

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

АЛЕШИН ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

**СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С N-
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в лаборатории Ядерного магнитного резонанса.

Научный руководитель: кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Центр исследования строения молекул» ИНЭОС РАН Павлов Александр Александрович.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	5
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
2.1 Мономолекулярные магниты	14
2.1.1 Полиядерные комплексы металлов	17
2.1.2 Мономолекулярные магниты на основе 3d-металлов	18
2.1.3 Мономолекулярные магниты на основе 4f-металлов.....	23
2.2 Соединения со спиновым переходом	25
2.2.1 Влияние нековалентных взаимодействий на спиновое равновесие	27
2.2.2 Влияние ковалентных взаимодействий на спиновое равновесие	30
2.3 Методы изучения МММ и соединений со спиновым переходом	32
2.3.1 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.....	32
2.3.2 Магнитометрия.....	35
2.3.3 Метод Эванса	37
2.3.4 Химический сдвиг в спектрах ЯМР парамагнитных соединений.....	39
2.3.5 Химический сдвиг в спектрах МММ	44
2.3.6 Химический сдвиг в спектрах соединений со спиновым переходом	47
2.3.7 Ширина сигналов в спектрах соединений со спиновым переходом	51
2.4 Выводы из литературного обзора	54
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	56
3.1 Моноядерные комплексы железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, претерпевающие спиновый переход.....	56
3.2 Биядерные комплексы железа(II) с 1,3-бис[1-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-5- ил]бензолом, претерпевающие двухступенчатый спиновый переход	67
3.3 МММ на основе клатрохелата кобальта(II)	77
3.4 МММ на основе биядерного комплекса кобальта(II) с 1,3-бис[1-(пирилин-2- ил)-1H-пиразол-5-ил]бензолом.....	91

3.4 Метод приведенных парамагнитных сдвигов.....	98
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	110
5. ВЫВОДЫ	113
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115
7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	127
7. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	129
8. ПРИЛОЖЕНИЕ	130

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последнее время одним из пристально изучаемых в химии классов соединений стали молекулярные переключатели, способные пребывать в двух неэквивалентных состояниях и переключаться между ними под действием внешних условий. Такие состояния могут быть изомерами, окисленной/восстановленной формой или же кислотой/сопряженным основанием. Особняком стоят переключатели, изменяющие свой магнитный момент: соединения со спиновым переходом и мономолекулярные магниты. Первые представляют собой комплексы с ионами $3d$ -переходных металлов в конфигурации $d^4 - d^7$, у которых существуют два близко лежащих по энергии электронных состояния с разным спиновым числом (рис. 1, сверху). Внешним воздействием, при котором между ними возможен переход, чаще всего является изменение температуры, но им может быть и изменение давления, кислотности среды, облучение светом или присутствие аналитов. Помимо возможности практического применения соединений со спиновым переходом для создания различных электронных устройств (сенсоров, дисплеев и т.п.) в будущем, такие соединения важны для понимания фундаментальных процессов, например, реакционной способности в биологических системах или в окислительном катализе, на которую напрямую влияет спиновое состояние иона металла.

Мономолекулярные магниты (МММ), которые в последнее время рассматриваются как компоненты устройств квантовой обработки информации, также являются комплексами переходных металлов, однако принцип их действия отличен от соединений со спиновым переходом. Магнитная бистабильность в таких системах достигается за счет сохранения намагниченности изолированной молекулой даже в нулевом внешнем магнитном поле (то есть в отсутствие такого поля) благодаря внутренним электронным взаимодействиям, снимающим вырождение спиновых уровней (рис. 1, снизу).

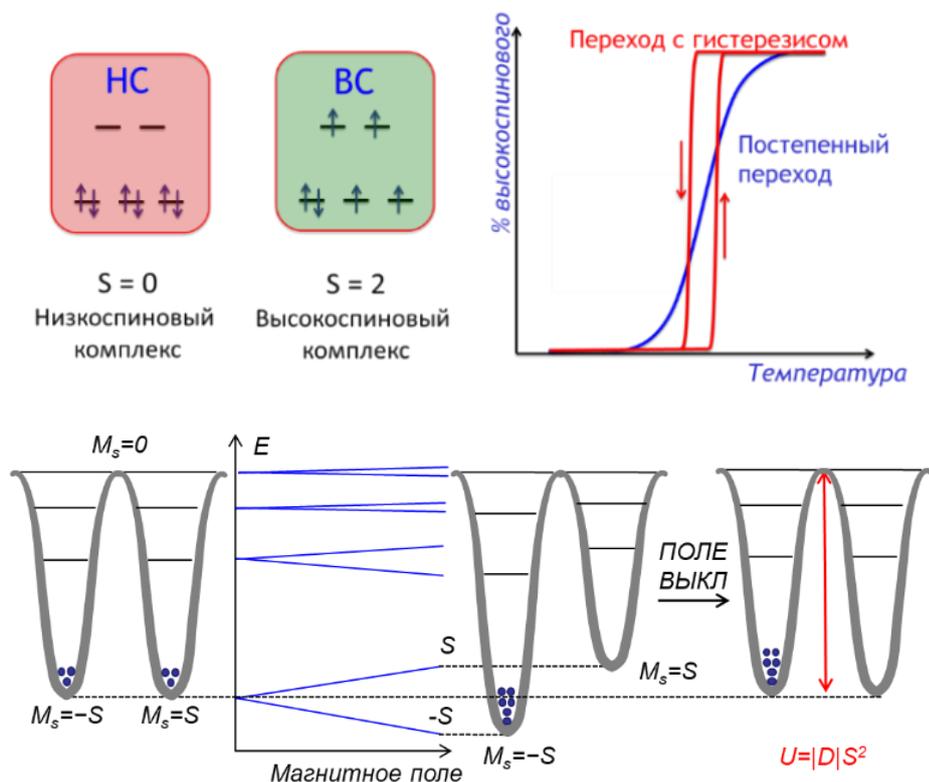


Рисунок 1. Принцип работы молекулярных переключателей на основе спинового перехода (слева) и мономолекулярного магнетизма (справа).

Понимание принципов работы обоих типов молекулярных переключателей: соединений со спиновым переходом и мономолекулярных магнитов – требует целого набора данных об электронной релаксации и структуре нижних Крамеровских дублетов (для МММ) и о термодинамических и кинетических параметрах спинового равновесия (для соединений со спиновым переходом).

Традиционно для получения такой информации применяются различные методы магнитометрии и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которые, однако, имеют целый ряд недостатков. Магнитометрические методы требуют наличия чистых веществ (иногда в достаточно больших количествах) и редко применяются для исследования растворов из-за малой чувствительности. Спектроскопия ЭПР не подходит для изучения некоторых комплексов 3d-металлов, например, наиболее перспективных МММ с ионом кобальта(II). Из-за наличия большого отрицательного расщепления в нулевом поле в спектрах ЭПР высокоспиновых комплексов кобальта(II) часто не наблюдается

сигналов в стандартных частотных диапазонах. Спектроскопия ЯМР способна как дополнить, так и выступить более доступной альтернативой описанным выше методам, несмотря на ряд ограничений при изучении данных классов соединений (например, плохое разрешение спектров ЯМР для комплексов переходных металлов с большим временем электронной релаксации и сложность разделения различных вкладов в наблюдаемый для парамагнитных веществ химический сдвиг). В отличие от спектроскопии ЭПР спектроскопия ЯМР широко применяется для изучения комплексов кобальта(II), которые отличаются коротким временем электронной релаксации, вследствие чего дают хорошо разрешенные спектры ЯМР. Спектроскопия ЯМР также лишена недостатков магнитометрии: она не требует наличия чистых образцов (и, соответственно, длительной стадии очистки) соединений со спиновым переходом или же МММ, поскольку положения сигналов (химический сдвиг) в спектрах ЯМР не являются удельными величинами.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время стандартным подходом в спектроскопии ЯМР при изучении спинового перехода в растворе является метод Эванса, позволяющий измерять магнитную восприимчивость раствора парамагнитного соединения при сравнении химического сдвига инертного вещества (например, ТМС) в таком растворе с раствором, в котором исследуемое парамагнитное соединение отсутствует. Однако жесткие требования, предъявляемые к чистоте исследуемых соединений, и большие методические погрешности, связанные с пробоподготовкой, зачастую не позволяют получать при помощи данного метода точные значения термодинамических параметров спинового перехода, необходимые для построения на их основе корреляций «структура-свойство».

Другой подход основан на численном моделировании температурной зависимости химического сдвига в спектрах ЯМР соединений со спиновым переходом, наличие которого приводит к отклонению данной зависимости от закона Кюри. В данном подходе функция химического сдвига для каждого из наблюдаемых сигналов задается при помощи четырех параметров: двух констант закона Кюри, а также энтальпии и энтропии спинового перехода. Несмотря на

очевидные преимущества перед методом Эванса (отсутствие необходимости получения вещества в чистом виде и соотнесения его сигналов в спектре ЯМР), такой подход применяется намного реже, поскольку большое количество параметров, описывающих функцию химического сдвига, может приводить к разным значениям термодинамических параметров спинового перехода при численном моделировании одного и того же набора экспериментальных данных. По этой причине в настоящее время до сих пор не существует однозначных рекомендаций по его использованию для моноядерных комплексов переходных металлов. В литературе также отсутствуют примеры изучения комплексов с двухступенчатым спиновым переходом при помощи спектроскопии ЯМР.

Методы спектроскопии ЯМР для изучения мономолекулярных магнитов с ионами 3d-металлов также находятся в зачаточном состоянии. Как правило, это подходы для оценки расщепления в нулевом магнитном поле у комплексов металлов, таких как железо(I), железо(II) и хром(II), у которых такое расщепление мало. Перенос этих подходов на комплексы кобальта(II) зачастую некорректен, поскольку у них значение расщепления в нулевом поле может быть сравнимо со спин-орбитальным взаимодействием. Кроме того, для получения точных значений магнитной восприимчивости, на основе которых проводится анализ электронной структуры МММ, и корректного соотнесения сигналов в спектрах ЯМР со структурой соединения необходимо тщательно разделять наблюдаемый химический сдвиг на различные по своему физическому смыслу вклады (контактный и псевдоконтактный). В настоящее время данные вклады оценивают исключительно методами квантовой химии, из-за чего получаемые значения зависят от выбора функционала в квантовохимических расчетах в рамках теории функционала плотности.

Целью работы является развитие новых и адаптация существующих подходов спектроскопии ЯМР для получения надежной информации об электронном строении и свойствах молекулярных переключателей: мономолекулярных магнитов и соединений со спиновым переходом – на основе парамагнитных комплексов железа и кобальта с N-гетероциклическими лигандами.

Для достижения обозначенной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

- усовершенствование подходов парамагнитной спектроскопии ЯМР для однозначного определения термодинамических параметров спинового перехода в моноядерных комплексах железа(II) по сравнению с широко используемым методом Эванса;
- адаптация методологии анализа химических сдвигов в спектрах ЯМР для описания многоступенчатых спиновых переходов в биядерных комплексах железа(II);
- применение моделей, учитывающих расщепление кристаллическим полем, для описания свойств МММ на основе комплексов кобальта(II) по данным парамагнитной спектроскопии ЯМР;
- разработка метода разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг на основе экспериментально измеряемых зависимостей химического сдвига в спектрах ЯМР от температуры.

Научная новизна. Предложен новый подход к анализу результатов численного моделирования зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР от температуры, который позволяет однозначным образом определить термодинамические параметры спинового перехода, необходимые для успешного дизайна молекулярных переключателей на основе комплексов железа(II).

При помощи спектроскопии ЯМР обнаружен первый пример спинового перехода с нарушением симметрии в растворе биядерных комплексов железа(II). Обнаруженный эффект нивелирования обменного уширения сигналов некоторых ядер в спектрах ЯМР позволяет определять термодинамические параметры спинового перехода.

Модель Гриффита-Фиггиса впервые применена для описания данных спектроскопии ЯМР для МММ на основе комплексов кобальта(II), что позволило наиболее точно описать их электронную структуру, определяющую возможность применения МММ для долговременного хранения информации.

Разработан экспериментальный метод разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг. Он позволяет однозначным образом соотносить сигналы в спектрах ЯМР парамагнитных соединений, что до сих пор являлось нетривиальной задачей, требующей применения двумерных методик спектроскопии ЯМР или данных квантовохимических расчетов. Кроме того, с его помощью можно точно определить анизотропию магнитной восприимчивости на основе только экспериментальных данных, что открывает новые возможности для экспрессной оценки потенциала новых соединений в качестве МММ для хранения и обработки информации.

Практическая и теоретическая значимость. Теоретическая значимость обусловлена разработкой и адаптацией подходов спектроскопии ЯМР для исследования моно- и полиядерных комплексов железа(II) со спиновыми переходами, в том числе многоступенчатыми, и МММ на основе парамагнитных комплексов кобальта(II). Перспективы использования молекулярных переключателей в реальных устройствах определяются их соответствием конкретным требованиям, например, температура перехода в определенном диапазоне внешних воздействий (для соединений со спиновым переходом) или большие значения энергии расщепления в нулевом поле (для МММ). Данные параметры можно надежно оценить при помощи предложенных подходов спектроскопии ЯМР, которые могут быть легко реализованы в организациях химического профиля, рутинно использующих спектроскопию ЯМР для определения строения новых соединений, в отличие от классических методов изучения молекулярных переключателей (магнитометрии и спектроскопии ЭПР), требующих более времязатратной пробоподготовки и экспертной интерпретации данных.

Кроме того, спектроскопия ЯМР позволяет проводить быстрый скрининг соединений – потенциальных молекулярных переключателей (в том числе полученных в виде смесей с другими соединениями, включая парамагнитные), для которого необходима лишь стандартная информация о химических сдвигах

сигналов в спектрах ЯМР. Корреляции «структура-свойство», которые можно выявить с помощью такого подхода к анализу данных спектроскопии ЯМР, открывают широкие возможности для молекулярного дизайна комплексов переходных металлов, оптимизированных под описанные выше требования для создания сенсоров на различного рода внешние воздействия и элементов устройств молекулярной электроники и спинтроники.

Методология и методы диссертационного исследования. Строение всех представленных в диссертационном исследовании соединений охарактеризовано при помощи современных подходов спектроскопии ЯМР. При обсуждении термодинамических параметров спинового перехода, полученных при анализе данных спектроскопии ЯМР в рамках выбранных моделей, особое внимание уделялось их однозначности и сопоставлению с результатами исследований при помощи традиционного метода Эванса. При обсуждении магнитных свойств МММ данные спектроскопии ЯМР сопоставлялись с данными классических методов исследования молекулярных переключателей: магнитометрии и спектроскопии ЭПР.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задачи, анализе литературных данных, регистрации спектров ЯМР, проведении квантовохимических расчетов, обработке данных спектроскопии ЭПР и магнитометрии, интерпретации, обсуждении и оформлении полученных данных, подготовке статей к публикации и апробации работы.

Синтез комплексов проведен к.х.н. И.А. Никовским и Э.С. Сафиуллиной (ИНЭОС РАН), Dr. L. Barrios, Prof. G. Aromi и Dr. Rosa Diego (University of Barcelona, Испания), д.х.н. А.С. Беловым, к.х.н. С.В. Дудкиным, С.А. Беловой и д.х.н. Я.З. Волошиным (ИНЭОС РАН). Рентгеноструктурные исследования выполнены Е.К. Мельниковой и д.х.н. Ю.В. Нелюбиной (ИНЭОС РАН). Магнитометрические измерения проведены к.х.н. Н.Н. Ефимовым (ИОНХ РАН) и Prof. Olivier Roubeau (University of Zaragoza, Испания), а регистрация спектров ЭПР

– Prof. M. Ozerov (The National High Magnetic Laboratory, США) и Dr. J. Nehr Korn (Max Plank Institute for Chemical Energy Conversion, Германия).

Автор выражает особую благодарность д.х.н. Ю.В. Нелюбиной (ИНЭОС РАН) и д.х.н. В.В. Новикову (University of Barcelona, Испания) за ценные советы и активную поддержку на протяжении всей научной деятельности автора, а также к.х.н. И.А. Никовскому и М.А. Еськовой (ИНЭОС РАН) за плодотворные дискуссии.

Основные положения, выносимые на защиту.

- подход к численному моделированию температурных зависимостей химических сдвигов в спектрах ЯМР моноядерных комплексов железа(II) для однозначной оценки термодинамических параметров спинового перехода;
- методология спектроскопии ЯМР для определения термодинамических и кинетических параметров спинового перехода при промежуточных скоростях химического обмена между спиновыми состояниями;
- первый пример двухступенчатого спинового перехода с нарушением симметрии;
- применение модели Гриффита-Фиггиса для интерпретации данных спектроскопии ЯМР для МММ на основе комплексов кобальта(II), отличающихся большим отрицательным расщеплением в нулевом магнитном поле;
- метод разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг только на основе экспериментальных данных о химических сдвигах сигналов парамагнитных соединений в спектрах ЯМР;
- информация об электронной структуре и магнитных свойствах изученных комплексов железа(II) и кобальта(II).

Достоверность полученных результатов подтверждена широким набором использованных физико-химических методов анализа вещества, отсутствием противоречий между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными, а также экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых опубликованы результаты данной работы.

Апробация работы. Результаты работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах и 3 тезисах докладов. Они также представлялись на

международных конференциях Small Molecule NMR Conference (SMASH 2019, Порто, Португалия, 2019) и «Магнитный резонанс и его применения» (Spinus, Санкт-Петербург, Россия, 2021) и на международной школе-конференции для молодых ученых «Magnetic resonance and magnetic phenomena in chemical and biological physics» (Санкт-Петербург, Россия, 2018).

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, списка условных обозначений и сокращений, а также приложения. Работа изложена на 150 страницах, содержит 55 формул, 82 рисунка, 11 таблиц и приложение. Библиографический список включает 108 наименований.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Мономолекулярные магниты

Мономолекулярный магнетизм – это феномен, который имеет чисто молекулярную природу, а именно способность молекулы проявлять медленную магнитную релаксацию. Как и для макроскопических магнитов, для описания мономолекулярных магнитов (МММ) вводят специальные величины, которые описывают их эффективность. В первую очередь такой величиной является величина эффективного барьера перемагничивания $U_{\text{эфф}}$, который необходимо преодолеть для перемагничивания молекулы. Первопричины появления данного барьера принято объяснять [1] в формализме спин-гамильтониана так называемой энергией расщепления в нулевом поле. В отсутствие каких-либо взаимодействий у системы с полным спином S уровень является $2S+1$ кратно вырожденным, однако при наличии расщепления в нулевом поле для полуцелого спина данный уровень расщепляется на серию Крамерсовых дублетов с одинаковыми по модулю проекциями, которые имеют энергии, определяемые формулой 1:

$$E(M_s) = D \left(M_s^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) \quad (1)$$

где D – значение параметра расщепления в нулевом поле, S – полный спин молекулы, M_s – проекция спина на ось z .

В зависимости от знака параметра D состоянием с наименьшей энергией будет $M_s = \pm S$ ($D < 0$) или состояние с проекцией спина, ближайшей к нулю ($D > 0$). Когда к системе прилагается внешнее магнитное поле, то вследствие эффекта Зеемана каждый из Крамерсовых дублетов расщепляется на два состояния с противоположными проекциями, что позволяет сохранять намагниченность молекулы в состоянии с определенной проекцией спина.

Простейший принцип работы МММ включает три этапа, изображенные на рисунке 1. Находясь в термодинамическом равновесии со средой, каждый из уровней энергии рассматриваемой системы заселен в соответствии с распределением Больцмана. Для систем с четным спином вследствие вырожденности Крамерсовых дублетов состояния с противоположными

проекциями являются равнозаселенными (рис. 2, а), поэтому система в целом не обладает каким-либо магнитным моментом. Данная ситуация изменяется при приложении к системе внешнего магнитного поля, которое расщепляет Крамерсовы дублеты, вследствие чего состояние с отрицательной проекцией имеет более низкую энергию и, соответственно, более высокую заселенность в сравнении с положительной проекцией (рис. 2, б), поэтому в целом система приобретает магнитный момент. При быстром выключении магнитного поля энергии Крамерсовых дублетов снова становятся вырожденными (рис. 2, в). Однако для возвращения заселенностей в термодинамическое равновесие необходимо некоторое время релаксации, поскольку прямой переход запрещен правилами отбора.

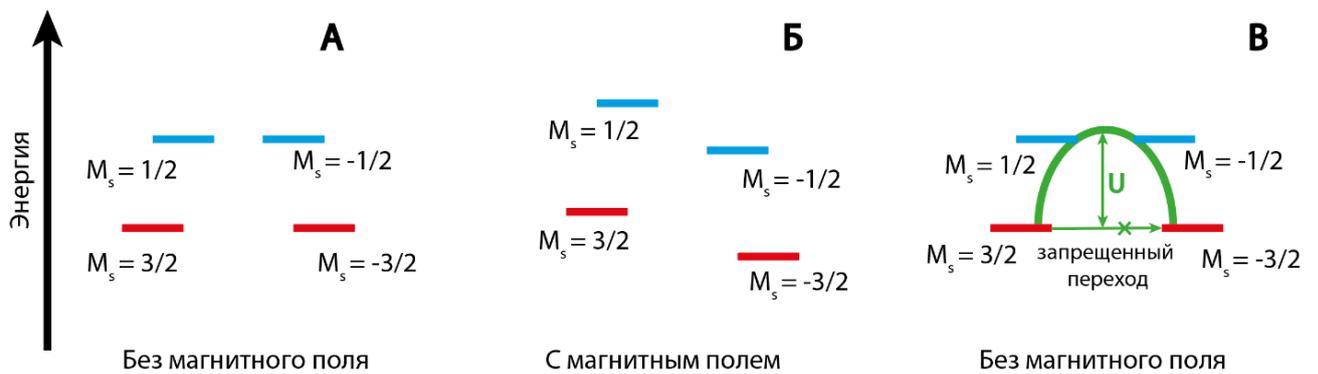


Рисунок 2. Простейшая схема работы МММ для $S = 3/2$ (а). Вырожденность спиновых уровней в отсутствие магнитного поля (б). Снятие вырождения за счет Зеемановского взаимодействия (в).

Соответствующий барьер перемагничивания для простейшей системы связан с расщеплением в нулевом поле формулами 2 (для Крамерсовой системы) и 3 (для не Крамерсовой системы):

$$U = S^2 |D| \quad (2)$$

$$U = \left(S^2 - \frac{1}{4}\right) |D| \quad (3)$$

Свойства сохранения намагниченности в случае Крамерсовых систем в нулевом магнитном поле, как правило, могут проявляться только для соединений с

отрицательным значением D , поскольку в ином случае релаксация намагниченности происходит не за счет медленного процесса с барьерным переносом, а через прямой разрешенный переход между $M_s = 1/2$ и $M_s = -1/2$.

Принято выделять несколько механизмов [2] электронной релаксации, представленных на рисунке 3: Орбаховский, прямой, Рамановский и квантовое туннелирование. Первые три по своей природе зависят от взаимодействия спиновой системы с колебаниями решетки. Орбаховский и Рамановский механизмы описывают двухфононное взаимодействие, а прямой – однофононное. В свою очередь квантовое туннелирование имеет чисто квантовую природу и описывает безбарьерный перенос.

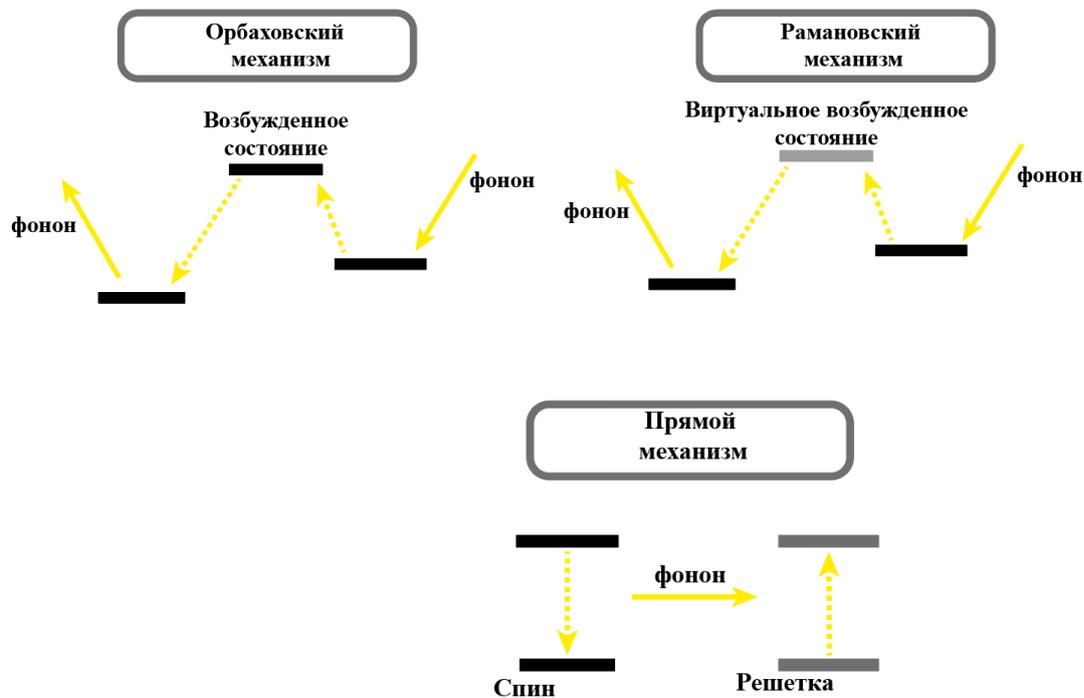


Рисунок 3. Механизмы электронной релаксации в МММ.

В идеальном случае Орбаховского механизма спиновая система поглощает фонон с энергией, равной барьеру перемагничивания (формулы 2 и 3), перенося спин из состояния с наиболее низкой энергией в состояние с наиболее высокой, впоследствии испуская его с той же энергией. Для эффективного протекания такого процесса необходимы фононы с энергией, близкой к значению барьера

перемагничивания, поэтому такой процесс наиболее эффективен при высоких температурах. В отличие от Орбаховского Рамановский механизм описывает поглощение фонона с переносом на виртуальный уровень; прямой - поглощение или испускание фонона системой с соответствующим переносом между двумя уровнями. Если все вышеописанные механизмы описывают взаимодействиями с фононами, то квантовое туннелирование зависит лишь от степени смешивания уровней с противоположными проекциями спина.

2.1.1 Полиядерные комплексы металлов

Впервые явление мономолекулярного магнетизма было обнаружено [3] в 1993 году для двенадцатиядерного кластера марганца смешанной валентности (Mn(III), Mn(IV)):Mn₁₂O₁₂(OAc)₁₆(H₂O)₄. Сразу после открытия данного явления начали предприниматься попытки к синтезу соединений с как можно большим временем электронной релаксации. Наиболее простая стратегия решения данной проблемы заключалась в увеличении барьера перемагничивания за счет увеличению полного спина молекулы (формулы 2 и 3). В литературе описано множество кластеров 3d-, 4d- и 5d-металлов, среди которых рекордное значение барьера 60 см⁻¹ наблюдалось для кластера марганца [Mn₆O₂(Et-sao)₆{O₂CPh(Me)₂}₂(EtOH)₆] (saoH₂ = алицилалдоксим) [4]. Однако для комплексов с большим значением спина барьер перемагничивания оказывался мал и не соответствовал теоретическим ожиданиям. Например, для [Mn₂₅O₁₈(OH)₂(N₃)₁₂(pdm)₆(pdmH)₆]Cl₂ (pdm = пиридин-2,6-диметанол) с S = 51/2 и [Fe₁₉(methedi)₁₀(OH)₁₄(O)₆(H₂O)₁₂]NO₃ с S = 35/2 (где methedi = {CH₃COOH)₂(iPrOH)N) барьер был менее 15 см⁻¹ [5]. Таким образом, стратегия увеличения полного спина молекулы оказалась контрпродуктивна, поскольку увеличение количества парамагнитных ионов в кластере снижало расщепление в нулевом поле или, иными словами, магнитную анизотропию системы. Позже данные экспериментальные наблюдения были доказаны теоретически [6]. Оказалось, что расщепление нулевого поля в многоядерных кластерах обратно пропорционально полному спину молекулы и, как следствие, стратегия увеличения полного спина молекулы была ошибочной.

2.1.2 Мономолекулярные магниты на основе 3d-металлов

Другой подход к увеличению барьера перемагничивания заключается в увеличении магнитной анизотропии молекулы или, другими словами, расщепления в нулевом поле. Стоит отметить, что в данной стратегии не существует общего подхода, так как в зависимости от иона и его лигандного окружения будет преобладать то или иное взаимодействие. Например, для ионов 3d-металлов вклад спин-орбитального взаимодействия примерно сравним с вкладом кристаллического поля, в то время как для 4f-ионов спин-орбитальное взаимодействие много больше вклада кристаллического поля.

Электронная структура 3d-ионов в комплексах определяется тремя взаимодействиями: межэлектронным отталкиванием, кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием. Межэлектронное отталкивание является наиболее сильным взаимодействием и определяет основной терм свободного иона, который в свою очередь расщепляется под действием кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия (рис. 4). Именно два последних взаимодействия играют ключевую роль [7] в свойствах МММ, поскольку определяют симметрию и энергию уровней системы.

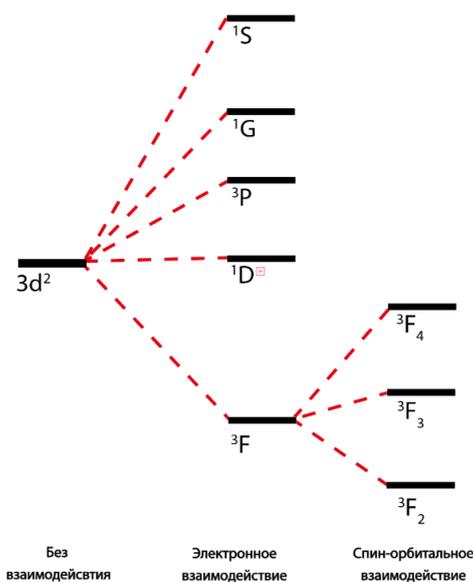


Рисунок 4. Различные взаимодействия и их влияние на электронную структуру иона с конфигурацией d^2 .

Как уже было отмечено, для описания МММ в литературе принято использовать параметр расщепления в нулевом поле. Эффективный гамильтониан, который описывает нижние уровни системы с расщеплением в нулевом поле, определяется следующим выражением:

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3} \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (4)$$

где E – параметр ромбичности, $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ – операторы проекции спина на соответствующие оси, \hat{S}^2 – оператор квадрата спинового момента.

Параметры D и E , а также симметрия уровней, в первую очередь, определяются кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием, которые можно варьировать методами синтетической химии, например, различным лигандным окружением или ионом металла в комплексах.

Для комплексов 3d-металлов возможно три случая: энергия расщепления кристаллическим полем больше спин-орбитального взаимодействия, энергия расщепления спин-орбитальным взаимодействием больше кристаллического поля и промежуточный вариант, когда они сравнимы. В первом случае, когда преобладает кристаллическое поле и орбитальный момент “заморожен”, энергия расщепления спинового мультиплета пропорциональна энергии расщепления состояний кристаллическим полем. Расщепление состояний нижнего мультиплета возможно благодаря спин-орбитальному взаимодействию или, как принято в литературе, спин-орбитальному взаимодействию второго порядка [8], которое смешивает нижний спиновый мультиплет с вышележащими возбужденными состояниями. Показательными примерами данного случая являются $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}\{\text{SC}_6\text{H}_4(\text{NSO}_2\text{Me})_{2-1,2}\text{Ph}\}_2]$ и $(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$. В тетрафенилтиоле кобальта(II) (рис. 5) с энергией расщепления в нулевом поле -74 см^{-1} [9] орбитали d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ являются близко лежащими, что свидетельствует о низколежащих возбужденных состояниях и их смешивании с основным мультиплетом.

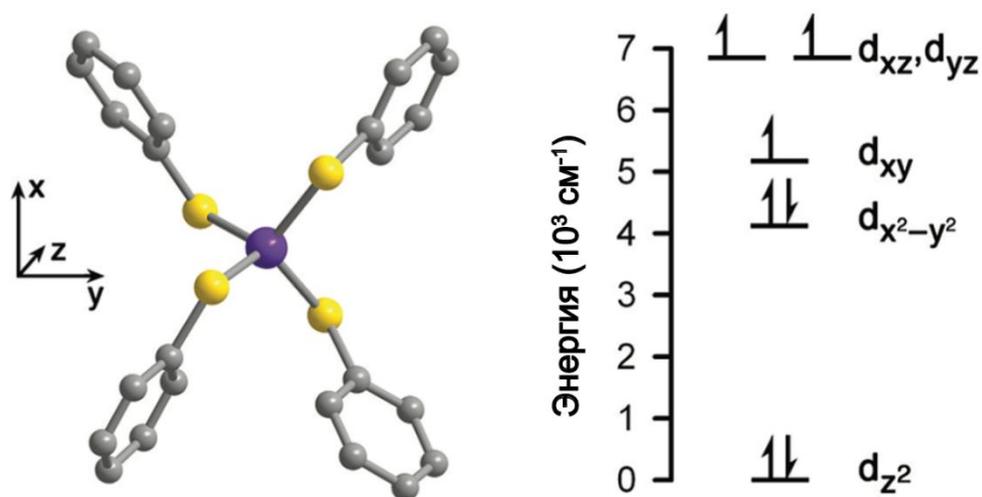


Рисунок 5. Расщепление d-орбиталей и общий вид комплекса $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$.

В то же время в первом соединении (рис. 6) [10] энергия расщепления в нулевом поле -115 см^{-1} значительно больше, что объясняется аксиальным искажением тетраэдрической геометрии, которое приводит к чрезвычайно близкому расположению орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ и, как следствие, малой разницей энергий и сильным смешиванием между основным состоянием 4B_1 и первым возбужденным 4B_2 , что и приводит к большому значению D . Так, например, состояние первого Крамерсова дублета выражается как $0.83|{}^4B_1, S=3/2, M_s=+-3/2\rangle + 0.5|{}^4B_2, S=3/2, M_s=+-3/2\rangle$.

