Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Дизайн молекулярных магнетиков

Витковская Юлия Геннадьевна

Научный руководитель:

к.х.н. Соловьёва Е.В.

2019

Преимущества молекулярных магнетиков по сравнению с классическими

- Низкая плотность
- Механическая гибкость
- Низкотемпературная технологичность
- Высокая прочность
- Модуляция и настройка свойств с помощью органической химии
- Растворимость
- Низкое загрязнение окружающей среды
- Совместимость с полимерами для композитов
- Биосовместимость
- Высокая магнитная восприимчивость
- Высокая намагниченность
- Высокая остаточная намагниченность
- Низкая магнитная анизотропия
- Прозрачность

Цель работы

изложение теоретических основ и некоторых результатов последних исследований специфического класса магнитоактивных материалов – так называемых наномагнетиков, или молекулярных магнетиков

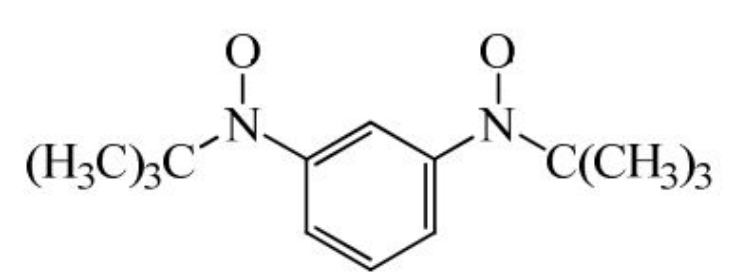
Примеры различных конфигураций спинов в отсутствие внешнего поля

Главные условия для создания молекулярного магнетика

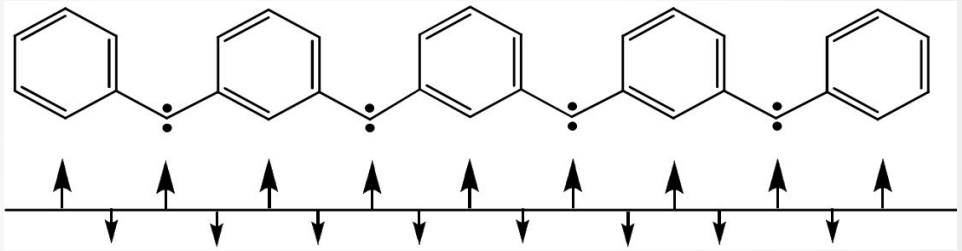
- Подбор «строительных блоков», в качестве которых могут возникать органические высокоспиновые парамагнитные молекулы или парамагнитные ионы металлов, как источники неспаренных электронов, а также органические и элементоорганические мостики, способные реализовать обменные взаимодействия.
- Поиск организации этих молекул в кристалле или в аморфном твёрдом теле для обеспечения ферромагнитного порядка спинов.

Для получения молекулярных магнетиков могут быть использованы разнообразные современные приёмы как органической, так и неорганической химии. В связи с этим существует классификация молекулярных магнетиков на *чисто органические* и *металлсодержащие* соединения.

Органические молекулярные магнетики

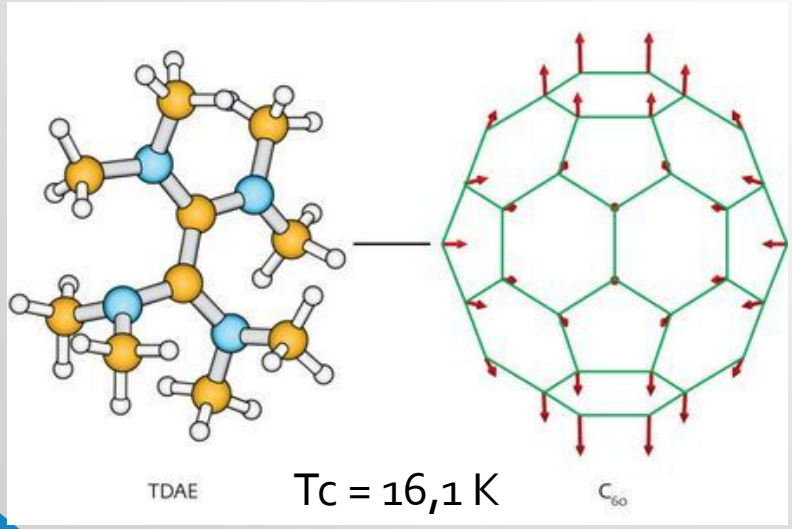


Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.

