

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ФЕРУМУ(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ: СТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХНЯ ІНТЕГРАЦІЯ У МІКРО- ТА НАНОКОНСТРУКЦІЇ

В. М. Гіюк^{1,2}, Ю. М. Сулейманов¹, І. О. Фрицький^{1*}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ 01601, Україна

²Національний університет «Києво-Могилянська академія», вул. Григорія Сковороди, 2, Київ 04070, Україна

*email: ifritsky@univ.kiev.ua

В огляді розглянуто теоретичні засади виникнення явища спінового переходу (СП), а також наведено приклади різних класів координаційних сполук феруму(II), що виявляють СП. Саме для комплексів феруму(II) найчастіше спостерігають кооперативні СП із температурами переходу, близькими до кімнатної, появу широкої петлі гістерезису та виражений термохромний ефект. Це робить координаційні сполуки феруму(II) зі СП одними з найбільш перспективних класів сполук для отримання на їхній основі функціональних матеріалів. Показано, що інтеграція сполук феруму(II) в мікро- та наногібридні пристрої дозволяє поєднувати унікальні функціональні властивості в одному матеріалі внаслідок синергізму між СП та фізичними властивостями (люмінесцентними, електричними тощо) іншого компоненту. Як результат, сполуки зі СП є цікавими не тільки з фундаментальної точки зору, але й з практичної, у зв'язку з можливістю інтеграції координаційних сполук феруму(II) зі СП як активних матеріалів у різні за конфігурацією пристрої.

Ключові слова: спіновий перехід, координаційні сполуки феруму(II), люмінесцентні пристрої, наноелектронні пристрої, мікроемеханічні конструкції.

ЯВИЩЕ СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ: ІСТОРИЧНА ДОВІДКА ТА ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ.

Вперше явище спінового переходу (СП) спостерігали Камбі та Сзего в 1931 році на прикладі аномальної магнітної поведінки дитіокарбаматів феруму(III) [1]. Згодом при дослідженні похідних гемоглобіну Полінг запропонував гіпотезу щодо зміни

природи хімічного зв'язку з ковалентного на йонний для сполук із різними магнітними властивостями [2]. Однак лише в 1956 році було вперше застосовано термін *спінова рівновага* для гідроксиду феррігемоглобіну [3]. У 1959 році поняття спінової рівноваги було пояснено на прикладі тетракоординованого комплексу Ni(II) через малу різницю енергій між синглетним

та триплетним рівнями, що дозволяє підвищити заселеність триплетного стану за допомогою зміни температури [4]. Першим прикладом комплексу феруму(II) з кооперативним СП стала сполука $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. У цей час з'явилися й інші приклади сполук із «магнітною ізомерією» [5–7]. Поясненню явища спінового переходу сприяв розвиток теорії поля лігандів, яка описувала вплив структурних особливостей комплексів на їхні магнітні та оптичні властивості, а також відкриття ефекту Мессбауера. На сьогодні відома велика кількість координаційних сполук перехідних металів зі СП із конфігураціями центрального йона від $3d^4$ до $3d^7$. До найбільш типових сполук зі СП належать похідні феруму(II), феруму(III) та кобальту(II). Існують також окремі приклади сполук із некласичним СП із конфігурацією йона $3d^8$, як, наприклад, комплекси нікелю(II) [8]. Незважаючи на значну кількість сполук зі СП, більшу частину з них представлено сполуками феруму(II) з конфігурацією $3d^6$.

Теоретичні засади виникнення СП у координаційних сполуках феруму(II). Для комплексів феруму(II) з конфігурацією $3d^6$ при утворенні координаційного поліедра відбувається часткове зняття виродження з

d -орбіталей вільного йона, що призводить до утворення двох підрівнів із різними енергіями. Нижчий підрівень (t_{2g} рівень) є тричі виродженим і складається з d_{xy} , d_{yz} та d_{zx} орбіталей. Ці орбіталі є незв'язуючими та не беруть участь в утворенні координаційних зв'язків із лігандами. Підрівень із вищою енергією e_g є двічі виродженим та складається з d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ орбіталей. Орбіталі цього підрівня є антизв'язуючими та геометрично спрямовані в напрямку лігандів. Різницю енергій між цими двома підрівнями називають *енергією розщеплення* у полі ліганду та описують силою поля ліганду — $10Dq$. Ця величина залежить від природи центрального атома, симетрії та природи лігандів, що беруть участь у комплексоутворенні. Таким чином, електрони можуть бути розподілені між орбіталями двома різними способами залежно від величини $10Dq$ та енергії спарювання електронів — P (рис. 1). Якщо $10Dq > P$, то енергетична щілина між підрівнями є досить великою і електрони заповнюють t_{2g} підрівень із нижчою енергією, порушуючи правило Гунда. Електрони, що заповнюють орбіталі, мають антипаралельні спіни відповідно до принципу Паулі, а сумарний

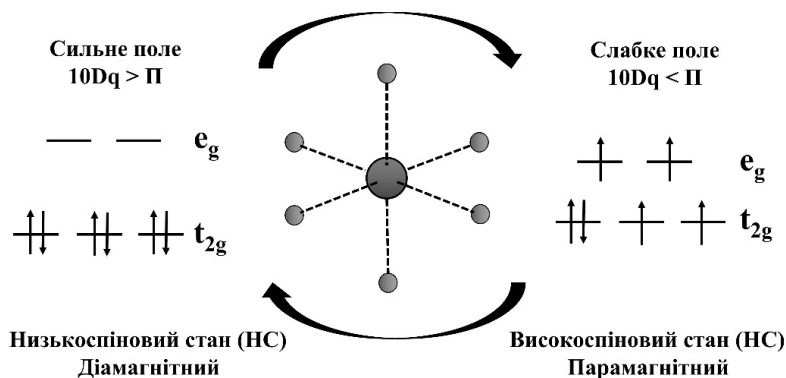


Рис. 1. Електронні конфігурації феруму(II) в октаедричному оточенні залежно від сили поля лігандів

електронний спин дорівнює нулю ($S = 0$). Це є так званий *низькоспіновий стан* (НС), що є діамagnetним. В іншому випадку, коли $10Dq < P$, електрони підкоряються правилу Гунда та займають максимальну кількість вільних орбіталей. У результаті утворюється конфігурація з чотирма неспареними електронами і так званий *високоспіновий стан* (ВС), що є парамагнетним ($S = 2$).

Діаграма Танабе – Сугано для d^6 конфігурації показує зміну енергії електронних станів йона залежно від сили поля ліганду, що дозволяє інтерпретувати спектри поглинання та оцінити величину $10Dq$ (рис. 2). Таким чином, основним станом для ВС-форми є стан ${}^5T_{2g}$, який залишається таким до певного критичного значення, коли $10Dq = P$. Вищим цього значення $10Dq$, основним стає ${}^1A_{1g}$ стан.

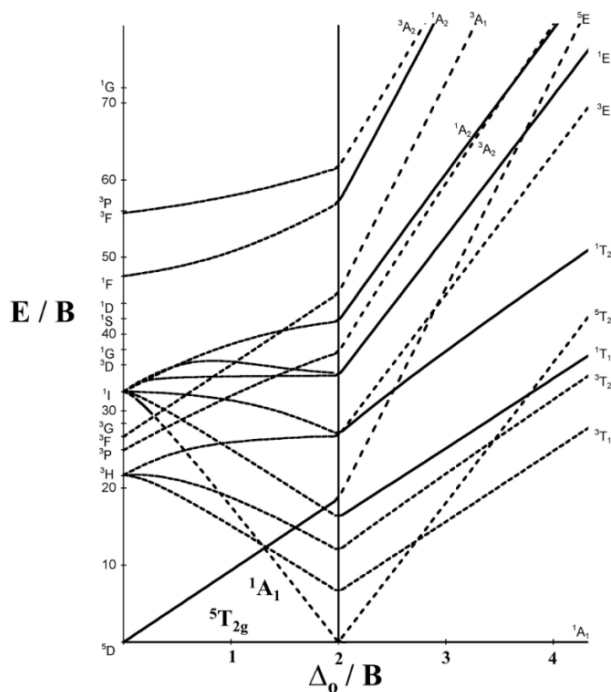


Рис. 2. Діаграма Танабе – Сугано для йона з електронною конфігурацією d^6

Адіабатичні потенціали для двох спінових станів як функцію довжини зв'язку метал – ліганд представлено на рис. 3. Як можна відзначити, для термічно індукованого заселення ВС стану різниця енергій двох станів (ΔE°) має бути того ж порядку, що й термічно доступні енергії $k_B T$. Таким чином, комплекси будуть знаходитися в НС-стані за низьких температур, тоді як за підвищення температури ентропійний фактор буде призводити до практично кількісного заселення ВС-стану.