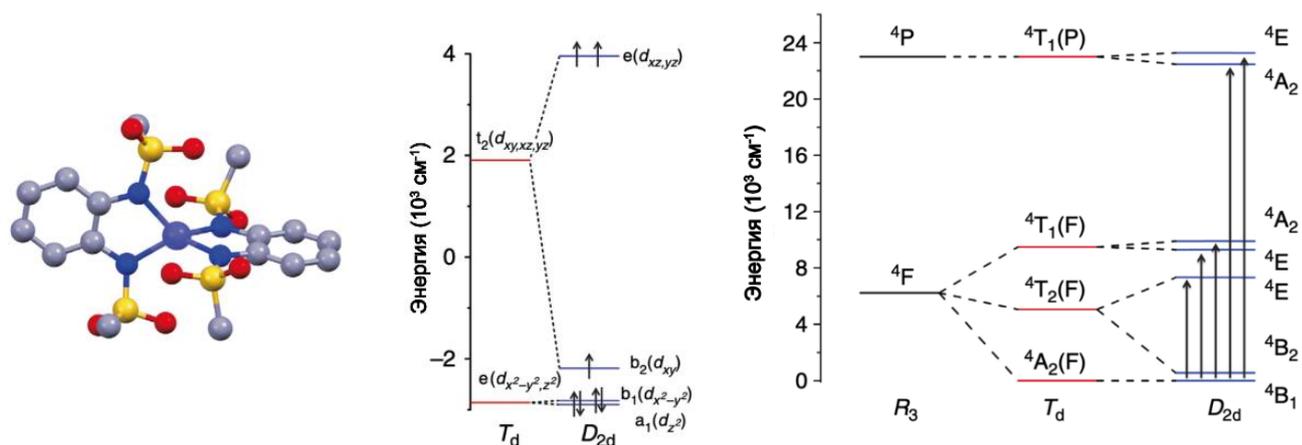


Рисунок 6. Общий вид (слева), расщепление d-орбиталей (по центру) и нижние электронные состояния (справа) комплекса $[\text{Co}\{\text{SC}_6\text{H}_4(\text{NSO}_2\text{Me})_2-1,2\text{Ph}\}_2]^{2-}$.

В случае кристаллического поля, которое не приводит к полному вырождению уровней и замораживанию орбитального момента, расщепление происходит за счет спин-орбитального взаимодействия первого порядка [11, 12], а именно расщепления состояний кристаллического поля непосредственно по полному моменту J . Например, проявление эффекта мономолекулярного магнетизма в первом открытом МММ с одним ионом 3d-металла $K[(\text{tpa}^{\text{Mes}})\text{Fe}^{\text{II}}]\cdot 4\text{DME}$ (рис. 7) [13] связано именно с таким случаем [14]. Полученный параметр D оказался равным -39.6 см^{-1} , в то время как барьер перемагничивания всего 42 см^{-1} , что гораздо меньше теоретического (формула 2).

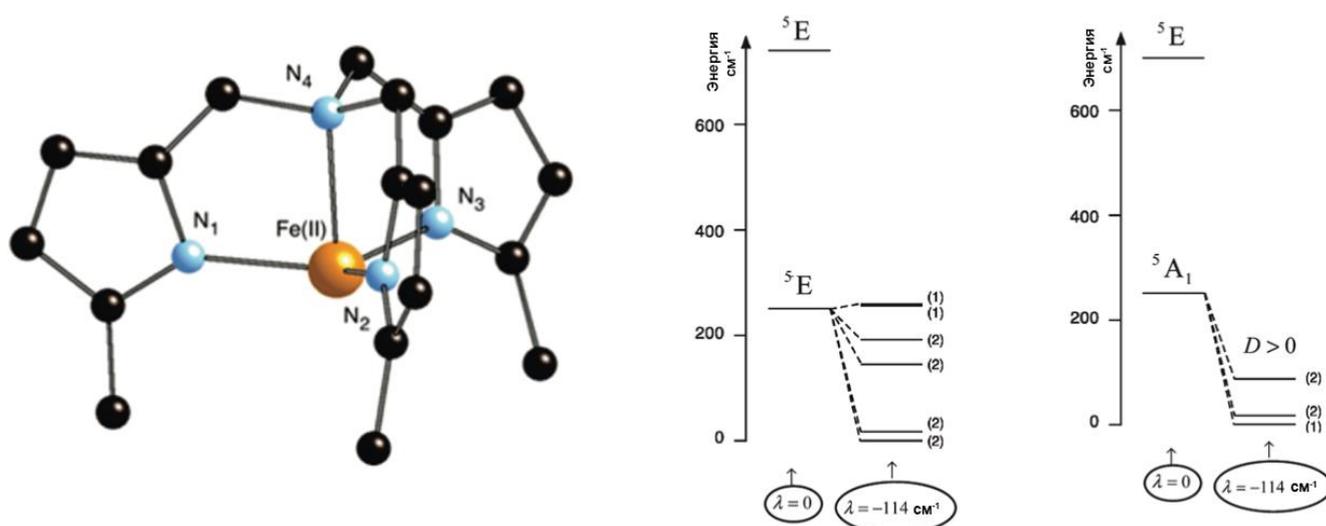


Рисунок 7. Общий вид комплекса $[(\text{tpa}^{\text{Mes}})\text{Fe}]^+$ (слева) и нижние электронные состояния (слева) с учетом а) и без учета ковалентности (б).

На рисунке 7 представлены диаграммы расщепления нижних состояний в данном комплексе, рассчитанные с учетом ковалентности (а) и в рамках модели точечных зарядов (б). В данном случае учет ковалентности необходим для адекватного описания магнитных свойств комплекса, поскольку учитывает спин-орбитальное расщепление дублетного состояния 5E . При этом гамильтониан (4) не способен описать расщепление уровней с учетом ковалентности, в то время как его хорошо описывает модель точечных зарядов, которая, однако, неприменима в данном случае.

В свою очередь, наиболее удачными примерами МММ с ионами 3d-металлов являются комплексы с линейным строением. Сила расщепления кристаллическим полем в них относительно слабая, поскольку последняя зависит от степени насыщенности лигандного окружения. Более того, линейная геометрия оставляет орбитали d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, а также d_{xz} , d_{yz} вырожденными между собой, поэтому для таких комплексов угловой момент остается незамороженным и расщепление происходит за счет спин-орбитального взаимодействия первого порядка. Яркой иллюстрацией этого подхода является комплекс железа(I) $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^-$ (рис. 7) с барьером перемагничивания 226 см^{-1} [15], который до 2017 года имел рекордное значение барьера среди переходных металлов. На рисунке 8 приведена диаграмма расщепления d-орбиталей, где электронная структура представляет собой терм 4E , который расщепляется под действием спин-орбитального взаимодействия по проекциям полного момента.

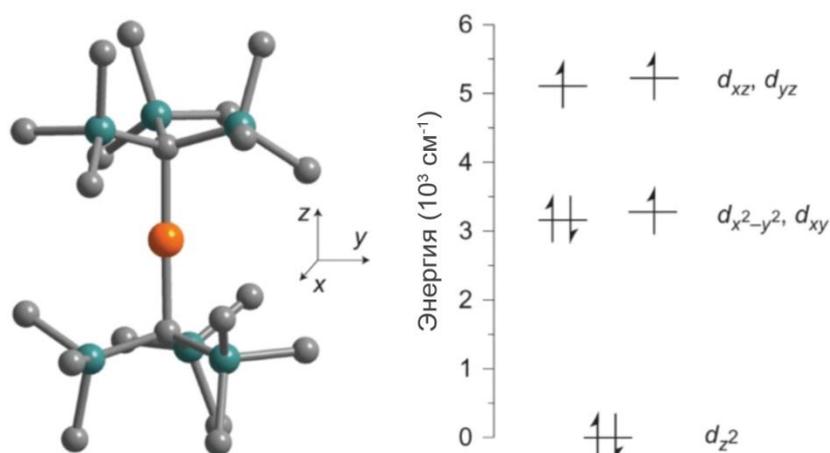


Рисунок 8. Общий вид комплекса $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^-$ (слева) и расщепление d-орбиталей (справа).

Более привлекательным ионом для создания моноионных магнитов с линейной геометрией является ион кобальта(II). Именно комплекс $[\text{Co}\{\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3\}]$ (рис. 9) в настоящее время имеет рекордное значение барьера перемагничивания среди комплексов переходных металлов первого ряда в 450 см^{-1} [16]. В данном случае нижние уровни энергии представляют собой серию дублетов полного момента с $J = 9/2$ со стабилизированным состоянием $|M_j| = 9/2$.

Столь большое значение общего момента и барьера перемагничивания обусловлено тем, что эффект Яна-Теллера не способен исказить линейную геометрию таким образом, чтобы снять вырождение орбиталей и заморозить орбитальный момент.

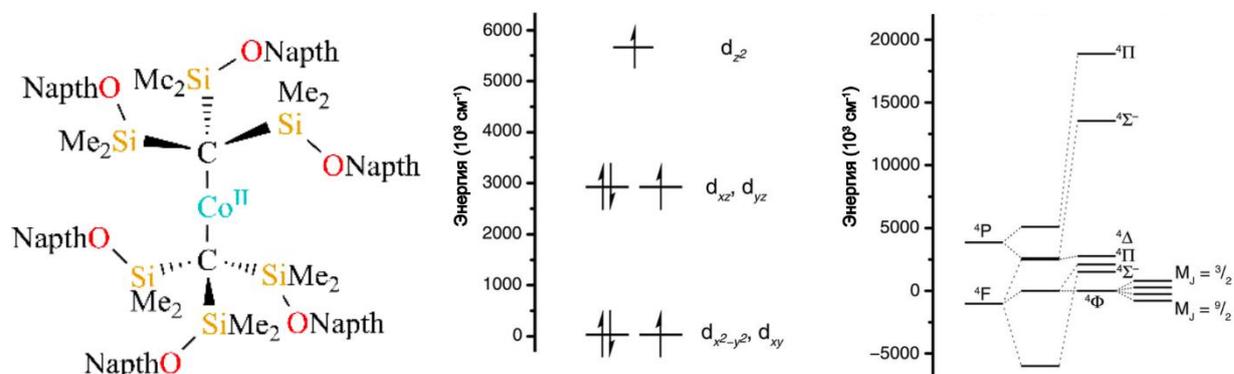


Рисунок 9. Общий вид (слева), расщепление d-орбиталей (по центру) и нижние электронные состояния (справа) комплекса [Co{C(SiMe₂ONapth)₃}].

2.1.3 Мономолекулярные магниты на основе 4f-металлов

Поскольку комплексы 4f-элементов не являются предметом данной диссертации, следующее изложение будет соответствовать лишь краткому описанию особенностей дизайна МММ для данного класса соединений. Основной особенностью 4f-ионов является несравнимо большее спин-орбитальное взаимодействие, чем у ионов d-рядов (рис. 10). По данной причине электронные состояния 4f-ионов хорошо описываются полным угловым моментом и его проекцией, причем свойство сохранять намагниченность напрямую зависит от того, насколько сильно смешиваются состояния с разной проекцией полного момента между собой под действием кристаллического поля, а также какое из состояний стабилизировано.

Причем симметрия лигандного окружения напрямую влияет на вышеперечисленные аспекты, поскольку от нее зависит вид налагаемого потенциала кристаллического поля (формула 5):

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k \sigma_i^k B_{ki}^q \theta_k \hat{O}_{ki}^q \quad (5)$$

где σ_i^k – параметр экранирования момента, B_{ki}^q – параметр кристаллического поля (зависящий от радиальной части), θ_k – фактор эквивалентного оператора, \hat{O}_{ki}^q – эквивалентные операторы Стивенсона [17].

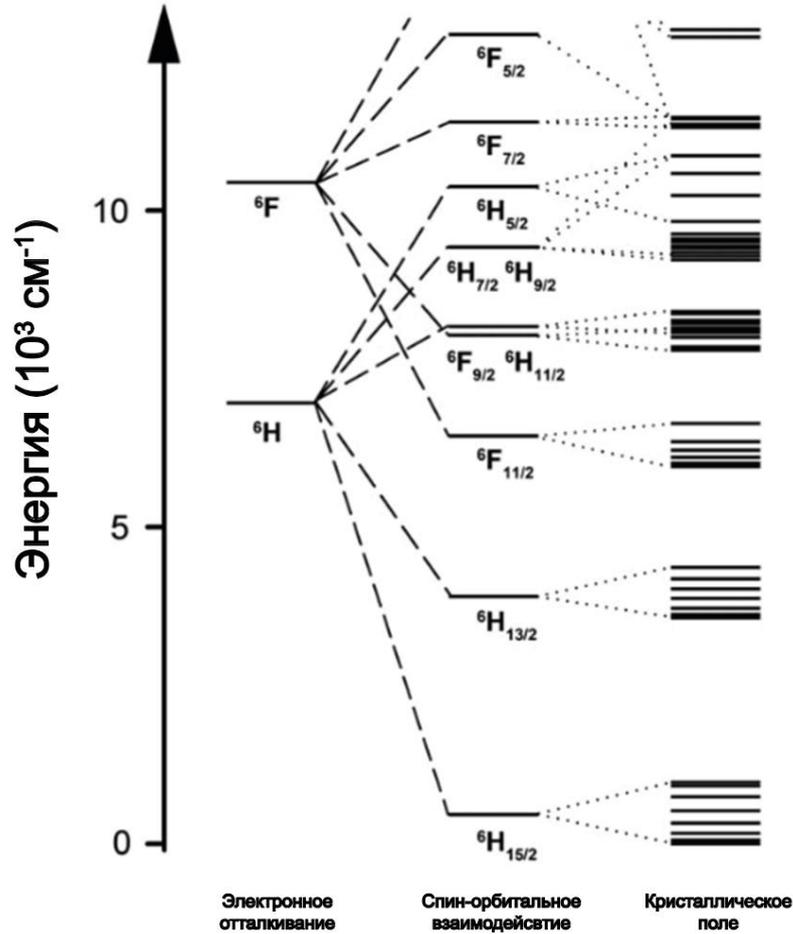


Рисунок 10. Схематическое представление расщепления нижних электронных уровней свободного иона Dy^{3+} под действие спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля.

В общем случае для полей лигандов низкой симметрии потенциал должен включать в себя 27 различных членов, однако в высокосимметричных системах их количество сильно сокращается. Теоретический анализ показал, что в системах с симметрией $C_{\infty v}$, $D_{\infty v}$ и D_{4d} состояния с различной проекцией M_j не смешиваются между собой, однако любое отклонение от идеальной симметрии нарушает данное правило. Так, например, первым открытым моноионным молекулярным магнитом

был двупалубный фталоцианиновый комплекс тербия с барьером перемагничивания 230 см^{-1} и симметрией D_{4d} [18].

Помимо симметрии важным фактором, определяющим свойства МММ с ионами лантаноидов, является стабилизация состояний с максимальной проекцией M_j . Стратегия базируется на уменьшении взаимного отталкивания между электронной плотностью отдельных состояний M_j иона лантаноида и лигандным окружением (рис. 11). Например, стабилизация состояний с максимальной проекцией полного момента и дестабилизация с минимальной для ионов Pr(III) , Tb(III) , Dy(III) и Ho(III) достигается за счет размещения лигандов по соответствующей оси.

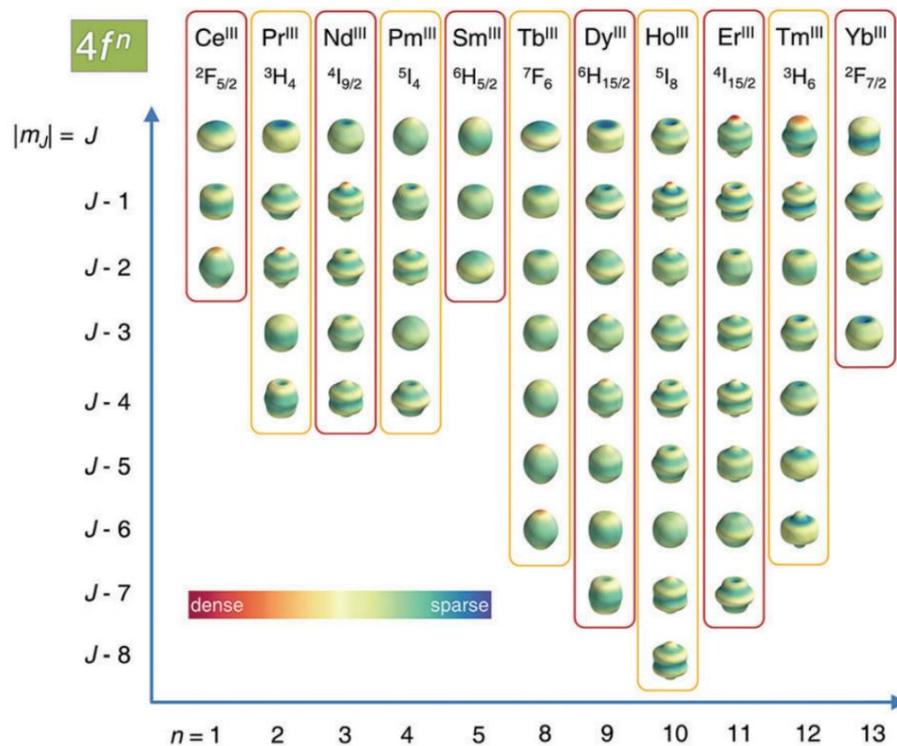


Рисунок 11. Асферичность распределения электронной плотности состояний с различным M_j для ионов Ln^{III} .

2.2 Соединения со спиновым переходом

Соединениями со спиновым переходом называются вещества, способные существовать в двух различных спиновых формах и переключаться между ними при внешнем воздействии, таком как изменение температуры или давления, облучение светом и т.п. Первое экспериментальное наблюдение спинового

перехода было описано в 30-х годах XX века Камби [19] для комплекса железа(III) с N,N'-замещенного трис(дитиокарбаматом), однако он не смог верно интерпретировать наблюдаемые явления. С развитием теоретических представлений об устройстве химических соединения, а в частности теории кристаллического поля, Оргел объяснил экспериментальные данные равновесием между двумя формами с разным магнитным моментом. Более подробные теоретические объяснения для ряда комплексов железа(III) были даны в публикации Эвальда [20] 1956 года. С точки зрения электронной структуры явление спинового перехода объясняется существованием двух близлежащих термов с пересекающимися адиабатическими потенциалами, что позволяет менять заселенность этих состояний под действием внешних возбуждений. Орбитальная картина, соответствующая такому механизму, соответствует распариванию электронов на высшей занятой орбитали и их переносом на низшую свободную (рис. 12).

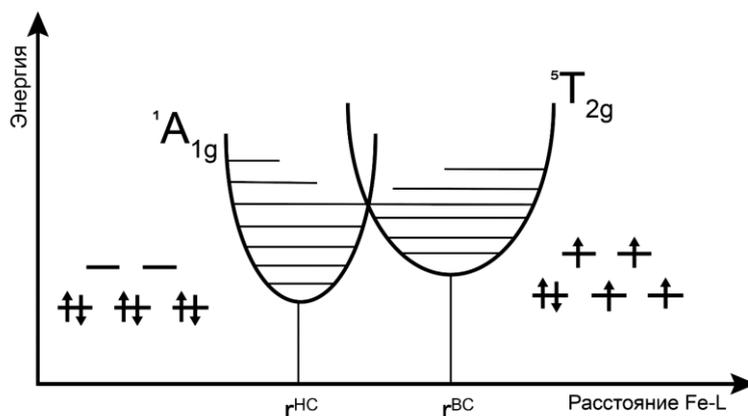


Рисунок 12. Конфигурационная диаграмма для комплексов железа(II) со спиновым переходом в гармоническом приближении.

Такой процесс переноса возможен в том случае, если разница будет сравнима с выигрышем от распаривания электронных спинов и уменьшения кулоновского отталкивания. С точки зрения термодинамики равновесие между высокоспиновой и низкоспиновой фазами, а также возможность перехода между ними, определяется термодинамическим потенциалом, в частности, энергией Гиббса, которая связана с энтальпией и энтропией перехода и выражается формулой 6:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса, ΔH – изменение энтальпии, ΔS – изменение энтропии, T – температура.

Изменения энтальпии [21] и энтропии [22, 23] сопряжены с изменением энергии и вырожденности электронных и колебательных уровней системы и выражаются формулами 7 и 8.

$$\Delta H = \Delta H_{el} + \Delta H_{vib} \quad (7)$$

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib} \quad (8)$$

где $\Delta H_{el}, \Delta H_{vib}$ – изменение электронной и колебательной энтальпии, $\Delta S_{el}, \Delta S_{vib}$ – изменение электронной и колебательной энтропии.

Помимо электронного строения, если речь идет о переходе в твердой фазе, большую роль в характере спинового перехода играют межмолекулярные взаимодействия [24], которые могут приводить к большому разнообразию термодинамических кривых заселенностей, представленных на рисунке 13.

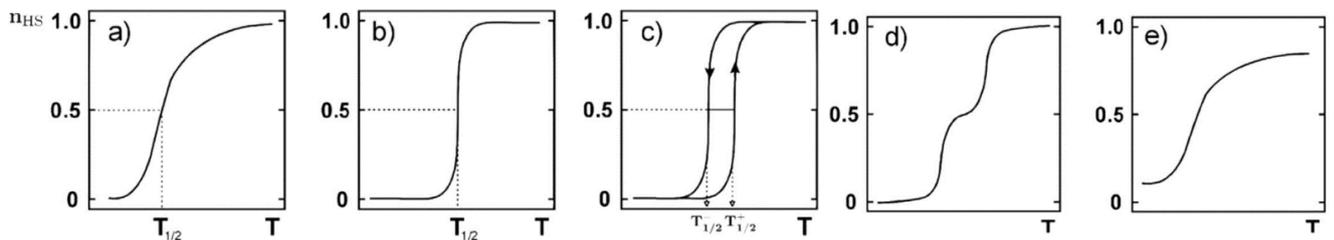


Рисунок 13. Различные виды наблюдаемых кривых заселенности высокоспинового состояния.

2.2.1 Влияние нековалентных взаимодействий на спиновое равновесие

Влияние нековалентных взаимодействий может иметь весомое влияние на поведение спинового перехода как в растворе [25], так и в кристалле. Широко известно, что влияние водородных связей в кристалле может приводить к появлению петли гистерезиса [26] или “замораживанию” спинового состояния [27]. По сравнению с твердым телом влияние нековалентных взаимодействий в растворе изучено гораздо меньше, поскольку зачастую сложно отделить влияние

растворителя от противоиона, а также равновесия “гость-хозяин” при наличии специфических сайтов связывания.

Наиболее ярко влияние растворителей проявляется в комплексах с лигандами, в которых ион металла связан непосредственно с аминогруппами [28, 29] или же с N-координированными азотными гетероциклами [30, 31], в которых образованные NH-группой водородные связи с растворителем влияют на основность атома азота, координированного к иону металла. Объясняется это влиянием водородных связей $N-H \cdots Solv$, которые образует растворитель с NH-группой лиганда, на основность атома азота, участвующего в образовании координационной связи с ионом металла. Наглядную демонстрацию данного тезиса привел Халкроу [32] на примере комплекса железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином (рис. 14). Им было отмечено, что растворение данного соединения в воде приводило к резкому повышению температуры полуперехода в сравнении с органическими растворителями. В то же время в растворах метанола и диметилформамида также наблюдался сдвиг равновесия в сторону низкоспиновой формы.

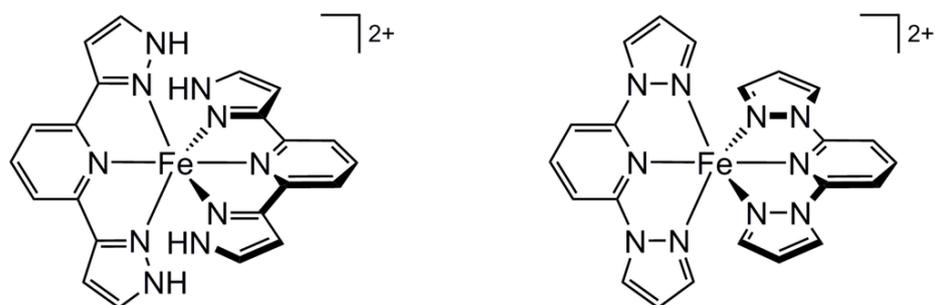


Рисунок 14. Комплексы железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином (слева) и 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридином (справа).

Напротив, комплекс железа(II) с изомерным лигандом 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридином (рис. 14), в котором все атомы азота в пиразоле связаны ковалентными связями и не могут вступать в образование NH связей с растворителем, находится в растворе преимущественно в высокоспиновом состоянии.

Схожий механизм проявляется и во влиянии противоиона на спиновое равновесие [33–35]. При этом, однако, помимо способности влиять на полярность N–H связи большое значение также имеет константа связывания между анионом и комплексом в изучаемом растворителе. Для комплекса железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином [25] в смесях ацетон:вода способность анионов образовывать водородные связи (рис. 15) и смещать равновесие в сторону низкоспиновой формы изменяется в ряду: $\text{BPh}_4^- \approx \text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^-$, что хорошо соотносится с результатами, полученными при исследованиях ионных жидкостей [36].

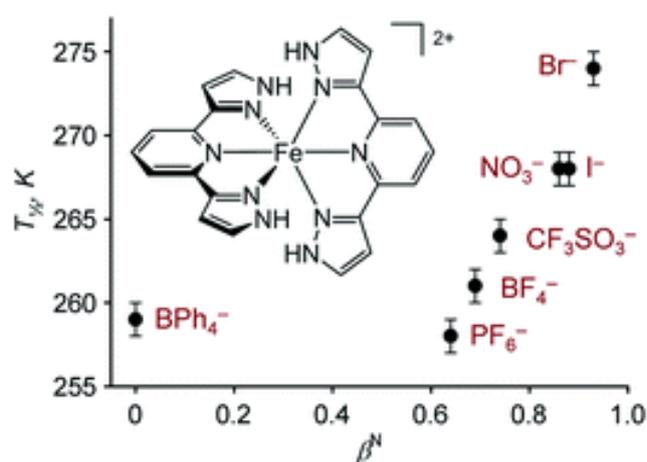


Рисунок 15. Влияние аниона на температуру полуперехода для комплекса $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]^{2+}$. По оси x отложен параметр, описывающий способность аниона образовывать водородные связи.

Более ярко данное явление было проиллюстрировано Шорезом [37], который изучал влияние различных противоионов на спиновое состояние комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bip})_3](\text{BPh}_4)_2$ (где $\text{bip} = 2,2'$ -би-1,4,5,6-тетрагидропиримидин) в растворе дихлорметана. Использование менее неполярного и склонного к образованию водородных связей растворителя позволило продемонстрировать большее (по сравнению с работой Халкроу) изменение температуры полуперехода при замене растворителя. Замена аниона непосредственно влияла на равновесие $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bip})_3]^{2+} + 3\text{X}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{bip})_3\text{X}_3]^-$ между свободной высокоспиновой формой комплекса и связанной, низкоспиновой.

2.2.2 Влияние ковалентных взаимодействий на спиновое равновесие

На спиновое равновесие большое влияние оказывают электронные и стерические эффекты заместителей в лиганде. Механизмы влияния первых довольно сложны и специфичны для каждого случая, поскольку функционализация разных лигандов различными заместителями [38] (и даже положений функционализации внутри лиганда [39]) напрямую определяют, с помощью какого эффекта (индуктивного или мезомерного) данный заместитель воздействует на связь металл-лиганд. Более подробно в литературе описано влияние стерических факторов. Так, для комплексов в высокоспиновом состоянии расстояние металл-лиганд больше, а связь слабее, чем в низкоспиновом. Например, в комплексах железа(II) типичная разница длины связей между высокоспиновой и низкоспиновой формой составляет порядка 0.2 Å. Для различных центральных ионов и координированных атомов данные удлинения не равнозначны, поскольку длины связей, образованные жесткими основаниями, более чувствительны к спиновому переходу, чем мягкими [40]. Обсуждение влияния стерического фактора, как правило, сводится к способности различных заместителей модулировать длину связи металл-лиганд: как в сторону ее удлинения, что приводит к стабилизации высокоспинового состояния, так и в сторону укорочения, что приводит к обратному эффекту.

Один из примеров, прекрасно иллюстрирующих влияние стерического фактора на стабилизацию высокоспинового состояния, приведен Драго [34] для $[\text{Fe}(\text{Py}_3\text{tren})]^{2+}$. Последовательное метилирование 6 положения пиридинового кольца привело к стабилизации высокоспинового состояния как в растворе, так и в кристалле. Причем степень замещенности комплекса последовательно снижала наблюдаемую температуру перехода. Такое поведение связано с тем, что введение заместителя в 6 положение мешает сокращению Fe–N связи и, как следствие, стабилизации низкоспинового состояния. Аналогичные наблюдения были сделаны при метилировании 6 положения пиридинового кольца в различных комплексах бипиридинового ряда [41, 42]. Другой показательный пример – тетраэдрический комплекс $[(\text{PhB}\{\text{MesIm}\}_3)\text{FeN}=\text{PR}_3]$ (рис. 16), в котором стабилизация

высокоспинового состояния достигалась за счет увеличения размеров замещенной фосфиниминовой группы [43, 44].

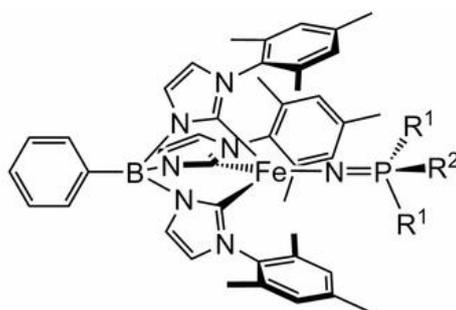


Рисунок 16. Комплексы $[(\text{PhB}\{\text{MesIm}\}_3)\text{FeN}=\text{PR}_3]$.

Помимо стабилизации высокоспинового состояния стерические факторы также могут приводить к обратному эффекту. Например, в комплексе $[\text{Fe}(\text{Me}_4\text{-1-bpp})_2]^{2+}$ (рис. 17) отталкивание между метильными группами и водородами пиридинового кольца приводит к сокращению расстояния между пиразольным кольцом и ионом железа(II) и, как следствию, стабилизации низкоспинового состояния. Другой показательный пример – комплексы железа(II) вида $[\text{Fe}(\text{RB}\{\text{mpz}\}_3)_2]$ (рис. 17). Если в качестве заместителей выступают протон, н-бутил или изобутил, такие комплексы являются высокоспиновыми. Однако при введении третбутильного заместителя комплекс становится низкоспиновым при комнатной температуре [45]. Причины заключаются в стерическом отталкивании между объемной третбутильной группой и атомами водорода пиразольного кольца в 5 положении, что затрудняет увеличение расстояния металл-лиганд в высокоспиновой форме.

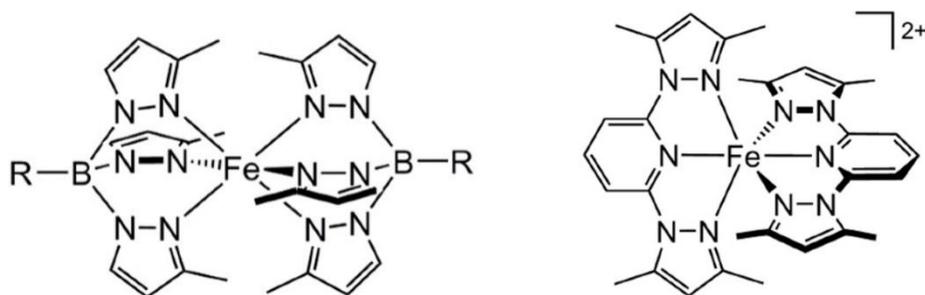


Рисунок 17. Комплексы $[\text{Fe}(\text{RB}\{\text{mpz}\}_3)_2]$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{Me}_4\text{-1-bpp})_2]^{2+}$ (справа).

Среди стерических эффектов также отдельно стоит отметить влияние размера макроцикла на спиновое состояние. Для лигандов с большими макроциклами стоит ожидать стабилизации высокоспинового состояния, поскольку комплекс в высокоспиновом состоянии может беспрепятственно увеличивать координационную связь [46, 47]. В серии комплексов с азацyclicкими макроциклами различного размера увеличение размеров макроцикла приводило к последовательному переходу от низкоспинового к высокоспиновому состоянию [48, 49]. Другой пример [50, 51] смещения температуры полуперехода в зависимости от размера макроцикла наблюдается для комплексов (рис. 18) $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tpa})]$ и $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pmea})]$, которые претерпевают спиновый переход и имеют меньший размер макроцикла, по сравнению с $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pmap})]$ и $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tpea})]$, у которых такой переход отсутствует.

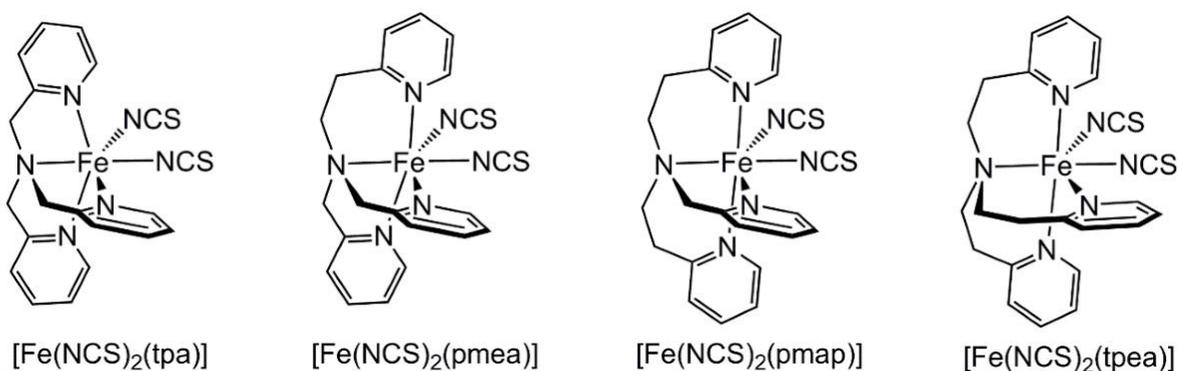


Рисунок 18. Комплексы $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tpea})]$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tpa})]$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pmap})]$ и $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{pmea})]$.

2.3 Методы изучения МММ и соединений со спиновым переходом

2.3.1 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Явление электронного парамагнитного резонанса представляет собой поглощение электромагнитного излучения спиновой системой во внешнем магнитном поле. Поглощение излучения возможно благодаря Зеемановскому взаимодействию, которое снимает вырождение уровней с разной проекцией спина. Оно описывается формулой 9:

$$h\nu = g\mu_B B \quad (9)$$

где ν – частота, g – g -фактор электрона, B – индукция магнитного поля, h – постоянная Планка

В экспериментах, в основном, применяются два подхода: с разверткой по полю и с разверткой по частоте. Первый подход подразумевает измерение поглощения энергии при фиксированной частоте излучения в зависимости от величины внешнего поля, а второй – измерение при фиксированном поле в зависимости от частоты. Для свободного электрона значение g -фактора составляет 2.0023, однако для электрона в различных системах (ионах, радикальных соединениях, металлах, различных дефектах в кристаллах) оно может отклоняться от данного значения. Для несимметричных систем g -фактор может описываться тензором второго ранга. Например, в случае аксиальной симметрии g -фактор описывается лишь двумя значениями $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ и $g_{zz} = g_{\parallel}$. Для простейшей системы с одним неспаренным электроном положение сигналов в спектре ЭПР и их количество определяется, в первую очередь, значением g -фактора и его симметрией. Однако при наличии магнитоактивных ядер в молекуле каждый из сигналов будет расщепляться на $2I+1$ линий вследствие сверхтонкого взаимодействия с ядром (рис. 19).