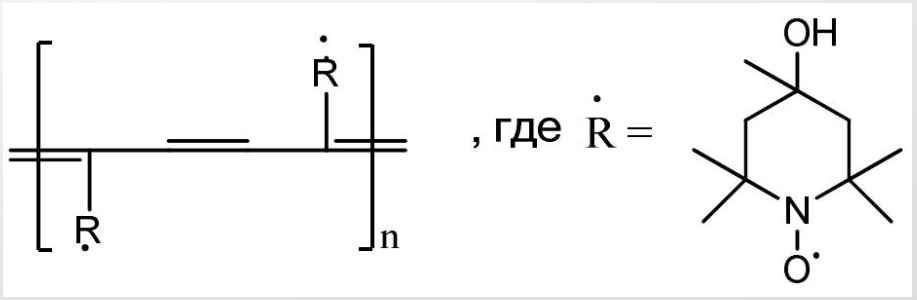


S = 4, основное состояние – нонет (2S + 1 = 9)

Sugawara R., Bandow Sh., Kimura K. et al. // Journal of American Chemical Society. 1984. V. 106. P. 6449
Iwamura H., Sugawara T., Itoh K. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1985. V. 125. P. 261



Tc = 16,1 K

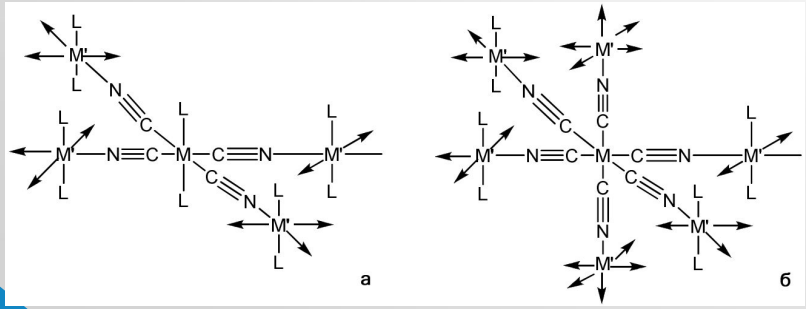


Tc = 420-460 K

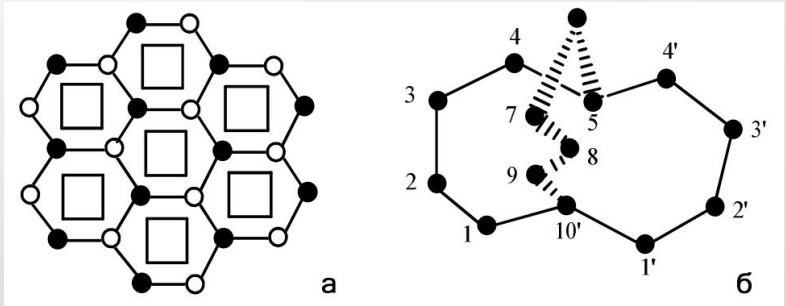
Коршак Ю.В., Овчинников А.А., Шапиро А.М. и др. ЦПисьма в ЖЕТФ. 1986. Т. 43. С. 309.
Korshak Yu., Medvedeva T., Ovchinnikov A. et al. // Nature. 1987. V.326. P.370.

Металлсодержащие молекулярные магнетики

Цианиды. Первым представителем этой группы считается *берлинская лазурь* $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 * xH_2O$ $(x = 14 - 16)$, обладающая низкой температурой магнитного упорядочивания вследствие слабого магнитного взаимодействия между парамагнитными центрами Fe^{III}

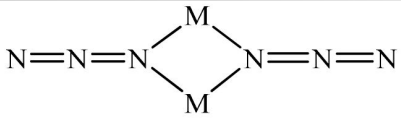


Оксалаты. Твёрдые фазы оксалатных комплексов металла имеют двух- или трёхмерную полимерную структуру. При этом 2D-мерная слоистая полимерная структура будет образовываться по мотиву пчелиных сот (а), а 3D-структура в виде каркаса по мотиву сросшихся десятиугольников (б).