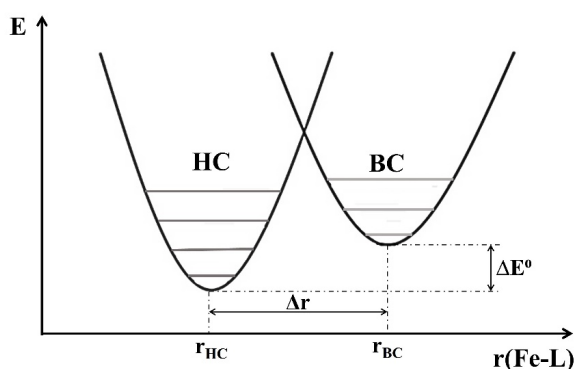


Рис. 3. Адіабатичні потенціали НС- та ВС- станів як функція відстані метал – ліганд

Отже, умовою існування спінового переходу є варіювання сили поля ліганду щодо величини P , яке можна представити наступним чином: $10Dq^{BC} < P < 10Dq^{HC}$. Враховуючи залежність довжини зв'язку від $10Dq$, зміну енергії нульових коливань (ΔE^0) між двома станами можна оцінити як функцію $10Dq^{BC}$, так само як функцію $10Dq^{HC}$ (рис. 4).

Для вузького діапазону енергій $10Dq^{BC} \sim 11000\text{--}12500\text{ см}^{-1}$ та для відповідного діапазону $10Dq^{HC} \sim 19000\text{--}22000\text{ см}^{-1}$ ΔE° становить $\sim 0\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Це діапазон відповідної сили поля ліганду, за якого може мати місце явище термічно індукованого СП.

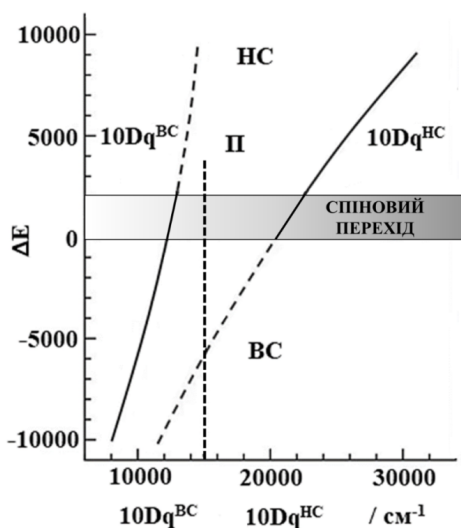


Рис. 4. Енергетичний діапазон сили поля лігандів, що зумовлює можливість термічно індукованого спінового переходу

Природа СП безпосередньо пов'язана з характером взаємодій між центрами зі СП та розповсюдженням структурних змін, зумовлених зміною спінового стану. Характер взаємодій та кооперативність важко передбачити для тієї чи іншої системи, проте, ґрунтуючись на аналізі досліджених сполук зі СП, можна назвати деякі структурні риси, що призводять до підвищення кооперативності системи. Так, зв'язування металічних центрів через ароматичні ліганди (азини, азоли тощо) та ліганди зі спряженими зв'язками призводить, як правило, до кооперативного СП із гістерезисом. Наявність різного роду супрамолекулярних взаємодій також підвищує кооперативність системи.

Наявність гістерезису робить можливим існування двох спінових станів за однієї і тієї ж температури, що призводить до бістабільності або так званого *ефекту пам'яті* в речовині. Ширина петлі гістерезису може варіюватися від кількох одиниць

до кількох десятків кельвінів. Сполуки з гістерезисом СП привертають підвищену увагу з-за можливості їхнього практичного застосування. Особливий інтерес мають сполуки, що характеризуються широкою петлею термічного гістерезису, центральною за кімнатної температури [9]. Так, наприклад, відомі сполуки з шириною петлі гістерезису СП 70 [10], 140 [11] та навіть 270 K [12]. Нещодавно автори отримали сполуку зі СП, яка характеризується петлею термічного гістерезису шириною 19 K, центральною за кімнатної температури [13].

СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ В КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУКАХ ФЕРУМУ(II).

Координаційні сполуки феруму(II) зі СП можна розділити на родини залежно від типу ліганду та структурних особливостей комплексу. Найбільш численною групою сполук є комплекси з координаційним оточенням FeN_6 . За структурними особливостями координаційні сполуки зі СП можна умовно розділити на моноядерні та поліядерні, а координаційні полімери — на одно- (1D), дво- (2D) та тривимірні (3D). Із практичної точки зору найбільшу увагу привертають 3D-координаційні полімери зі СП, оскільки саме для таких сполук найчастіше спостерігають кооперативні СП із температурами переходу, близькими до кімнатної, поява широкої петлі гістерезису та яскрава зміна забарвлення [14–16]. Всі ці особливості роблять координаційні комплекси зі СП одними з найбільш перспективних сполук для можливого практичного застосування [17–20].

1D-координаційні сполуки феруму(II) зі СП. Найбільшою групою 1D-координаційних сполук феруму(II) зі СП є комплекси

на основі лігандів із родини азолів [21–23], яка представлена як моно-, так і поліядерними сполуками. Серед них необхідно виділити координаційні полімери феруму(II) з 1,2,4-триазолами [22], загальною формулою яких є $[\text{Fe}(\text{4-Rtrz})_3]A_n$, де R – замісник у четвертій позиції триазольного кільця, а A – аніон. Враховуючи велике різноманіття замісників, які можна ввести до гетероциклу, а також різні аніони, існує велика кількість сполук цього складу. Зазвичай комплекси цієї родини характеризуються СП із температурами переходу, близькими до кімнатної, а також наявністю широкої петлі гістерезису [24], що зумовлює явище бістабільності.

Важливе значення мають комплекси на основі 4-амінотриазолу та різних аніонів – NO_3^- , I^- , NCS^- [25], ClO_4^- [26], а також Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} та BF_4^- [26–30]. Наприклад, комплекс з бромідом як протийоном зазнає СП з петлею гістерезису за кімнатної температури, а комплекс із нітратом характеризується широкою петлею термічного гістерезису СП при 340 К. Проте особливістю комплексів феруму(II) з 4-R-1,2,4-триазолами є те, що вони містять молекули води в своєму складі та в підсумку вони є чутливими до процесів гідратації та дегідратації. Втрата води при нагріванні найчастіше веде до зниження температури СП та зменшення його кооперативності. Яскравим прикладом цього ефекту є сполука складу $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3] \cdot (2n\text{s}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, де NH_2trz = 4-аміно-1,2,4-триазол, $2n\text{s}$ = 2-нафтилсульфонат [31].

2D- та 3D-координаційні сполуки феруму(II) зі СП. Найбільш вивченою на сьогодні групою 2D- та 3D-координаційних полімерів зі СП є аналоги клатратів Гофмана [14, 15]. Сполуки цього типу мають загальну формулу $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_x\{\text{M}(\text{CN})_y\}_n]$ (де M^{II} = Ni,

Pd, Pt, $x = 1-2$, $y = 4$, $n = 1$; M^{I} = Cu, Ag, Au, $x = 1-2$, $y = 2$, $n = 2$) та побудовані з фрагментів $\text{M}^{\text{I,II}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{II}}$, що утворюють двомірну сітку, а також із моно- чи бідентатних азинових лігандів L, які займають аксіальні положення в октаедричному оточенні феруму (рис. 5).

