

Корисна модель належить до області матеріалознавства та технології функціональних матеріалів і може бути використана для створення твердотільних барокалоричних матеріалів-холодоагентів.

Відомий спосіб отримання комплексу складу $[\text{Fe}(\text{L1})_2]$, що включає взаємодію ліганду-аніону $\text{L1} = \text{гідротрис}(1,2,4\text{-тріазол-1-іл})\text{борату}$ і заліза(II) сульфату протягом декількох тижнів у воді, і подальше виділення утворених кристалів шляхом фільтрації. Недоліком здійснення такого способу являється утворення сполуки з температурами спінового переходу при 331 K, що робить її непридатною для практичного застосування в якості холодоагенту при кімнатній температурі [1].

Відомий також спосіб синтезу комплексу складу $[\text{Fe}(\text{L2})_2]$ методом повільної дифузії рідина-рідина у скляній: трубці. Для цього ліганд $\text{L2} = 2\text{-(2-піридил)-1-азавініл-4-нітрофенол}$ (Hrар-5NO_2) розчиняють у суміші дихлорметану та метанолу із стехіометричною кількістю триетиламіну. На отриманий розчин нашаровують метанол, поверх якого додають метанольний розчин солі $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$. Через приблизно 10 діб утворюються голчасті фіолетові кристали комплексу $[\text{Fe}(\text{L2})_2]$, які відбирають за допомогою канюльної фільтрації, промивають невеликими порціями метанолу та висушують. Недоліком здійснення такого способу є утворення сполуки з температурами спінового переходу при 300 K, що робить її придатною для застосування як холодоагенту лише при вищих температурах [2].

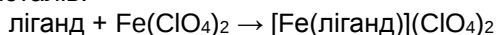
Найближчим аналогом корисної моделі за призначенням є спосіб отримання залізовмісної комплексної сполуки $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{ліганд})]$, який передбачає проведення реакції комплексоутворення ліганду L3 , за який виступає аліфатично заміщена сполука $2,2\text{-диметил-N,N'-біс}((1\text{-фторпропіл-1H-1,2,3-тріазол-4-іл})\text{метилен})\text{пропан-1,3-діамін}$, та солі заліза $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]$ в киплячому метанольному розчині. Недоліком цього способу є отримання сполуки зі спіновим переходом при 270 K, що обмежує охолоджувальний ефект при кімнатній температурі [3].

Задачею корисної моделі є створення способу отримання нової комплексної сполуки, спіновий перехід якої відбувається безгістерезисно і значно нижче кімнатної температури зі значною ізобаричною зміною ентропії в точці переходу.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб отримання залізовмісної комплексної сполуки $[\text{Fe}(\text{ліганд})]$ аніон з різким спіновим переходом при низькій температурі передбачає проведення реакції комплексоутворення ліганду та солі заліза(II), згідно з корисною моделлю, як ліганд використовують аліфатично заміщений трис[3-аза-4-((5-октилокси)(6-метил)(2-піридил))-3-бутеніл]амін, а реакцію комплексоутворення проводять в киплячому етанольному середовищі.

Отримана таким чином, сполука характеризується різким спіновим переходом при температурі 133 K і супроводжується значною ізобаричною ентропією переходу.

Відповідно до корисної моделі, як замісники виступають октильні аліфатичні ланцюги, які не заваджують утворенню впорядкованої кристалічної ґратки, при цьому виступають як джерело фазового переходу типу порядок-безлад, супровідного до спінового переходу. Ліганд взаємодіє з сіллю заліза $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ у етанольному середовищі з утворенням комплексної сполуки формули $[\text{Fe}(\text{ліганд})](\text{ClO}_4)_2$, яку виділяють з реакційного середовища у вигляді пластинчастих помаранчевих кристалів:



Спосіб, що заявляється, призводить до утворення комплексної термохромної сполуки з відсутнім термічним гістерезисом і високою питомою ентропією спінового переходу, що робить сполуку придатною для створення матеріалів для барокалоричних застосувань.

Спосіб, що заявляється, здійснюють наступним чином:

Ліганд трис[3-аза-4-((5-октилокси)(6-метил)(2-піридил))-3-бутеніл] амін (113 мкг, 0,14 ммоль) розчиняють в етанолі (10 мл), до отриманого розчину додають $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 мг, 0,14 ммоль), що призводить до зміни кольору з безбарвного на червоний. Суміш перемішують на магнітній мішалці протягом 5 хв і залишають при кімнатній температурі на ніч. Отриманий кристалічний осад відфільтровують, промивають холодним етанолом і сушать на повітрі. Вихід 78 мг, 62 %. Елементний аналіз (%) для $\text{C}_{48}\text{H}_{75}\text{Cl}_2\text{FeN}_7\text{O}_{11}$: C, 54,75; H, 7,18; N, 9,31. Знайдено: C, 54,57; H, 7,43; N, 9,45.

Структурні і фізико-хімічні властивості одержаної комплексної сполуки в кристалічному стані пояснюються графічними зображеннями, на яких:

Фіг. 1 - Будова комплексної молекули в кристалічній ґратці.