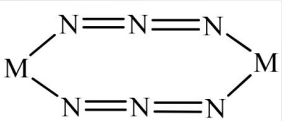


Металлсодержащие молекулярные магнетики

Азиды. Многообразие координационных возможностей N_3^- лиганда позволяет создавать кластеры, в которых мостиковый азидный лиганд может быть связан с ионами металла либо по μ-(1,1)-типу, либо по μ-(1,3)-типу.

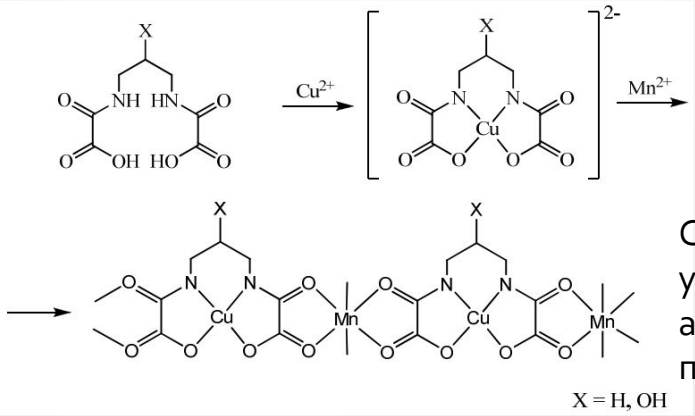


μ-(1,1)



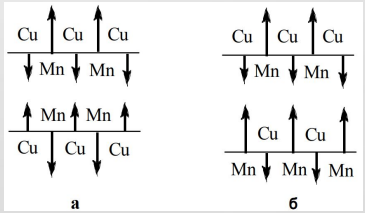
μ-(1,3)

Диоксоматы.



Соединение упорядочивается антиферромагнитно при T=2,2 K

С целью получения ферромагнитно упорядоченной полимерной структуры был синтезирован комплекс $MnCuL' * 3H_2O$ (L=2-окси-1,3-пропилендиоксомат, X=OH), в котором в твёрдой фазе цепочки сдвинуты относительно друг друга:



При этом OH-группы одной цепи образуют водородные связи с молекулами воды, координированными ионами Mn^{II} другой цепи. В результате структура упорядочивается ферромагнитно при T=4,6 K

Pei Y., Verdaguer M., Kahn O., Sletten J., Renard J.-P.. // Journal of the American Chemical Society. 1986. V. 108. P. 7428.
Kahn O., Pei Y., Verdaguer M., Renard J.-P., Sletten J.. // Journal of the American Chemical Society. 1988. V. 110. P. 782.

Практическая значимость молекулярных магнетиков

Один из наиболее важных примеров практического применения молекулярных магнитоактивных материалов в *молекулярной электронике* – это создание материалов для записи, хранения и передачи информации.

Наряду с молекулярной электроникой стремительно развивающейся областью исследований является молекулярная *спинтроника*, в которой передатчиком информации служит спин электрона.