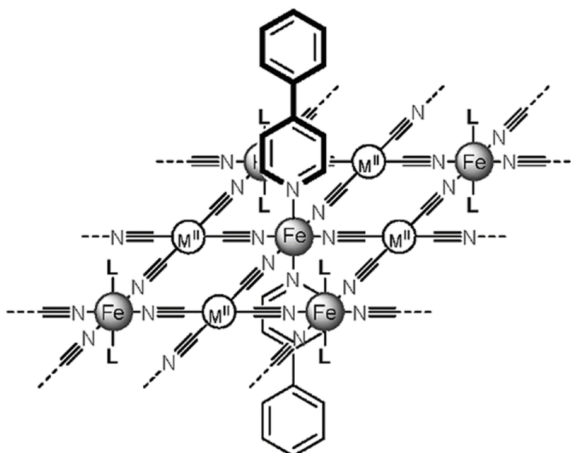


Рис. 5. Структурний фрагмент 2D-координаційного полімеру феруму(II) загальної формули $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2\{\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}]$. Адаптовано з [32].

При цьому переважна кількість 2D-аналогів клатратів Гофмана характеризується СП за низьких температур, що ускладнює їхнє практичне застосування, хоча є й приклади сполук із переходом за кімнатної температури [10, 13, 33–35], а також за температур, вищих кімнатної [36, 37]. Особливу увагу привертає комплекс $[\text{Fe}(\text{1,6-naphthy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (де 1,6-naphthy = 1,6-нафтиридин), який характеризується СП із широкою петлею термічного гістерезису, центрованою за кімнатної температури (рис. 6) [13], а також комплекси загального складу $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2\}_2]$ (де M^{I} = Ag, Au; pz = піразин), що характеризуються високотемпературними СП [36, 37].

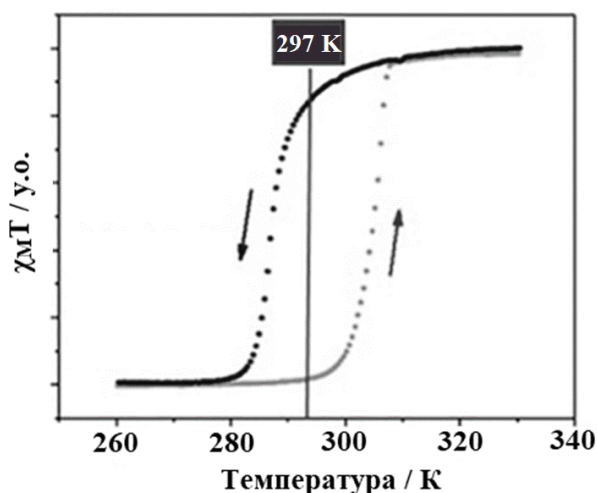


Рис. 6. Температурна залежність $\chi_M T$ для комплексу на основі 1,6-нафтиридину. Адаптовано з [13].

Іншим цікавим прикладом 2D-полімеру є $[\text{Fe}(\text{thtrz})_2\text{Pd}(\text{CN})_4](\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})$ (де thtrz = *N*-тіофеніліден-4*H*-1,2,4-триазол-4-амін [38]. У цій сполуці присутні два центри феруму(II), один з яких має викривлене геометричне оточення. За рахунок цього температури СП цих центрів значно відрізняються. У підсумку характерною є наявність досить широкої петлі гістерезису для обох переходів.

Однак найбільш перспективними для практичного застосування є 3D-координаційні полімери феруму(II) зі СП, оскільки більшість із них характеризуються кооперативними СП за температур, близьких до кімнатної, а також досить широкими петлями гістерезису, що зумовлює їхню бістабільність. Саме жорстку 3D-структуру цих сполук вважають відповідальною за високий ступінь кооперативності. Для дизайну таких 3D-полімерів використовують місткові азинові ліганди. Найбільш активно досліджуваними, з точки зору впровадження

в функціональні пристрої, є сполуки на основі пласкоквадратних тетраціанометалатів (Ni, Pd та Pt) із піразином (pz) [33, 35, 39–46], 1,4-біс(4-піридил-бутадином) (bpb) [47–49], 4,4'-біс(піридил)ацетиленом (bpac) [50–52] та *транс*-4,4'-азопіридином (azpy) [53].

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ФОРМИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ФЕРУМУ(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ ТА ЇХНЯ ІНТЕГРАЦІЯ В НАНОПРИСТРОЇ

Розроблення мікро- та нанорозмірних матеріалів є популярним напрямком досліджень останнього десятиріччя з причини високого потенціалу їхнього застосування як активних компонентів у наноелектронних пристроях. Саме тому все більше науковців, які працюють в області явища СП, спрямовують свої зусилля на отримання комплексів зі СП у різних функціональних формах, таких як наночастинки, тонкі плівки тощо. Для цього активно використовують різні хімічні та/або літографічні підходи, які дозволяють регулювати розмір, форму та навіть організацію нанооб'єктів.

Важливою стратегією отримання багатофункціональних наноматеріалів зі СП є розроблення наногібридних та нанокомпозитних структур. Це дозволяє поєднувати унікальні функціональні властивості в одному матеріалі внаслідок синергізму між СП та фізичними властивостями (люмінесцентними, магнітними тощо) іншого компоненту. У підсумку гібридні структури цікаві не тільки з фундаментальної точки зору, але й є перспективними для застосування в різних галузях техніки [54].

Люмінесцентні матеріали зі СП. У зв'язку зі зростаючим інтересом до нанооб'єктів

зі СП, важливим є розроблення швидкого та чутливого методу детектування їхнього спінового стану, в тому числі й для одичного нанооб'єкту. Як показує аналіз літератури, це можна реалізувати шляхом поєднання СП із люмінесцентними властивостями в одному об'єкті [55]. Оскільки при перекриванні спектру збудження та/або випромінювання люмінофору зі спектром поглинання комплексу виникає можливість модулювання інтенсивності люмінесценції залежно від спінового стану.

Першим методом люмінесцентного дослідження СП стало легування наночастинок комплексу люмінофором у процесі синтезу [56]. Автори використали комплекси $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ та $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{OTs})_2$ (де $\text{OTs} = n$ -толуенсульфонат), а також флуорофор Родамін 110. Леговані наночастинки було нанесено на нанодротинки з нікелю, джоульське розігрівання яких призводило до СП, який і був зафіксований методом флуоресцентної мікроскопії.

Іншим прикладом є леговані акридиновим помаранчевим наночастинки $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ (де $\text{hptrz} = 4$ -гептил-1,2,4-триазол) отримані методом м'якої літографії. Їхнє використання дозволило зафіксувати СП у цих нанорозмірних об'єктах як на поверхні [57], так і у тонких плівках [58].

Проте варто зазначити, що поєднання сполуки зі СП та люмінофору в одному гібридному матеріалі є складним завданням та у більшості випадків призводить до втрати однієї або навіть обох властивостей (СП та/або люмінесценції). Так, для комплексів феруму(II) на основі дипіразолілпіридинових лігандів із піреном не було зафіксовано залежності інтенсивності люмінесценції від спінового стану [59]. Люмінесценція

комплексів на основі індазолпіридинових лігандів також виявилася нечутливою до зміни спінового стану [60].