Фіг. 2 - Магнітна сприйнятливість ($\chi_m T$) комплексної сполуки як функція від температури T.

Кристалічна будова комплексу встановлена методом рентгеноструктурного аналізу монокристалу комплексної сполуки за допомогою дифрактометру з молібденовим анодом та графітовим монохроматором. Структура була вирішена прямим методом та уточнена методом найменших квадратів. Нево днів атоми уточнено в анізотропному наближенні, а водневі атоми розташовано в ідеальних позиціях і уточнено методом наїзника в ізотропному режимі.

Кристалічна ґратка сполуки складається з катіонних комплексних молекул $[\text{Fe}(\text{ліганд})]^{2+}$. Як показано на фіг. 1, в комплексній молекулі іон заліза(II) знаходиться в оточенні шести атомів азоту ліганду з утворенням координаційних зв'язків з ними. Виявлено утворення слабких супрамолекулярних водневих зв'язків $\text{C-H}\cdots\text{O}$ та ван-дер-ваальсових взаємодій між комплексними

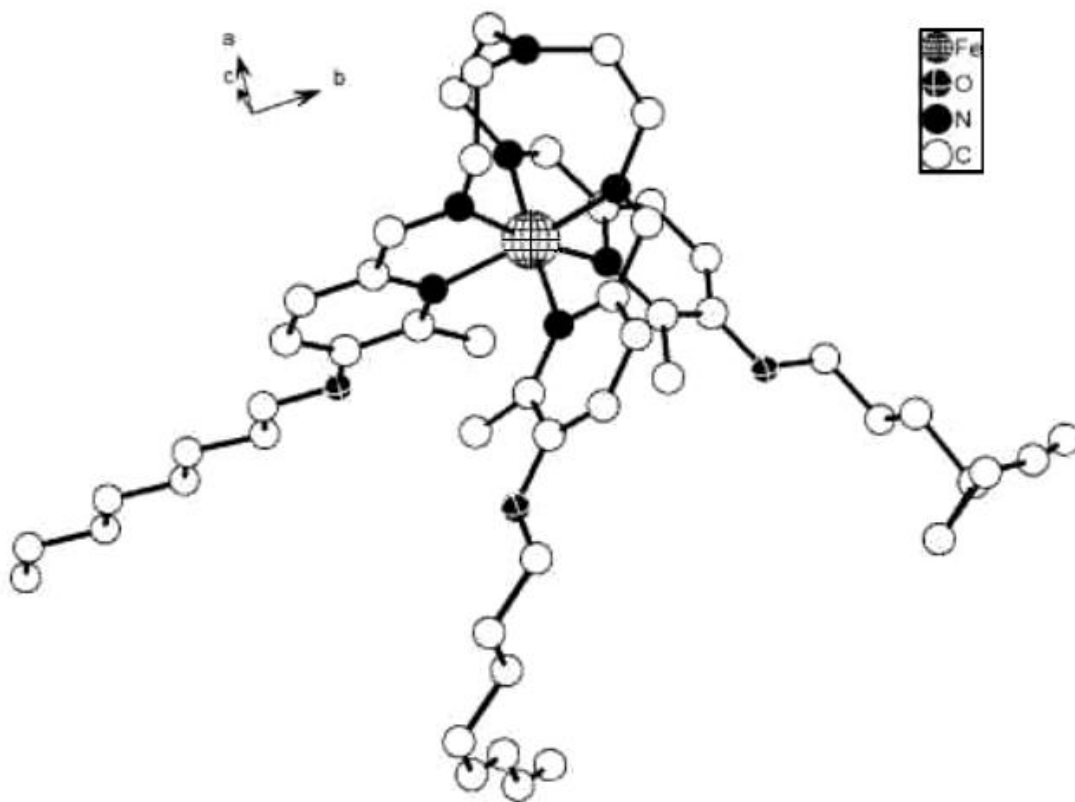
молекулами та перхлоратними аніонами.

На фіг. 2 наведена температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості $\chi_m T$, яка демонструє відсутність термічного гістерезису спінового переходу в отриманому комплексі. Значення спінового переходу комплексу відповідно до циклів охолодження та нагрівання збігаються і дорівнюють 133 K, що є прийнятним для вирішення поставленої задачі. Різкі спінові переходи малопоширені, при цьому додатковою важливою характеристикою переходу являється відсутність гістерезису, що вказує на відсутність структурного ефекту пам'яті при циклічній зміні зовнішнього фізичного впливу.

Відсутність значного гістерезису спінового переходу сполуки $[\text{Fe}(\text{ліганд})](\text{ClO}_4)_2$ обумовлена зміною міжмолекулярного зв'язування під час переходу та розупорядкування аліфатичних ланцюгів, які виступають у якості додаткового джерела ентропії в даній сполуці. Спіновий перехід в комплексі добре відтворюється під час циклічної зміни температури та супроводжується набуттям помаранчевого (при високій температурі) або темно-фіолетового (при низькій температурі) забарвлення, аналогічно до визначених температурних областей існування низько- та високо-спінового станів іона заліза(II). Також спостерігається значна чутливість спінового стану комплексу до зовнішнього тиску внаслідок суттєвої зміни об'єму в точці спінового переходу ($\sim 8\%$), що характеризується ізобаричною зміною ентропії ~ 18 кДж моль. Це дозволяє розглядати сполуку як основу для розроблення твердотільних барокалоричних матеріалів для застосувань при кімнатній температурі.