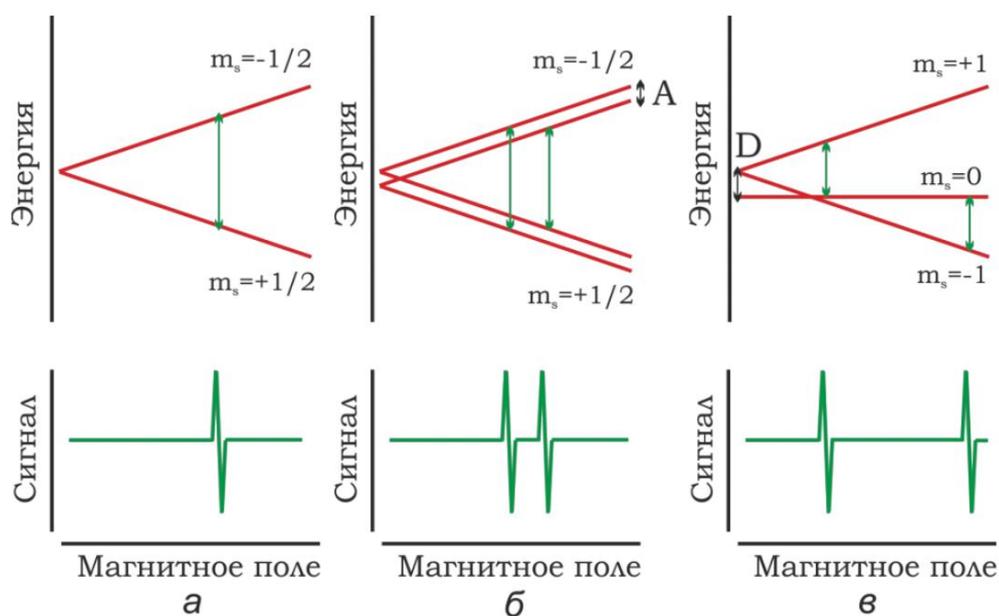


Рисунок 19. Спектры ЭПР и энергетические диаграммы (а) в случае Зеемановского взаимодействия, (б) при наличии сверхтонкого взаимодействия, (в) при наличии расщепления в нулевом поле.

Традиционно для описания энергетических уровней системы с $S \geq 1$ используется следующий спиновый гамильтониан:

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3} \right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + g\mu_B B \vec{S} + \vec{I} \mathbf{A} \vec{S} \quad (10)$$

где \hat{H}_e – гамильтониан, определяющий электронную структуру, g – электронный g -фактор, β_e – магнитный момент электрона, μ_N – магнитный момент ядра, \mathbf{A} – тензор сверхтонкого взаимодействия, \vec{I} , \vec{S} – вектор операторов ядерного и электронного спинов.

Применение спектроскопии ЭПР для изучения МММ имеет несколько ограничений, налагаемых соотношением для резонансного поглощения энергии и правилами отбора. Стандартные спектрометры ЭПР с разверткой по полю соответствуют энергии кванта, равной 0.3 см^{-1} (X-диапазон) и 1.2 см^{-1} (Q-диапазон). Для некрамерсовых систем с большим отрицательным значением расщепления в нулевом поле наблюдение спектра ЭПР затруднено по ряду причин. Основная связана с тем, что разрешенные переходы с $\Delta M_S = 1$ соответствуют переходу либо внутри Крамерсова дублета с $|M_S| = 1/2$, либо переходам между Крамерсовыми дублетами. Однако из-за большого значения расщепления в нулевом поле энергия таких переходов лежит за пределами стандартных квантов энергий спектрометров ЭПР или данные переходы являются слабозаселенными. Тем не менее, в ряде случаев для МММ удастся получить спектр ЭПР, например, при использовании больших магнитных полей [52] или для систем с большой степенью смешивания уровней [53].

Для решения подобных проблем, а также в силу технических причин, в последнее время активно развивается альтернативный подход – наблюдение резонанса с разверткой по частоте (от англ. *frequency domain magnetic resonance*). Стоит отметить, что применительно к МММ диапазон излучения должен составлять от единиц до сотен обратных сантиметров, что соответствует дальнему ИК-диапазону, поэтому в силу технических причин (в отличие от классического ЭПР) в магнитном резонансе в частотной области сигнал детектируется при фиксированном значении поля в зависимости от частоты излучения. Данный

подход позволяет с большой точностью получать значения расщепления в нулевом поле [54–57].

2.3.2 Магнитометрия

Подраздел физической химии, который занимается изучением магнитных свойств различных молекулярных систем, называется магнетохимией. На заре своего становления использовавшиеся инструментальные приборы были достаточны примитивны и измеряли силу, которая действовала на образец в магнитном поле. Например, в весах Фарадея и весах Гуи измеряли разницу веса вещества в присутствии и в отсутствие магнитного поля, а по полученной разнице рассчитывали магнитную восприимчивость соединения. В настоящее время для исследования статических магнитных свойств в основном применяются индукционные методы, которые основаны на законе Фарадея. К таким магнитометрам относятся вибрационный [58, 59] и СКВИД-магнитометры [60, 61].

Для исследования магнитных свойств соединений, а в частности, МММ и соединений со спиновым переходом, широко применяются два типа измерений: магнитометрия в постоянном (DC-магнитометрия) и переменном (AC-магнитометрия) магнитном поле.

Статические измерения предоставляют экспериментальные данные о магнитном моменте образца при различных внешних условиях (магнитное поле, температура). В таких экспериментах детектор в виде двух катушек детектирует ток индукции от колеблющегося образца, помещенного во внешнее магнитное поле постоянного магнита. Наиболее информативное представление данных статических измерений в зависимости от температуры приводится в графике температурной магнитной восприимчивости от температуры, поскольку при высоких температурах данная величина является константой и выражается формулой 11:

$$\chi_T = \frac{N_a \mu_B^2 g^2}{3k_B} S(S + 1) \quad (11)$$

Отклонения от данного закона могут возникать при наличии спинового перехода в системе или же различных электронных взаимодействий, отличных от

Зеемановского, например, расщепления в нулевом поле [62]. Полевая зависимость магнитного момента образца представляется как график намагниченности (M) от поля, который содержит информацию о нижних Зеемановских состояниях, поскольку при низких температурах в зависимости от магнитного поля величина тепловой энергии может быть сравнима с величиной Зеемановского взаимодействия. Помимо этого измерения зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля также могут дать информацию о наличии энергетического барьера перемагничивания для исследуемого соединения. В некоторых случаях (рис. 20) при перемагничивании образца возможно наблюдение петли гистерезиса [63], которая сигнализирует о наличии коэрцитивной силы – величины, характерной для постоянных магнитов. Стоит отметить, что результаты таких измерений сильно зависят от скорости изменения поля. Особый интерес представляет значение температуры, при которой гистерезис исчезает. Ее называют температурой блокировки.

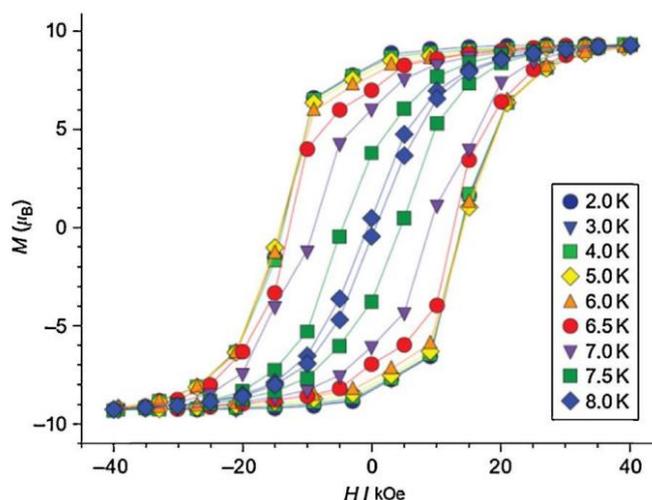


Рисунок 20. Пример зависимости ширины гистерезиса от температуры.

Наиболее удобным методом измерения времен магнитной релаксации в зависимости от магнитного поля и температуры является АС-магнитометрия, которая отличается от DC-магнитометрии тем, что постоянное поле определенной величины модулируется переменным (порядка кГц). Последняя представляется двумя компонентами, соответствующими реальной части χ' (синфазная) и мнимой

χ'' (противофазная). Противофазная компонента восприимчивости появляется лишь в том случае, если магнитный момент системы колеблется в отличной фазе от модулирующим полем.

Для определения времени релаксации при заданных условиях экспериментальные зависимости синфазной и противофазной восприимчивости от частоты подбираются при помощи уравнений Коула-Коула [64] и выражаются формулами 12 и 13:

$$\chi'(\vartheta) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\vartheta\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\vartheta\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\vartheta\tau)^{2-2\alpha}} \quad (12)$$

$$\chi''(\vartheta) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\vartheta\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\vartheta\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\vartheta\tau)^{2-2\alpha}} \quad (13)$$

где ν – частота, τ – время релаксации, χ_S – адиабатическая восприимчивость, χ_T – изотермическая восприимчивость, α – параметр, описывающий количество механизмов релаксации.

В свою очередь данные о временах релаксации при различных значениях поля и температуры аппроксимируются вкладами различных механизмов.

2.3.3 Метод Эванса

Альтернативой использованию DC-магнитометрии в растворе является метод Эванса, который позволяет определить магнитную восприимчивость соединения при помощи спектрометра ЯМР. Использование стандартных веществ в спектроскопии ЯМР позволяет отказаться от абсолютной шкалы в герцах, которая зависит от напряженности магнитного поля, и перейти к шкале химического сдвига. Благодаря этому можно стандартизировать положения сигналов различных структурных фрагментов в шкале химического сдвига и сравнивать данные на приборах различной частоты. Однако при использовании смесей растворителей сигналы могут незначительно сдвигаться, что в том числе связано и с изменением магнитной восприимчивости образца. Уравнение 14 описывает магнитную индукцию в веществе при его помещении во внешнее магнитное поле:

$$B = \mu_0(1 + \chi)H \quad (14)$$

где χ – магнитная восприимчивость вещества, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, H – напряжённость внешнего магнитного поля

Из него непосредственно следует, что в средах с различной магнитной восприимчивостью магнитные ядра одного и того же соединения будут взаимодействовать с полем различной величины. Таким образом, сравнивая химические сдвиги, полученные для одного образца в средах с различной магнитной восприимчивостью, можно определить разницу восприимчивости образцов. Применительно к солям парамагнитных металлов такие измерения впервые были проведены Эвансом в 1959 году [65]. В современных спектрометрах ЯМР с аксиальным полем [66], создаваемым сверхпроводящим магнитом, для эксперимента по определению магнитной восприимчивости парамагнитных соединений используют стандартные ампулы для спектроскопии ЯМР с раствором интересующего соединения и небольшого количества тетраметилсилана (ТМС), а также специальную аксиальную вставку со смесью растворителя и ТМС (рис. 21).



Рисунок 21. Вид ампулы со вставкой, используемой в методе Эванса (слева), и сигналы ТМС в ампуле и во вставке (справа).

Ампулу с аксиальной вставкой внутри помещают в спектрометр ЯМР и регистрируют спектр ^1H ЯМР, в котором разница химических сдвигов ТМС в ампуле и во вставке связана с восприимчивостью растворенного парамагнитного соединения формулой 15:

$$\chi_M = \frac{3\Delta f}{4\pi Fc} - \chi_{dia} \quad (15)$$

где Δf – разница химических сдвигов между сигналом ТМС в ампуле и во вставке (Гц); F – частота спектрометра (Гц); c – концентрация парамагнитного вещества в ампуле; χ_{dia} – диамагнитная восприимчивость парамагнитного вещества ($\text{см}^3\text{моль}^{-1}/\text{К}$).

Стоит отметить, что в настоящее время метод Эванса является стандартным инструментом при изучении спинового перехода в растворе, поскольку не требует сложной интерпретации данных и позволяет измерять магнитную восприимчивость раствора при различных температурах.

2.3.4 Химический сдвиг в спектрах ЯМР парамагнитных соединений

Хотя спектроскопия ЯМР и не является прямым методом измерения магнитных свойств, обусловленных электронным магнетизмом, через ряд косвенных эффектов в спектрах парамагнитных соединений возможно установить электронную структуру соединения. Поскольку наблюдаемые эффекты в спектрах ЯМР непосредственно связаны со структурой соединения, то для таких явлений, как спиновый переход, можно определить кинетические параметры или даже пути реакции по химическим координатам, вдоль которых они происходят.

Неспаренные электроны в парамагнитных соединениях могут приводить к нескольким (по сравнению с диамагнитными соединениями) необычным эффектам, такие как большие химические сдвиги в спектрах, уменьшение времен релаксации ядер и проявление дипольного взаимодействия между ядрами в растворе. В отличие от первых двух последний эффект проявляется сравнительно редко и не представляет большого интереса для изучения магнитных свойств.

По определению химический сдвиг есть резонансная частота ядра в поле определенной величины относительно некоторого общепринятого стандарта. Для диамагнитного соединения диапазоны ядер в том или ином окружении хорошо известны. Существует большое количество обзоров и таблиц для конкретного типа соединений, поэтому отнесение сигналов в таких спектрах в большинстве случаев не представляет трудностей. В спектрах парамагнитных соединений из-за наличия

неспаренной электронной плотности эти правила неприменимы, поскольку электроны имеют магнитный момент и создают дополнительное магнитное поле в точке нахождения конкретного ядра. Таким образом, полная напряженность магнитного поля помимо поля спектрометра (H^0) и поля, индуцированного диамагнитными электронами ($H^{\text{диа}}$), имеет еще один аддитивный член, за который отвечают неспаренные электроны (формула 16):

$$H = H^0 + H^{\text{эфф}} + H^{\text{диа}} \quad (16)$$

С точки зрения энергии эффективный член возникает из-за наличия сверхтонкого взаимодействия между электронами системы и наблюдаемым ядром в спектрах ЯМР. Полный гамильтониан системы [67], который учитывает взаимодействие электрона с ядром, представляется формулой 17:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + g * \beta_e * \vec{S} * \vec{B} - \mu_N \vec{I} * \vec{B} + \vec{I} \mathbf{A} \vec{S} \quad (17)$$

где \hat{H}_e – гамильтониан, определяющий электронную структуру, g – электронный g -фактор, β_e – магнитного момента электрона, μ_N – магнитного момента ядра, \mathbf{A} – тензор сверхтонкого взаимодействия, \vec{I} , \vec{S} – вектор операторов ядерного и электронного спинов.

На рисунке 22 представлена энергетическая диаграмма для простейшей системы двух спинов $\frac{1}{2}$ с изотропной константой сверхтонкого взаимодействия (поле направлено по оси Z). В такой системе возможно два разрешённых перехода ядерного спина, поэтому в спектре ЯМР должно проявляться два сигнала на частоте ядерного Зеемановского взаимодействия и на этой же частоте, сложенной с половиной изотропной константы. Поскольку типичные значения константы взаимодействия электрона с протонами составляют мегагерцы, то второй сигнал должен иметь химический сдвиг порядка десятка тысяч миллионных долей. Этого, однако, не происходит, поскольку данные переходы усредняются из-за быстрой электронной релаксации. В результате в спектре ЯМР наблюдается только один средневзвешенный сигнал.

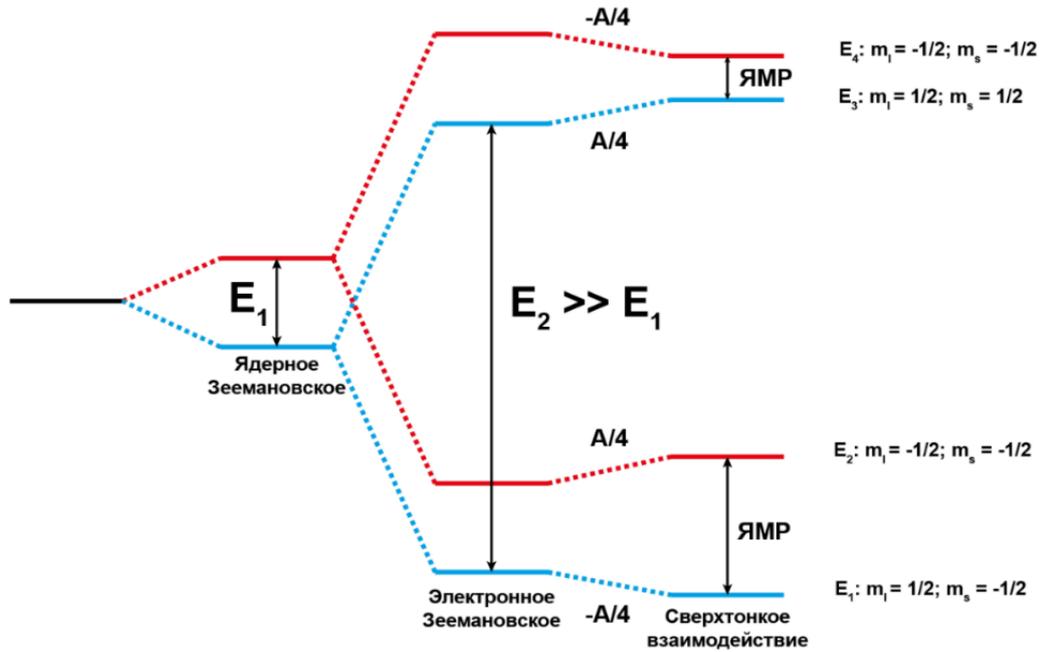


Рисунок 22. Схема расщепления энергетических уровней для электрона ($S = 1/2$), взаимодействующего с ядром ($I = 1/2$).

Следует отметить, что все последующие формулы и модели химического сдвига подразумевают, что рассматривается одно электронное состояние, которое характеризуется своим распределением неспаренной электронной плотности и электронными взаимодействиями. Наиболее общая теория химического сдвига на данный момент, описанная в монографии [68, 69], дает следующее выражение (формула 18) для химического сдвига, наблюдаемого в спектре ЯМР парамагнитного соединения:

$$\delta_{\text{пара}} = \frac{1}{3} \text{Tr} \left(\frac{\mathbf{A}\chi}{\mu_0 \gamma_e \gamma_N \hbar} \right) \quad (18)$$

где \mathbf{A} – тензор сверхтонкого взаимодействия, χ – тензор магнитной восприимчивости, γ_e – гиромагнитное отношение электрона, γ_N – гиромагнитное отношение ядра, \hbar – приведенная Планка, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума.

Тензор сверхтонкого взаимодействия принято разделять на две составляющие: изотропную часть и дипольную, которая имеет нулевой след (формула 19):

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^{\text{iso}} * \delta_{ij} + \mathbf{A}^{\text{dip}} \quad (19)$$

где A^{iso} – след матрицы сверхтонкого взаимодействия, A^{dip} – часть матрицы сверхтонкого взаимодействия с нулевым следом (дипольная).

Химический сдвиг также принято разделять на две части [70]: контактный и псевдоконтактный, причем сохраняются простые соотношения и аддитивность (формула 20):

$$\delta_{\text{CS}} + \delta_{\text{PCS}} = \frac{1}{3} \text{Tr} \left(\frac{A^{\text{iso}} \chi^{\text{iso}}}{\mu_0 \gamma_e \gamma_N \hbar} \right) + \frac{1}{3} \text{Tr} \left(\frac{A^{\text{dip}} \Delta \chi}{\mu_0 \gamma_e \gamma_N \hbar} \right) \quad (20)$$

где $\Delta \chi$ – часть матрицы тензора магнитной восприимчивости с нулевым следом (дипольная), δ_{CS} – контактный сдвиг, δ_{PCS} – псевдоконтактный сдвиг.

Таким образом, полный химический сдвиг в спектре соединения включает следующие три вклада (формула 21):

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{CS}} + \delta_{\text{PCS}} \quad (21)$$

Вышеприведенные формулы, хоть и являются точными, однако неудобны для практических расчетов, поскольку в большинстве случаев можно использовать различные приближения. Так, например, контактный сдвиг обусловлен взаимодействием [71], которое пропорционально вероятности нахождения неспаренного электрона на ядре, т.е. изотропной константе сверхтонкого взаимодействия. Стоит отметить, что данная величина отлична от нуля только в случае примеси s орбиталей в волновой функции электрона, поскольку они не имеют узла в точке нахождения ядра. Изотропная часть тензора магнитной восприимчивости также хорошо аппроксимируется при высоких температурах, и выражение (формула 22) для контактного сдвига принимает следующий вид:

$$\delta_{\text{CS}} = \frac{A^{\text{iso}} \gamma_e S(S+1)}{3 \gamma_N k_B T} \quad (22)$$

где S – полный электронный спин молекулы.

Псевдоконтактный сдвиг является следствием диполь-дипольного взаимодействия неспаренных электронов и ядра [72]. Как следует из формулы 22, для полного описания контактного вклада необходимо иметь информацию о тензоре сверхтонкого взаимодействия для каждого ядра. В большинстве же случаев оно неизвестно, поэтому в разных моделях используют ряд допущений.

Простейшая модель (модель точечного диполя) допускает, что неспаренная электронная плотность преимущественно сосредоточена на парамагнитном ядре. Такое приближение плохо работает в случае большой делокализации неспаренной плотности, например, в органических радикалах [73]. Как уже было отмечено, в точечном диполь-дипольном приближении учитывается взаимодействие магнитного момента ядра с усреднённым точечным магнитным моментом электронов. При таком подходе энергия диполь-дипольного взаимодействия двух магнитных моментов выражается формулой 23:

$$E^{\text{dip}} = -\frac{\mu_0 \hbar \gamma_I}{4\pi} \left[\frac{3(\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{r})(\langle \bar{\boldsymbol{\mu}} \rangle \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{(\hat{\mathbf{I}} \cdot \langle \bar{\boldsymbol{\mu}} \rangle)}{r^3} \right] \quad (23)$$

где $\langle \bar{\boldsymbol{\mu}} \rangle$ – средний магнитный момент неспаренных электронов, $\hat{\mathbf{I}}$ – спин ядра, \mathbf{r} – расстояние между электроном и ядром.

В другом виде это же выражение можно представить, отделяя пространственную часть от физических величин, а также учитывая прямую пропорциональность между магнитным моментом электрона и магнитной восприимчивостью, так что псевдоконтактный химический сдвиг представляется формулой 24:

$$\delta^{\text{PCS}} = \frac{-\Delta E^{\text{dip}}}{\hbar \gamma_I B_0} = \frac{1}{4\pi r^5} \bar{\mathbf{k}}^T [3\bar{\mathbf{r}} \otimes \bar{\mathbf{r}}^T - r^2] \chi \bar{\mathbf{k}} \quad (24)$$

где $\bar{\mathbf{k}}$ – единичный вектор в направлении внешнего магнитного поля. Выражение внутри прямоугольных скобок – так называемый симметричный дипольный тензор.

Однако вследствие быстрого вращательного движения относительно временной шкалы ЯМР наблюдаемой величиной в спектроскопии ЯМР для жидкостей является усредненный сдвиг. Операция усреднения по сфере дает следующее выражение, впервые полученное Мак Коннеллом [74]:

$$\langle \delta^{\text{PCS}} \rangle = \frac{1}{12\pi r^3} \left[\Delta\chi_{\text{ax}} (3\cos^2(\theta) - 1) + \frac{3}{2} \Delta\chi_{\text{rh}} \sin^2(\theta) \cos(2\varphi) \right] \quad (25)$$

где $\Delta\chi_{\text{ax}}, \Delta\chi_{\text{rh}}$ – аксиальная и ромбическая анизотропии тензора магнитной восприимчивости. θ, φ – азимутальный и экваториальный углы в сферической системе координат с центром в точке локализации неспаренных электронов.

Несмотря на все свои достоинства и удобство в практических приложениях, модель точечного взаимодействия имеет один неоспоримый минус. Она не учитывает взаимодействие распределенной плотности неспаренного электрона с наблюдаемыми ядрами. Более общее уравнение, учитывающее этот недостаток, предложено Купровым [75]:

$$\nabla^2 \delta_{PCS} = \frac{1}{3} \text{Tr} \left(\left[\left[\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial \vec{r} \partial \vec{r}^T} \right] \chi \right] \right) \quad (26)$$

где χ – тензор магнитной восприимчивости, $\rho(\vec{r})$ – функция распределения электронной плотности.

2.3.5 Химический сдвиг в спектрах МММ

Как уже было отмечено выше, свойства МММ во многом определяются структурой нижних электронных уровней, а парамагнитный вклад в химических сдвиг пропорционален магнитной восприимчивости изучаемого соединения (формула 18), что позволяет определить структуру нижних крамеровских дублетов, если известна зависимость сдвигов от температуры. Такой подход аналогичен статическим магнитометрическим исследованиям, однако в последних, где образец зачастую представляет собой микрокристаллический порошок, измеряется только изотропная часть тензора магнитной восприимчивости. В отличие от магнитометрических измерений спектроскопия ЯМР более информативна, поскольку при помощи нее можно исследовать как изотропную часть магнитной восприимчивости (метод Эванса), так и ее аксиальную и ромбическую анизотропии (формула 25). Таким образом, применение спектроскопии ЯМР преимущественно заключается в определении типа анизотропии и нижних электронных состояний, в частности g -факторов и энергии расщепления в нулевом поле (параметров лигандного поля для ионов лантаноидов). Однако спектроскопия ЯМР имеет свои недостатки. Во-первых, это ограничение в температурном диапазоне, накладываемых жидким состоянием растворителя, и сложности разделения контактного и псевдоконтактного вкладов, для некоторых систем, например, комплексов марганца(II). Во-вторых, это достаточно долгое время электронной релаксации, которое ускоряет ядерную релаксацию и приводит к сильному

уширению сигналов в спектре ЯМР, что делает невозможным интерпретацию сигналов таких соединений.

Наиболее успешно спектроскопия ЯМР применяется для комплексов лантаноидов. Например, Сугито [76] предложил определять параметры лигандного поля в серии изоструктурных комплексов лантаноидов на основе температурной зависимости сдвигов в спектрах ^1H ЯМР и магнитной восприимчивости, определенной магнитометрией. Помимо химического сдвига для комплексов лантаноидов также было предложено использовать остаточные диполь-дипольные и квадрупольные взаимодействия [77–79].

Для соединений переходных металлов исследований подобного рода на порядок меньше, поскольку зачастую для них наблюдаются большие контактные сдвиги. Хотя разделение контактного и псевдоконтактного вкладов обычно является трудной задачей (даже для систем с маленькой анизотропией и, соответственно, малым псевдоконтактным вкладом в химический сдвиг), спектроскопия ЯМР позволяет делать качественные выводы о типе анизотропии. Например, для ряда циклопентадиенильных комплексов хрома(III) [80] с кватерным спиновым состоянием $S = 3/2$, комбинация спектроскопий ЭПР и ЯМР позволила доказать сравнительно большое расщепление в нулевом поле $D > 3 \text{ см}^{-1}$, ранее не наблюдавшееся для подобных комплексов. Интересной особенностью в данном случае является то, что, несмотря на значительную магнитную анизотропию, псевдоконтактный сдвиг относительно мал, поскольку вклады от расщепления нулевого поля и g -фактора компенсируют друг друга и химический сдвиг в основном определяется контактным вкладом. Наиболее показательный пример успешного применения спектроскопии ЯМР – изучение комплекса железа(II) [81] (рис. 23), в котором наблюдается рекордное значение химического сдвига для протонов (порядка 10000 м.д.). По данным спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне, магнитометрии и спектроскопии ЯМР авторы статьи смогли определить скорость электронной релаксации. Более того, ими было показано, что из-за большой ромбичности системы подавляется ядерная

релаксация для ядер, связанных непосредственно с ионом железа(II), что делает их наблюдаемыми даже при столь больших сдвигах.

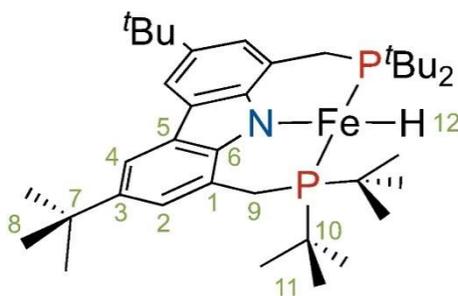


Рисунок 23. Комплекс $[\text{tBu}(\text{PNP})\text{Fe-H}]$.

Однако к данным спектроскопии ЯМР стоит относиться с осторожностью, особенно при сравнении с данными других методов, получаемыми для кристаллического состояния. Основная причина этого заключается в различии между строением комплекса в кристалле и растворе. Например, для карбеновых комплексов железа(I) [82] спектроскопия ЯМР позволила определить тип магнитной анизотропии, однако энергия расщепления в нулевом поле и значения g -факторов по данным спектроскопии ЯМР сильно отличались от таковых, полученных при помощи магнитометрии и спектроскопии ЭПР из-за различий структуры комплексов в кристалле и в растворе.

Другой показательный пример [83, 84] – клеточный комплекс (клатрохелат) кобальта(II) с n -гексадецильным апикальным фрагментом (рис. 24). В растворе данное соединение находится в виде различных конформеров, поэтому вычисление псевдоконтактного вклада без разделения вкладов разных конформеров дает информацию только об усредненном псевдоконтактном сдвиге. С другой стороны, данное соединение может кристаллизоваться в виде двух полиморфов с различными магнитными свойствами, поэтому непосредственное сравнение данных спектроскопии ЯМР в растворе и данных магнитометрии и спектроскопии ЭПР для твердых образцов может приводить к неверным выводам.

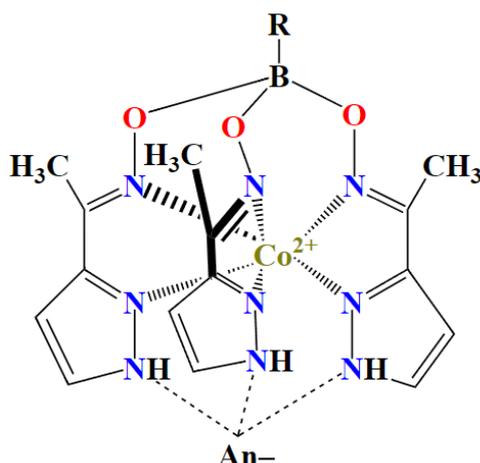


Рисунок 24. Клатрохелат кобальта(II), где $An^- = Cl^-$; $R = n-C_{16}H_{33}$.

Также стоит отметить, что широко применяемая модель расщепления в нулевом поле, которая используется для интерпретации данных спектроскопии ЯМР, неприменима [85] для ионов с большим спин-орбитальным взаимодействием. В первую очередь это относится к комплексам кобальта(II) [86], отличающих значительным спин-орбитальным взаимодействием.

2.3.6 Химический сдвиг в спектрах соединений со спиновым переходом

Первые попытки применения химических сдвигов для получения термодинамических параметров спинового перехода в растворе были предприняты в начале – середине 80х годов [87, 88] для систем с диамагнитным низкоспиновым состоянием, как у ионов железа(II) и кобальта (III). Применявшийся в данных работах подход рассматривал химический сдвиг как функцию заселенности высокоспинового и низкоспинового состояний с линейной функцией, характеризующей парамагнитный сдвиг. Последнее предположение оправдано тем, что при высоких температурах химический сдвиг парамагнитных соединений имеет линейную зависимость от обратной температуры, поскольку контактный сдвиг (формула 27) имеет именно такую зависимость, а зависимость псевдоконтактного сдвига от температуры возникает из магнитной восприимчивости, которая также приближается к обратнолинейной в следствие закона Кюри:

$$\delta(T) = \frac{C}{T} \quad (27)$$

где C – константа Кюри.

Если соединение претерпевает спиновый переход, при условии быстрого обмена наблюдаемый химический сдвиг будет определяться усредненным значением между низкоспиновой и высокоспиновой формами (формула 28):

$$\delta(T) = \delta_{\text{ВС}}(T)\gamma_{\text{ВС}}(T) + \delta_{\text{НС}}(T)\gamma_{\text{НС}}(T) \quad (28)$$

где δ – наблюдаемый химический сдвиг, $\gamma_{\text{ВС}}(T)$, $\gamma_{\text{НС}}(T)$ – доли высокоспинового и низкоспинового состояний, $\delta_{\text{ВС}}(T)$, $\delta_{\text{НС}}(T)$ – химические сдвиги каждого из состояний.

В случае спинового равновесия в растворе экспериментальные данные хорошо описываются в рамках модели идеального раствора [89], в которой константа равновесия задается формулой 29:

$$K = \frac{\gamma_{\text{ВС}}}{\gamma_{\text{НС}}} = e^{\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}} \quad (29)$$

где ΔH , ΔS – энтальпия и энтропия спинового перехода.

Таким образом, при достаточно низких или высоких температурах, где заселенности низкоспинового и высокоспинового состояний близки к единице, зависимость химического сдвига будет близка к линейной в координатах $\delta(T^{-1})$. В промежуточном температурном диапазоне наблюдаемая зависимость химического сдвига будет лежать в области, отсекаемой двумя прямыми, характерными для чистых спиновых состояний, и будет определяться термодинамической константой равновесия (рис. 25).

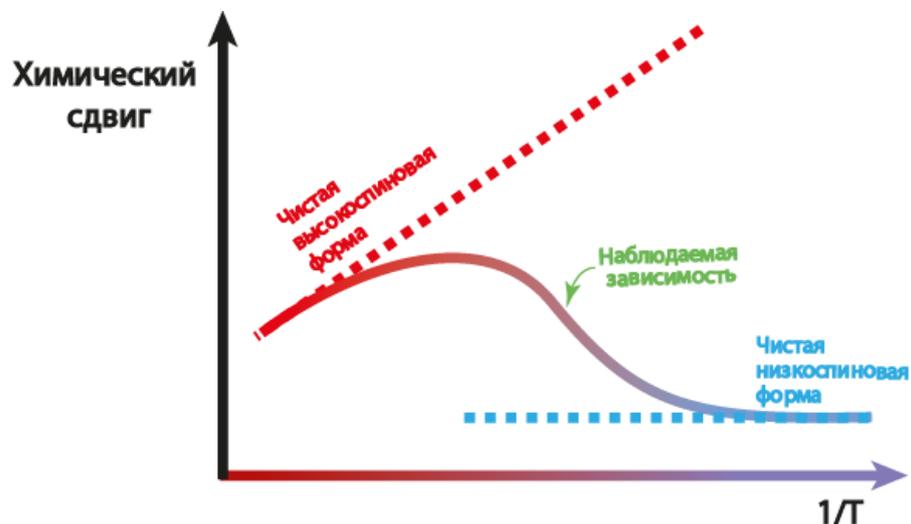


Рисунок 25. Зависимость химического сдвига при спиновом переходе.