Люмінесцентні пристрої на основі сполук феруму(II) зі СП. Матсуда зі співавторами запропонували використати комплекс зі СП для модуляції електролюмінесценції. Для цього вони розробили органічний світлодіод (OLED), що складається із світловипромінюючої тонкої плівки на основі хлорофілу *a* (Chl-a) та комплексу зі СП-складу $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)$ (де $\text{dpp} = 2,6$ -дипіразолілпіридин), нанесеної методом спінкоутингу на підкладку з оксиду індію та олова (ITO). Отриману конструкцію додатково було вкрито шаром алюмінію. У підсумку така конфігурація пристрою дозволила зворотньо вмикати/вимикати електролюмінесценцію пристрою залежно від спінового стану комплексу. Пристрій демонструє електролюмінесценцію, коли комплекс знаходиться у ВС-стані, тоді як НС-форма комплексу провокує повне гасіння електролюмінесценції [61]. Ці спостереження автори пояснили тим, що за високих температур (ВС-стан) молекулярна орбіталь, що відповідає за транспорт електронів у $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)$, має вищу енергію, ніж енергія відповідної орбіталі Chl-a . У результаті електрони ефективно збуджують молекули хлорофілу *a*, що призводить до електролюмінесценції. Перехід із ВС до НС супроводжується енергетичним зсувом цієї орбіталі. Це призводить до того, що за низьких температур (НС-стан) молекулярна орбіталь $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)$ має більш низьку енергію, ніж у Chl-a , та, як наслідок, потік електронів спрямований виключно через комплекс зі СП, що не призводить до

формування збудженої форми Chl-*a*. Незважаючи на те, що енергетичний зсув орбіталі, що відповідає за транспорт електронів у комплексі зі СП, є невідомим, автори підтвердили запропоновану гіпотезу шляхом заміни світловипромінюючої сполуки Chl-*a* на Нільський червоний (NR). Цей барвник має молекулярну орбіталь, що за енергією знаходиться нижче за молекулярну орбіталь, яка відповідає за транспорт електронів в Chl-*a*. У результаті, незалежно від спінового стану комплексу $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)$, електролюмінесценція для пристрою з NR зберігається за всіх температур [62].

Нанoeлектронні пристрої на основі сполук феруму(II) зі СП. Важливий крок для розроблення нанoeлектронних пристроїв із молекулярною пам'яттю зробили Жанг зі співавторами. Їм вдалося створити умови для контролю спінового стану в тонких плівках за допомогою електричного поля [63]. Для отримання необхідної конфігурації пристрою вони наносили термічним випаровуванням плівки комплексу $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ (де $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ = біс(гідридо)біс(1*H*-піразол-1-ил)борат, *bipy* = 2,2'-біпіридин) на сегнетоелектричний кополімер полівініліденфториду з трифторетиленом (PVDF-TrFE, 70:30). Магнітометричні дослідження показали, що спіновий стан плівок зі СП залежить від поляризації сегнетоелектричної PVDF-TrFE-підкладки. Парамагнітні властивості плівок $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ на PVDF-TrFE-підкладці з поляризацією спрямованою «вгору» зберігаються до 100 К, що є значно нижчим переходу до НС-стану масивного зразка. З іншого боку, коли сегнетоелектричну PVDF-TrFE-підкладку поляризо-

вано «вниз», плівки $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ є діамагнітними в температурному діапазоні від 100 до 300 К, тоді як масивний зразок є парамагнітним за цих температур.

Один із найбільш цікавих результатів вивчення електричних властивостей матеріалів зі СП отримав Прінс зі співавторами [64]. Вони показали можливість перемикаєти провідність наночастинок зі СП $[\text{Fe}(\text{trz})_3]\text{BF}_4$ (де *trz* = 1,2,4-триазол) за рахунок зміни прикладеної до них напруги. Для цього було розроблено два пристрої з різною шириною електродів: наночастинки комплексу були вкриті оболонкою поверхнево-активної речовини та структуровані між золотими електродами (з шириною 1 мкм та 100 нм). Дослідження показали суттєву різницю вольт-амперних характеристик до та після структурування наночастинок $[\text{Fe}(\text{trz})_3]\text{BF}_4$ між електродами (рис. 7). Коли наночастинки комплексу знаходяться між електродами, спостерігаємо явне збільшення струму. Важливо зазначити, що в обох пристроях провідність у ВС-стані у кілька разів перевищує провідність НС-стану, що є прямо протилежною поведінкою порівняно з масивним зразком. Автори припустили, що причиною цієї різниці провідності може бути збільшення довжини зв'язку Fe–N, що супроводжує спіновий перехід. Припускаючи можливість тунелювання в пристрої, можна вважати, що збільшення довжини зв'язку при СП зменшує ширину тунельного бар'єру, що призводить до збільшення провідності.

Про успішну інтеграцію матеріалів зі СП у різні за конфігурацією нанoeлектронні пристрої повідомляли й інші наукові групи [65–69].

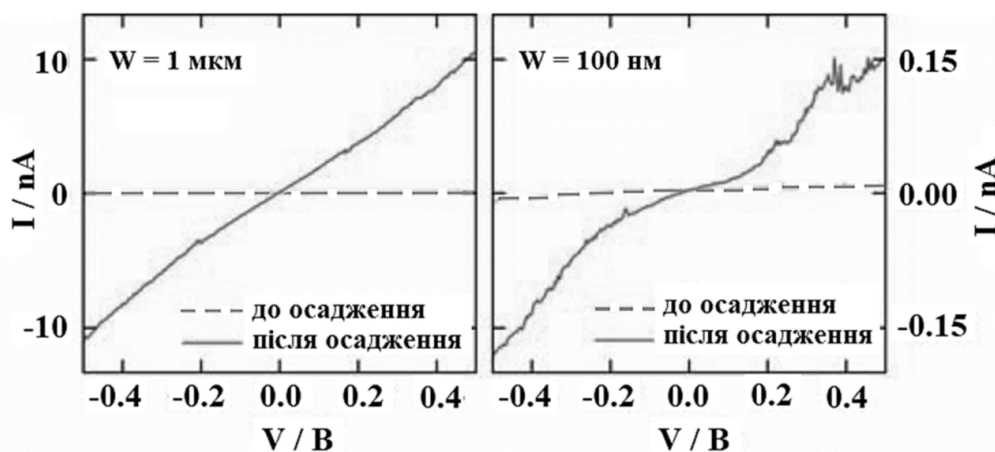


Рис. 7. Вольт-амперні характеристики двох різних пристроїв до (пунктирна лінія) та після (суцільна лінія) структурування наночастинок комплексу між електродами. Адаптовано з [64].

Плазмонні пристрої на основі сполук феруму(II) зі СП. Дослідження плазмонів у наночастинках та на поверхні є перспективним напрямком нанотехнології, оскільки нанооб'єкти з ефектом плазмонного резонансу використовують для створення перемикачів, тунельних фільтрів, дзеркал, хімічних сенсорів. Крім цього, явище поверхневого плазмонного резонансу можна використати для детекції зміни показника заломлення при дослідженні тонких плівок зі СП.

Науковою групою Буссексу було запропоновано СП-плазмонний гібридний пристрій на основі наноструктур із золота. Використовуючи електронно-променеву літографію, було розроблено LSP-субстрати, що складаються із золотих нанострижнів із різним відношенням довжини до ширини [70]. Далі фотонний пристрій було вкрито тонкою плівкою на основі комплексу зі СП $[\text{Fe}(\text{hp}(\text{tr}z)_3)(\text{OTs})_2]$ (де $\text{hp}(\text{tr}z)$ = 4-гептил-1,2,4-триазол). Залежно від розміру частинок, співвідношення сторін та відстані між частинками кожен масив із золотих

нанострижнів виявляв характеристичне значення резонансної довжини хвилі плазмонного резонансу (LSPR), яке також залежало від показника заломлення навколишнього середовища. У результаті величина LSPR масиву нанострижнів змінювалася зі значенням n , яке так само залежало від спінового стану йонів феруму(II). Було показано, що в цих експериментальних умовах електромагнітне поле, локалізоване навколо металевих наноструктур, можна успішно використати для реєстрації зміни спінового стану центрів феруму(II). Таким чином, техніка LSPR виявилися досить чутливою, щоб детектувати термічно індукований спіновий перехід у тонких плівках товщиною 60 нм.