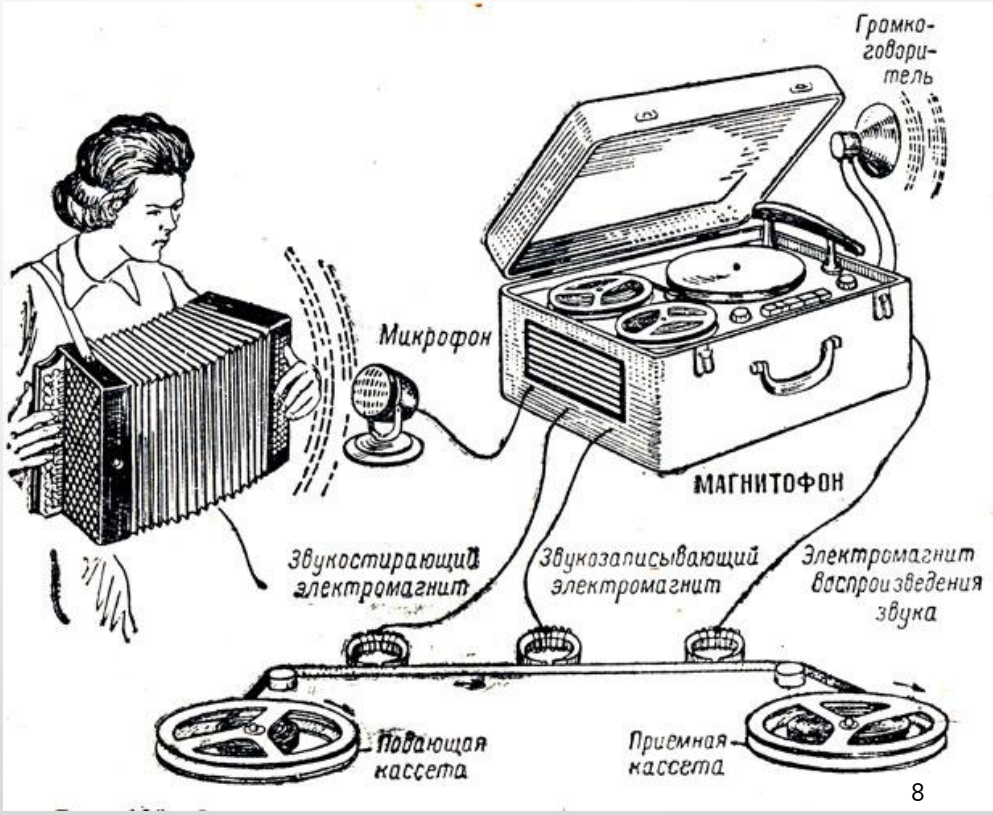
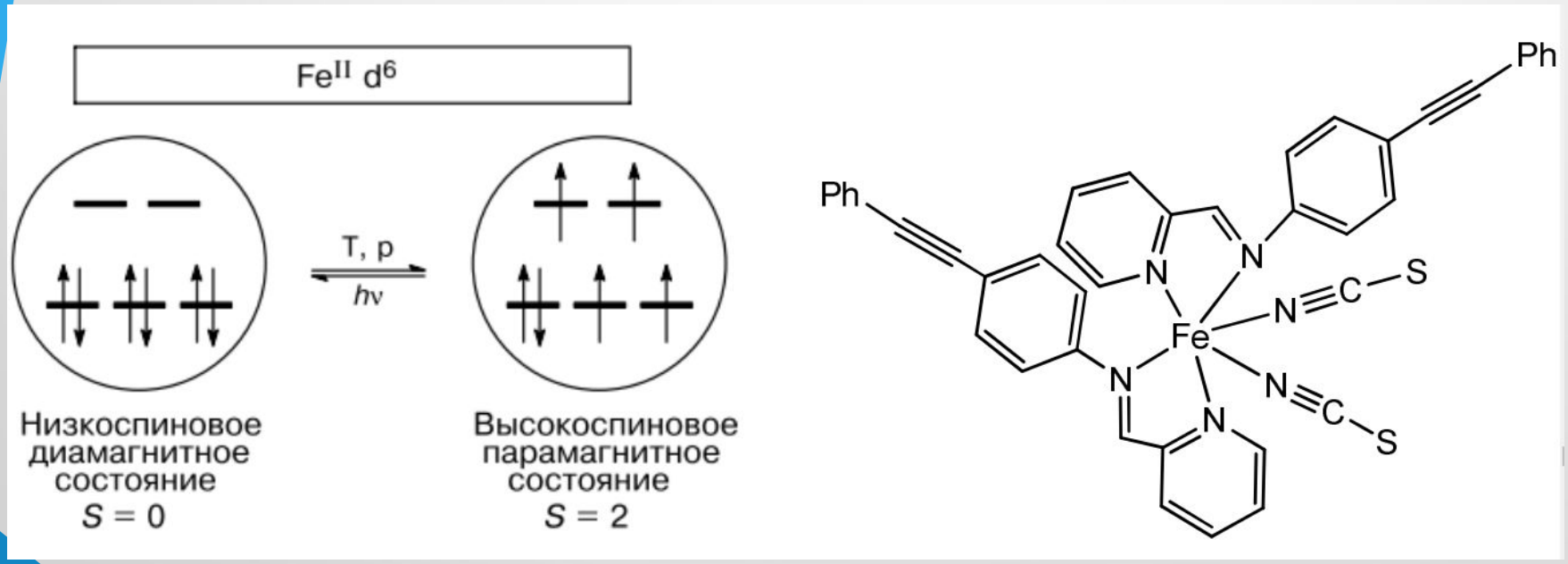