Отклонения от закона Кюри, как уже отмечалось выше, могут возникать в следствие большой анизотропии электронной системы. Для таких систем зависимость псевдоконтактного сдвига помимо линейного члена имеет также квадратичный член D/T^2 , пропорциональный расщеплению в нулевом поле. Однако с развитием спектроскопии ЯМР парамагнитных соединений оказалось [67], что различные отклонения от закона Кюри (Рис. 26, левая часть) появляются даже в системах с маленькой анизотропией, таких как комплексы железа(II) или железа(III), и не могут объясняться зависимостью псевдоконтактного сдвига от температуры [90, 91]. В большинстве случаев причина данного отклонения – в наличии низколежащих возбужденных состояний, которые могут частично заселяться в исследуемом температурном диапазоне и приводить к температурной зависимости константы Кюри в уравнении 27. Например, анализ контактного сдвига в геме цитохрома С [92] показал, что температурная зависимость химических сдвигов некоторых протонов (рис. 26) объясняется вкладами двух электронных состояний: основным и вышележащим возбужденным – с разницей энергий между ними 355 см^{-1} .

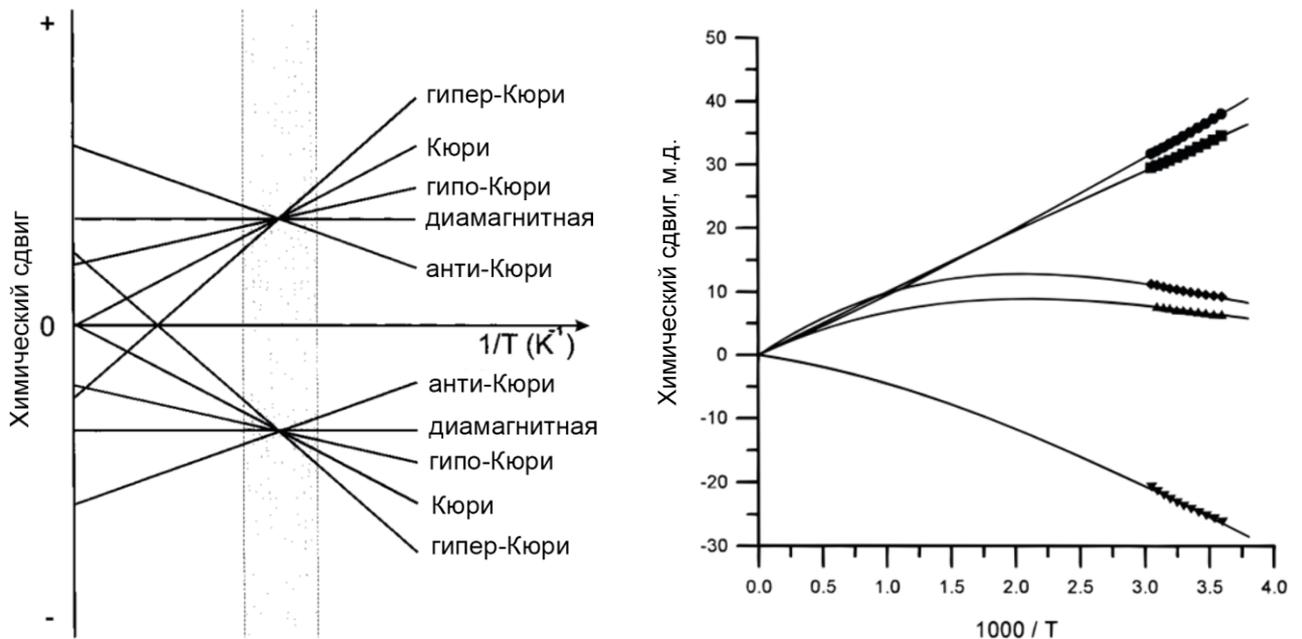


Рисунок 26. (а) Возможные отклонения зависимости химического сдвига от обратной температуры. (б) Пример моделирования химических сдвигов метильных групп в геме цитохрома С при помощи уравнения 30.

Данный подход применялся [89] для комплексов железа(II) со спиновым переходом, представленных на рисунке 27. К отклонениям от линейной зависимости контактного химического сдвига высокоспинового состояния приводили два электронных состояния (формула 30), которые соответствовали $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$ и $(d_{xy})^1(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$ конфигурациям:

$$\delta_{CS} = \frac{F}{T} (W_1 C_1^2 + W_2 C_2^2 e^{\frac{-\Delta E}{k\beta T}}) / (W_1 + W_2 e^{\frac{-\Delta E}{k\beta T}}) \quad (30)$$

W_1, W_2 – веса основного и возбужденного состояния; C_1, C_2 – коэффициенты, учитывающие спиновую плотность основного и возбужденного состояний; F – константа Кюри, ΔE – разница в энергии между основным и возбужденным состояниями.

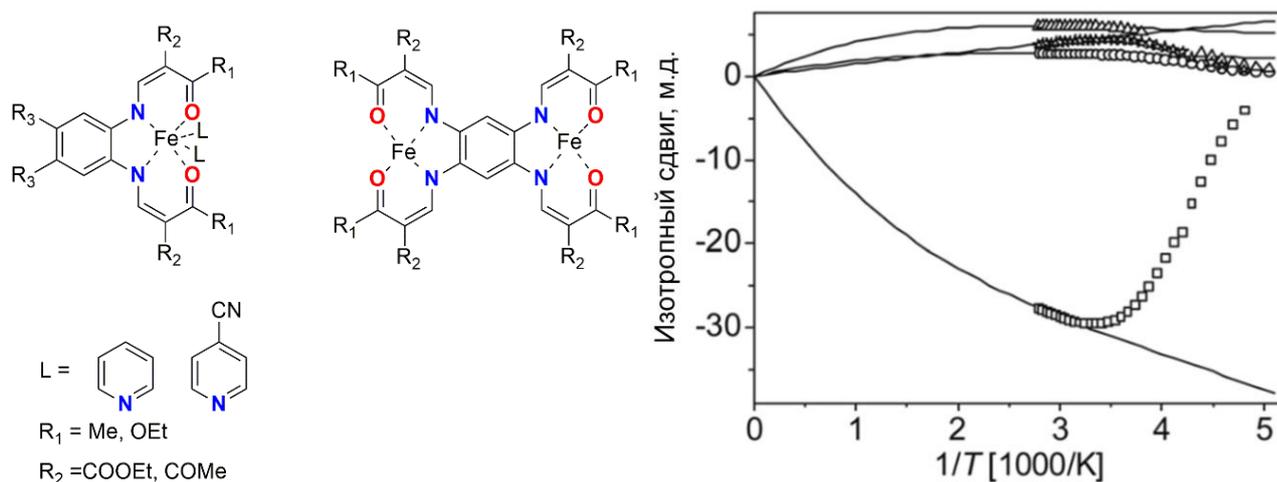


Рисунок 27. Комплексы железа(II) (слева) и зависимость изотропного химического сдвига от обратной температуры и ее моделирование с учетом возбужденных состояний (справа).

Наиболее общий подход для получения термодинамических параметров спинового перехода, учитывающий температурную зависимость константы Кюри в формуле 27, был недавно предложен Петзольдом [93, 94]. Основная идея автора работы заключалась в том, что для учета температурной зависимости константы Кюри вследствие влияния возбужденных состояний можно учитывать лишь первый член разложения в степенной ряд, что позволяет представить зависимость

химического сдвига как обратную линейную функцию со свободным коэффициентом (формула 31):

$$\delta(T) = \frac{C(T)}{T} \approx \frac{C_1 + C_2 T}{T} = C_1 + \frac{C_2}{T} \quad (31)$$

где C_1, C_2 – константы Кюри первого и второго порядков.

Таким образом, одновременно моделируя поведение химического сдвига для всех протонов как функцию четырех параметров (двух констант, энтальпии и энтропии), можно определить энтальпию и энтропию спинового перехода (формула 32):

$$\delta(T) = \delta_{dia} + \frac{C_1 + \frac{C_2}{T}}{1 + e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}}} \quad (32)$$

где C_1, C_2 – константы Кюри первого и второго порядков, $\Delta H, \Delta S$ – энтальпия и энтропия спинового перехода, δ_{dia} – химический сдвиг для низкоспинового состояния (хорошо приближается химическим сдвигом соответствующего ядра в свободном лиганде).

2.3.7 Ширина сигналов в спектрах соединений со спиновым переходом

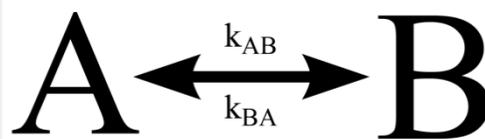
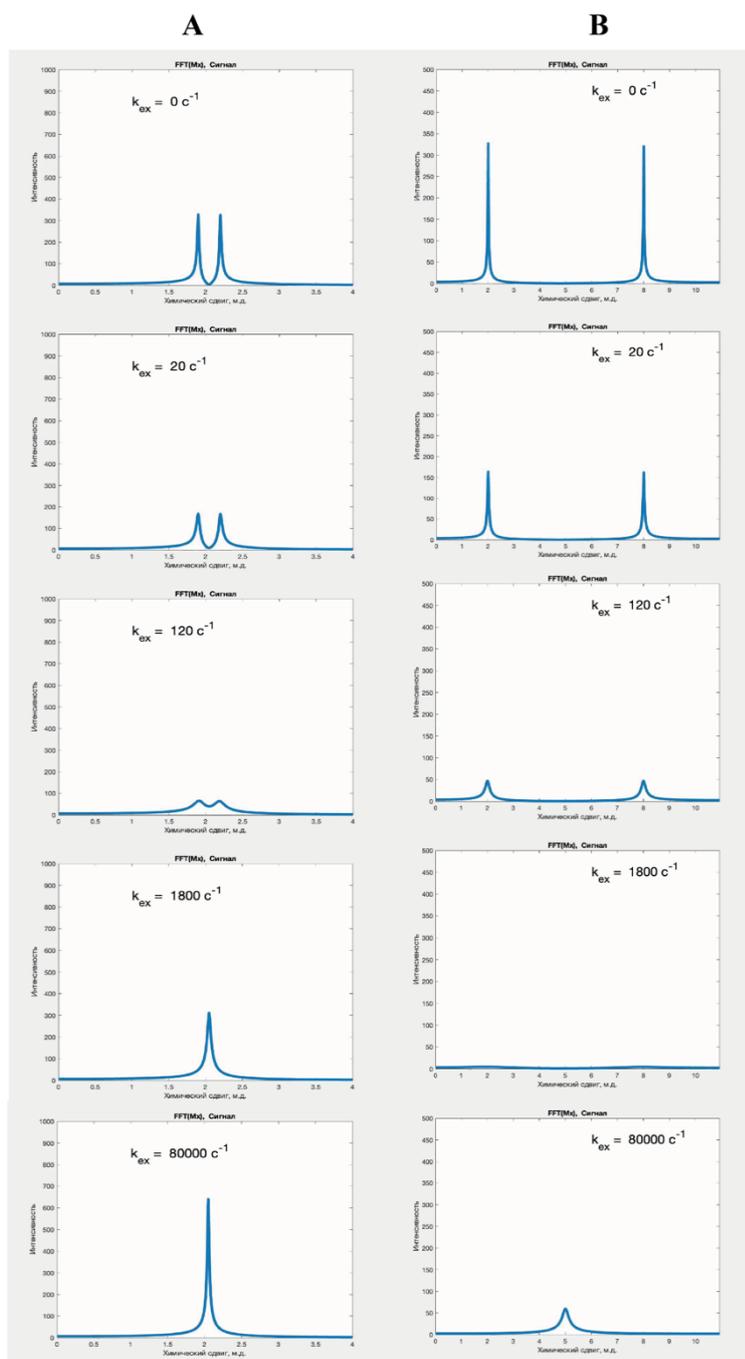
Для спектроскопии ЯМР простейший спиновый переход является одним из случаев химического равновесия между двух формами: низкоспиновой и высокоспиновой, у каждой из которых положение сигнала наблюдаемого ядра характеризуется определенным значением химического сдвига. Уравнение, описывающее поведение намагниченности ядра для простейшей реакции равновесия между двумя состояниями, задается системой обыкновенных дифференциальных уравнений Блоха-МакКоннела [95]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\overline{\mathbf{M}}_A}{dt} &= \gamma \overline{\mathbf{M}}_A \times \overline{\mathbf{B}} - \left(\frac{M_{A,x}}{T_{2,A}}, \frac{M_{A,y}}{T_{2,A}}, \frac{M_{A,z} - M_{A,0}}{T_{1,A}} \right) - k_{AB} \overline{\mathbf{M}}_A + k_{BA} \overline{\mathbf{M}}_B \\ \frac{d\overline{\mathbf{M}}_B}{dt} &= \gamma \overline{\mathbf{M}}_B \times \overline{\mathbf{B}} - \left(\frac{M_{B,x}}{T_{2,B}}, \frac{M_{B,y}}{T_{2,B}}, \frac{M_{B,z} - M_{B,0}}{T_{1,B}} \right) + k_{AB} \overline{\mathbf{M}}_A - k_{BA} \overline{\mathbf{M}}_B \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

где $\overline{\mathbf{M}}_A, \overline{\mathbf{M}}_B$ – вектора намагниченности для протона в состоянии А и В; γ – гиромагнитное отношение ядра; $\overline{\mathbf{B}}$ – вектор магнитного поля; $M_{A,x}, M_{A,y}, M_{A,z}, M_{B,x}, M_{B,y}, M_{B,z}$ – значения координат векторов намагниченности по соответствующим осям в начальный момент времени; $M_{A,0}, M_{B,0}$ – равновесные

значения намагниченности; γ – гиромагнитное отношение ядра; k_{AB}, k_{BA} – константы скорости переходов из состояния А в В и из В в А; $T_{1,A}, T_{2,A}, T_{1,B}, T_{2,B}$ – времена продольной и поперечных релаксаций состояний А и В.

В зависимости от отношения разниц частот сигналов к эффективной константе скорости реакции в спектре ЯМР может наблюдаться либо два отдельных сигнала ($\Delta\nu \ll k$), либо один сигнал, положение которого зависит от константы равновесия при заданных условиях (рис. 28).



А) $\delta_1 = 1.8$ м.д. $\delta_2 = 2.2$ м.д.

$$k_{AB} = k_{BA} = k_{ex}$$

В) $\delta_1 = 2$ м.д. $\delta_2 = 8$ м.д.

$$k_{AB} = k_{BA} = k_{ex}$$

$$1 \text{ м.д.} = 300 \text{ Гц}$$

Рисунок 28. Вид спектров ЯМР при различных скоростях обмена.

В случае быстрого равновесия [96] ширина наблюдаемого сигнала выражается формулой 34:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,[BC]}} \gamma_{BC} + \frac{1}{T_{2,[HC]}} \gamma_{HC} + (1 - \gamma_{BC}) \gamma_{BC} \frac{\Delta\omega^2}{k_{HC \rightarrow BC} + k_{BC \rightarrow HC}} \quad (34)$$

где $T_{2,[BC]}$, $T_{2,[HC]}$ – времена поперечной релаксации высокоспинового и низкоспинового состояний; γ_{BC} – доля высокоспинового состояния, $k_{HC \rightarrow BC}$, $k_{BC \rightarrow HC}$ – константы скорости переходов из низкоспинового состояния в высокоспиновое и наоборот; $\Delta\omega$ – разница химических сдвигов для двух состояний (Гц).

Для комплексов со спиновым переходом анализ зависимости ширины сигналов наблюдаемых ядер от температуры может дать информацию об энергетическом барьере активации этого перехода. Первая успешная попытка применения такого подхода была описана Петзольдом [93, 97]. В зависимости от величины барьера активации можно выделить несколько случаев в наблюдаемом спектре ЯМР (рис. 29).

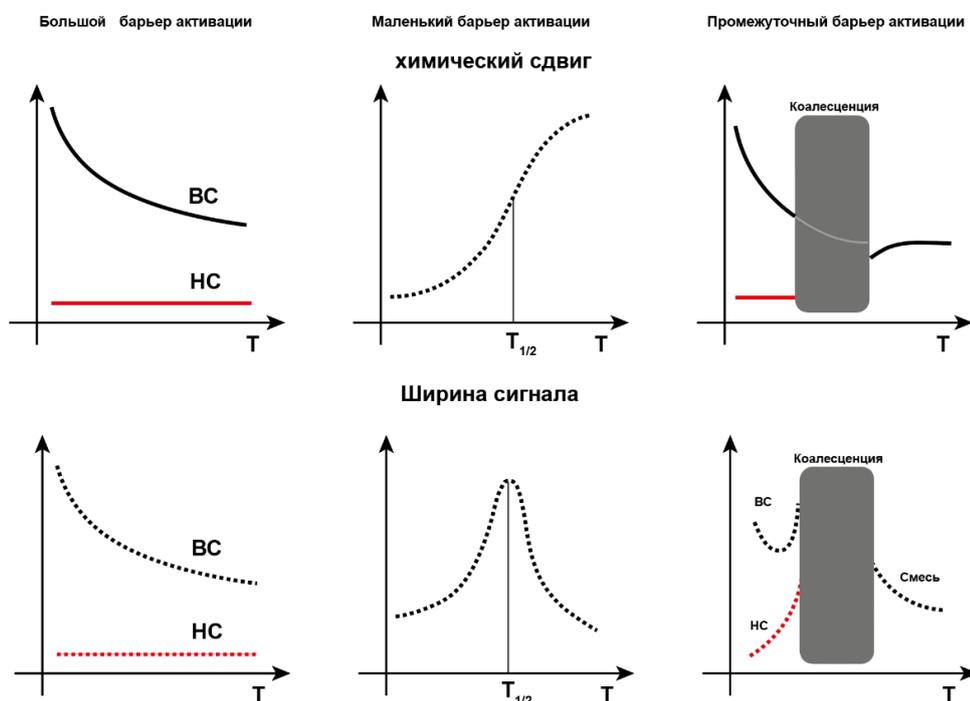


Рисунок 29. Зависимость ширины линии сигнала в спектре ЯМР при спиновом переходе.

Если энергия барьера достаточно велика, то в спектре будут наблюдаться два различных набора сигналов, соответствующих низкоспиновому и

высокоспиновому состояниям. В случае низкого барьера активации график зависимости ширины сигналов от температуры будет иметь максимум вследствие влияния обменного члена в уравнении 34. Для промежуточного случая в области малых температур будут наблюдаться два отдельных набора сигналов, однако при нагревании (с ростом константы скорости) поведение системы будет схоже со случаем маленького барьера.

2.4 Выводы из литературного обзора

Как было продемонстрировано в литературном обзоре, спектроскопия ЯМР (в сочетании со спектроскопией ЭПР и разными вариантами магнитометрии или в качестве их более удобной альтернативы) широко применяется для изучения молекулярных переключателей с разной магнитной бистабильностью: в виде спинового перехода и мономолекулярного магнетизма. В большинстве работ, посвященных соединениям со спином переходом, основным инструментом оценки термодинамических параметров выступает метода Эванса, который, однако, требует чистых веществ с известной концентрацией и чувствителен к экспериментальным ошибкам (например, при взвешивании навески). Анализ химических сдвигов при помощи температурно-зависимой константы Кюри первого порядка проводят лишь в редких случаях, поскольку из-за большого числа свободных параметров при численном моделировании одного и того же набора экспериментальных данных могут получаться разные значения термодинамических параметров спинового перехода. Кроме того, для оценки контактного вклада в химический сдвиг сигналов в спектрах ЯМР активно применяются квантовохимические расчеты в рамках теории функционала плотности. Они, однако, не всегда позволяют получить надежные значения магнитной восприимчивости парамагнитных веществ, в первую очередь из-за зависимости результатов от выбранного функционала и трудностей описания соединений с открытой электронной оболочкой, и даже просто соотнести сигналы в спектрах ЯМР. Последнюю проблему можно, правда, решить при помощи двумерных методик спектроскопии ЯМР, но для парамагнитных соединений такие эксперименты являются времязатратными. Расчеты полного активного

конфигурационного пространства дают более точные результаты, однако данный тип расчетов требует слишком много времени и ресурсов, поэтому он редко используется для подобного рода задач.

Применение спектроскопии ЯМР для МММ в основном ограничивается комплексами с небольшими значениями расщепления в нулевом поле. Для комплексов кобальта(II), у которых такие значения сравнимы со спин-орбитальным взаимодействием, существующие в литературе подходы зачастую неприменимы.

Более доступная по сравнению с другими методами (магнитометрией и спектроскопией ЭПР) спектроскопия ЯМР может стать мощным инструментом поиска новых молекулярных переключателей при устранении перечисленных выше недостатков, связанных с трудностями разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в химические сдвиги и избыточной параметризации при численном моделировании температурной зависимости химических сдвигов в соединениях, претерпевающих спиновый переход.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Моноядерные комплексы железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, претерпевающие спиновый переход

Как следует из литературного обзора, анализ химических сдвигов в спектрах ЯМР комплексов железа(II) со спиновым переходом требует использования большого количества независимых параметров и страдает от избыточной параметризации. Он, однако, имеет ряд преимуществ по сравнению с более распространенным методом Эванса, поскольку последний отличается невысокой точностью и требует чистых веществ с известной концентрацией, что не всегда достижимо при наличии примесей (особенно парамагнитных) или протекании побочных процессов в ходе эксперимента (например, выпадение осадка при охлаждении). Использование данного подхода с предложенной нами его модификацией позволило надежно оценить термодинамические параметры в растворе целой серии гомо- и гетеролептических комплексов железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами (рис. 30).

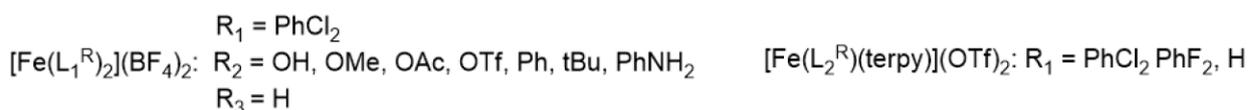
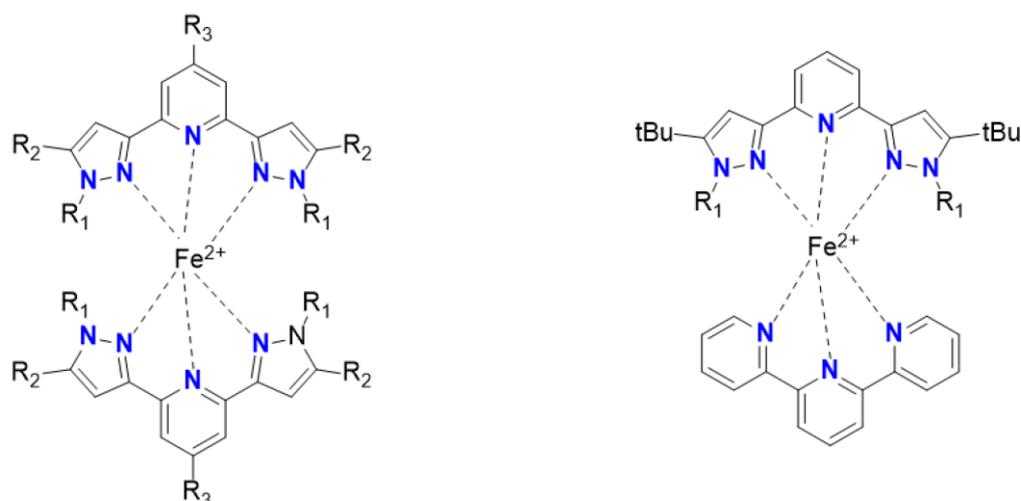


Рисунок 30. Моноядерные комплексы железа(II) со спиновым переходом. В роли противоионов выступают тетрафторборат- (слева) и трифлат- (справа) анионы.

По результатам исследования гомолептических комплексов $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$ при помощи традиционного метода Эванса, который позволил обнаружить у них температурно-индуцированный спиновый переход, отдельно стоит выделить комплекс с наименьшей температурой полуперехода (рис. 31, слева). При высоких температурах ($T > 235 \text{ K}$) зависимость магнитной восприимчивости $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворах дихлорметана- d_2 и ацетонитрила- d_3 имеет постоянное значение $3.2 - 3.4 \text{ см}^3\text{K/моль}$, соответствующее близкой к 1 заселенности высокоспинового состояния (рис. 31, справа).

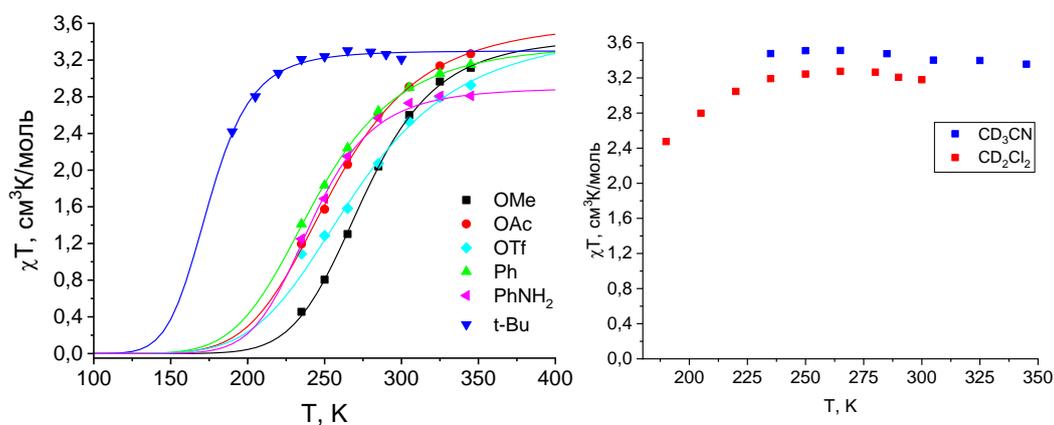


Рисунок 31. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$ (слева) в дихлорметане- d_2 ($\text{R} = \text{t-Bu}$) и в ацетонитриле- d_3 (все остальные) согласно данным метода Эванса (слева) и сравнение магнитной восприимчивости комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{t-Bu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в дихлорметане- d_2 и ацетонитриле- d_3 (справа). Линии представляют собой аппроксимацию уравнением 35.

Аппроксимация температурной зависимости магнитной восприимчивости в рамках модели идеального раствора (формула 35) приводит к следующим параметрам, приведенным в таблице 1:

$$\chi T = \chi_{\text{BC}}^T \frac{e^{\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}}}{1 + e^{\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}}} \quad (35)$$

где $\Delta H, \Delta S$ – энтальпия и энтропия спинового перехода, $\chi T, \chi_{\text{BC}}^T$ – наблюдаемая магнитная восприимчивость и магнитная восприимчивость, соответствующая высокоспиновому состоянию комплекса.

Таблица 1. Термодинамические параметры спинового перехода у комплексов $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$ согласно результатам аппроксимации, данных метода Эванса и температурной зависимости химических сдвигов с температурно-зависимой константой Кюри (в квадратных скобках).

R =	ОН	OMe	OAc	OTf	Ph	Ph-NH ₂	t-Bu
T _{1/2} , К	269 [273]	284 [284]	267 [266]	285 [284]	252 [252]	242 [242]	174 [173]
ΔH, кДж/моль	24.2 [22.9]	24.1 [24.2]	18.4 [17.8]	27.2 [27.3]	22.2 [22.7]	24.1 [25.2]	19.0 [14.5]
ΔS, Дж/моль·К	89.9 [84.0]	84.8 [85.2]	67.4 [67.0]	95.4 [96.2]	88.1 [90.0]	99.6 [104.2]	108.6 [81.6]

Как и ожидалось (спектры ЯМР с соотношением сигналов приведены в Приложении, а методика соотношения описана в экспериментальной части), при высоких температурах зависимость химического сдвига для протонов комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ линейным образом зависит от обратной температуры в соответствии с законом Кюри, что указывает на полностью высокоспиновое состояние комплекса в соответствующем диапазоне температур (рис. 32).

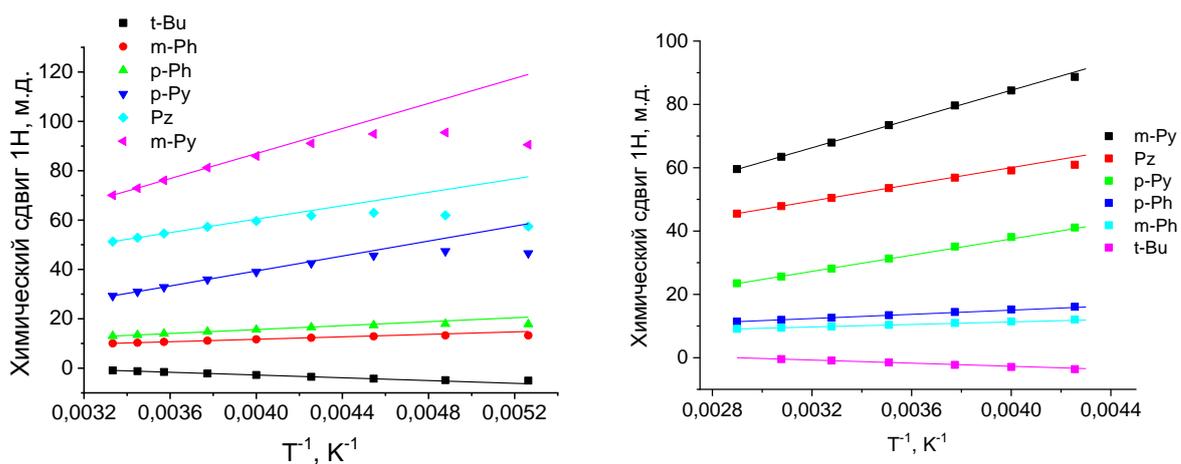


Рисунок 32. Зависимость химических сдвигов в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в дихлорметанане- d_2 (слева) и ацетонитриле- d_3 (справа) от обратной температуры. Линии представляют линейную зависимость для высокоспинового состояния в соответствии с законом Кюри.

Заселенность этого состояния можно вычислить по формуле 36:

$$\gamma_{\text{BC}}(T) = \frac{\delta(T) - \delta_{\text{HC}}}{\delta_{\text{BC}}(T) - \delta_{\text{HC}}} \quad (36)$$

где $\delta(T)$ – наблюдаемый химический сдвиг для заданного ядра при температуре T , δ_{HC} – химический сдвиг диамагнитного аналога (лиганда), $\delta_{\text{BC}}(T)$ – химический сдвиг комплекса в высокоспиновом состоянии для заданного ядра при температуре T , γ_{BC} – доля комплекса в высокоспиновом состоянии при температуре T .

Как отмечалось в литературном обзоре, растворитель может оказывать существенное влияние на параметры спинового перехода путем образования специфических межмолекулярных взаимодействий, таких как водородные связи с NH-группами в комплексах $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$. Сравнение спектров ^1H ЯМР для $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в дихлорметане- d_2 и ацетонитриле- d_3 (рис. 33) не выявило заметных различий как в виде самих спектров, так и в значениях химических сдвигов. Максимальное отклонение при 285 К, наблюдаемое для протона *m*-Ру, не превышало 0.7 м.д.

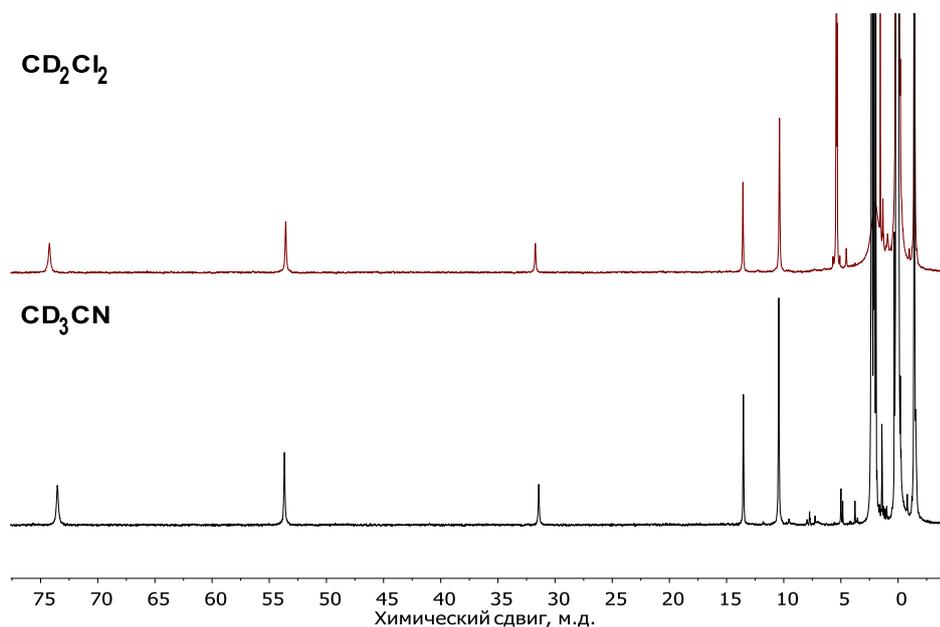


Рисунок 33. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в дихлорметане- d_2 и ацетонитриле- d_3 при 285 К.

Стоит отметить, что температурный диапазон, соответствующий линейной зависимости химических сдвигов, необходимо определять с осторожностью,

поскольку угол наклона прямой напрямую влияет на получаемую в результате заселенность высокоспинового состояния (формула 28). Более того, чтобы точно отделить зависимость химического сдвига высокоспиновой формы, нужны значения при высоких температурах, которые будут хорошо приближаться линейной функцией, что не всегда экспериментально достижимо ввиду ограничений на температуру, накладываемых природой растворителя и спектрометром ЯМР.

Наиболее наглядно это можно проиллюстрировать при оценке доли высокоспинового состояния по формуле 36 для разных протонов в комплексе $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$. Зависимость химического сдвига высокоспинового состояния от обратной температуры аппроксимировали по экспериментальным значениям, полученным при трех наиболее высоких температурах. Как видно из рисунка 34, в зависимости от выбранного ядра доля высокоспинового состояния дает погрешность заселенности около 10%. Данная ошибка складывается как из-за оценки химического сдвига протонов комплекса в низкоспиновом состоянии, равном химическому сдвигу протонов лиганда, так и из-за влияния спинового перехода на условно линейный участок температурной зависимости. Подобное расхождение наблюдаться не должно, поскольку кривая спинового перехода определяться лишь энтальпией и энтропией спинового перехода.

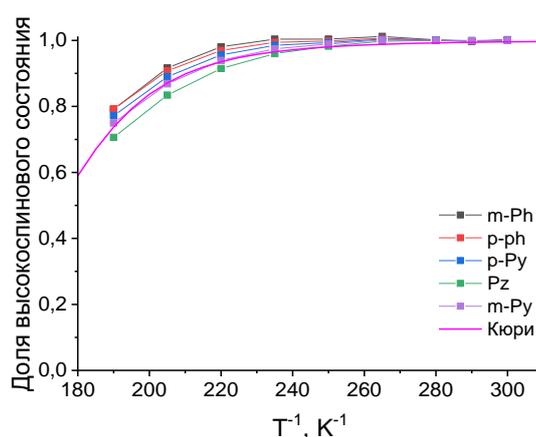


Рисунок 34. Доля высокоспиновой формы в растворе комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в дихлорметане- d_2 , рассчитанная по линейной зависимости химического сдвига протонов при высоких температурах. Линия (Кюри) представляет собой одновременную аппроксимацию всех протонов уравнением 32.