Паллуель зі співавторами вдалося розробити високовідтворювану методику синтезу наночастинок зі СП $\text{Au}-[\text{Fe}(\text{Htr}z)_2(\text{tr}z)]\text{BF}_4$ (Au-СП) типу «ядро – оболонка» довжиною близько 200 нм [71]. Ці наноконпозиції мають кілька цікавих та практично важливих характеристик. По-перше, наночастинки Au-СП типу ядро – оболонка»

характеризуються більшою петлею гістерезису, ніж наночастинки комплексу $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ такого ж розміру. По-друге, автори зафіксували сильну зміну поверхневого плазмонного резонансу (SPR) наночастинок Au-СП при перемиканні спінового стану оболонки зі СП. При зміні температури на 10 К, SPR-смуга у твердому стані зворотно зміщується приблизно на 35 нм (рис. 8 а). По-третє, збудження цієї SPR-смуги лазерним променем малої по-

тужності фотоперемикає оболонку зі СП із НС- до ВС-стану (рис. 8 б). Це явище є результатом нагрівання наночастинок Au-СП за їхнього збудження. Тепло, що виділяється цими наноагрівачами, далі передається до оболонки зі СП, викликаючи її ефективне фотоперемикання. Таким чином, у цьому пристрої наночастинки комплексу, що фотоперемикаються, використовують як локальні датчики температури на нанорівні.

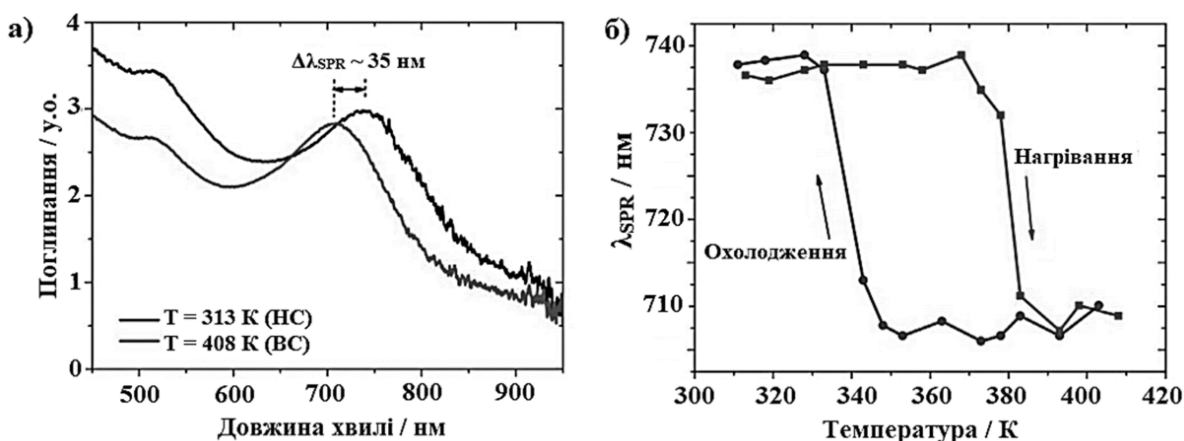


Рис. 8. Оптичні спектри наночастинок зі СП $\text{Au}-[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$, записані при 313 та 408 К (а). Залежність довжини хвилі максимуму піку плазмонного резонансу від температури (б). Адаптовано з [71].

Мікромеханічні конструкції на основі сполук феруму(II) зі СП. Заповнення антизв'язуючих орбіталей при переході з НС- в ВС-стан призводить до видовження зв'язків $\text{Fe}-\text{L}$ з $\sim 2.0 \text{ \AA}$ до $\sim 2.2 \text{ \AA}$ (близько 10%). Отже, СП завжди супроводжується зміною об'єму елементарної комірки приблизно на 5–6% [72], а в деяких випадках навіть на 22% [73]. Завдяки таким значним структурним змінам сполуки зі СП можна ефективно інтегрувати в мікромеханічні конструкції. Базуючись на цьому, Шепард зі співавторами розроби-

ли кантилевер на основі монокристалу координаційного полімеру зі СП $[\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (3-CNpy = 3-ціанопіридин), закріпленого на графітовий стрижень та вкритого шаром алюмінію [74]. Контрольований зворотній рух цього кантилевера відбувається за рахунок ефекту СП, індукованого зміною температури або світловим опроміненням. Проте використання такої конфігурації кантилевера має низку обмежень, пов'язаних із отриманням необхідних за розміром та формою монокристалів комплексу.

Іншим та більш вдалим підходом є отримання композитних кантилеверів. Прикладом такого кантилевера є двошарова електроактивна композитна конструкція на основі комплексу феруму(II), розроблена Гуральським зі співавторами [75]. Одним із шарів є отримана шляхом механічного диспергування плівка на основі комплексу зі СП $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$ (зміна об'єму при СП складає 11%) та органічного полімеру поліметилметакрилату (ПММА). Другим шаром виступає полімер, легований срібними частинками, що грає роль провідника струму. У результаті така конструкція здатна контролювати перетворювати термічну та електричну енергію у механічний рух за

рахунок СП. Більш того, було показано, що амплітуда руху зберігається в понад 300 послідовних циклах та залежить від частки комплексу в композиті, частоти та сили прикладеного струму.

Використовуючи згаданий комплекс зі СП, $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$, але іншу полімерну матрицю (світлочутливий полімер на епоксидній основі, SU-8), Манріке – Хуарес зі співавторами вдалося розробити мікротамакроскопічні виконавчі механізми, які демонструють добру відтворюваність термічно індукованого руху як від пристрою до пристрою, так і від циклу до циклу (рис. 9) [76].

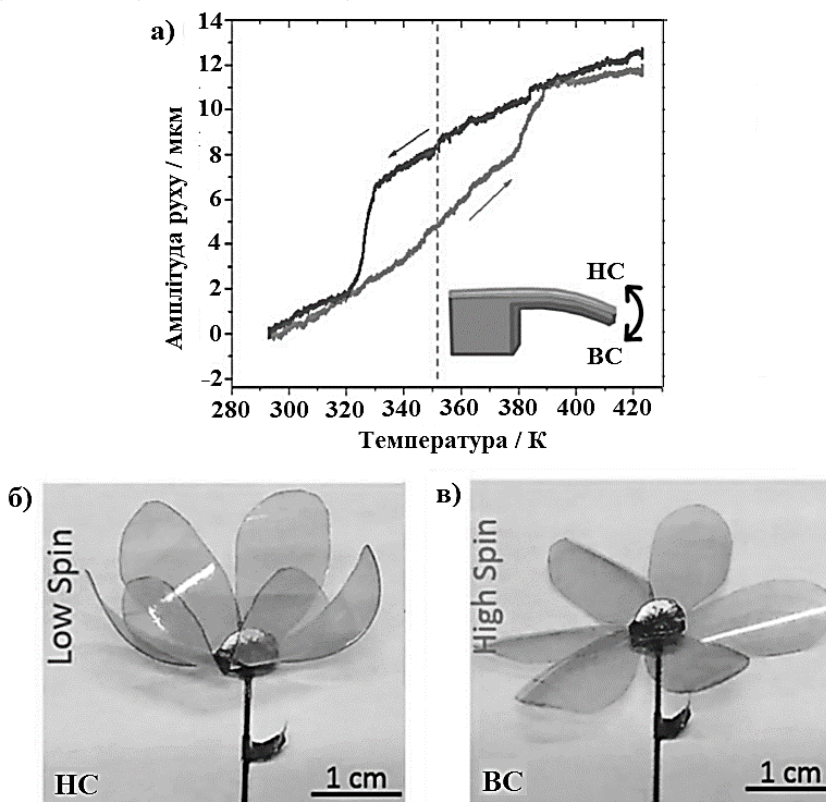


Рис. 9. Температурна залежність амплітуди руху кремнієвих мікрокантилеверів, вкритих двошаровою композитною плівкою $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4\text{--SU-8}$. Фотографії макроскопічного виконавчого механізму в HC- (б) та BC- (в) станах. Адаптовано з [76].