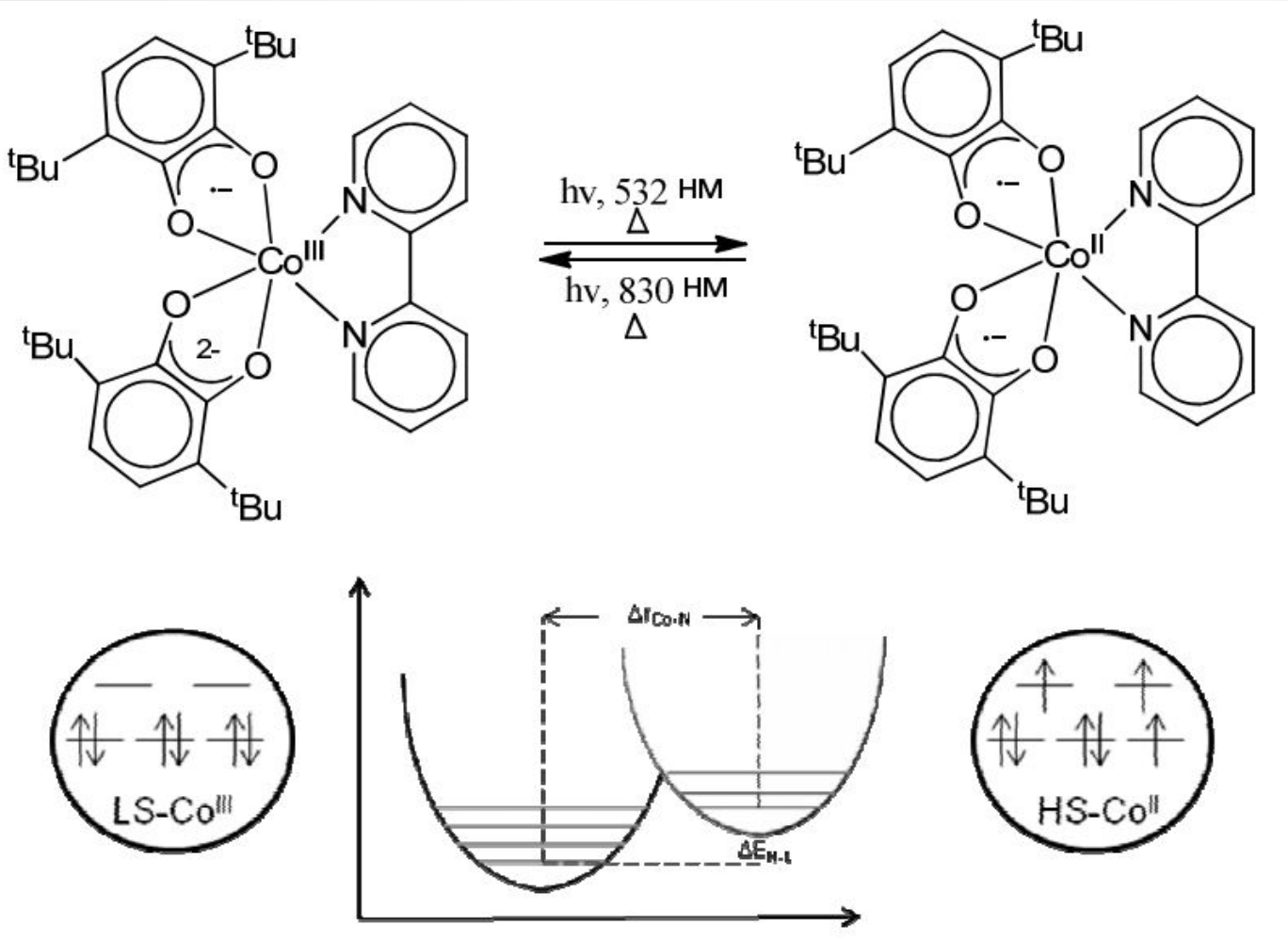