Для остальных комплексов из выборки невозможно выделить линейный участок в температурной зависимости химического сдвига высокоспинового состояния и, соответственно, построить кривую спинового перехода аналогично комплексу $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$. В оригинальной работе [93], описывающей анализ химических сдвигов с температурно-зависимой константой Кюри, было отмечено, что такой подход приводит к хорошей сходимости экспериментальных данных, однако большое количество независимых параметров может вызывать проблему избыточной параметризации. Чтобы решить данную проблему, нами было предложено использовать для получения наиболее достоверных значений термодинамических параметров спинового перехода анализ поверхностей расхождения, представляющих собой суммы квадратов разницы экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов, в зависимости от энтальпии и температуры полуперехода. Для заданной сетки на плоскости $\text{oHT}_{1/2}$ коэффициенты Кюри каждого из протонов в уравнении 32 варьировали до наилучшей сходимости между рассчитанными и экспериментальными данными. На рисунках 35 и 36 представлены примеры полученных поверхностей для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OTf}})_2](\text{BF}_4)_2$ соответственно, а также тепловые карты данных поверхностей. Как видно на этих рисунках, функции расхождения являются гладкими, что говорит о корректности подбора констант Кюри для каждой из точек на плоскости. Подобный анализ, проведенный для всех комплексов серии $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$, показал, что в каждом случае наблюдается лишь один локальный минимум коэффициента расхождения. Однако доверительный интервал сильно зависит от вида получаемой зависимости химических сдвигов.

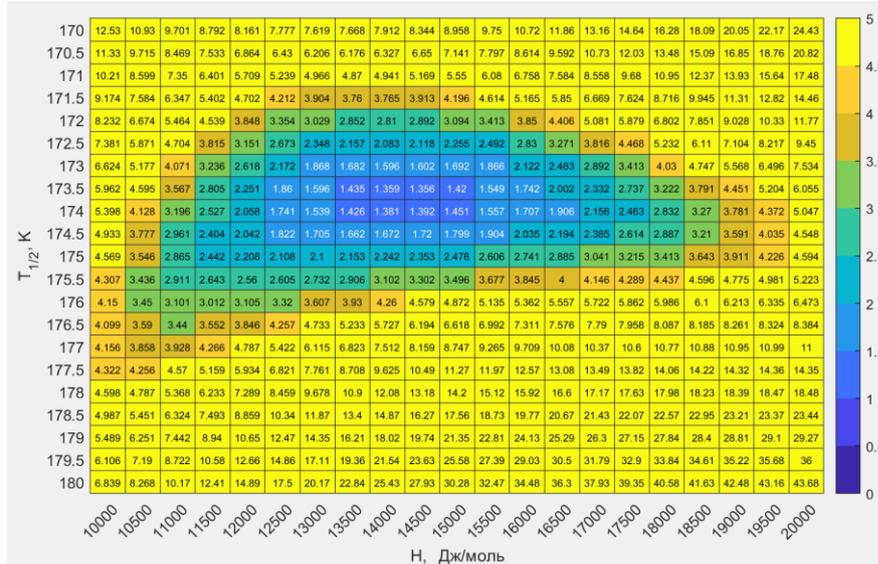
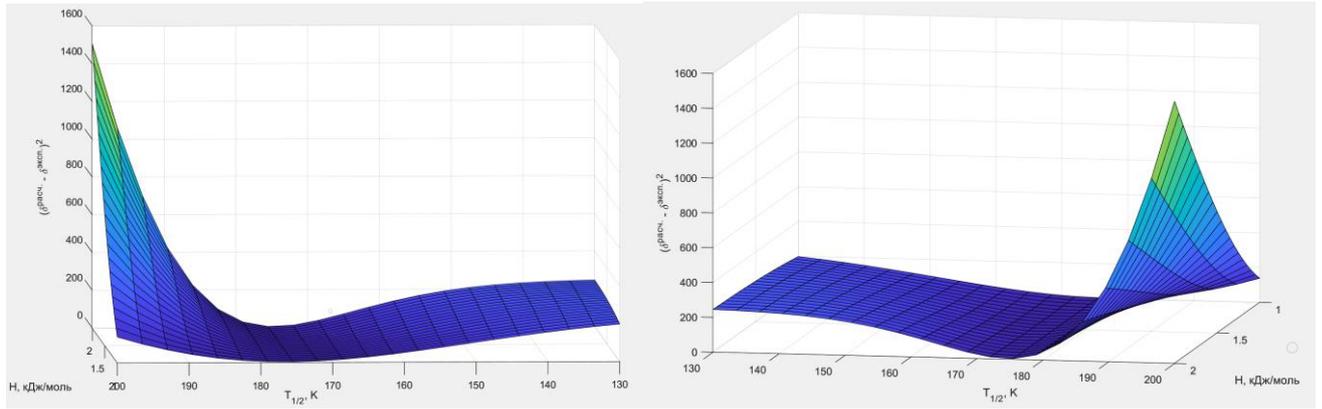


Рисунок 35. Поверхности и тепловая карта критерия расхождения рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектрах ЯМР комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в дихлорметане- d_2 в зависимости от энтальпии и температуры полуперехода.

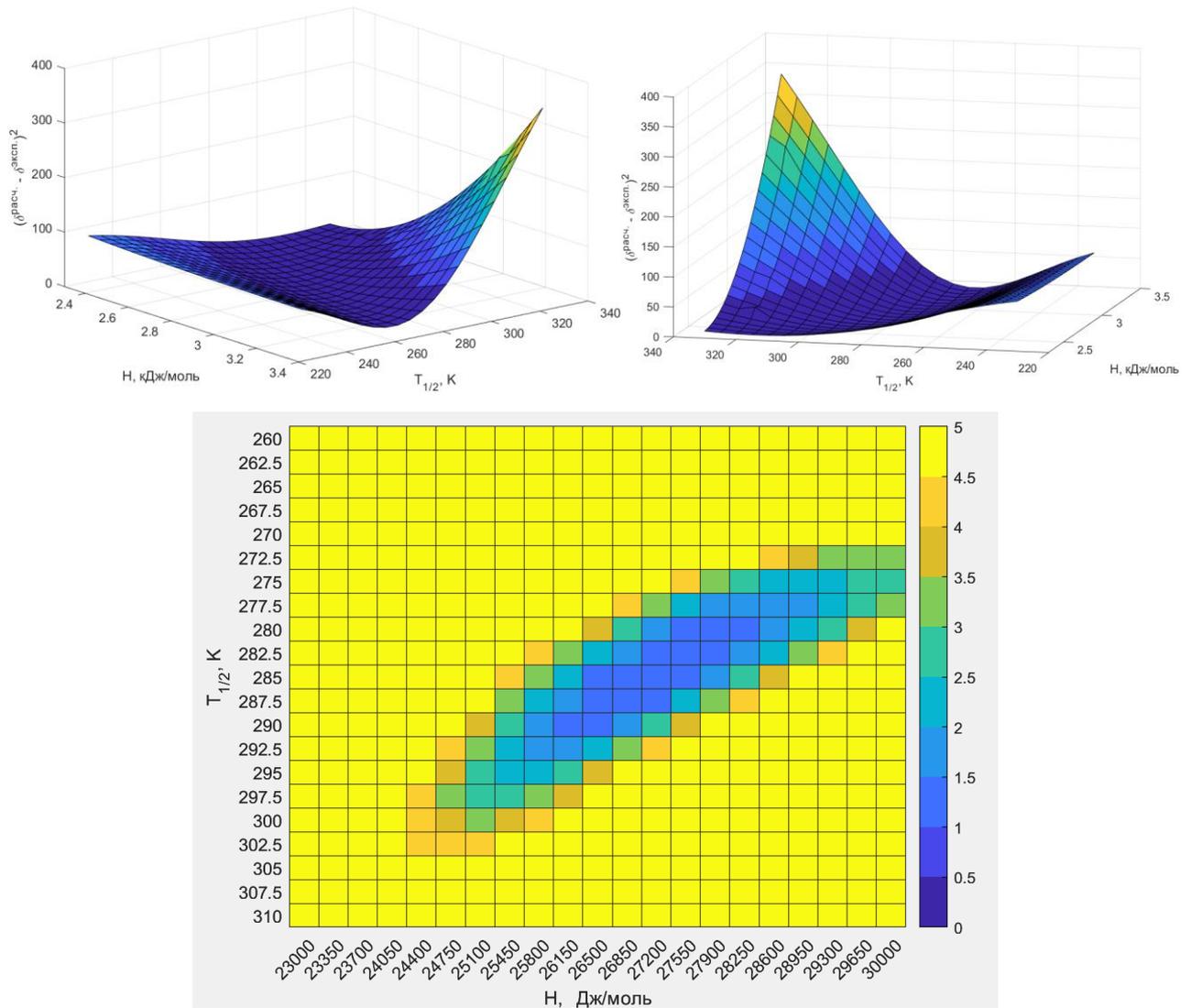


Рисунок 36. Поверхности и тепловая карта критерия расхождения рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектрах ЯМР комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OTf}})_2](\text{BF}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 в зависимости от энтальпии и температуры полуперехода.

Хотя для поверхностей наблюдается один локальный минимум критерия расходимости, вид плоскости (при конечном числе итераций, которое определяет время вычисления) сильно зависит от начальных значений констант Кюри для каждого из протонов. В качестве таковых нами были выбраны зависимости химического сдвига для протонов в комплексе $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$, полученные линейной аппроксимацией для трех наивысших температур. Сравнение

рассчитанных кривых с экспериментальными данными для всех комплексов представлено на рисунке 37.

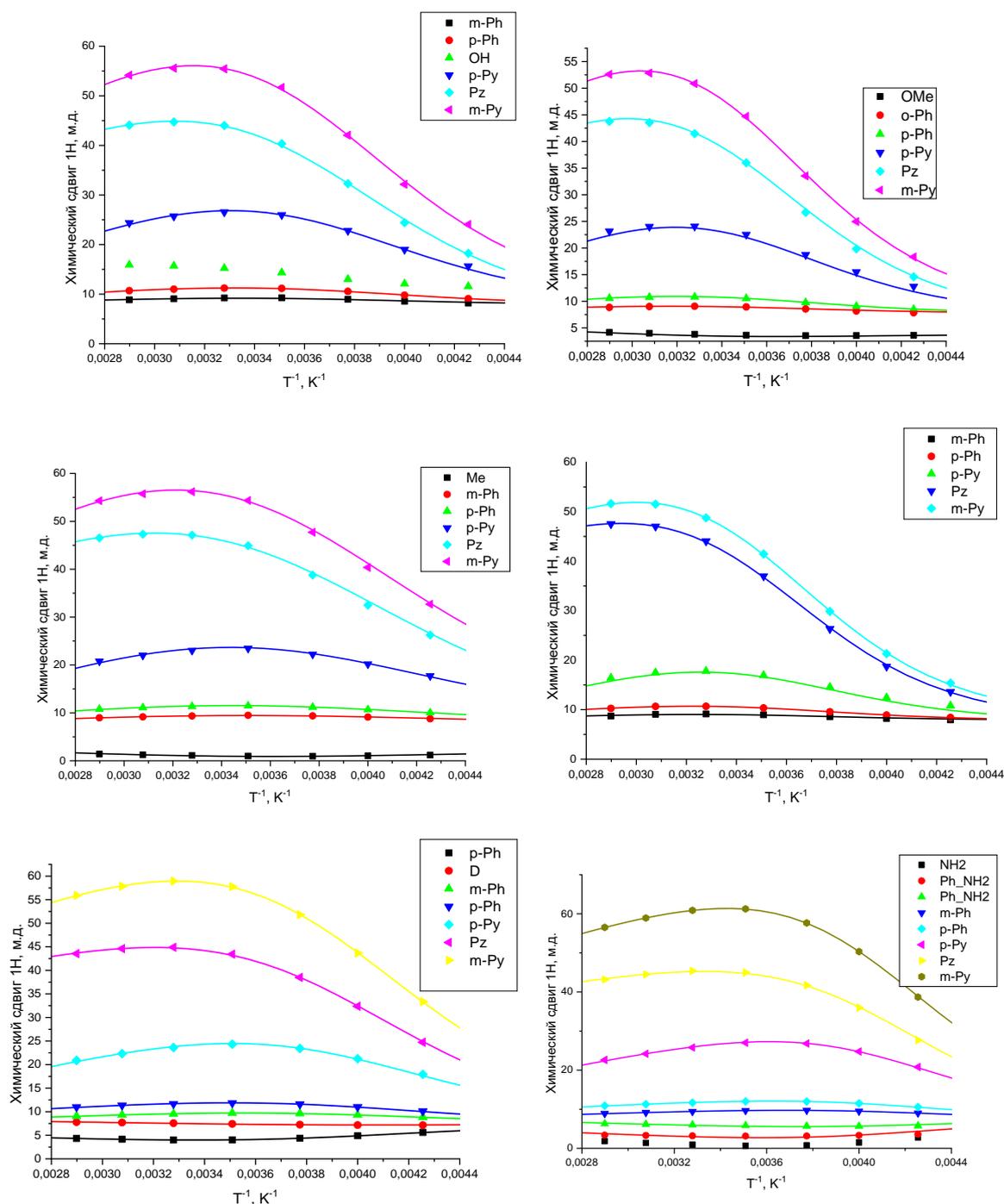


Рисунок 37. Зависимости химических сдвигов в спектрах ^1H ЯМР комплексов $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 от обратной температуры (слева направо, сверху вниз: $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OMe}})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OAc}})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OTf}})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{Ph}})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{PhNH}_2})_2](\text{BF}_4)_2$). Линии представляют собой аппроксимацию уравнением 32.

Аппроксимация данных метода Эванса и температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР дает очень схожие результаты (таблица 1). Наблюдаемое расхождение для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ можно объяснить наличием в растворе парамагнитной примеси неорганической природы, которая вносит вклад в магнитную восприимчивость, измеряемую при помощи метода Эванса. При этом значение температуры полуперехода, наиболее важной характеристики для построения корреляций «строение-свойство», в обоих случаях практически совпадает.

В серии гетеролептических комплексов $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{R}})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ (рис. 30), в которых один из 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов заменен на терпиридин, по данным метода Эванса только комплекс $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{H}})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ находится в низкоспиновом состоянии на всем интервале температур. Действительно, положение сигналов ТМС в спектрах ЯМР для раствора, содержащего данный комплекс, и раствора чистого ТМС совпадает. Напротив, комплексы $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhF}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhCl}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ претерпевают спиновый переход (рис. 38), что подтверждается результатами анализа температурной зависимости химических сдвигов (рис. 39).

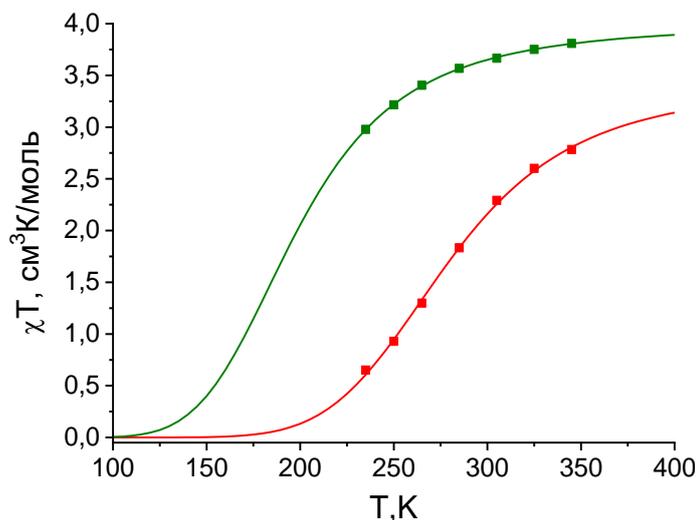


Рисунок 38. Зависимость магнитной восприимчивости растворов комплексов $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhF}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ (красные квадраты) и $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhCl}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ (зеленые квадраты) в ацетонитриле- d_3 от температуры по данным метода Эванса. Линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели идеального раствора.

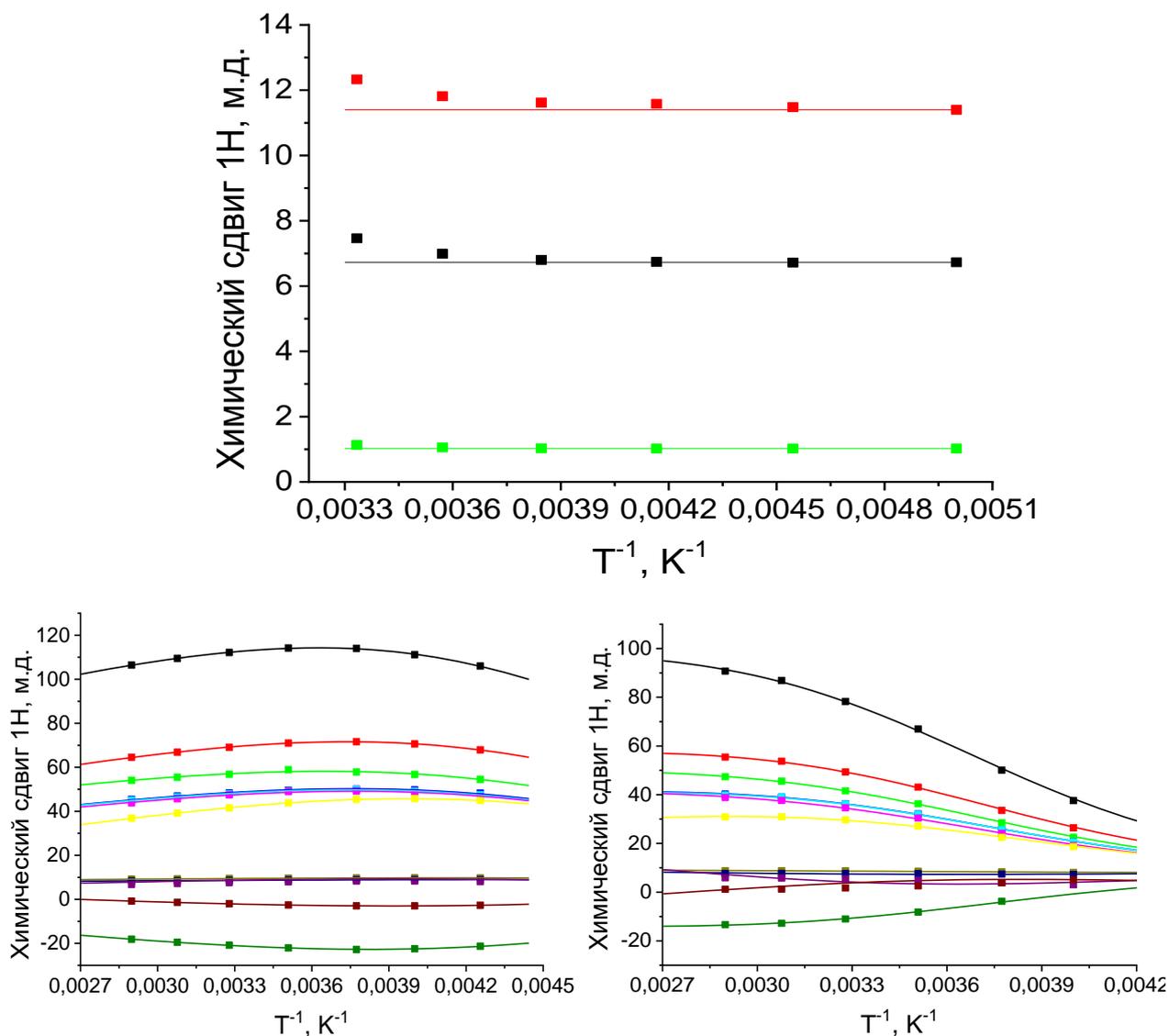


Рисунок 39. Зависимость химических сдвигов протонов в спектрах ЯМР для раствора $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{H}})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ в дихлорметане- d_2 (сверху) и растворов $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhCl}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ (снизу слева) и $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhF}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ (снизу справа) в ацетонитриле- d_3 от обратной температуры. Линии соответствуют температурно-независимому химическому сдвигу низкоспинового состояния (сверху) и аппроксимации уравнением 31, учитывающим температурную зависимость константы Кюри (снизу).

Аппроксимация данных метода Эванса и температурной зависимости химического сдвига также в обоих случаях дает достаточно близкие результаты (Таблица 2).

Таблица 2. Термодинамические параметры спинового перехода для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhF}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhCl}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 согласно результатам аппроксимации данных метода Эванса и температурной зависимости химических сдвигов с температурно-зависимой константой Кюри (в квадратных скобках).

Комплекс	$[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhF}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$	$[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhCl}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$
$T_{1/2}$, К	280 [292]	199 [210]
ΔH , кДж/моль	18.7 [19.6]	11.2 [12.5]
ΔS , Дж/моль·К	66.9 [67.1]	56.4 [59.6]

Близость термодинамических параметров спинового перехода, полученных при помощи метода Эванса и при численном моделировании температурной зависимости химических сдвигов, указывает на применимость предложенного нами подхода на основе анализа поверхностей расхождения для однозначного определения таких параметров. Использование для этого стандартных данных о химических сдвигах сигналов в спектрах ЯМР делает спектроскопию ЯМР доступным методом для экспрессного поиска новых соединений со спиновым переходом, не требующего их получения в индивидуальном виде и хорошей растворимости в выбранном растворителе.

3.2 Биядерные комплексы железа(II) с 1,3-бис[1-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-5-ил]бензолом, претерпевающие двухступенчатый спиновый переход

При аналогичном анализе температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР биядерных комплексов железа(II) с близким по строению лигандом (1,3-бис[1-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-5-ил]бензолом) и инкапсулированным галогенид-анионом нам удалось обнаружить первый пример двухступенчатого спинового перехода с нарушением симметрии в растворе (Рис. 40).

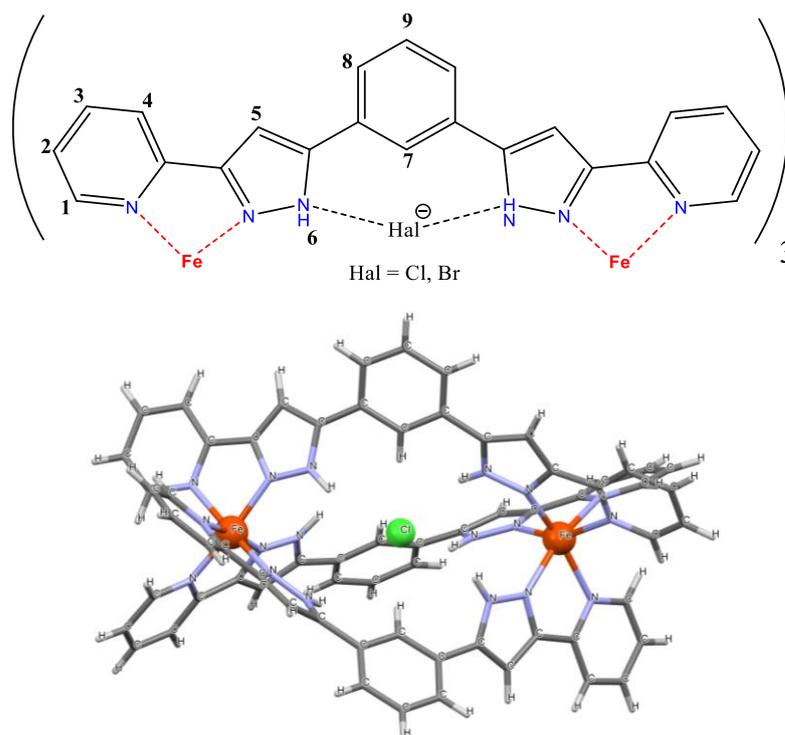


Рисунок 40. Схематичное изображение биядерных комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Hal}$ (сверху) и структура комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ по данным рентгеноструктурного анализа (снизу).

При понижении температуры в спектрах ^1H ЯМР обоих комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ и $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ наблюдается схожая картина. Вместо ожидаемого уменьшения химического сдвига (рис. 41), которое объясняется законом Кюри и переходом из высокоспинового в низкоспиновое состояние, при самых низких температурах величина химического сдвига сравнима или даже больше таковой при высоких температурах. Кроме того, некоторые из сигналов в спектрах уширяются (рис. 42) вплоть до полного исчезновения с последующим появлением при низких температурах. При этом другие сигналов (протоны 7 и 9) остаются неизменными во всем диапазоне температур.

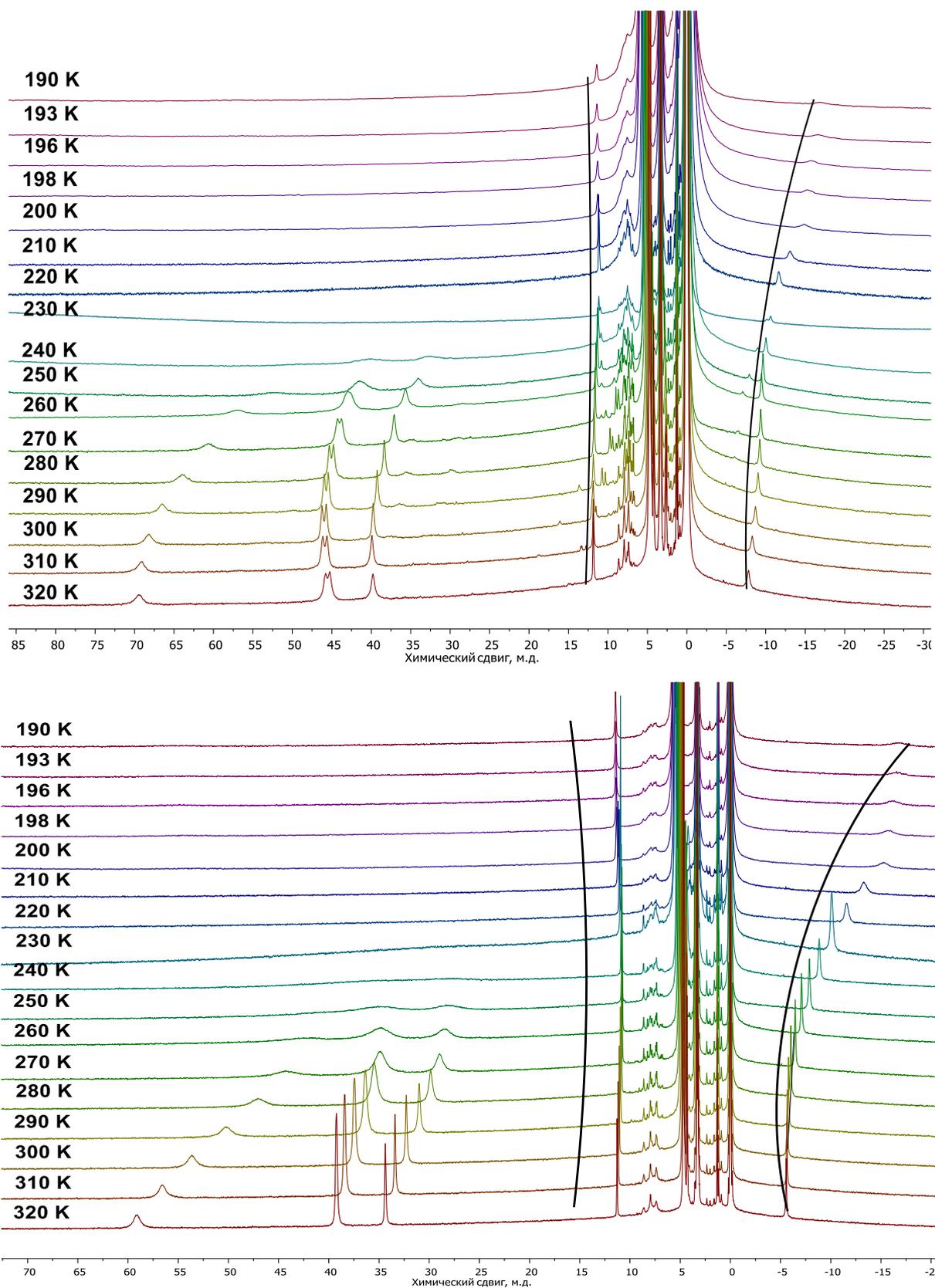


Рисунок 41. Спектры ^1H ЯМР для комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ и $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в растворе метанола- d_4 при разных температурах.

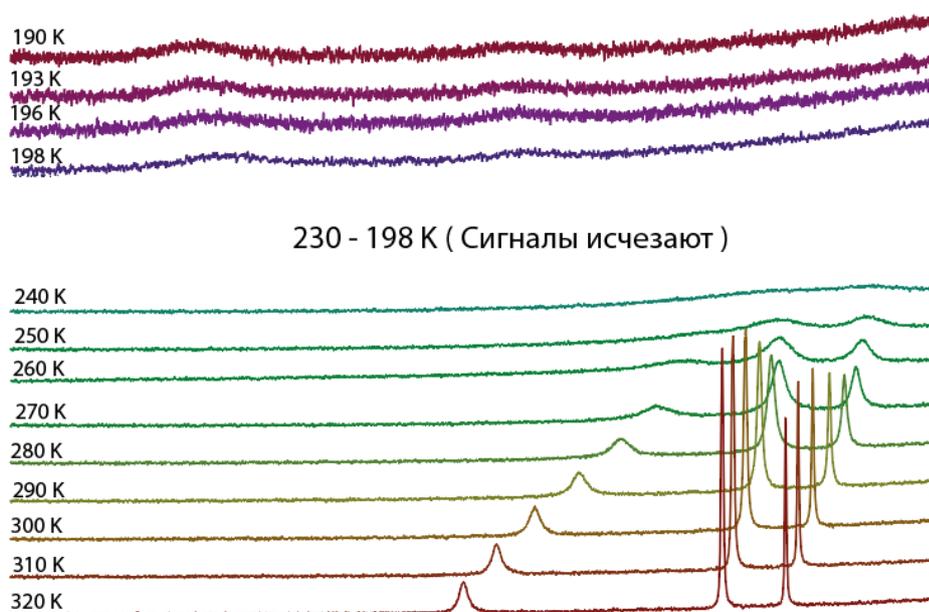


Рисунок 42. Уширение сигналов в спектрах ЯМР в диапазоне 30 – 75 м.д. для комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в растворе метанола- d_4 при разных температурах.

В общем случае, биядерный комплекс $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Hal}$ может находиться в четырех спиновых состояниях, в которых каждый из ионов металла становится низко- или высокоспиновым: $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$, $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$, $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$. При достаточно высоких температурах высокоспиновое состояние термодинамически наиболее выгодно, поэтому доля состояния $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ будет близка к единице. Понижение температуры должно приводить в сторону смещения к состояниям $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$, а дальнейшее охлаждение – к заселению состояния $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$. Стоит отметить, что структурно, а значит, и термодинамически, состояния $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ эквивалентны. Из вышеописанного равновесия непосредственно следует, что изначальный термодинамический переход из состояния $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ в $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ проходит между двумя парамагнитными состояниями. По этой причине температурная зависимость химических сдвигов будет отличаться от наблюдаемой для моноядерных комплексов железа(II) в случае быстрого спинового равновесия. Для биядерного комплекса она должна лежать между двумя прямыми, которые соответствуют выполнению закона Кюри в каждом из состояний (рисунок 43). Отсюда следует, что химический сдвиг протона при низких температурах может быть больше, чем

при высоких, поскольку в соответствии с законом Кюри понижение температуры приводит к росту химического сдвига.

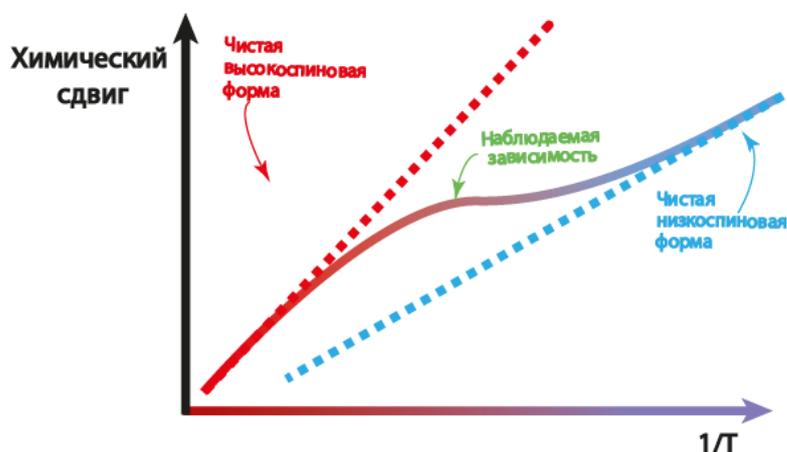


Рисунок 43. Зависимость химического сдвига в спектре ЯМР от обратной температуры для равновесия между двумя парамагнитными состояниями.

Экспериментальные зависимости химического сдвига (рис. 44, 45) от обратной температуры для комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ и $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в растворе метанола соответствуют умозрительному заключению о равновесии между двумя парамагнитными состояниями комплекса. При этом из равновесия между состоянием $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ и состояниями $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]/[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ никак не следует сильное уширение всех сигналов в спектрах (кроме протонов 7 и 9) вплоть до исчезновения с последующим возникновением при низких температурах.

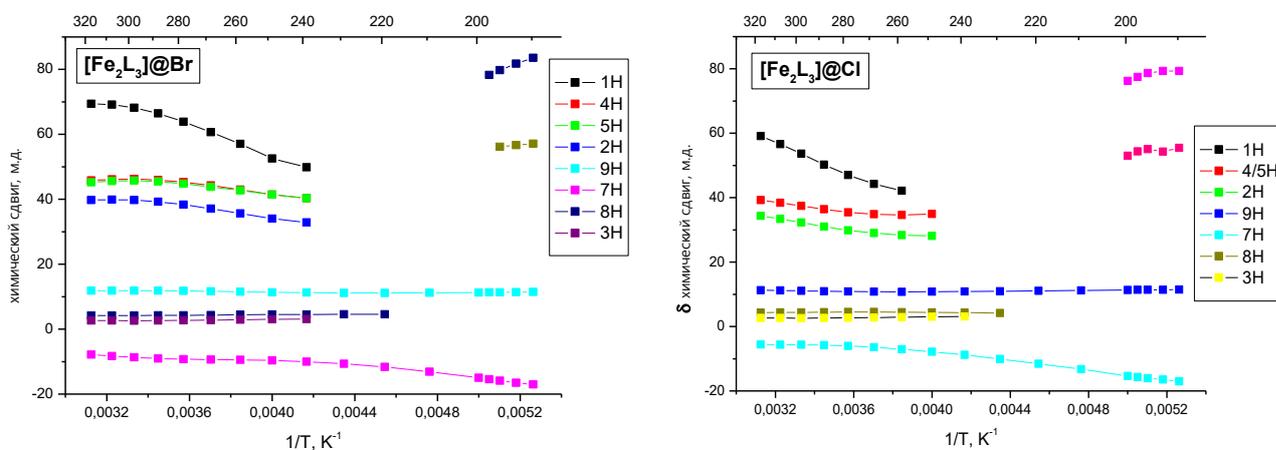


Рисунок 44. Зависимость химического сдвига протонов в спектрах ЯМР для комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ и $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ от обратной температуры.