Нещодавно наукова група Буссексу продемонструвала можливість отримання та використання двошарових композитних виконавчих механізмів, що здатні виконувати контрольований рух під дією електричного струму [77]. Основними компонентами такого механізму є активний шар із комплексу зі СП та електропровідний шар із наночастинок срібла. Спінний перехід у наночастинках комплексу викликає суттєве теплове розширення, тоді як наночастишки срібла забезпечують ефективне джоулівське розігрівання. Як полімерну матрицю використовували кополімер PVDF-TrFE. Автори показали, що ефективність виконавчих механізмів з точки зору руху та сили залежить від пружних властивостей кожної складової конструкції та може бути цілеспрямовано налаштована шляхом

варіювання складу композиту через заміну комплексу зі СП та/або полімеру на інший.

Більш того, цією ж науковою групою було розроблено електромеханічний захоплювальний пристрій на основі одного з отриманих виконавчих механізмів із $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{trz})_3](\text{OTs})_2$ (де C_5trz = 4-пентил-1,2,4-триазол), що здатний переміщувати об'єкти з одного місця на інше (рис. 10). Для цього було розроблено конструкцію з трьох незалежних електроактивних двошарових виконавчих механізмів, зібраних разом на пластиковій частині, встановленій на металевому кронштейні. Кожен із таких механізмів окремо поєднували з джерелом струму. У підсумку така конфігурація дозволила незалежно електрично активувати окремі компоненти пристрою з метою захоплення та звільнення об'єкта.

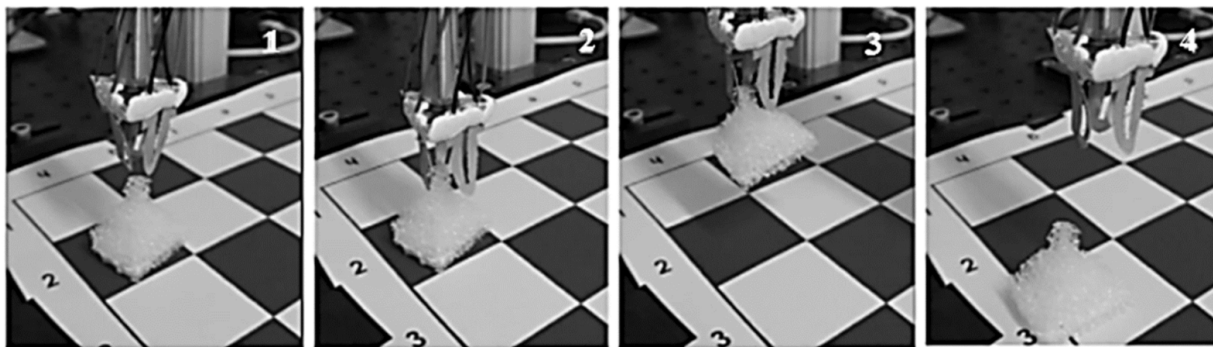


Рис. 10. Механізм дії захоплювального пристрою: 1 – захоплення наближається до цільового об'єкта, 2 – подача електричного струму до виконавчих механізмів призводить до відкриття захоплення, 3 – припинення подачі струму дозволяє захопити об'єкт та перемістити його до заданого місця, 4 – подавання електричного струму дозволяє звільнити об'єкт. Адаптовано з [77].

ВИСНОВКИ. Таким чином, в огляді продемонстровано перспективу використання координаційних сполук феруму(II) зі СП як активних компонентів, різних за конфігурацією мікро- та нанопристроїв. Пока-

зано, що електричне поле, температуру та опромінення можна ефективно використати для перемикавання та контролю спінового стану в системах зі СП на нанорівні.

Можна очікувати, що отримання но-

вих координаційних сполук феруму(II) з унікальними характеристиками СП буде сприяти розробленню та отриманню у найближчі роки нових високоефективних функціональних матеріалів та пристроїв на їхній основі.

SPIN-CROSSOVER IRON(II) COORDINATION COMPOUNDS: FABRICATION OF FUNCTIONAL MATERIALS AND THEIR INTEGRATION INTO MICRO- AND NANOCONSTRUCTIONS

V. M. Hiiuk^{1,2}, Yu. M. Suleimanov¹,
I. O. Fritsky^{1*}

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64 Volodymyrska St., 01601 Kyiv, Ukraine

²National University of Kyiv-Mohyla Academy,
2 Skovorody St., 04070 Kyiv, Ukraine

*email: ifritsky@univ.kiev.ua

Development of micro- and nanosized spin-crossover (SCO) materials has become an important research direction within the past decade. Such an interest is associated with high perceptiveness of practical application of these materials in nanoelectronic devices. Therefore, researches working in the field of SCO put considerable efforts to obtain SCO complexes in various functional forms, such as nanoparticles, thin films, etc. Fabrication of these materials is realized through different chemical and/or lithographical approaches, which allow

to adjust size, shape and even organization of nanoobjects.

In this review theoretical background of SCO phenomenon is described, additionally different classes of coordination compounds exhibiting spin crossover are covered. It is demonstrated that electric field, temperature and light irradiation can be effectively used for switching and control of spin state in nanosized SCO systems. Cooperative SCO with transition close to room temperature, wide hysteresis loop and distinct thermochromic effect is most often observed for Fe(II) coordination complexes. Therefore, Fe(II) SCO compounds form one of the most perspective classes of compounds for obtaining functional materials. It is shown that integration of Fe(II) compounds into micro- and nanohybrid devices allows to combine unique functional properties in one material due to synergy between SCO and physical properties (luminescent, electrical, etc.) of the other component. As a result, SCO compounds are interesting not only from the fundamental point of view, but also from practical, thanks to the possibility of integration of SCO Fe(II) complexes as active materials in devices of different configurations.

It is expected that obtaining of new Fe(II) coordination polymers with unique SCO characteristics will favor the development of new functional materials and devices on their basis in the nearest future.

Keywords: spin crossover, Fe(II) coordination compounds, luminescent devices, nanoelectronic devices, micromechanical constructions.