Схема спиновых переходов для комплекса двухвалентного железа с шиффовыми основаниями и изотиоцианатными лигандами



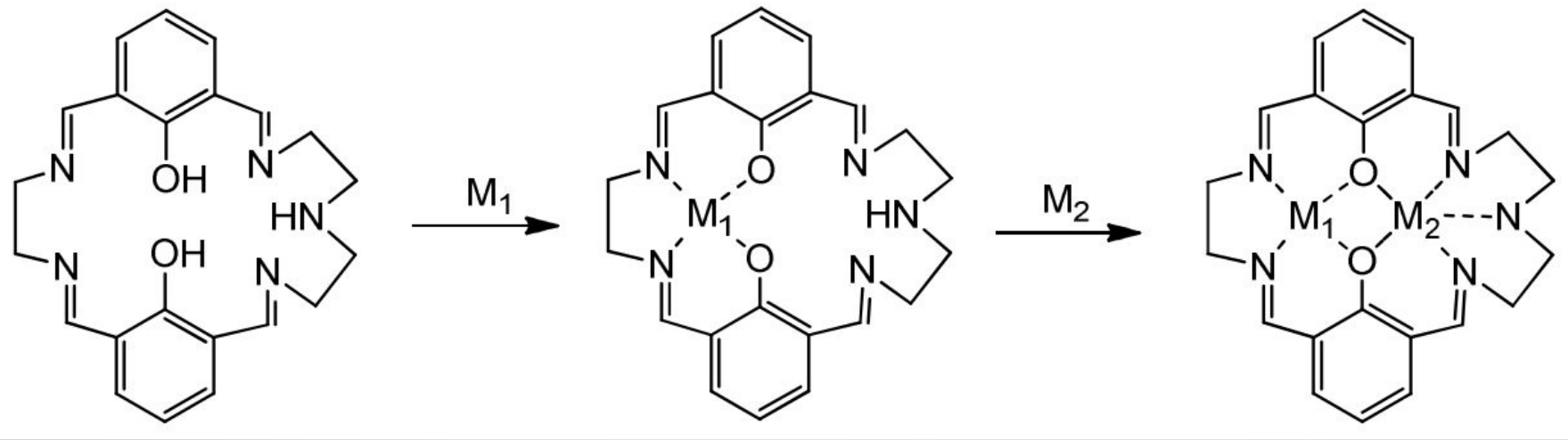
Kahn O. // Chemistry in Britain. 1999. V. 35. P. 24.

Схема перехода между низкоспиновой (LS) и высокоспиновой (HS) формами комплекса кобальта с редокс-активными о-семихиноновыми лигандами

