить из данных электронной спектроскопии следующий порядок изменения температуры спинового перехода: II > I > III. Несмотря на известные [31] сложности с интерпретацией данных

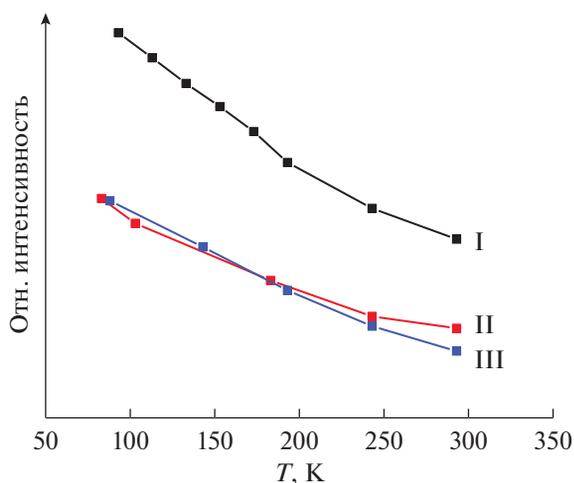


Рис. 6. Изменение интенсивности полосы при 470 нм в ЭСП для пленок комплексов I–III при охлаждении.

электронной спектроскопии для комплексов кобальта(II) (рис. 1–3) из-за перекрытия полос поглощения, отвечающих двум парамагнитным спиновым состояниям иона кобальта(II) (рис. 4), он полностью воспроизводит изменение заселенности состояния НС с температурой ($II > I > III$) в кристаллических образцах комплексов I–III (рис. 5) [10, 23, 24], что ожидаемо [33] для пленок нанометровой толщины и выше, используемых для регистрации ЭСП [19].

Таким образом, при помощи электронной спектроскопии впервые обнаружен температурно-индуцированный спиновый переход в пленках клатрохелатов кобальта(II), ранее наблюдавшийся в их кристаллических образцах по данным магнетохимического исследования. Выбранные комплексы достаточно устойчивы к нагреванию (хотя нет сомнений, что существуют другие клатрохелаты переходных металлов с более высокой термической и химической стабильностью [34]) и сохраняют свою целостность при нанесении на поверхность и при выдерживании в вакууме, что принципиально важно для последующего формирования на их основе тонких пленок на магнитных подложках методом вакуумного напыления. Возможность управления параметрами спинового перехода клатрохелатов в пленках введением различных заместителей в апикальные и реберные положения клеточного лиганда, что возможно при помощи множества хорошо отработанных и простых в исполнении синтетических подходов [12], открывает широкие перспективы для использования данного класса соединений в устройствах молекулярной спинтроники.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ комплексов кобальта(II) проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. N.Y.: John Wiley & Sons, 2013.
2. Molnár G., Rat S., Salmon L. et al. // Adv. Mater. 2017. V. 30. № 5. P. 1703862.
3. Kumar K.S., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
4. Linares J., Codjovi E., Garcia Y. // Sensors. 2012. V. 12. P. 4479.
5. Coronado E. // Nature Rev. Mater. 2020. V. 5. № 2. P. 87.
6. Gruber M., Miyamachi T., Davesne V. et al. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 9. P. 092312.
7. Cavallini M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 34. P. 11867.
8. Mallah T., Cavallini M. // C. R. Chim. 2018. V. 21. № 12. P. 1270.
9. Kumar K.S., Studniarek M., Heinrich B. et al. // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 11. P. 1705416.
10. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 34. P. 5401.
11. Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al. // J. Phys. Chem. Letts. 2014. V. 5. № 3. P. 496.
12. Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited / Eds. Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Luxemburg. Springer, 2017.
13. Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
14. Voloshin Y.Z., Belov A.S., Vologzhanina A.V. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 20. P. 6078.
15. Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
16. Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 12. P. 6943.
17. Atzori M., Poggini L., Squillantini L. et al. // J. Mat. Chem. C. 2018. V. 6. № 33. P. 8885.
18. Wäckerlin C., Chylarecka D., Kleibert A. et al. // Nature Commun. 2010. V. 1. № 1. P. 61.
19. Gural'skii I., Quintero C., Abdul-Kader K. et al. // J. Nanophotonics. 2012. V. 6. № 1. P. 063517.
20. Gütllich P., Gaspar A.B., Garcia Y. // Beilstein J. Org. Chem. 2013. V. 9. P. 342.
21. Tissot A., Bardeau J.-F., Rivière E. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 33. P. 7806.
22. Naggert H., Rudnik J., Kipgen L. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 30. P. 7870.

23. *Dolganov A.V., Belov A.S., Novikov V.V. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 5. P. 2476.
24. *Vologzhanina A.V., Belov A.S., Novikov V.V. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 12. P. 5827.
25. *Neese F.* // Wiley Interdiscipl. Rev.: Computat. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. P. e1327.
26. *Runge E., Gross E.K.U.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. № 12. P. 997.
27. *Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
28. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
29. *Cirera J., Via-Nadal M., Ruiz E.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 22. P. 14097.
30. *Matsuda M., Tajima H.* // Chem. Lett. 2007. V. 36. № 6. P. 700.
31. *Goodwin H.A.* // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II. Topics in Current Chemistry. Berlin; Heidelberg: Springer, 2004. V. 234. P. 23.
32. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Constantin L.A. et al.* // J. Chem. Theor. Comput. 2009. V. 5. № 4. P. 902.
33. *Zhang X., Palamarciuc T., Rosa P. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 44. P. 23291.
34. *Voloshin Y.Z., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 28. P. 3436.