REFERENCES

1. Cambi L., Szegő L. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser)*. 1931. **64** (10): 2591–2598.
2. Pauling L., Coryell C. D. The Magnetic Properties and Structure of Hemoglobin, Oxyhemoglobin and Carbonmonoxyhemoglobin. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1936. **22** (4): 210–216.
3. Griffith J. S., A P. R. S. L. On the magnetic properties of some haemoglobin complexes. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 1956. **235** (1200): 23–36.
4. Ballhausen C. J., Liehr A. D. Some Comments on the Anomalous Magnetic Behavior of Certain Ni(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1959. **81** (3): 538–542.
5. Robinson M. A., Curry J. D., Busch D. H. Complexes Derived from Strong Field Ligands. XVII. Electronic Spectra of Octahedral Nickel(II) Complexes with Ligands of the α -Diimine and Closely Related Classes. *Inorg. Chem.* 1963. **2** (6): 1178–1181.
6. Figgins P. E., Busch D. H. Complexes of Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II) with Biacetyl-bis-methylimine, 2-Pyridinal-methylimine and 2,6-Pyridindial-bis-methylimine. *J. Am. Chem. Soc.* 1960. **82** (4): 820–824.
7. Stouffer R. C., Busch D. H., Hadley W. B. Unusual magnetic properties of some six-coördinate cobalt(II) complexes¹ – electronic isomers. *J. Am. Chem. Soc.* 1961. **83** (17): 3732–3734.
8. Venkataramani S., Jana U., Dommaschk M., Sönnichsen F. D., Tuzek F., Herges R. Magnetic Bistability of Molecules in Homogeneous Solution at Room Temperature. *Science* (80). 2011. **331** (6016): 445–448.
9. Brooker S. Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt. *Chem. Soc. Rev.* 2015. **44** (10): 2880–2892.
10. Weber B., Bauer W., Obel J. An Iron(II) Spin-Crossover Complex with a 70 K Wide Thermal Hysteresis Loop. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. **47** (52): 10098–10101.
11. Hayami S., Gu Z., Yoshiki H., Fujishima A., Sato O. Iron(III) Spin-Crossover Compounds with a Wide Apparent Thermal Hysteresis around Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. **123** (47): 11644–11650.
12. Garcia Y., van Koningsbruggen P. J., Coddjovi E., Lapouyade R., Kahn O., Rabardel L. Non-classical Fe^{II} spin-crossover behaviour leading to an unprecedented extremely large apparent thermal hysteresis of 270 K: application for displays. *J. Mater. Chem.* 1997. **7** (6): 857–858.
13. 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.
14. Kucheriv O. I., Fritsky I. O., Gural'skiy I. A. Spin crossover in Fe^{II} cyanometallic frameworks. *Inorganica Chim. Acta.* 2021. **521**: 120303.
15. Muñoz M. C., Real J. A. Thermo-, piezo-, photo- and chemo-switchable spin crossover iron(II)-metallocyanate based coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* 2011. **255** (17–18): 2068–2093.
16. Gütllich P., Garcia Y., Goodwin H. A. Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes. *Chem. Soc. Rev.* 2000. **29** (6): 419–427.
17. Halcrow M. A. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Oxford: John Wiley & Sons, Ltd., 2013. 568 p.
18. Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W., Terki F., Bousseksou A. Emerging properties and applications of spin crossover nanomaterials. *J. Mater. Chem. C.* 2014. **2** (8): 1360–1366.
19. Létard J.-F., Guionneau P., Goux-Capes L. Towards Spin Crossover Applications. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2004. Vol. 1. P. 221–249.
20. Kahn O., Martinez C. J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science* (80-). 1998. **279** (5347): 44–48.

21. Enríquez-Cabrera A., Ridier K., Salmon L., Routaboul L., Bousseksou A. Complete and Versatile Post-Synthetic Modification on Iron-Triazole Spin Crossover Complexes: A Relevant Material Elaboration Method. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. **2021** (21): 2000–2016.
22. Roubeau O. Triazole-Based One-Dimensional Spin-Crossover Coordination Polymers. *Chem. Eur. J.* 2012. **18** (48): 15230–15244.
23. Aromí G., Barrios L. A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coord. Chem. Rev.* 2011. **255** (5–6): 485–546.
24. Roubeau O., Alcazar Gomez J. M., Balskus E., Kolnaar J. J. A., Haasnoot J. G., Reedijk J. Spin-transition behaviour in chains of Fe^{II} bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails. *New J. Chem.* 2001. **25** (1): 144–150.
25. Lavrenova L. G., Yudina N. G., Ikorskii V. N., Varnek V. A., Oglezneva I. M., Larionov S. V. Spin-crossover and thermochromism in complexes of iron(II) iodide and thiocyanate with 4-amino-1,2,4-triazole. *Polyhedron*. 1995. **14** (10): 1333–1337.
26. 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.
27. Dreyer B., Natke D., Klimke S., Baskas S., Sindelar R., Klingelhöfer G., Renz F. Implementation of spin crossover compounds into electrospun nanofibers. *Hyperfine Interact.* 2018. **239** (1): 8.
28. 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.
29. 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.
30. Lavrenova L. G., Shakirova O. G., Ikorskii V. N., Varnek V. A., Sheludyakova L. A., Larionov S. V. $^1A_1 \rightleftharpoons ^5T_2$ Spin Transition in New Thermochromic Iron(II) Complexes with 1,2,4-Triazole and 4-Amino-1,2,4-Triazole. *Russ. J. Coord. Chem.* 2003. **29** (1): 22–27.
31. van Koningsbruggen P. J., Garcia Y., Codjovi E., Lapouyade R., Kahn O., Fournès L., Rabardel L. Non-classical Fe^{II} spin-crossover behaviour in polymeric iron(II) compounds of formula [Fe(NH₂trz)₃]X₂·xH₂O (NH₂trz=4-amino-1,2,4-triazole; X=derivatives of naphthalene sulfonate). *J. Mater. Chem.* 1997. **7** (10): 2069–2075.
32. Seredyuk M., Gaspar A. B., Ksenofontov V., Verdaguer M., Villain F., Gütlisch P. Thermal- and Light-Induced Spin Crossover in Novel 2D Fe(II) Metalorganic Frameworks {Fe(4-PhPy)₂[M^{II}(CN)_x]}·sH₂O: Spectroscopic, Structural, and Magnetic Studies. *Inorg. Chem.* 2009. **48** (13): 6130–6141.
33. Muñoz-Lara F. J., Gaspar A. B., Aravena D., Ruiz E., Muñoz M. C., Ohba M., Ohtani R., Kitagawa S., Real J. A. Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers. *Chem. Commun.* 2012. **48** (39): 4686.
34. Rajadurai C., Schramm F., Brink S., Fuhr O., Ghafari M., Kruk R., Ruben M. Spin Transition in a Chainlike Supramolecular Iron(II) Complex. *Inorg. Chem.* 2006. **45** (25): 10019–10021.
35. 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.
36. Gural'skiy I. A., Shylin S. I., Golub B. O.,

- Ksenofontov V., Fritsky I. O., Tremel W. High temperature spin crossover in $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ and its solvate. *New J. Chem.* 2016. **40** (11): 9012–9016.
37. 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.
38. Klein Y. M., Sciortino N. F., Ragon F, Housecroft C. E., Kepert C. J., Neville S. M. Spin crossover intermediate plateau stabilization in a flexible 2-D Hofmann-type coordination polymer. *Chem. Commun.* 2014. **50** (29): 3838–3840.
39. Alvarado-Alvarado D., González-Estefan J. H., Flores J. G., Álvarez J. R., Aguilar-Pliego J., Islas-Jácome A., Chastanet G., González-Zamora E., Lara-García H. A., Alcántar-Vázquez B., Gonidec M. Ibarra I. A. Water Adsorption Properties of $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ and the Capture of CO_2 and CO. *Organometallics*. 2020. **39** (7): 949–955.
40. Polyzou C. D., Lalioti N., Psycharis V., Tangoulis V. Guest induced hysteretic tristability in 3D pillared Hofmann-type microporous metal-organic frameworks. *New J. Chem.* 2017. **41** (21): 12384–12387.
41. Aravena D., Castillo Z. A., Muñoz M. C., Gaspar A. B., Yoneda K., Ohtani R., Mishima A., Kitagawa S., Ohba M., Real J. A., Ruiz E. Guest Modulation of Spin-Crossover Transition Temperature in a Porous Iron(II) Metal-Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies. *Chem. Eur. J.* 2014. **20** (40): 12864–12873.
42. Arcís-Castillo Z., Muñoz-Lara F. J., Muñoz M. C., Aravena D., Gaspar A. B., Sánchez-Royo J. F., Ruiz E., Ohba M., Matsuda R., Kitagawa S., Real J. A. Reversible Chemisorption of Sulfur Dioxide in a Spin Crossover Porous Coordination Polymer. *Inorg. Chem.* 2013. **52** (21): 12777–12783.
43. Ohtani R., Yoneda K., Furukawa S., Horike N., Kitagawa S., Gaspar A. B., Muñoz M. C., Rea J. A., Ohba M. Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. **133** (22): 8600–8605.
44. Ohba M., Yoneda K., Agustí G., Muñoz M. C., Gaspar A. B., Real J.-A. A., Yamasaki M., Ando H., Nakao Y., Sakaki S., Kitagawa S. Bidirectional Chemo-Switching of Spin State in a Microporous Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. **48** (26): 4767–4771.
45. Southon P. D., Liu L., Fellows E. A., Price D. J., Halder G. J., Chapman K. W., Moubaraki B., Murray K. S., Létard J.-F., Kepert C. J. Dynamic Interplay between Spin-Crossover and Host-Guest Function in a Nanoporous Metal-Organic Framework Material. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. **131** (31): 10998–11009.
46. Agustí G., Ohtani R., Yoneda K., Gaspar A. B., Ohba M., Sánchez-Royo J. F., Muñoz M. C., Kitagawa S., Real J. A. Oxidative Addition of Halogens on Open Metal Sites in a Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. **48** (47): 8944–8947.
47. Piñeiro-López L., Seredyuk M., Muñoz M. C., Real J. A. Effect of Guest Molecules on Spin Transition Temperature in Loaded Hofmann-Like Clathrates with Improved Porosity. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. **2020** (9): 764–769.
48. Piñeiro-López L., Valverde-Muñoz F. J., Seredyuk M., Muñoz M. C., Haukka M., Real J. A. Guest Induced Strong Cooperative One- and Two-Step Spin Transitions in Highly Porous Iron(II) Hofmann-Type Metal-Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* 2017. **56** (12): 7038–7047.
49. Piñeiro-López L., Seredyuk M., Muñoz M. C., Real J. A. Two- and one-step cooperative spin transitions in Hofmann-like clathrates with enhanced loading capacity. *Chem. Commun.* 2014. **50** (15): 1833–1835.