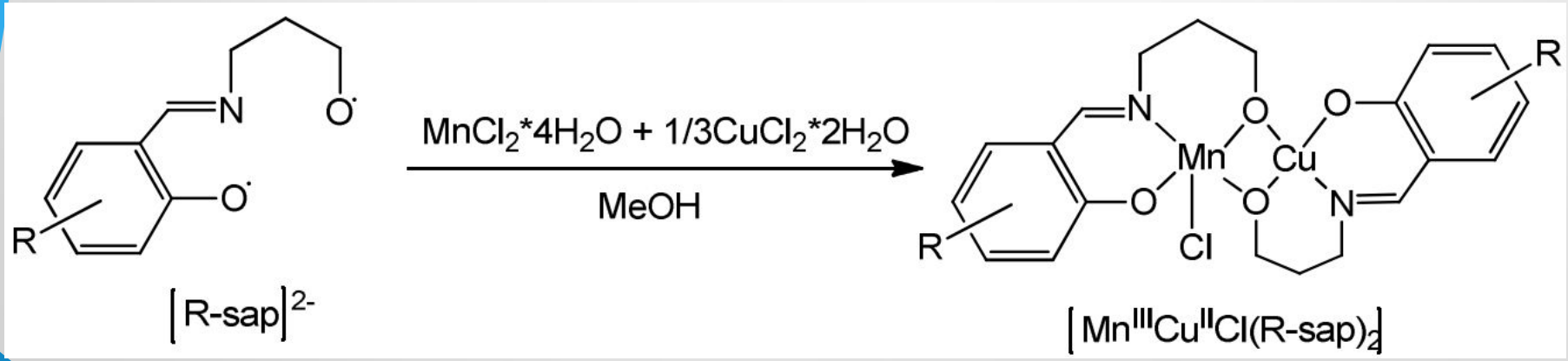


Cui A., Takanashi K., Fujishima A., Sato O.. // Journal of Photochemistry and Photobiology A. 2004. V. 161. P. 243.

Метод синтеза гетерометаллических комплексов



Одностадийный метод синтеза гетерометаллических комплексов



$\Delta E = 10{,}5$ K

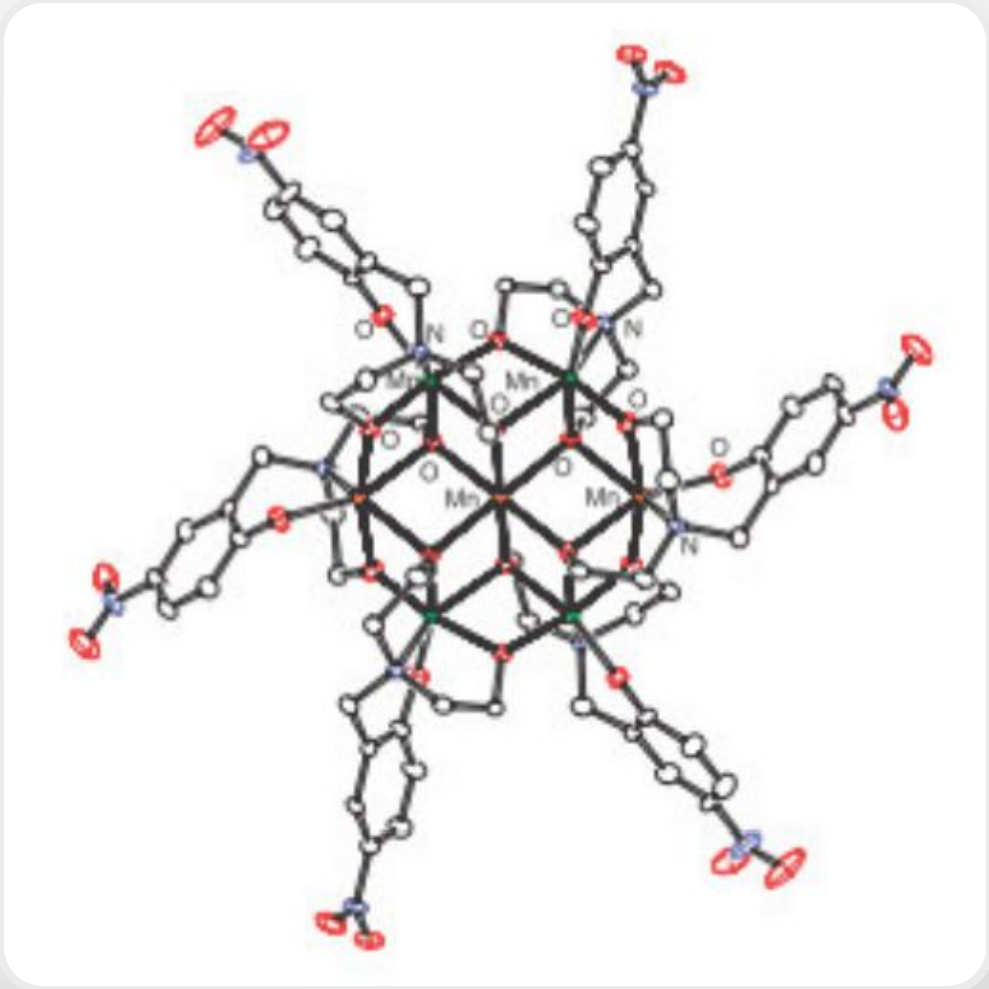
Oshio H., Nihei M.. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. V. 80. P. 608-620.