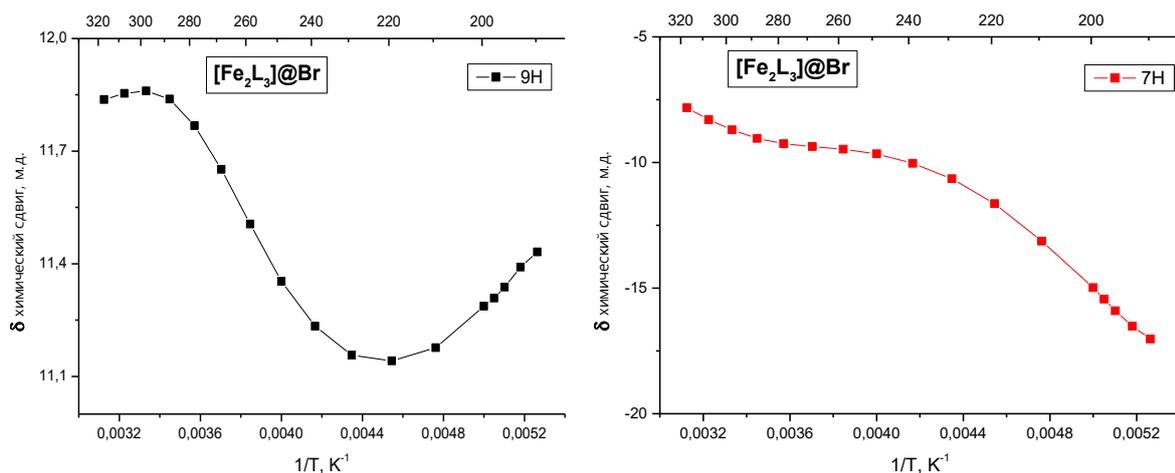


Рисунок 45. Зависимость химического сдвига протонов 7 и 9 в спектрах ЯМР для комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ от обратной температуры.

В данном случае для качественного описания уширений сигналов следует учесть возможные равновесия в системе. Как упомянуто выше, комплекс $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^+$ может существовать в четырех состояниях, поэтому полная кинетическая схема переходов между ними может выглядеть следующим образом (рис. 46).

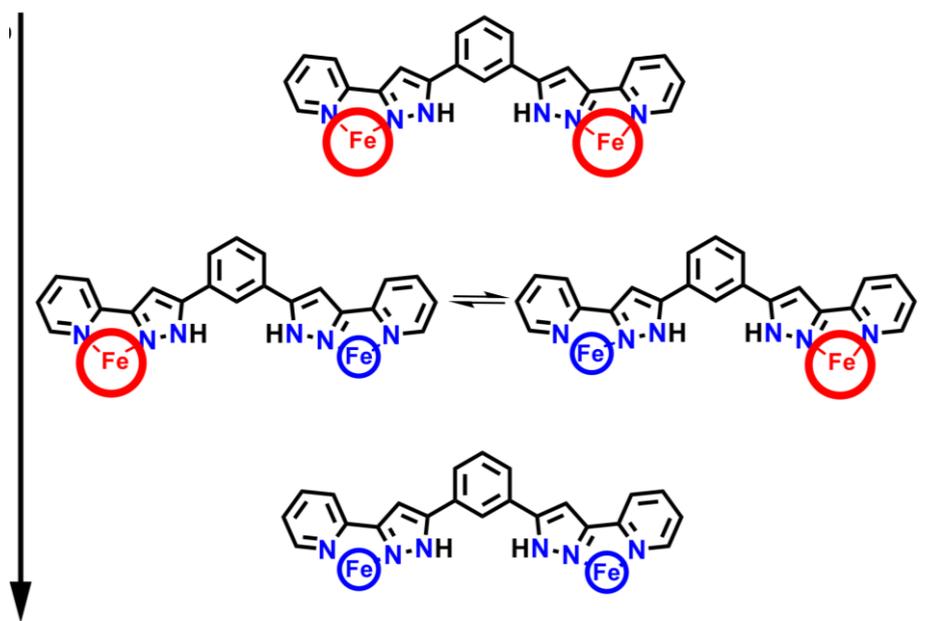


Рисунок 46. Возможное изменение спинового состояния комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^+$ при понижении температуры (обозначено стрелкой).

Наблюдаемое в спектрах ЯМР равновесие соответствует переходу из состояния $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ в $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]/[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ с какими-то характерными прямой и

обратной константами скорости k_1 и k_{-1} . Поскольку в диапазоне температур от 320 до 240 К все сигналы наблюдаются, а затем пропадают, можно предположить, что существует промежуточное равновесие между состояниями $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ с нарушенной симметрией и константой скорости k_2 , которое и приводит к уширению. Стоит отметить, что из-за симметричного расположения протонов 7 и 9 в состояниях $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ для них будет наблюдаться одинаковый химический сдвиг. Последнее утверждение связано с тем, что полный химический сдвиг является суммой диамагнитного и парамагнитного вкладов. Парамагнитный сдвиг, в свою очередь, является суммой контактного и псевдоконтактного вкладов. Контактный сдвиг (уравнение 21) пропорционален изотропной константе сверхтонкого взаимодействия. Поскольку вышеупомянутые протоны расположены симметрично относительно двух ионов железа(II), то для них следует ожидать равные константы, что и обуславливает одинаковый контактный вклад в химический сдвиг. Псевдоконтактный вклад (уравнение 24) является произведением геометрической части на аксиальную анизотропию магнитной восприимчивости. Поскольку в состояниях $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ высокоспиновый ион железа(II) находится в одинаковом лигандном окружении, а для протонов 7 и 9 геометрический параметр (расстояние и угловая зависимость, рис. 47) одинаков, то одинаков и псевдоконтактный вклад.

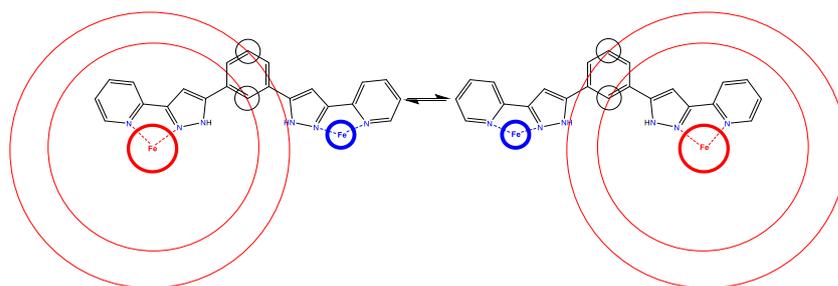


Рисунок 47. Эквивалентность химического сдвига между состояниями $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$.

Полная формула для ширины линии в случае простого обмена дается выражением 34. В случае равновесия между состояниями $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$, обменный член примет следующую форму:

$$(1 - \gamma_{[BC-HC]})\gamma_{[HC-BC]} \frac{\Delta\omega^2}{2k_2} \quad (37)$$

где $\Delta\omega$ – разница химических сдвигов (Гц) ядра между состояниями $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$, k_2 – константа скорости перехода из $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ в $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$, $\gamma_{[BC-HC]}$ и $\gamma_{[HC-BC]}$ – доля комплекса в состояниях $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$.

По этой причине для протонов 7 и 9, которые имеют одинаковый химический сдвиг, обменный вклад в ширину линии зануляется и, соответственно, ширина их сигналов не будет зависеть от температуры.

Таким образом, при высоких температурах 240 – 300 К в спектрах ЯМР наблюдается только переход из чисто высокоспинового состояния $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ в состояние $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]/[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ с нарушенной симметрией. Поскольку тепловая энергия при этих температурах является достаточно большой, то и константа равновесия достаточно велика и можно наблюдать усредненный химический сдвиг сигналов в спектрах. С понижением температуры до 240 – 200 К, когда обменный член для ширины сигнала в формуле 37 для равновесия $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}] \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ становится большим, сигналы всех протонов кроме 7 и 9 исчезают. Характерный масштаб времени перехода между формами $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]/[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ является миллисекундным, поскольку исчезновение сигналов наблюдается для сигналов с разницей химических сдвигов порядка нескольких десятков миллионных долей. Дальнейшее охлаждение (ниже 200 К) приводит к уменьшению константы равновесия k_2 и, как следствие, вырождению сигналов протонов высокоспиновой и низкоспиновой «частей» комплекса в состояниях $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ и $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$. Это приводит к появлению сигналов в диапазоне 30 – 75 м.д., которые соответствуют сигналам, близлежащим к высокоспиновому иону железа(II). К сожалению, наблюдение сигналов протонов низкоспиновой части комплекса, а также протонов его высокоспиновой части в диамагнитной области (0-10 м.д.) затруднено из-за наличия в спектрах некоторых примесей и большой ширины сигналов.

Оценить термодинамические параметры перехода $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}] \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]/[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ можно на основе температурной зависимости протонов 7 и 9 (рис. 48). Температура кипения метанола не позволила получить температурную

зависимость химического сдвига выше 320 К, поэтому спектры комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ и $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ нами были также зарегистрированы в растворе ацетонитрила. Как видно из рисунка 48, для протона 9 сдвиги форм $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]/[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ в растворе метанола достаточно близки.

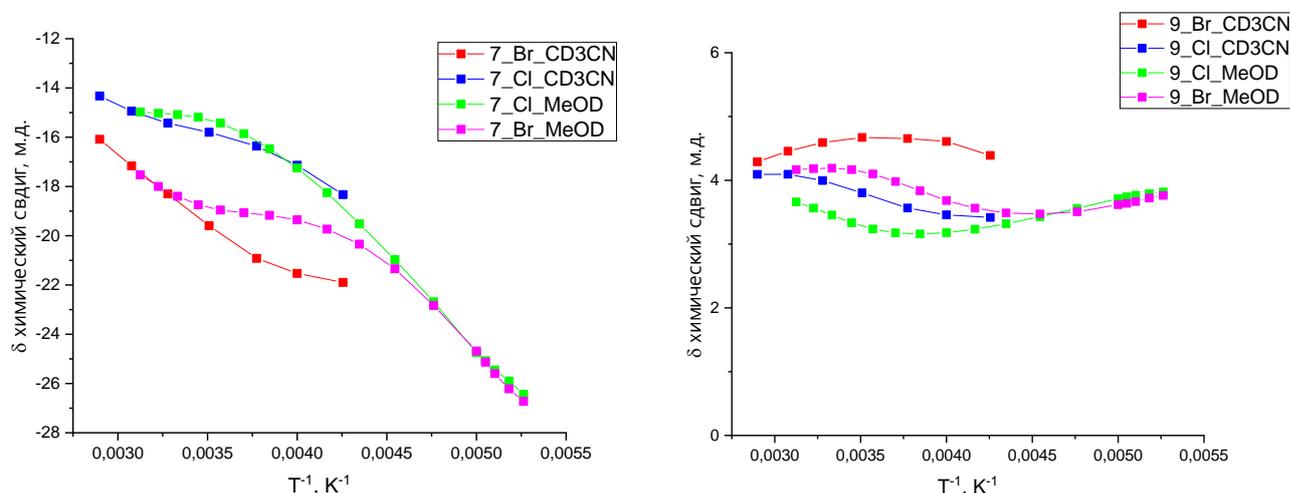


Рисунок 48. Зависимость химического сдвига протонов 7 и 9 в спектрах ЯМР для комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ и $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в растворе ацетонитрила- d_3 и метанола- d_4 .

Зависимость парамагнитного сдвига от температуры для $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]/[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ была получена аппроксимацией двух наиболее низкотемпературных точек экспериментальной зависимости в метаноле. Для оценки температурной зависимости сдвигов высокоспиновой формы $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ был выбран комплекс $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ в растворе ацетонитрила. Полученные зависимости приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты аппроксимации зависимости химических сдвигов протонов 7 и 9 в спектрах ЯМР для комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ и $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$

Протон	$[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]@\text{Br}$	$[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]@\text{Br}$	$[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]@\text{Cl}$	$[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]@\text{Cl}$
7	$0.0554T - 34.893$	$0.1787T - 60.582$	$0.0554T - 34.893$	$0.1787T - 60.582$
9	$-0.0075T + 6.919$	$-0.014T + 6.919$	$-0.0075T + 6.919$	$-0.014T + 6.5927$

Долю высокоспинового состояния при каждой температуре (рис. 48) можно получить по формуле 38 в рамках модели идеального раствора (формула 29):

$$\gamma_{\text{BC}}(T) = \frac{\delta(T) - \delta_{[\text{BC}-\text{BC}]}(T)}{\delta_{[\text{BC}-\text{BC}]}(T) - \delta_{[\text{BC}-\text{HC}]}(T)} \quad (38)$$

где $\delta(T)$ – наблюдаемый химический сдвиг протона в спектре ЯМР, $\delta_{[\text{BC}-\text{BC}]}(T)$ – химический сдвиг протона в состоянии [BC-BC], $\delta_{[\text{BC}-\text{HC}]}(T)$ – химический сдвиг протона в состоянии [BC-HC]/[HC-BC].

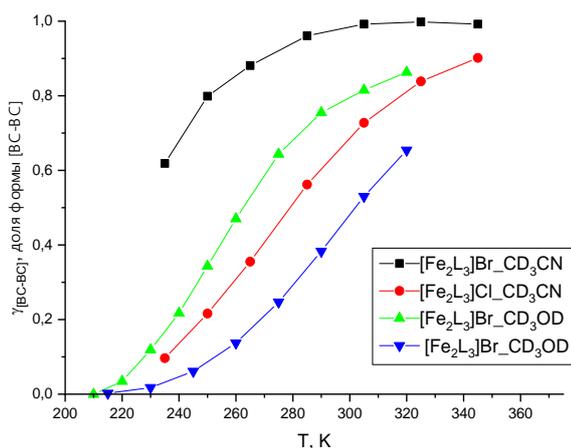


Рисунок 49. Заселенность состояния $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ для растворов комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ и $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в ацетонитриле- d_3 и метаноле- d_4 в зависимости от температуры.

Полученные таким образом энтальпии и энтропии соответствующего спинового перехода для комплексов в различных растворителях приведены в таблице 4.

Таблица 4. Термодинамические параметры перехода комплексов $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ и $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ из состояния [BC-BC] в состояние [BC-HC]/[HC-BC].

Комплекс, растворитель	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К·моль)	$T_{1/2}$, К
$[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$, ацетонитрил	26.7	96	278
$[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$, метанол	29.0	96	302
$[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$, ацетонитрил	28.7	126	228
$[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$, метанол	27.7	105	264

Нивелирование обменного уширения для симметричных протонов 7 и 9 открывает новые возможности для определения термодинамических и кинетических параметров многоступенчатых спиновых переходов у высокосимметричных полиядерных комплексов, поскольку наличие смешанных спиновых состояний может приводить к сложным обменным процессам и, соответственно, к сильному уширению сигналов, для которых разница в химических сдвигах в формуле 37 является большой. Промежуточные скорости химического обмена между спиновыми состояниями при таких переходах, которые ранее в растворах не наблюдались, делают соответствующие комплексы перспективными «строительными блоками» для создания устройств обработки информации (ячеек квантового точечного автомата).

3.3 МММ на основе клатрохелата кобальта(II)

Для надежной оценки магнитных свойств, необходимых для практического применения другого типа молекулярных переключателей – МММ на основе комплексов кобальта(II), отличающихся большим расщеплением в нулевом магнитном поле, нами предложено моделировать химические сдвиги в спектрах ЯМР при помощи модели Гриффита-Фиггиса, которая учитывает непогашенный орбитальный момент. Это позволило нам наиболее точно оценить структуру нижних электронных клеточного комплекса (клатрохелата) кобальта(II) (рис. 50), определяющую возможность применения данного МММ для долговременного хранения информации.

По данным магнитометрических измерений для мелкокристаллического образца клатрохелата кобальта(II) в температурном диапазоне 2-300 К и магнитном поле 0.1 Т значение магнитной восприимчивости при комнатной температуре составило $2.85 \text{ см}^3\text{К/моль}$, что однозначно свидетельствует о высокоспиновом состоянии. Полученное значение больше чисто спинового значения для иона кобальта(II) ($1.88 \text{ см}^3\text{К/моль}$), что соответствует наличию непогашенного орбитального момента и спин-орбитального взаимодействия.

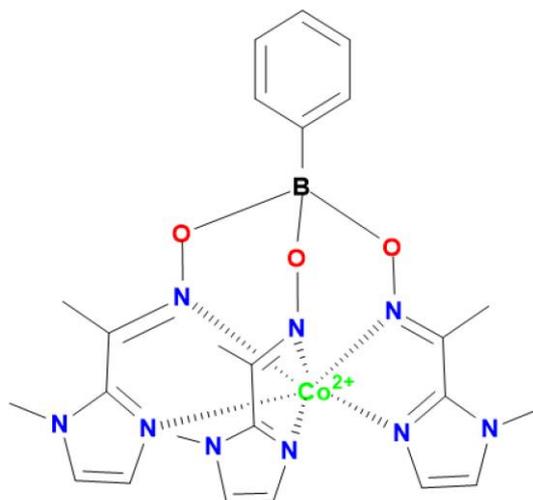


Рисунок 50. Ацетилметилимидазол-оксиматный клатрохелат кобальта(II).

Для кривой намагниченности при температуре 2 К наблюдается эффект магнитного насыщения, что соответствует нижнему Крамерсову дублету с $|M_s| = 3/2$ с гистерезисом в виде «бабочки» (“Butterfly-shape”) (рис. 51) при 2 К, что указывает на способность данного комплекса к медленной магнитной релаксации – ключевому свойству МММ.

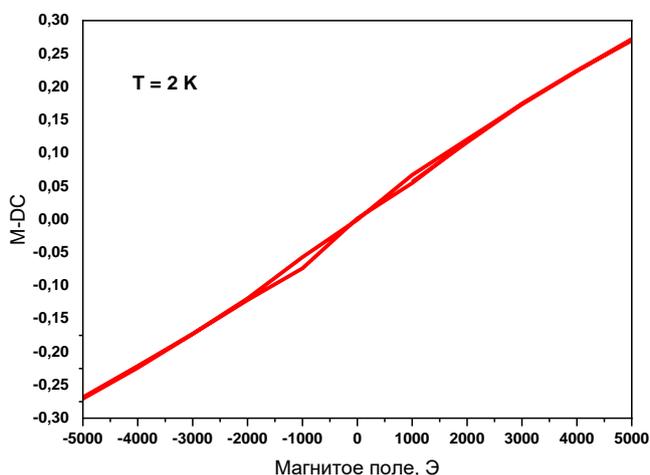


Рисунок 51. Магнитный гистерезис у клатрохелата кобальта(II) при температуре 2 К при скорости развертки поля 0.06 Т/мин^{-1} .

В спектрах ЭПР клатрохелата кобальта(II) в терагерцовом диапазоне при отсутствии магнитного поля наблюдается несколько сигналов при 180, 252, 206 и

210 см^{-1} (рис. 52). Однако только сигнал при 206 см^{-1} зависит от приложенного магнитного поля вследствие Зеемановского взаимодействия, тогда как положения остальных сигналов от него не зависят, что позволяет их отнести к инструментальным артефактам.

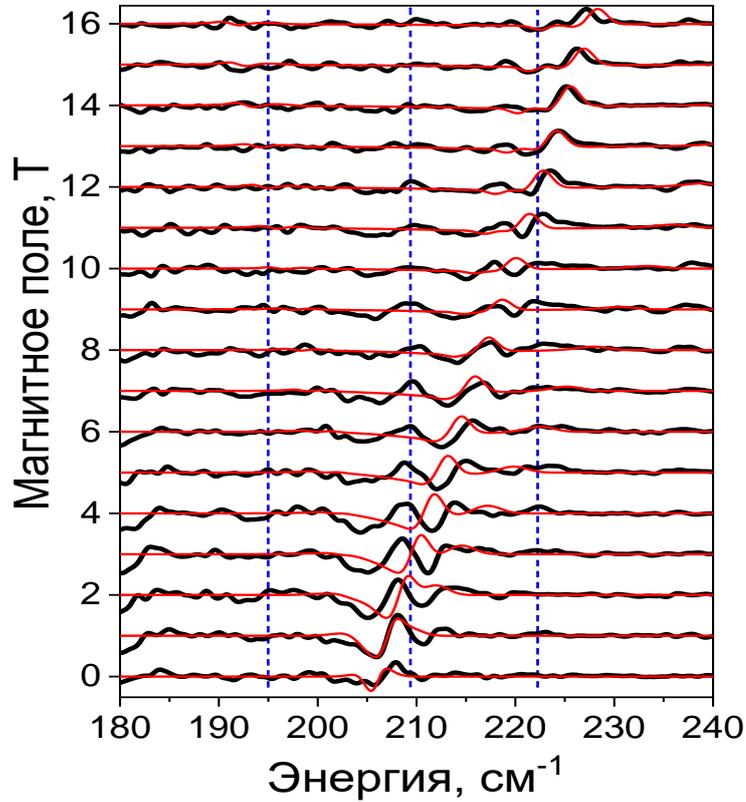


Рисунок 52. Спектры ЭПР клатрохелата кобальта(II) в терагерцовом диапазоне и их симуляция (красная линия) выражением 39 с $g_{\perp} = 2.00$, $g_{\parallel} = 2.96$, $D = -102.5 \text{ см}^{-1}$. Сигналы, которые не зависят от магнитного поля, отмечены синей штриховой линией.

Согласно уравнению 39 сигнал при 206 см^{-1} в отсутствие магнитного поля соответствует переходу между двумя Крамерсовыми дублетами ($|M_s| = 3/2$, $|M_s| = 1/2$) с разницей энергий $\Delta E = 2|D|$:

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3} \right) + g\mu_{\beta} B \vec{S} \quad (39)$$

где D – параметр расщепления в нулевом поле, \hat{S}_z – операторы проекции спина на соответствующие оси, \hat{S}^2 – оператор квадрата спинового момента, g – тензор g -фактора, μ_{β} – магнетон Бора, B – магнитное поле.

К сожалению, определить знак расщепления в нулевом поле для Крамерсовых ионов по данным спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне невозможно, поскольку смещение линий при наложении магнитного поля определяется только разностью эффективных g -факторов между Крамерсовыми дублетами. По этой причине для определения знака расщепления в нулевом поле данные магнитной восприимчивости (0.1 Т, 2-300 К) и намагниченности (2, 4, 6 К, 0 – 5 Т) были нами промоделированы с использованием выражения 39 и аксиального g -фактора в силу симметрии системы (рис. 53).

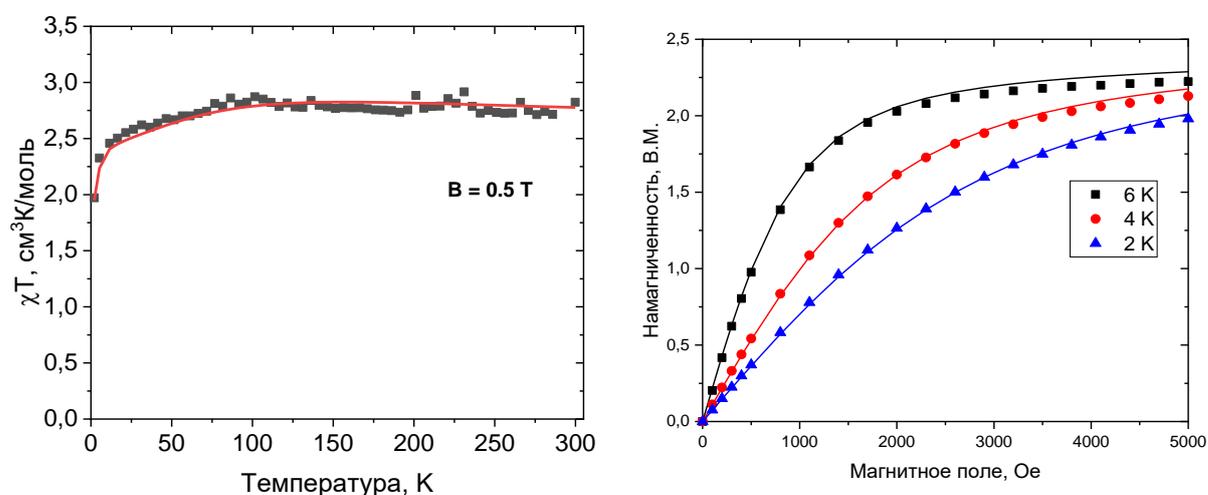


Рисунок 53. Зависимость магнитной восприимчивости клатрохелата кобальта(II) от температуры и намагниченности от приложенного магнитного поля.

Рассчитанные кривые (модель 39, $g_{\perp} = 2.00$, $g_{\parallel} = 2.96$, $D = -102.5 \text{ cm}^{-1}$) обозначены сплошными линиями.

Значение расщепления в нулевом поле фиксировали на значение, полученное при помощи спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне. Для положительного значения D нам не удалось получить удовлетворительного описания экспериментальных данных. Однако в случае отрицательного значения данные спектроскопии ЭПР хорошо согласовались с данными магнитометрии (табл. 5). Квантовохимические расчеты методом многоконфигурационного самосогласованного поля также дают близкие значения и подтверждают отрицательное значение параметра расщепления в нулевом поле.

Таблица 5. Значения g -факторов, параметра расщепления в нулевом поле и отношения ромбичности к расщеплению в нулевом поле по результатам моделирования данных спектроскопии ЭПР и квантовохимических расчетов в модели 39 для клатрохелата кобальта(II).

Метод	g_x	g_y	g_z	$D, \text{см}^{-1}$	E/D
CASSCF	2.03	2.04	2.97	-82.7	0.007
ЭПР	2.00		2.96	-102.5	0

Зависимость антифазной восприимчивости в отсутствие внешнего магнитного поля и в приложенном поле (рис. 54 – 56) имеет четкие максимумы в диапазоне 6 – 20/22 К. Отсутствие экстремумов при температурах ниже 6 К вызвано инструментальными ограничениями. Максимумы в полевой зависимости практически не зависят от приложенного поля, из чего можно сделать вывод о малом вкладе квантового туннелирования в релаксацию намагниченности.

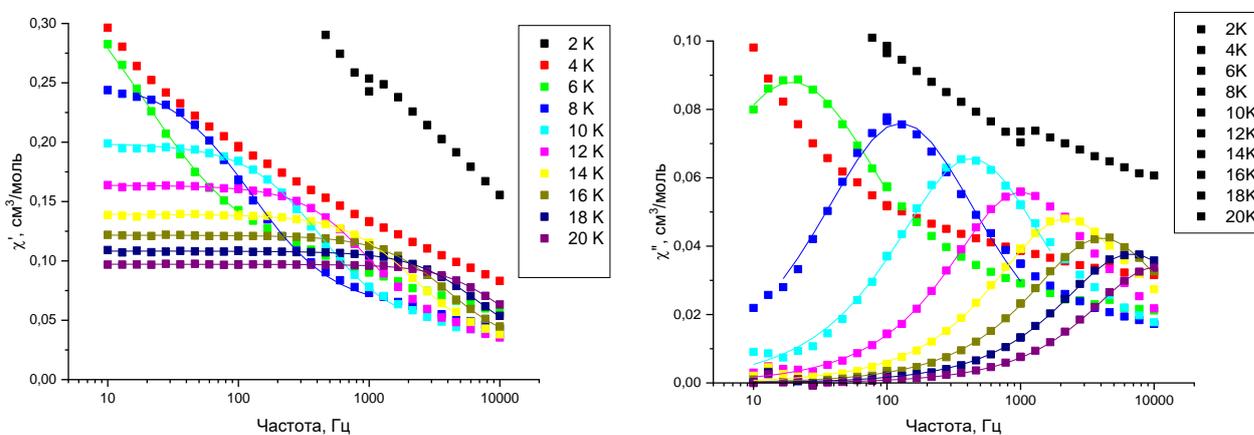


Рисунок 54. Зависимость синфазной (слева) и антифазной (справа) магнитных восприимчивостей клатрохелата кобальта(II) от частоты магнитного поля ($H = 0$ Т; 2-20 К). Линии представляют аппроксимацию в модели Дебая.

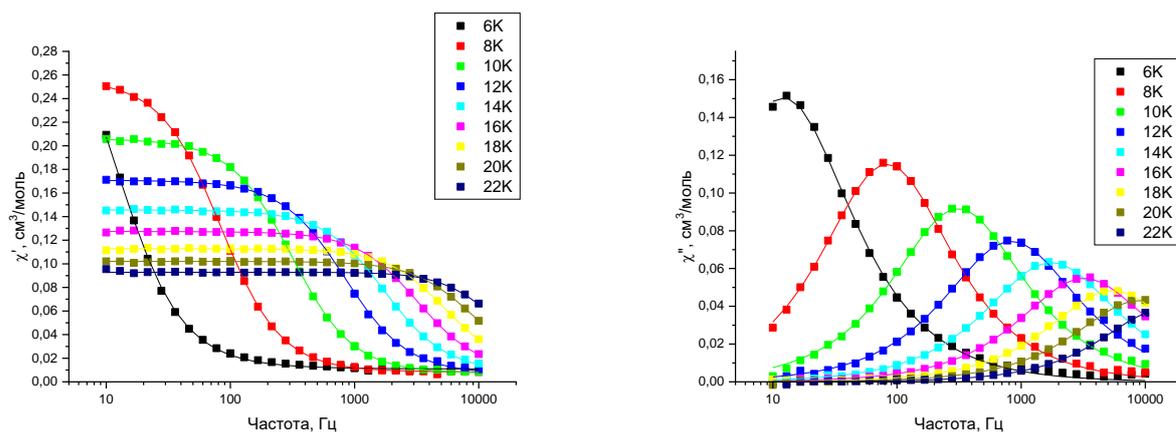


Рисунок 55. Зависимость синфазной (слева) и антифазной (справа) магнитных восприимчивостей клатрохелата кобальта(II) от частоты магнитного поля ($H = 0.1$ Т; 2-22 К). Линии представляют аппроксимацию в модели Дебая.

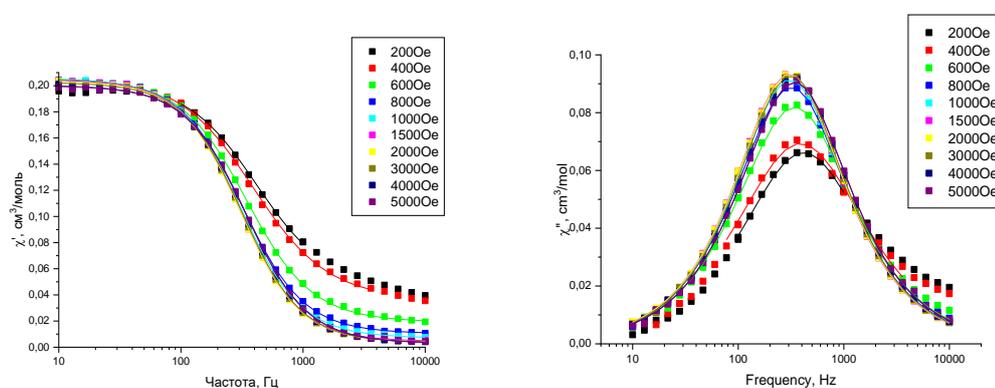


Рисунок 56. Зависимость синфазной (слева) и антифазной (справа) магнитных восприимчивостей клатрохелата кобальта(II) от частоты магнитного поля ($H = 0.02 - 0.5$ Т; 10 К). Линии представляют аппроксимацию в модели Дебая.

Экспериментально определенное значение расщепления в нулевом поле у клатрохелата кобальта(II) позволяет ожидать барьер перемагничивания порядка 205 см^{-1} . Однако анализ зависимости времен магнитной релаксации от обратной температуры в логарифмических координатах показал, что кривая является нелинейной, что связано с наличием нескольких механизмов релаксации помимо Орбаховского. Как видно из рисунка 57, наложение внешнего магнитного поля почти не влияет на времена релаксации системы, что, как уже было отмечено, исключает квантовое туннелирование как механизм релаксации.

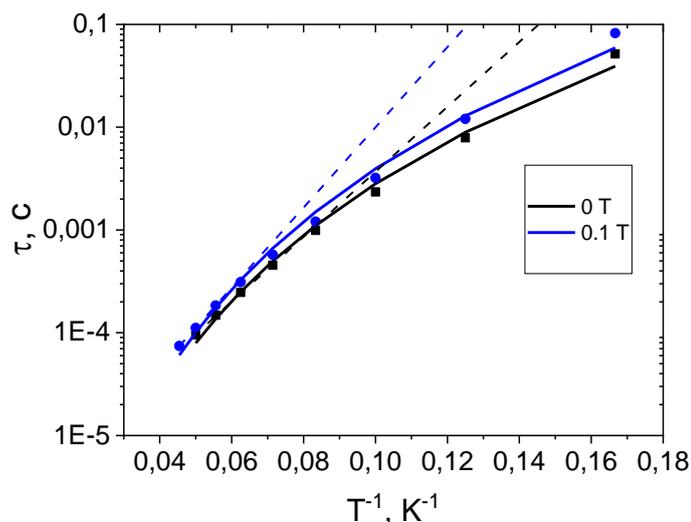


Рисунок 57. Зависимость времен релаксации клатрохелата кобальта(II) от обратной температуры.

Экспериментальные времена релаксации хорошо аппроксимируются Рамановским механизмом (формула 40) и Орбаховским механизмом:

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT) \quad (40)$$

При низких температурах аппроксимация экспериментальных времен релаксации Орбаховская релаксация приводит к параметрам, приведенным в таблице 6.

Таблица 6. Значения параметров аппроксимации времен релаксации намагниченности клатрохелата кобальта(II) по Орбаховскому и Рамановскому механизмам.

	0 Э		1000 Э	
	Орбаховский вклад	Рамановский вклад	Орбаховский вклад	Рамановский вклад
$C, \text{c}^{-1} \text{K}^{-n}$	–	$2.49 \cdot 10^{-3}$	–	$1.27 \cdot 10^{-3}$
n	–	5.153	–	5.299
τ_0, c	$2.56 \cdot 10^{-6}$	–	$1.64 \cdot 10^{-6}$	–
U, K	72.7	0	84.3	0

Как и ожидается для систем с большой магнитной анизотропией, сигналы в спектре ^1H ЯМР клатрохелата кобальта(II) демонстрируют значительные химические сдвиги. Их зависимость от обратной температуры (рис. 58) хорошо описывается линейной функцией, что исключает спиновый переход в растворе. Данные метода Эванса о магнитной восприимчивости комплекса также подтверждают это наблюдение (рис. 59).