Джерела інформації:

1. Seo, J., Braun, J.D., Dev, V.M., Mason, J.A. J. Amer. Chem. Soc., 2022, 144, 6493-6503.
2. Gracia, D., Cuartero, V., Popescu, C., Trapali, A., Mallah, T., Boillot, M.-L., Blasco, J., Subias, G., Evangelisti, M., J. Mater. Chem. A., 2025, 13, 17944-17951.
3. Seredyuk, M., Li, R., Znovjyak, K., Zhang, Z., Valverde-Munoz, F.J., Li, B., Munoz, M.C., Li, Q., Liu, B., Levchenko, G., Real, J.A., Adv. Funct Mater., 2024, 34, 2315487.



Фіг. 1

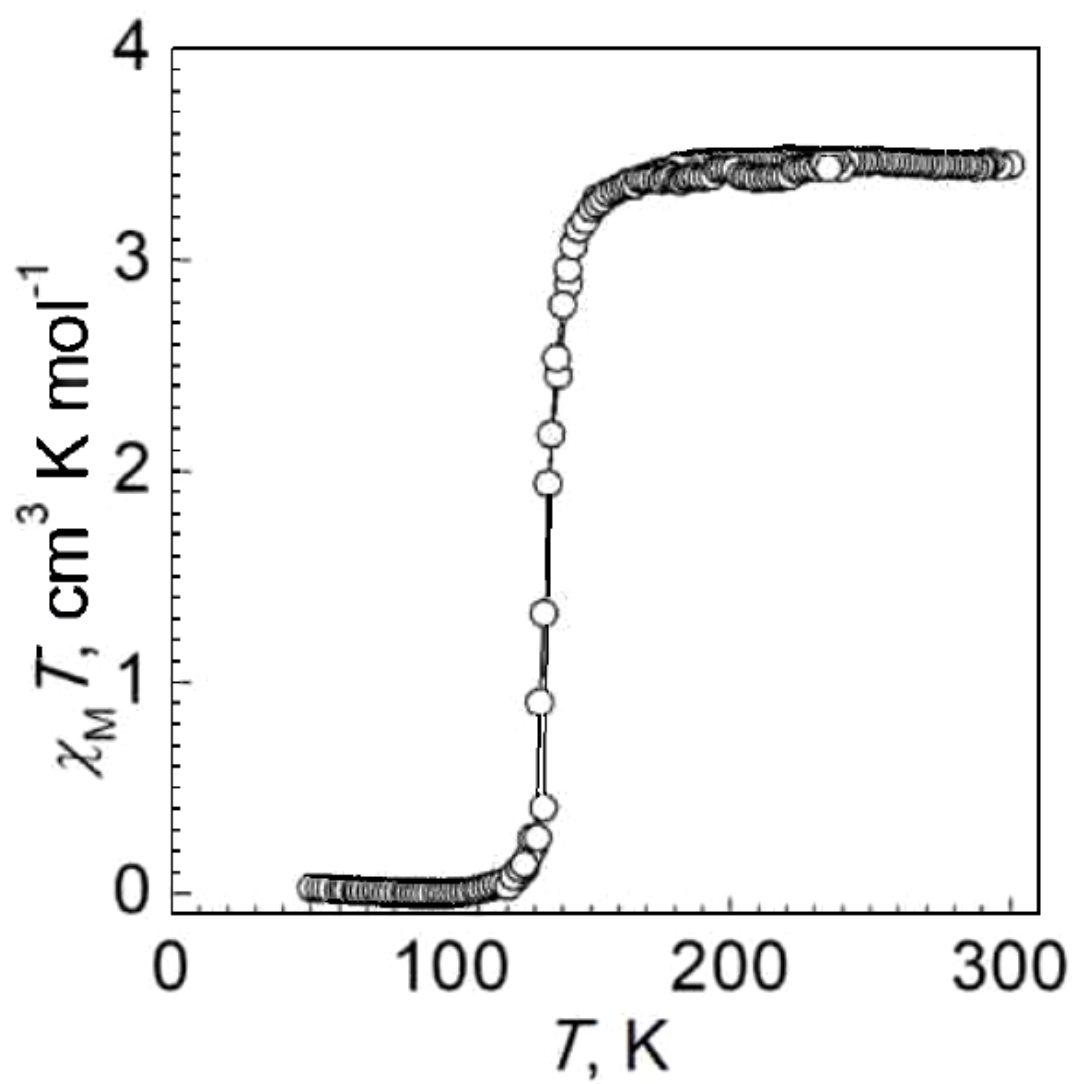


Fig. 2