Структура комплекса $[Mn_3^{II}Mn_4^{III}Ll_6]$

Ll = N-(2-гидрокси-5-нитробензил)иминодиэтанол

S = 19/2

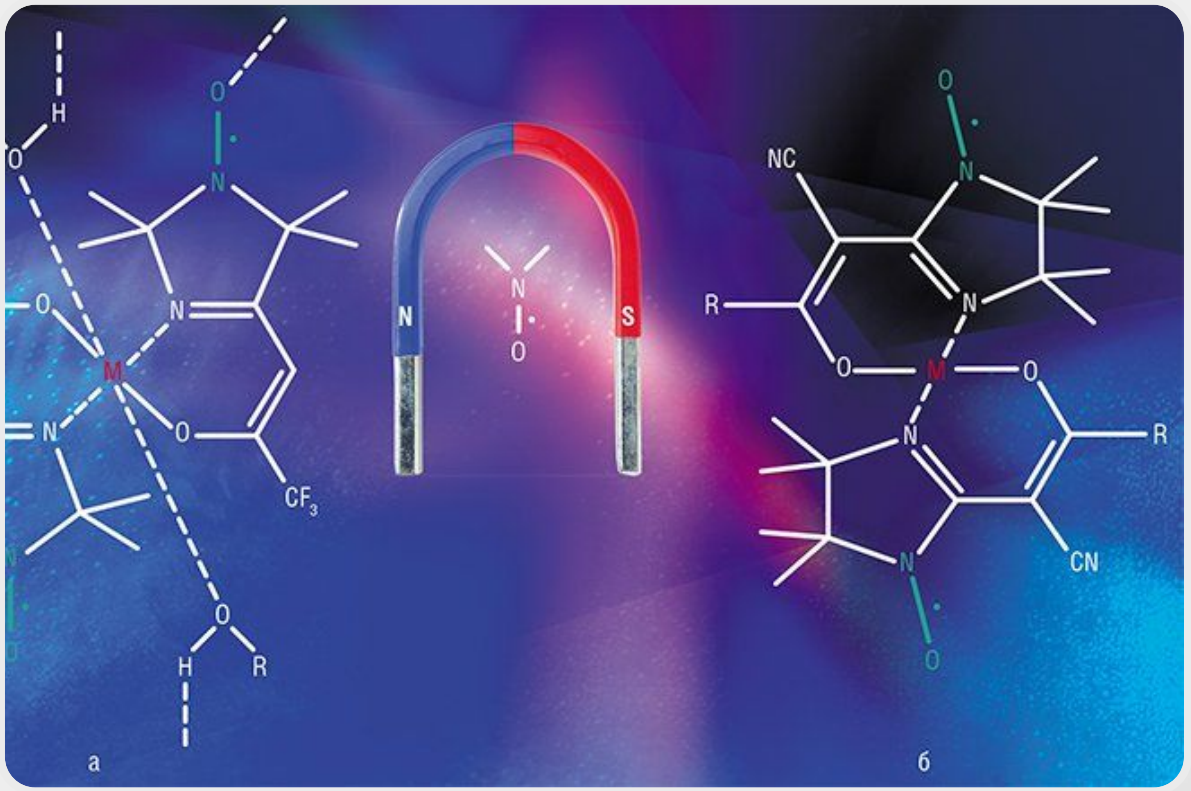
ΔE = 18,1 K



Oshio H., Nihei M.. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. V. 80. P. 608-620.

Основные перспективы направленного дизайна молекулярных магнетиков

- Разработка новых лигандных систем, способных обеспечить эффективные каналы обмена между парамагнитными центрами с высокой магнитной анизотропией
- Поиск способов управления характером обменных взаимодействий с целью достижения максимального значения спина основного состояния систем
- Создание полифункциональных молекулярных магнитных материалов, сочетающих магнитную активность одновременно с другими полезными физико-химическими свойствами (оптическими, фотохимическими, выраженной электрической проводимостью и т.д.)



Спасибо за внимание!