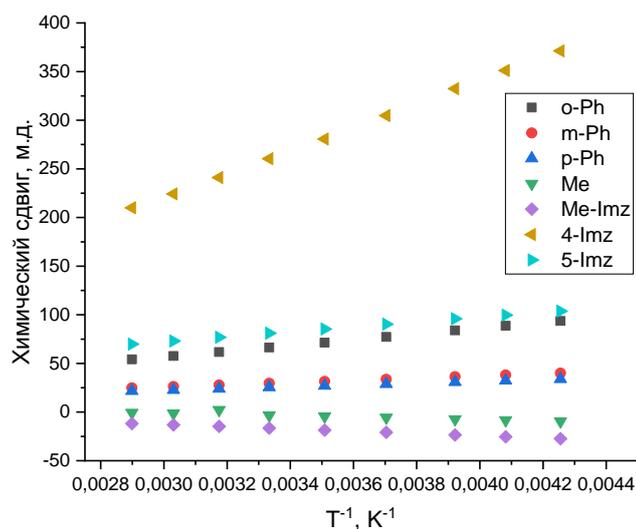


Рисунок 58. Зависимость химического сдвига протонов в спектрах 1 ЯМР клатрохелата кобальта(II) от обратной температуры.

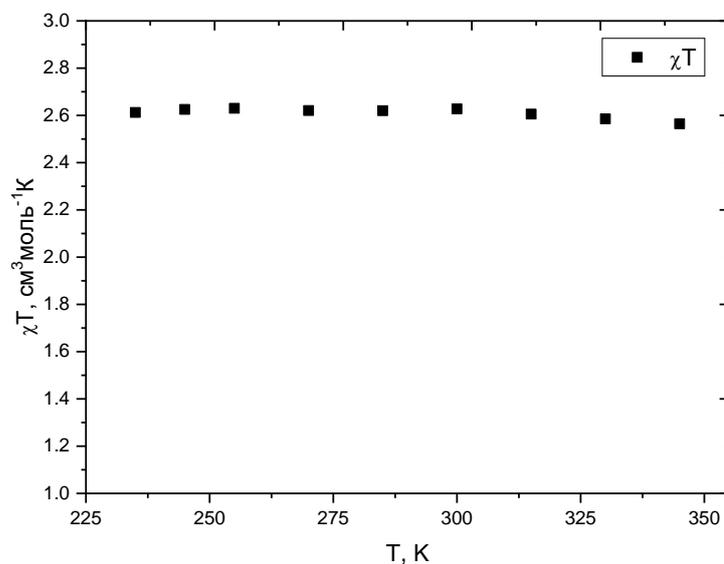


Рисунок 59. Магнитная восприимчивость раствора клатрохелата кобальта(II) по данным метода Эванса.

Для определения анизотропии магнитной восприимчивости клатрохелата кобальта(II) и соотнесения сигналов в спектре ЯМР мы использовали выражения 22 и 25. За диамагнитный вклад в химические сдвиги принимали аналогичные сдвиги диамагнитного аналога – изоструктурного комплекса цинка(II). В силу осевой С₃-симметрии клатрохелата кобальта(II) ромбичная часть псевдоконтактного сдвига была принята равной нулю. Данное предположение также согласуется с данными спектроскопии ЭПР и квантовохимических расчетов, согласно которым g-тензор имеет аксиальную симметрию, а параметр ромбичности расщепления в нулевом поле мал. Константу сверхтонкого взаимодействия рассчитывали в рамках теории функционала плотности, что позволило добиться превосходной сходимости между рассчитанными и экспериментальными химическими сдвигами (рис. 60).

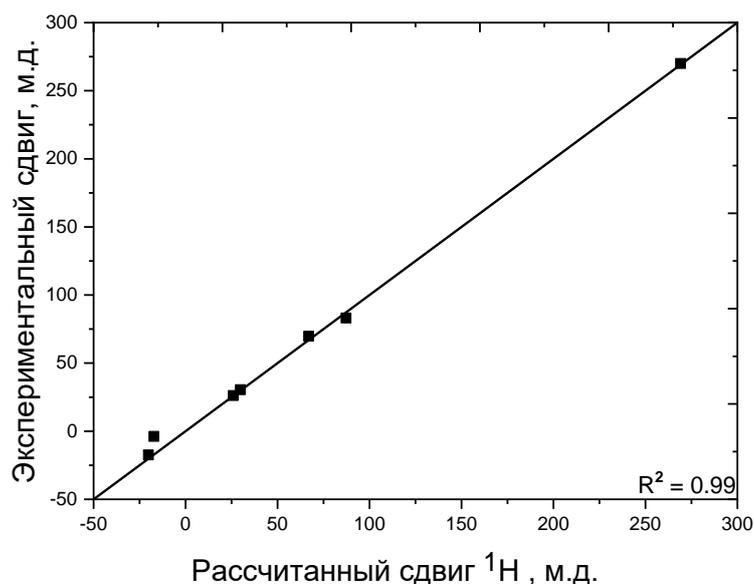


Рисунок 60. Сходимость рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов сигналов клатрохелата кобальта(II).

Как и следовало ожидать, наибольший контактный вклад в химический сдвиг наблюдается для протонов имидазольного кольца, поскольку неспаренная электронная плотность распределяется в ароматической системе, которое непосредственно связано с парамагнитным центром. Для всех остальных протонов контактный сдвиг относительно псевдоконтактного пренебрежимо мал.

Полученная таким образом зависимость анизотропии магнитной восприимчивости представлена на рисунке 61.

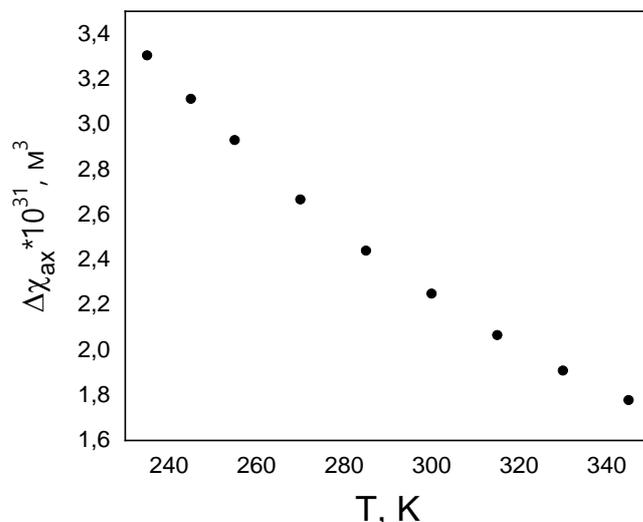


Рисунок 61. Рассчитанные по данным спектроскопии ЯМР значения анизотропии магнитной восприимчивости клатрохелата кобальта(II).

Как уже было отмечено выше, магнитная восприимчивость системы говорит о наличии непогашенного орбитального момента, поэтому формализм расщепления в нулевом поле может быть неприменим для описания тонкой электронной структуры иона кобальта(II). Для клатрохелата кобальта(II) данные магнитометрических измерений и спектроскопии ТГц-ЭПР хорошо описываются формализмом расщепления в нулевом поле (формула 39). Однако симуляция анизотропии магнитной восприимчивости с параметрами $g_{\perp} = 2.00$, $g_{\parallel} = 2.96$, $D = -102.5 \text{ см}^{-1}$ (полученные симуляцией статических магнитных свойств и данных спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне) плохо описывает данные спектроскопии ЯМР (рис. 62), что может быть связано с различием в структуре комплекса в растворе и твердом теле.

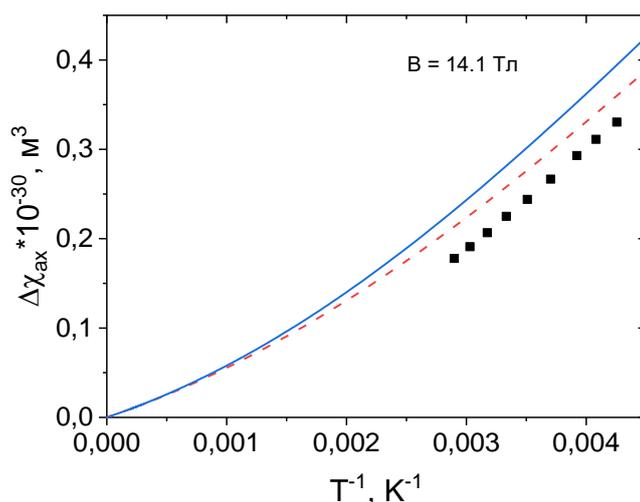


Рисунок 62. Зависимость анизотропии магнитной восприимчивости клатрохелата кобальта(II) от обратной температуры (черные точки – спектроскопия ЯМР, красная штриховая линия – квантовохимический расчет, синяя линия – симуляция в рамках модели 39 с $g_{\perp} = 2.00, g_{\parallel} = 2.96, D = -102.5 \text{ см}^{-1}$).

Аппроксимация изотропной магнитной восприимчивости, полученной при помощи метода Эванса, и аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости (рис. 63) приводит к следующим параметрам: $g_{\perp} = 2.08, g_{\parallel} = 2.71, D = -115.0 \text{ см}^{-1}$.

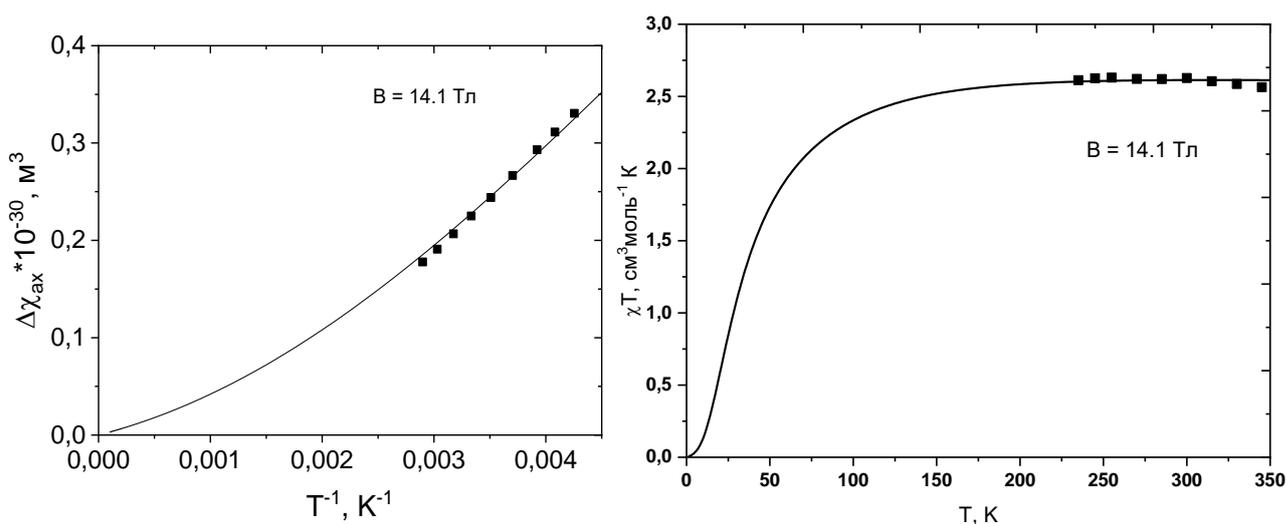


Рисунок 63. Зависимость анизотропии магнитной восприимчивости (слева) и изотропной магнитной восприимчивости (справа) в растворе клатрохелата кобальта(II) от обратной температуры (слева). Аппроксимации данных выражением 39 с параметрами, указанными в тексте, представлены линиями.

Значения g -фактора и расщепления в нулевом поле при аппроксимации данных спектроскопии ЯМР достаточно близки к полученным для порошкообразного образца при помощи спектроскопии ЭПР и магнитометрии. Увеличение x и уменьшение z компонент g -фактора связано [98], по всей видимости, с увеличением угла φ между верхним и нижним основанием призмы координационного полиэдра (рис. 64) иона кобальта(II) в растворе.

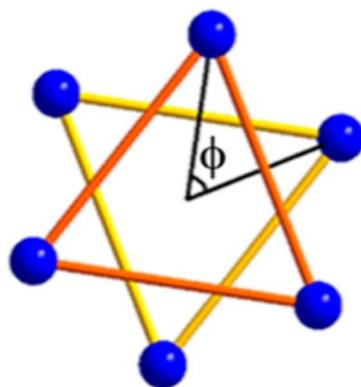


Рисунок 64. Угол $\varphi = 60^\circ$ для тригональной антипризмы.

Как видно из рисунка 65, рассчитанная кривая анизотропии магнитной восприимчивости недостаточно хорошо описывает угол наклона экспериментальной кривой, который наиболее чувствителен к эффективным g -факторам нижних Крамерсовых дублетов системы. Стоит отметить, что эти параметры сильно зависят от кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия, которые определяют орбитальный вклад в нижние состояния системы.

Для более корректного описания экспериментальных данных нами было предложено использовать модель Гриффит-Фиггиса [85], которая учитывает непогашенный орбитальный момент при тригональном искажении триплетного состояния в октаэдрических комплексах кобальта(II):

$$\hat{H} = -\sigma\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta\left(3\hat{L}_z^2 - L(L+1)\right) + \mu_\beta(-\sigma\hat{L} + g_e\hat{S})B \quad (41)$$

где σ – параметр понижения орбитального момента, λ – константа спин-орбитального взаимодействия, Δ – параметр тригонального искажения.

Стоит отметить, что параметры понижения орбитального момента и константы спин-орбитального взаимодействия могут отличаться [99] от таковых для свободных ионов ($3/2$ и -180 см^{-1}). Природа первого параметра сильно зависит от степени смешивания нижнего триплета при октаэдрическом смещении с возбужденным Р состоянием и должна варьироваться в пределах от 0.7 до 1.5 . Кроме того, в реальных соединениях орбитали металла представляют собой не чистые d-функции, а молекулярные орбитали с примесью р-функций лиганда, что приводит к понижению константы спин-орбитального взаимодействия по сравнению с идеальным значением (-180 см^{-1}).

На рисунке 64 приведена диаграмма расщепления уровней в тригонально-искаженном комплексе с октаэдрической геометрией при $\Delta < 0$ и $|\Delta| \gg |\lambda|$. Видно, что формализм расщепления в нулевом поле с $D < 0$ описывает поведение уровней только для двух нижних Крамерсовых дублетов.

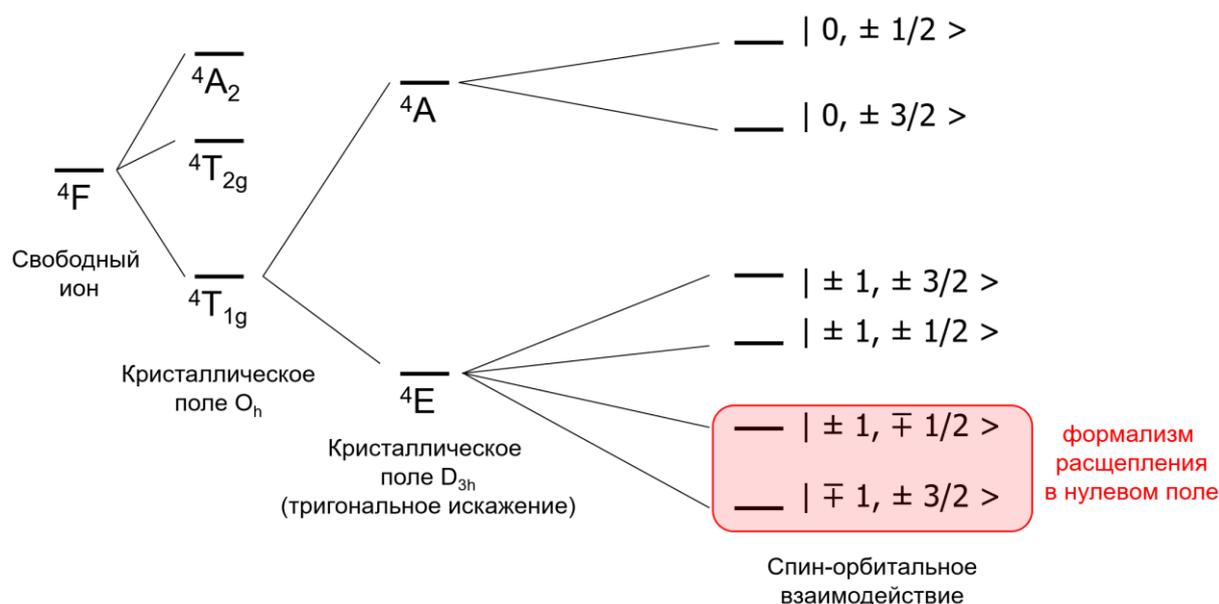


Рисунок 65. Структура нижних уровней комплекса с ионом кобальта(II) в тригонально-искаженном октаэдрическом окружении.

Использование модели Гриффит-Фиггиса с параметрами, приведенными в таблице 7, позволяет намного лучше описать наклон анизотропии (рис. 66). Параметр D в такой модели, который можно оценить как половину разницы между

нижними Крамерсовыми дублетами, оказывается равен 98 см^{-1} , что является очень хорошей оценкой в сравнении с данными магнитометрии и спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне (102.5 см^{-1}).

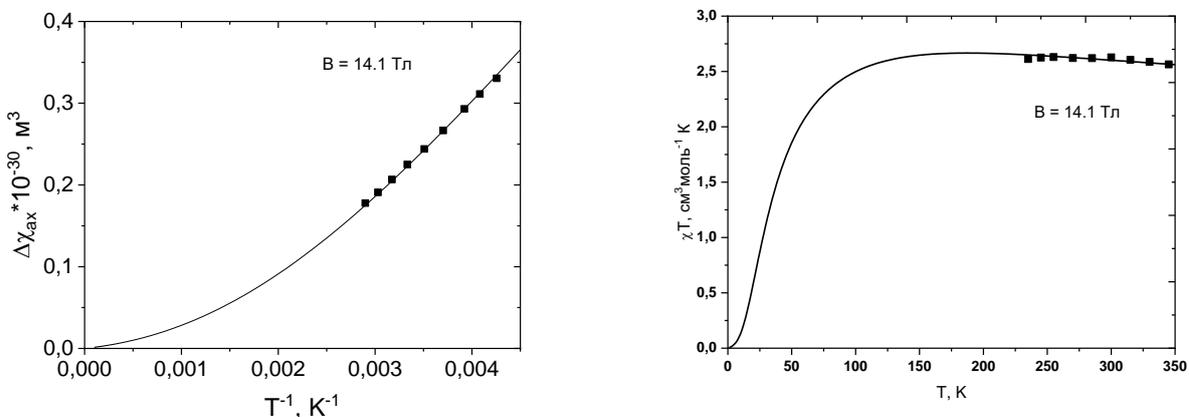


Рисунок 66. Зависимость анизотропии магнитной восприимчивости (слева) и изотропной магнитной восприимчивости (справа) в растворе клатрохелата кобальта(II) от обратной температуры (слева). Аппроксимации данных при помощи модели Гриффита-Фиггиса с параметрами, указанными в таблице 7, представлены линиями.

Таблица 7. Значения понижения орбитального момента, параметра расщепления и константы спин-орбитального взаимодействия по результатам аппроксимации данных спектроскопии ЯМР (рис. 66) в рамках модели 41 для клатрохелата кобальта(II).

Параметр	σ	$\Delta, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ см}^{-1}$
Значение	1.27	-1570	153

Таким образом, модель Гриффита-Фиггиса можно использовать для более точного (по сравнению с формализмом расщепления в нулевом поле) описания поведения анизотропии магнитной восприимчивости комплексов кобальта(II) на основе данных спектроскопии ЯМР. Наклон кривой анизотропии, в первую очередь, связан с эффективными g-факторами нижних Крамерсовых дублетов, которые зависят от вклада орбитального момента. Оценки расстояния между двумя

нижними Крамерсовыми дублетами дают достаточно схожие результаты: -230 см^{-1} для модели 39 и -196 см^{-1} для модели Гриффита-Фиггиса. Предложенный подход может быть использован для более надежного описания электронной структуры комплексов с ионами металлов, отличающимися большим расщепления в нулевом поле. Это открывает новые возможности для поиска перспективных МММ на основе комплексов кобальта(II) с тригонально-призматической геометрией при помощи широкодоступной спектроскопии ЯМР.

3.4 МММ на основе биядерного комплекса кобальта(II) с 1,3-бис[1-(пирилин-2-ил)-1H-пиразол-5-ил]бензолом

В отличие от тригонально-призматической геометрии иона кобальта(II) в описанном выше клатрохелате, тригонально-антипризматическая геометрия должна приводить к уменьшению барьера перемагничивания и смене знака расщепления в нулевом поле, как было предсказано в работе [100]. Для экспериментального подтверждения данного предположения при помощи предложенного нами подхода к анализу данных спектроскопии ЯМР мы выбрали аналогичный описанным выше комплексам железа(II) комплекс кобальта(II) с 1,3-бис[1-(пирилин-2-ил)-1H-пиразол-5-ил]бензолом и инкапсулированным противоионом (рис. 67), в котором по данным рентгеноструктурного анализа соответствующий угол $\varphi = 38^\circ$.

По данным магнитометрических измерений для мелкокристаллического образца комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в температурном диапазоне 2-300 К и магнитном поле 0.1 Т магнитная восприимчивость составила $5.7 \text{ см}^3\text{К/моль}$, что больше чем спинового значения для двух невзаимодействующих ионов кобальта(II) ($3.75 \text{ см}^3\text{К/моль}$). Кривые намагниченности для комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ были получены при температурах 2, 5 и 100 К. Зависимость намагниченности при 2 К (рис. 68) явно указывает на ее насыщение при больших магнитных полях (3 – 5 Т).

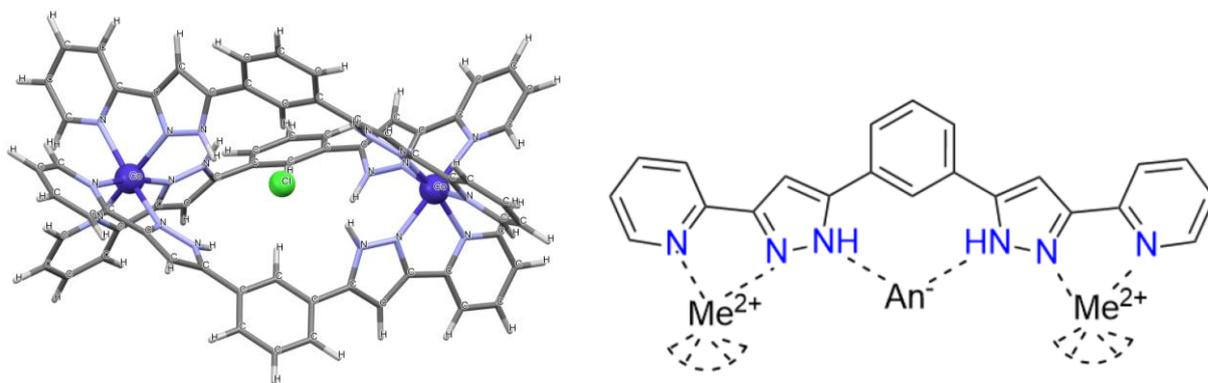


Рисунок 67. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ по данным рентгеноструктурного анализа (слева) и схема биядерных комплексов с $\text{An}^- = \text{Cl}^-$ и $\text{Me}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ (слева).

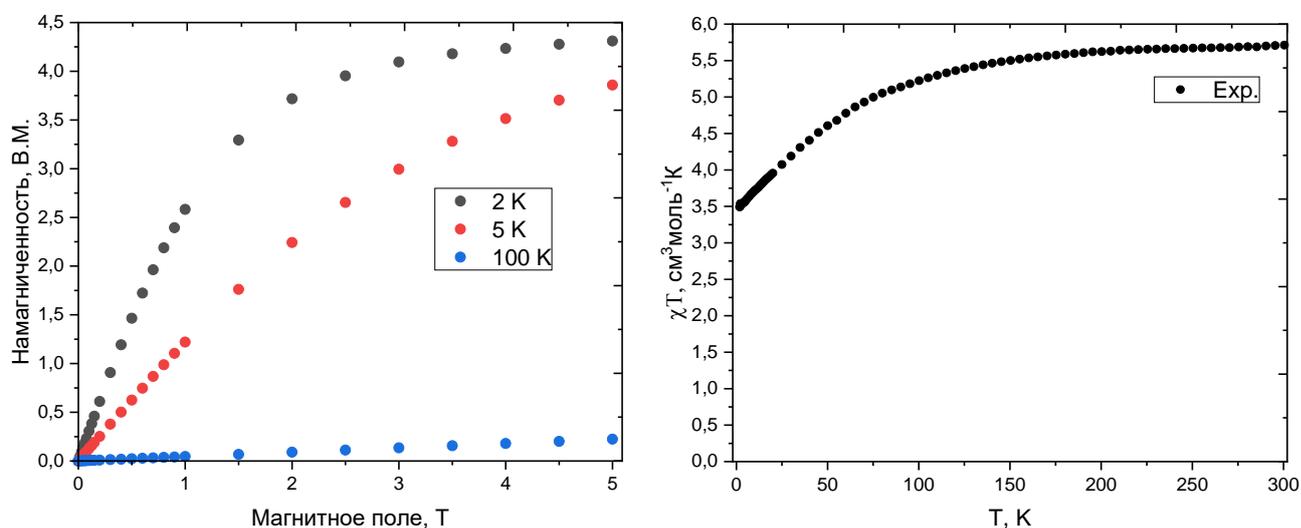


Рисунок 68. Зависимость намагниченности комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ от приложенного магнитного поля (слева) и его магнитной восприимчивости от температуры (справа).

Экспериментальные данные намагниченности и магнитной восприимчивости хорошо описываются как моделью с расщеплением в нулевом поле, так и с обменным взаимодействием между двумя ионами кобальта(II). Несмотря на большое расстояние между этими ионами в комплексе $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ (порядка 10 ангстрем), чтобы исключить обменное взаимодействие, магнитометрические данные были нами дополнительно получены для аналогичного комплекса, в котором один ион кобальта(II) заменен на ион цинка(II). Как видно из рисунка 69, нормированная восприимчивость на один ион

кобальта(II) демонстрирует аналогичное поведение во всем диапазоне экспериментальных температур, что исключает наличие обменного взаимодействия между двумя ионами кобальта(II) в исходном комплексе $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$.

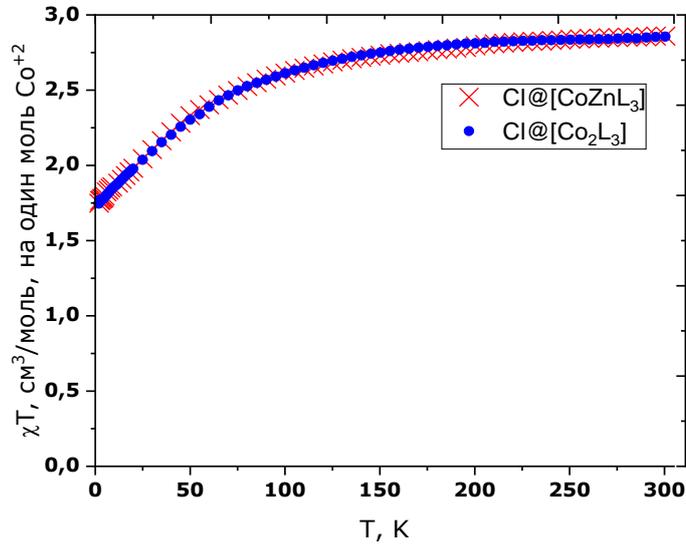


Рисунок 69. Зависимость магнитной восприимчивости, нормированной на один ион кобальта(II), для комплексов $[\text{CoZnL}_3]@\text{Cl}$ и $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$.

Спектры ЭПР в X-диапазоне для $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ и $[\text{ZnCoL}_3]@\text{Cl}$ (рис. 69) сильно отличаются от приведенных в литературе для комплексов с ионом кобальта(II) в тригонально-антипризматическом окружении (рис. 70).

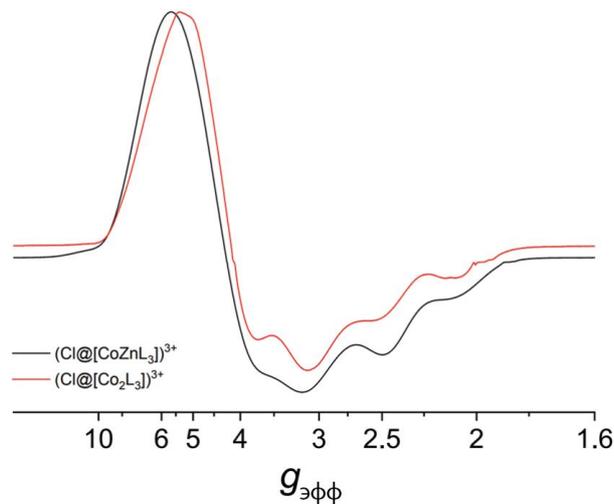


Рисунок 70. Спектры ЭПР X-диапазона (9.64 ГГц) для комплексов $[\text{CoZnL}_3]@\text{Cl}$ и $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ при температуре 5 К.

Вместо хорошо разрешенных спектров ЭПР с четкой аксиальной составляющей оба соединения дают один и тот же набор широких линий, что указывает на симметрию ниже тригональной. Зависимость времен электронной релаксации ведёт себя аналогичным образом (рис. 71). В зависимости от магнитного поля время релаксации сначала увеличивается, а затем резко падает при более высоких полях (0.1 – 1.0 Тл). Это говорит о наличии вклада прямой релаксации с зависимостью, близкой к H^4 , как и ожидается для Крамерсовской системы. Различия в поведении времен релаксации между комплексами можно объяснить межмолекулярными дипольными взаимодействиями в $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$.

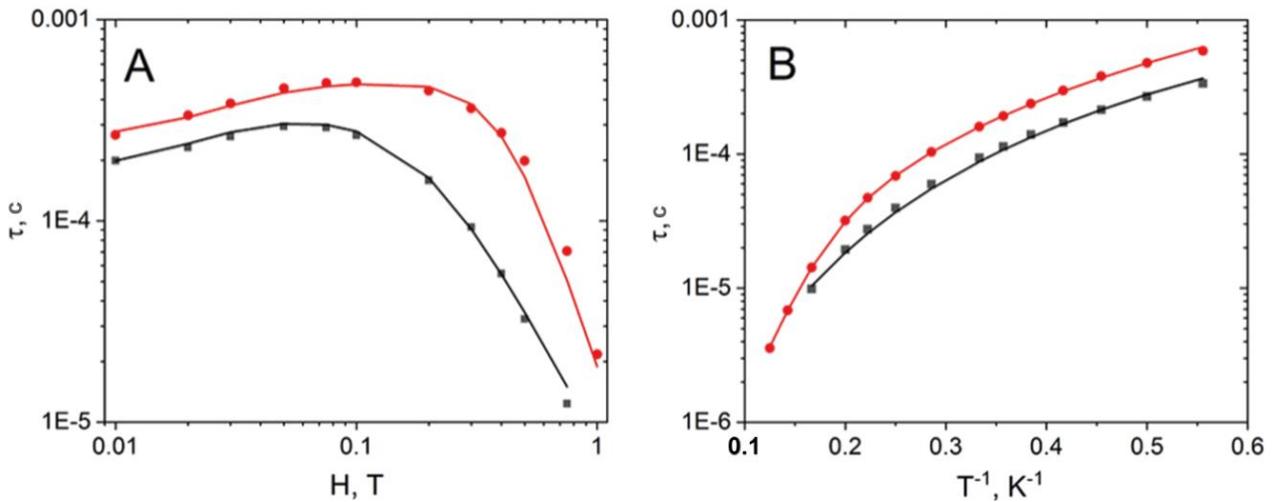


Рисунок 71. Зависимость времени релаксации от поля при 2 К (А) и от температуры при оптимальном поле 0.1 Т (В) для комплексов $[\text{CoZnL}_3]@\text{Cl}$ (красный) и $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ (черный). Линии представляют аппроксимацию по уравнению 42.

Температурная и полевая зависимости времен релаксации (рис. 72) при оптимальном поле 0.1 Т является нелинейной и аналогичной в обоих случаях. Зависимости хорошо воспроизводятся при использовании параметров, представленных в таблице 8, в уравнении 41:

$$\tau^{-1} = AH^nT + \frac{B_1}{1+B_2H^2} + CT^m + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT) \quad (42)$$

где H – магнитное поле, T – температура, U – барьер перемагничивания, τ_0 – предэкспоненциальный фактор, C, m – константы, описывающие релаксацию по

Рамановскому механизму, B_1, B_2 – константы, описывающие релаксацию по механизму квантового туннелирования, n – константы, описывающие релаксацию по прямому механизму.

Таблица 8. Параметры в уравнении 42, полученные аппроксимацией экспериментально-наблюдаемых времен релаксации для комплексов $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ и $[\text{CoZnL}_3]@\text{Cl}$.

Параметр	$[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$	$[\text{CoZnL}_3]@\text{Cl}$
$B_1, \text{с}^{-1}$	2876	1939
B_2, T^{-2}	2996	2048
$A, \text{с}^{-1}\text{K}^{-1}\text{T}^{-n}$	60880	25440
n	2.24	3.64
$C, \text{с}^{-1} \text{K}^{-m}$	306.8	289.7
m	3.19	2.78
$\tau_0, \text{с}$	0	$5.00 \cdot 10^7$
$U, \text{см}^{-1}$	0	45.0

Спектроскопия ЯМР позволяет показать отсутствие обменного взаимодействия между двумя ионами кобальта(II) и в растворе комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$, поскольку для равноудаленного и симметричного по отношению к ионам протона 7 парамагнитный вклад в химический сдвиг в случае отсутствия каких-либо взаимодействий должен быть аддитивной величиной (рис. 72). В этом случае общий химический сдвиг можно переписать следующим образом (формула 43):

$$n\delta_{para_Co} = \delta_{obs} - \delta_{dia} \quad (43)$$

где δ_{dia} – диамагнитный вклад в химический сдвиг; δ_{para_Co} – парамагнитный вклад от одного иона кобальта(II); n – количество ионов кобальта(II) в комплексе.