50. Bartual-Murgui C., Akou A., Shepherd H. J., Molnár G., Real J. A., Salmon L., Bousseksou A. Tunable spin-crossover behavior of the Hofmann-like network $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ through host-guest chemistry. *Chem. Eur. J.* 2013. **19** (44): 15036–15043.
51. Bartual-Murgui C., Salmon L., Akou A., Ortega-Villar N. A., Shepherd H. J., Muñoz M. C., Molnár G., Real J. A., Bousseksou A. Synergetic effect of host-guest chemistry and spin crossover in 3D Hofmann-like metal-organic frameworks $[\text{Fe}(\text{bpac})\text{M}(\text{CN})_4]$ (M=Pt, Pd, Ni). *Chem. Eur. J.* 2012. **18** (2): 507–516.
52. 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.
53. Agustí G., Cobo S., Gaspar A. B., Molnár G., Moussa N. O., Szilágyi P. Á., Pálfi V., Vieu C., Carmen Muñoz M., Real J. A., Bousseksou A. Thermal and Light-Induced Spin Crossover Phenomena in New 3D Hofmann-Like Microporous Metalorganic Frameworks Produced As Bulk Materials and Nanopatterned Thin Films. *Chem. Mater.* 2008. **20** (21): 6721–6732.
54. Salmon L., Catala L. Spin-crossover nanoparticles and nanocomposite materials. *Comptes Rendus Chim.* 2018. **21** (12): 1230–1269.
55. Shepherd H. J., Quintero C. M., Molnár G., Salmon L., Bousseksou A. Luminescent Spin-Crossover Materials. *Spin-Crossover Materials*; John Wiley & Sons Ltd: Oxford, UK, 2013. P. 347–373.
56. Salmon L., Molnár G., Zitouni D., Quintero C., Bergaud C., Micheau J.-C., Bousseksou A. A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles. *J. Mater. Chem.* 2010. **20** (26): 5499.
57. Quintero C. M., Gural'skiy I. A., Salmon L., Molnár G., Bergaud C., Bousseksou A. Soft lithographic patterning of spin crossover complexes. Part 1: fluorescent detection of the spin transition in single nano-objects. *J. Mater. Chem.* 2012. **22** (9): 3745.
58. Gural'skiy I. A., Quintero C. M., Abdul-Kader K., Lopes M., Bartual-Murgui C., Salmon L., Zhao P., Molnár G., Astruc D., Bousseksou A. Detection of molecular spin-state changes in ultrathin films by photonic methods. *J. Nanophotonics.* 2012. **6** (1): 063517.
59. González-Prieto R., Fleury B., Schramm F., Zoppellaro G., Chandrasekar R., Fuhr O., Lebedkin S., Kappes M., Ruben M. Tuning the spin-transition properties of pyrene-decorated 2,6-bispyrazolylpyridine based Fe(II) complexes. *Dalton Trans.* 2011. **40** (29): 7564.
60. Santoro A., Kershaw Cook L. J., Kulmaczewski R., Barrett S. A., Cespedes O., Halcrow M. A. Iron(II) Complexes of Tridentate Indazolylpyridine Ligands: Enhanced Spin-Crossover Hysteresis and Ligand-Based Fluorescence. *Inorg. Chem.* 2015. **54** (2): 682–693.
61. Matsuda M., Isozaki H., Tajima H. Reproducible on-off switching of the light emission from the electroluminescent device containing a spin crossover complex. *Thin Solid Films.* 2008. **517** (4): 1465–1467.
62. Matsuda M., Kiyoshima K., Uchida R., Kinoshita N., Tajima H. Characteristics of organic light-emitting devices consisting of dye-doped spin crossover complex films. *Thin Solid Films.* 2013. **531**: 451–453.
63. Zhang X., Palamarciuc T., Létard J.-F., Rosa P., Lozada E. V., Torres F., Rosa L. G., Doudin B., Dowben P. A. The spin state of a molecular adsorbate driven by the ferroelectric substrate polarization. *Chem. Commun.* 2014. **50** (18): 2255.
64. 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.
65. Konstantinov N., Tauzin A., Noumbé U. N.,

- Dragoe D., Kundys B., Majjad H., Brosseau A., Lenertz M., Singh A., Berciaud S., Boillot M.-L., Doudin B., Mallah T., Dayen J.-F. Electrical read-out of light-induced spin transition in thin film spin crossover/graphene heterostructures. *J. Mater. Chem. C*. 2021. **9** (8): 2712–2720.
66. Villalva J., Develioglu A., Montenegro-Pohlhammer N., Sánchez-de-Armas R., Gamonal A., Rial E., García-Hernández M., Ruiz-Gonzalez L., Costa J. S., Calzado C. J., Pérez E. M., Burzurí E. Spin-state-dependent electrical conductivity in single-walled carbon nanotubes encapsulating spin-crossover molecules. *Nat. Commun.* 2021. **12** (1): 1578.
67. 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.
68. Lefter C., Davesne V., Salmon L., Molnár G., Demont P., Rotaru A., Bousseksou A. Charge Transport and Electrical Properties of Spin Crossover Materials: Towards Nanoelectronic and Spintronic Devices. *Magnetochemistry*. 2016. **2** (1): 18.
69. Rotaru A., Dugay J., Tan R. P., Gural'skiy 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.
70. Abdul-Kader K., Lopes M., Bartual-Murgui C., Kraieva O., Hernández E. M., Salmon L., Nicolazzi W., Carcenac F., Thibault C., Molnár G., Bousseksou A. Synergistic switching of plasmonic resonances and molecular spin states. *Nanoscale*. 2013. **5** (12): 5288.
71. Palluel M., Tran N. M., Daro N., Buffière S., Mornet S., Freysz E., Chastanet G. The Interplay between Surface Plasmon Resonance and Switching Properties in Gold@Spin Crossover Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.* 2020. **30** (17): 2000447.
72. Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létyard J.-F., Chasseau D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_n(\text{NCS})_2]$ Complexes. *Topics in Current Chemistry*. 2004. Vol. 234. P. 97–128.
73. Grzywa M., Röß-Ohlenroth R., Muschielok C., Oberhofer H., Blachowski A., Żukrowski J., Vieweg D., von Nidda H.-A. K., Volkmer D. Cooperative Large-Hysteresis Spin-Crossover Transition in the Iron(II) Triazolate $[\text{Fe}(\text{ta})_2]$ Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* 2020. **59** (15): 10501–10511.
74. 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.
75. 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.
76. 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): 1801970.
77. Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J. E., Enriquez-Cabrera A., Molnár G., Tondou B., Salmon L., Bousseksou A. Colossal expansion and fast motion in spin-crossover@polymer actuators. *Mater. Horizons*. 2021. **8** (11): 3055–3062.

Стаття надійшла 17.11.2021.