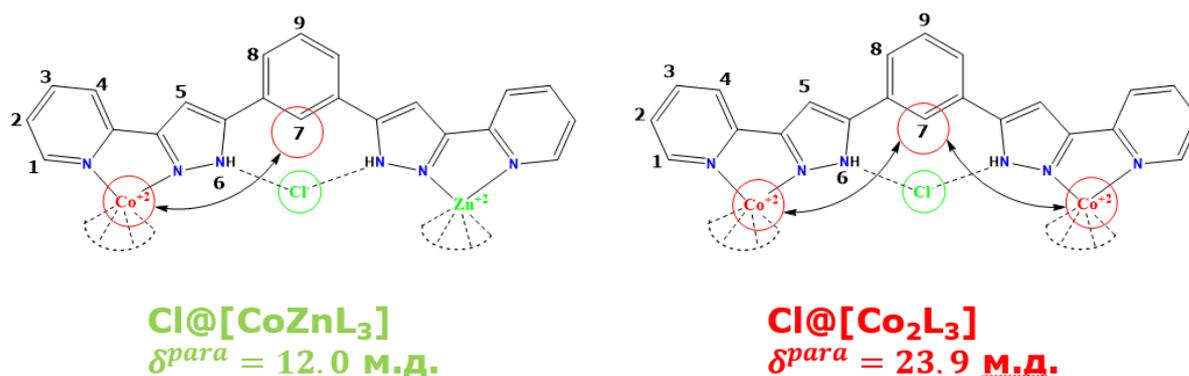


Рисунок 72. Аддитивность химического сдвига для протона 7.

Диамagnetный вклад оценивали на основе диамagnetного комплекса $[Zn_2L_3]@Cl$. Для комплекса $[Co_2L_3]@Cl$ парамагнетный вклад (23.9 м.д.) оказался почти в два раза больше, чем у $[CoZnL_3]@Cl$ (12 м.д.), что хорошо согласуется с формулой 43 и позволяет прийти к выводу об отсутствии обменного взаимодействия и его влияния на магнитную восприимчивость.

Анизотропию магнитной восприимчивости определяли по формулам 21 и 25. Контактный вклад рассчитывали при использовании констант сверхтонкого взаимодействия, полученных методами квантовой химии (см. экспериментальную часть). За диамagnetный вклад в химический сдвиг брали химические сдвиги в спектрах ЯМР диамagnetного комплекса $[Zn_2L_3]@Cl$. Поскольку спектроскопия ЭПР указывала на наличие ромбической составляющей, в выражение 41 был добавлен член δ , учитывающий расщепление орбитального дублета при понижении симметрии:

$$\hat{H} = -\sigma\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta(3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2) + \delta(\hat{L}_+^2 - \hat{L}_-^2) + \mu_B(-\sigma\hat{L} + g_e\hat{S})B \quad (44)$$

где δ – параметр, учитывающий расщепление E состояния.

Аппроксимация полученной зависимости анизотропии магнитной восприимчивости (рис. 74) привела к параметрам, представленным в таблице 9.

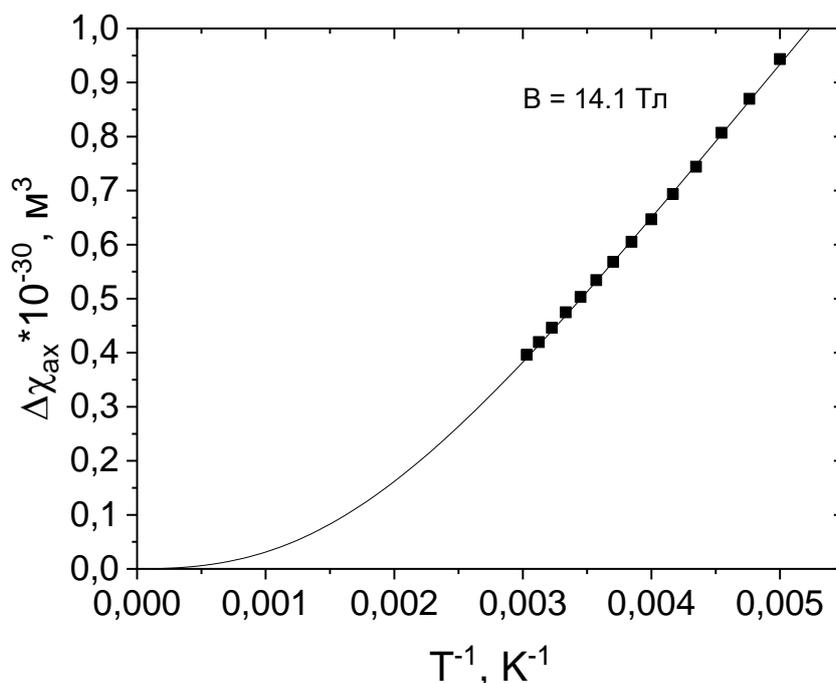


Рисунок 73. Зависимость анизотропии магнитной восприимчивости комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ от обратной температуры.

Таблица 9. Значения фактора понижения орбитального момента, параметров расщепления и константы спин-орбитального момента по результатам моделирования данных спектроскопии ЯМР выражением 44 для комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$.

Параметр	σ	Δ , см^{-1}	δ , см^{-1}	λ , см^{-1}
Значение	1.28	-86.7	-251	135

Симуляция намагниченности и изотропной восприимчивости с полученными таким образом параметрами хорошо согласуется с результатами магнитометрических измерений (рис. 74). Напротив, использование модели 39 с учетом ромбичности системы и полностью анизотропного g-фактора не привело к удовлетворительному описанию данных спектроскопии ЯМР, несмотря на успех с воспроизводимостью данных DC-магнитометрии.

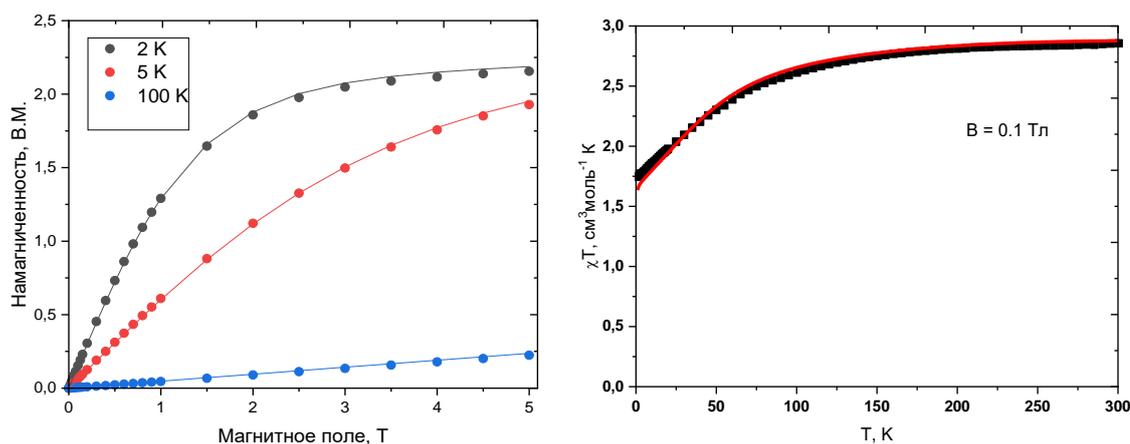


Рисунок 74. Зависимость намагниченности от приложенного поля (слева) и изотропной магнитной восприимчивости (справа) от температуры для комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$. Аппроксимации данных при помощи выражения 44 представлены линиями.

Как видно, использование модели Гриффита-Фиггиса (уравнение 44) позволяет корректно воспроизводить данные ЯМР спектроскопии и ДС-магнитометрии для комплексов с ионом кобальта(II) в координационном окружении, промежуточном между тригональной призмой и антипризмой, в отличие от классического формализма расщепления в нулевом поле. Полученный для комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ параметр расщепления δ (таблица 9) указывает на наличие большой ромбичности системы, что согласуется с данными АС-магнитометрии (таблица 8), поскольку, как правило, наличие большой ромбичности приводит к уменьшению Орбаховского вклада [101]. Обнаруженный малый вклад Орбаховского механизма также согласуется с литературными данными для МММ, в которых угол φ близок к 40° [98, 100].

3.4 Метод приведенных парамагнитных сдвигов

При анализе спектров ЯМР парамагнитных соединений возникают две основные проблемы. Во-первых, отсутствие четкой корреляции между наблюдаемым химическим сдвигом ядра и его химическим окружением, которая лежит в основе традиционной спектроскопии ЯМР, очень сильно осложняет соотнесение сигналов. Во-вторых, без привлечения методов квантовой химии

невозможно отделить контактный вклад в парамагнитный сдвиг от псевдоконтактного, который напрямую связан со структурой и магнитными свойствами исследуемого соединения.

Для решения обеих этих проблем, которые, например, не позволяют точно оценить анизотропию магнитной восприимчивости только на основе данных спектроскопии ЯМР, нами разработан метод приведенных парамагнитных сдвигов. В основе данного метода лежит гипотеза о различной зависимости указанных выше вкладов от температуры. В рамках формализма спин-Гамильтониана можно показать, что для подавляющей области пространства параметров магнитных взаимодействий комплексов 3d-металлов температурные зависимости вкладов в парамагнитный сдвиг хорошо ($R^2 > 0.999$) описываются следующими уравнениями:

$$\delta^{CS} = aT^{-1} \quad (45)$$

$$\delta^{PCS} = b_1T^{-1} + b_2T^{-2} \quad (46)$$

где δ^{CS} , δ^{PCS} – контактный и псевдоконтактный вклады; a , b_1 , b_2 – константы.

По результатам численного моделирования приведенного парамагнитного сдвига (ППС) в соответствии с выражением 39 (рис. 75) уравнения 45–46 справедливы для очень широкого диапазона параметров расщепления в нулевом поле, включая случаи очень большой магнитной анизотропии ($|D| = 100 \text{ см}^{-1}$). Это позволяет говорить о применимости такого подхода для подавляющего большинства комплексов переходных металлов.

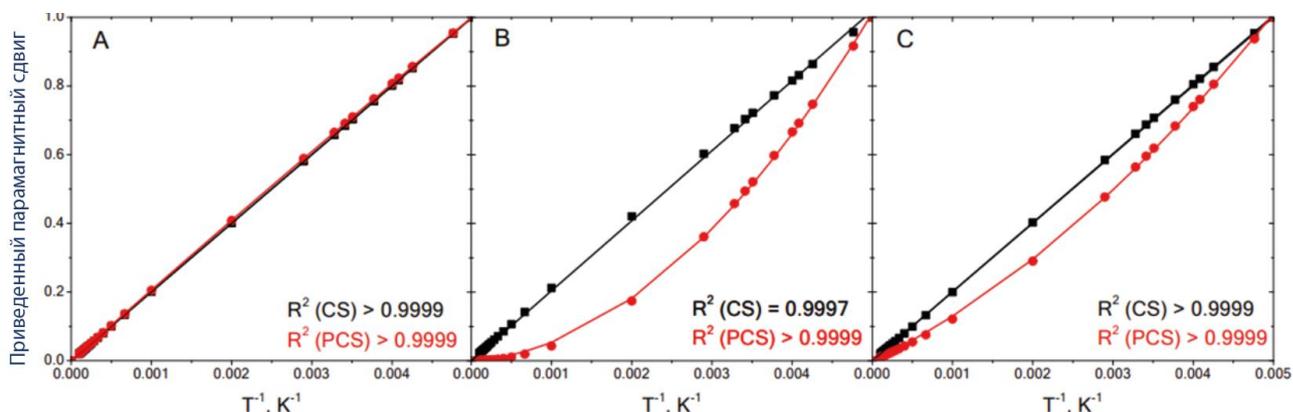


Рисунок 75. Моделирование температурных зависимостей контактного (черные квадраты) и псевдоконтактного (красные круги) вкладов. Параметры

моделирования: $S = 3/2$, $A = 0,1$ МГц, $B = 14$ Тл. (А) $g_x = g_y = 2$, $g_z = 3$, $D = 0$ см⁻¹
 (В) $g_x = g_y = g_z = 2$, $D = -100$ см⁻¹. (С) $g_x = g_y = 2$, $g_z = 3$, $D = -100$ см⁻¹ (С).

Сплошные линии показывают аппроксимации линейной и квадратичной функциями соответственно.

Приведенный парамагнитный сдвиг (ППС) – это сдвиг при температуре T , нормированный на значение сдвига при минимальной температуре T_{min} , при которой зарегистрированы спектры ЯМР (формула 47). ППС позволяет анализировать и сравнивать температурные зависимости ядер без необходимости учета абсолютных значений и знака химического сдвига:

$$\Delta = \frac{\delta(T)}{\delta(T_{min})} \quad (47)$$

Данный подход подразумевает, что для исследуемого соединения, которое имеет аксиальную симметрию (и ромбичным вкладом в уравнении 25 можно пренебречь), получена температурная зависимость химических сдвигов наблюдаемых ядер, а также известен их диамагнитный вклад.

Подстановка уравнения 47 в уравнения 45-46 приводит к следующим выражениям:

$$\Delta^{CS} = \frac{\delta^{CS}(T)}{\delta^{CS}(T_{min})} = T_{min} T^{-1} \quad (48)$$

$$\Delta^{PCS} = \frac{\delta^{PCS}(T)}{\delta^{PCS}(T_{min})} = T_{min} T^{-1} + b(T^{-2} - T_{min}^{-1} T^{-1}) \quad (49)$$

где b – константа для всех наблюдаемых ядер, описывающая кривизну температурной зависимости псевдоконтактного сдвига.

Отдельно стоит отметить, что для наблюдаемых в спектре ЯМР ядер с чистым псевдоконтактным вкладом ППС должен быть одинаков. Данное утверждение непосредственно следует из предположения об осевой симметрии системы, позволяющей нивелировать ромбичность тензора магнитной восприимчивости. Как следует из формулы 49, в таком случае ППС зависит лишь от температурной зависимости аксиальной анизотропии тензора магнитной

восприимчивости, которая характеризует соединение в целом и одинакова для каждого из наблюдаемых ядер:

$$\Delta^{PCS} = \frac{\delta^{PCS}(T)}{\delta^{PCS}(T_{min})} = \frac{\frac{\Delta\chi_{ax}(T)(3\cos^2(\theta)-1)}{12\pi r^3}}{\frac{\Delta\chi_{ax}(T_{min})(3\cos^2(\theta)-1)}{12\pi r^3}} = \frac{\Delta\chi_{ax}(T)}{\Delta\chi_{ax}(T_{min})} \quad (50)$$

где r, θ – расстояние до наблюдаемого ядра и соответствующий угол в полярной системе координат, $\Delta\chi_{ax}$ – аксиальная анизотропия тензора магнитной восприимчивости.

Выражение полного ППС задается следующим образом:

$$\Delta^{PAR}(T) = \begin{cases} \left(T_{min} - \frac{\eta b}{T_{min}}\right)T^{-1} + \eta b T^{-2}, \text{ знаки } \delta^{CS} \text{ и } \delta^{PCS} \text{ одинаковы} \\ \left(T_{min} - \frac{\eta b}{T_{min}(2\eta-1)}\right)T^{-1} + \frac{\eta b}{2\eta-1}T^{-2}, \text{ знаки } \delta^{CS} \text{ и } \delta^{PCS} \text{ различны} \end{cases} \quad (51)$$

Параметр η в данном случае выражает долю контактного вклада в парамагнитный химический сдвиг конкретного ядра:

$$\eta = \frac{|\delta^{CS}(T_{min})|}{|\delta^{PCS}(T_{min})| + |\delta^{CS}(T_{min})|} \quad (52)$$

Видно, что температурная зависимость ППС также описывается квадратичной функцией. Переобозначение уравнения 51 дает следующее выражение:

$$\Delta^{PAR}(T) = AT^{-1} + BT^{-2} \quad (53)$$

где B — квадратичный параметр экспериментальной зависимости ППС наблюдаемого ядра, а A – ее линейный параметр.

Таким образом, имея только экспериментальные зависимости ППС для наблюдаемых ядер (формула 53) и зная параметр b в выражениях 48 и 49, можно определить абсолютные значения контактного и псевдоконтактного вкладов. Для ядер с чистым псевдоконтактным вкладом или ядер, наиболее удаленных от источника неспаренных электронов (так что контактным вкладом можно пренебречь), параметр b можно определить при помощи уравнения 49:

$$\eta_i = \begin{cases} \frac{B_i}{b}, B_i \in [0, b] \\ \frac{B_i}{2B_i - b}, B_i \in [-\infty, 0] \cup [b, +\infty] \end{cases} \quad (54)$$

Анализ вторых производных ППС также позволяет определить знаки контактного и псевдоконтактного вкладов по виду наблюдаемой кривой зависимости ППС от температуры (рис. 76). Если знаки вкладов одинаковы, то наблюдаемая кривая всегда будет вогнутой, если противоположны, то при $\eta > 0.5$ (формула 54) она будет вогнутой, а при $\eta < 0.5$ – выпуклой.

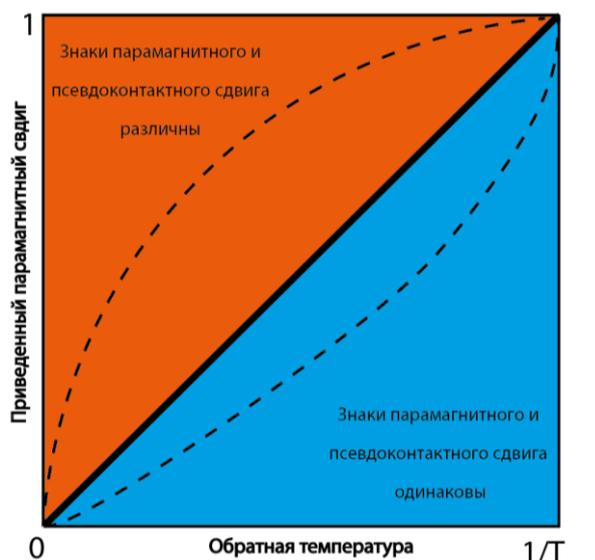


Рисунок 76. Схематическое изображение возможных вариантов температурных зависимостей ППС и знаков полного ППС и его псевдоконтактного вклада.

Предложенный нами подход был апробирован на серии комплексов железа(III) и кобальта(II), принадлежащих разным классам (включая описанные выше клатрохелаты и комплексы с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами) с MN_6 -координацией (Рис. 77).

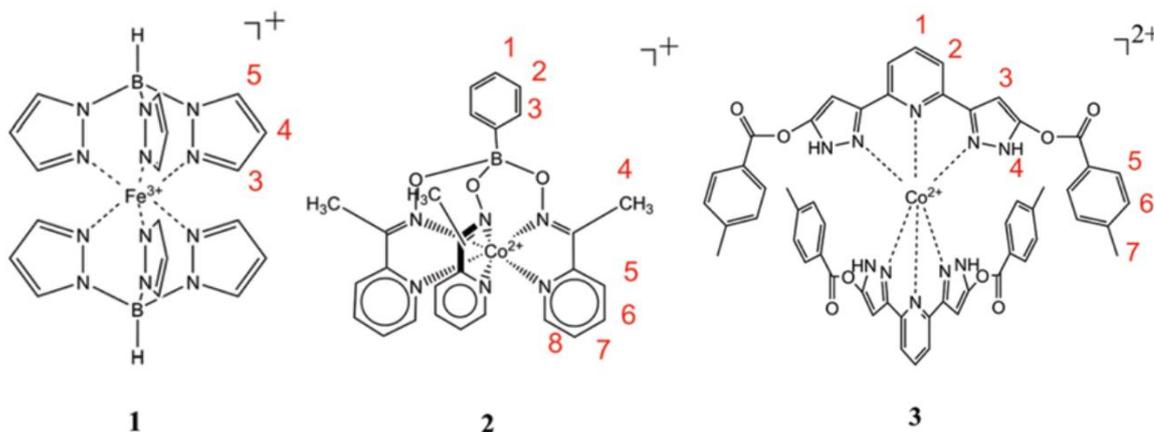


Рисунок 77. Комплексы, выбранные для апробации метода ППС. Номера комплексов соответствуют номерам примеров в тексте.

Пример 1. Для комплекса железа(III) с трис(пиразолил)боратом (**1**) метод ППС позволил соотнести все сигналы в спектре ^1H ЯМР, что невозможно было сделать при помощи классических подходов анализа ширины сигналов или квантовой химии. Сигналы протонов ВН и 3 (рис. 77) в спектрах ^1H ЯМР комплекса в растворе CD_2Cl_2 легко соотносятся на основе квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности, которые также показывают, что ось третьего порядка проходит через атомы бора и значение $\Delta\chi$ положительно. Однако сигналы протонов 4 и 5 имеют очень близкие значения химического сдвига и ширины сигнала (табл. 10), поэтому их нельзя правильно соотнести, основываясь только на рассчитанных химических сдвигах или временах ядерной релаксации, связанных с удаленностью ядер от парамагнитного иона.

Таблица 10 Значения химических сдвигов, полученные при моделировании данных спектроскопии ЯМР при помощи выражения 53 и в результате квантовохимических расчетов (δ^{B3LYP} соответствует химическим сдвигам, рассчитанным с использованием функционала B3LYP, а δ^{DFT} – рассчитанным другими функционалами [102], для комплекса **1**.

Сигналы					Ядра			
	δ^{exp} , м.д.	Ширина, Гц	Кривизна ППС	Знак δ^{PCS}	Ядро	R, Å	δ^{B3LYP}	δ^{DFT}
A	-10.83	76	вогнутый	-	4	5.21	-13.0	[-20.3,18.3]
B	-6.85	70	выпуклый	+	5	5.00	-12.8	[-20.0,2.0]
C	35.90	397	вогнутый	+	ВН	4.30	39.7	[37.1, 43.6]
D	-47.60	387	вогнутый	-	3	3.29	-45.8	[-44.4,-65.4]

При этом температурные зависимости ППС для сигналов 4 и 5 (далее обозначаемых как А и В) резко различаются (рис. 78). Выпуклая кривая ППС для сигнала В лежит выше диагонали, что означает противоположные знаки общего парамагнитного сдвига и его псевдоконтактного вклада (в данном случае

отрицательный и положительный). Для сигнала А кривая ППС, наоборот, вогнута, поэтому знаки парамагнитного сдвига и его псевдоконтактного вклада одинаковы (в данном случае отрицательны).

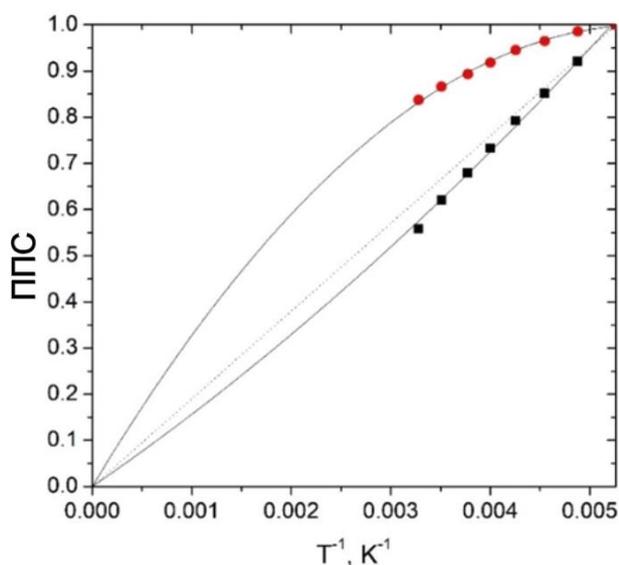


Рисунок 78. ППС для сигналов А (черные квадраты) и В (красные круги) в спектре ЯМР раствора комплекса **1** в дихлорметане- d_2 . Сплошные линии показывают аппроксимации по формуле 53. Пунктирная линия соответствует контактной зависимости.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [102] углы между осью третьего порядка и протонами 4 и 5 в комплексе **1** равны $\theta = 64.21$ и 32.91° соответственно. Угол для протона 4 больше «магического угла» (54.71°), поэтому знак псевдоконтактного вклада для него должен быть отрицательным (формула 25). Для протона 5 угол меньше 54.71° , и, соответственно, для него наблюдается положительный псевдоконтактный вклад. Таким образом, метод ППС позволил соотнести сигналы А и В с протонами 4 и 5.

Пример 2. Для клатрохелата кобальта(II) (**2**) в растворе CD_2Cl_2 (рис. 77) протоны фенильной группы (1, 2, 3) в апикальном положении клеточного лиганда удалены от иона кобальта(II) на расстояние шести или более химических связей. Это позволяет предположить, что соответствующий им парамагнитный

химический сдвиг имеет чисто псевдоконтактную природу, что также согласуется с температурными зависимостями ППС (рис. 79).

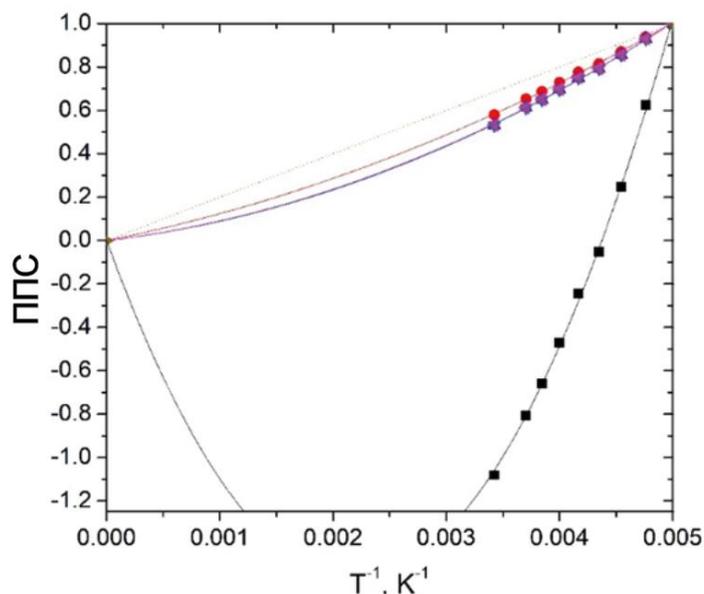


Рисунок 79. ППС для сигналов в спектре ЯМР раствора комплекса **2** в дихлорметана- d_2 : А (черные квадраты), В (красные квадраты), С (синие треугольники), D (фиолетовые треугольники). Пунктирные линии отвечают аппроксимациям согласно формуле 53.

Ядра 5 и 6 имеют сходные химические сдвиги и ширины сигналов, что затрудняет их корректное отнесение только на основании результатов квантовохимических расчетов (табл. 11).

Таблица 11. Значения экспериментальных химических сдвигов и в результате квантовохимических расчетов (δ^{B3LYP} соответствует химическим сдвигом, рассчитанным с использованием функционала B3LYP), для комплекса **2**.

Сигналы			Ядра			
	δ^{exp} , м.д.	Ширина, Гц	Ядро	δ^{B3LYP}	δ^{cs} , м.д.	δ^{pcs} , м.д.
А	14.81	29	5	6.38	40.83	-42.4
В	-2.79	23	6	2.18	1.34	-7.26

Однако температурные зависимости ППС для этих сигналов существенно отличаются (рис. 79). Знак ППС для сигнала А при повышении температуры меняется с отрицательного на положительный. Такое поведение нельзя объяснить конформационными изменениями (например, изменение знака псевдоконтактного сдвига в следствии конформационной динамики [91]) в комплексе, поскольку клатрохелаты имеют достаточно жесткую структуру [83].

Следовательно, данный эффект может возникать лишь в случае одинаковых по абсолютным значениям, но разных по знаку контактных и псевдоконтактных вкладов в химический сдвиг. Согласно данным квантовохимических расчетов это наблюдается для протона 5 (табл. 11), поэтому его можно предварительно отнести к сигналу А. Для подтверждения данного предположения остальные химические сдвиги протонов в спектрах ЯМР для комплекса **2** были нами рассчитаны при помощи уравнения 55 в предположении, что протоны 1, 2 и 3 имеют только псевдоконтактный вклад:

$$\delta^{\text{PAR}}(T) = (AT^{-1} + BT^{-2}) \cdot \frac{(3\cos^2\theta - 1)\Delta\chi(T_{\text{min}}) \cdot b}{12\pi r^3 \cdot B} \quad (55)$$

Результаты такого расчета хорошо согласуются с экспериментальными значениями (рис. 80), что подтверждает правильность отнесения сигналов А и В к протонам 5 и 6 соответственно.

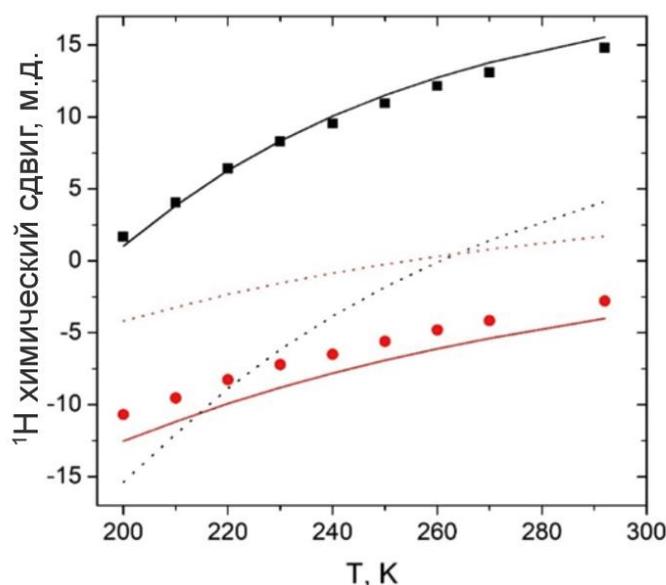


Рисунок 80. Зависимость химического сдвига протонов 5 и 6 в спектре ЯМР раствора комплекса **2** в дихлорметана- d_2 . Экспериментальные данные показаны

черными квадратами (протон 5) и красными кругами (протон 6). Пунктирными линиями обозначены температурные зависимости химических сдвигов, полученные при помощи квантовохимических расчетов, сплошными – при помощи метода ППС.

Важно отметить, что традиционные методы квантовой химии не дали удовлетворительных результатов.

Пример 3. Для комплекса кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином, замещенным по пятому положению пиразолильного кольца (**3** на рис. 77), метод ППС позволил не только соотнести сигналы в спектре ЯМР, но и точно оценить анизотропию магнитной восприимчивости $\Delta\chi$. Квантовохимические расчеты с использованием функционала B3LYP дали значение аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$), равное $-6.49 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ при 235 К. Несмотря на известные недостатки теории функционала плотности при оценке контактного вклада, рассчитанные таким образом химические сдвиги хорошо согласовывались с экспериментальными ($R^2 = 0.990$) (рис. 81).

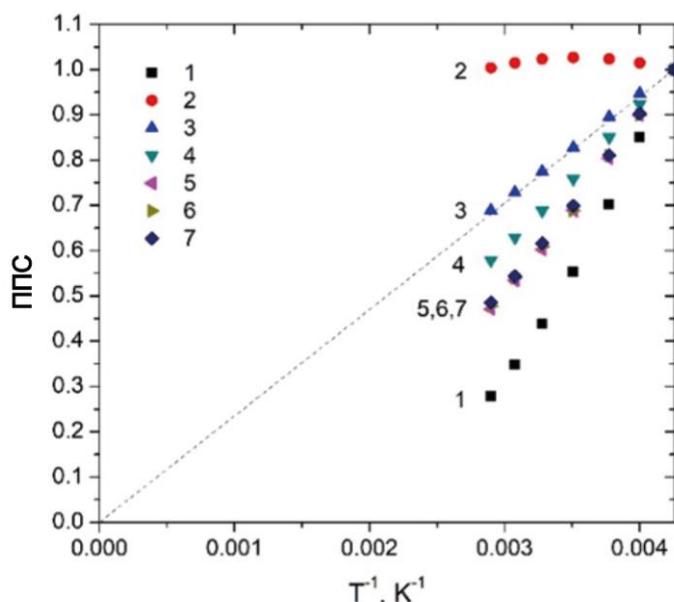


Рисунок 81. Зависимость ППС от обратной температуры для сигналов в спектре ЯМР раствора комплекса **3** в ацетонитриле- d_3 . Номера обозначают наблюдаемые протоны в соответствии с рис. 76. Пунктирной линией показана зависимость контактного вклада.

В рамках метода ППС мы вычислили наблюдаемые химические сдвиги сигналов по уравнению 55 с использованием значения $\Delta\chi$, полученного из квантовохимических расчетов, в предположении о чисто псевдоконтактной природе парамагнитных сдвигов для протонов 5, 6 и 7, что подтверждается идентичными температурными зависимостями их ППС (рис. 81). Полученные в результате значения химических сдвигов не совпадают с экспериментальными (рис. 81). Обнаруженные расхождения пропадают ($R^2 = 0.992$) при использовании значения $\Delta\chi$, равного $-10.57 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ (рис. 82). Данное значение также приводит к хорошему согласию ($R^2 = 0.932$) с химическими сдвигами, рассчитанными функционалом B3LYP. Как и ожидалось, наибольшие отклонения наблюдаются для протонов 2 и 4, имеющих значительный контактный вклад (рис. 82), что хорошо согласуется с выводом о том, что расчеты в рамках теории функционала плотности этот вклад переоценивают [103].

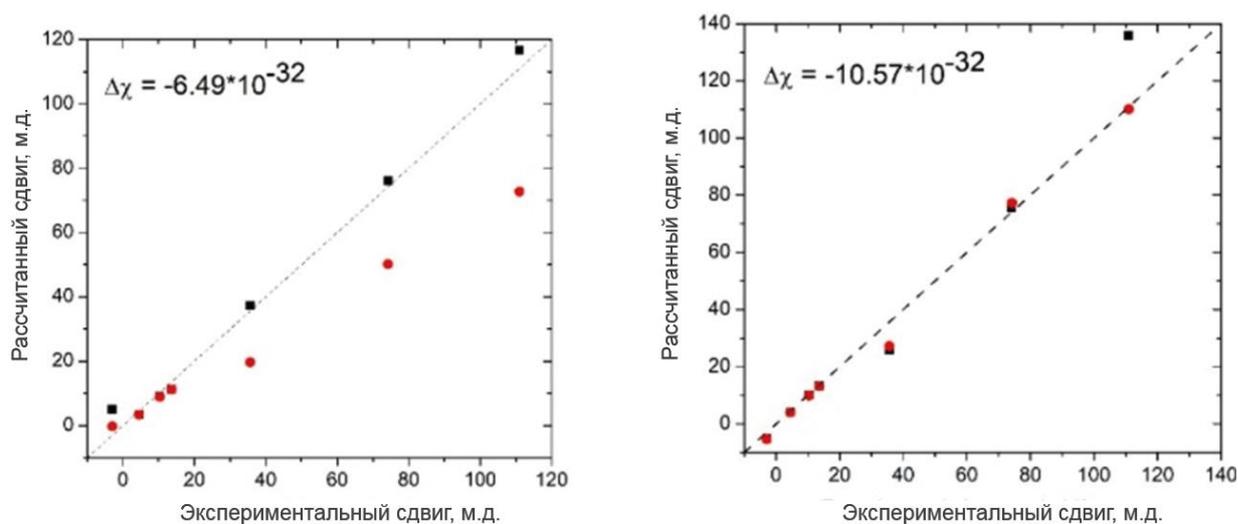


Рисунок 82. Зависимость рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектре ^1H ЯМР раствора комплекса **3** в ацетонитриле- d_3 при $\Delta\chi = -6.49 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ (слева) и $\Delta\chi = -10.57 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ (справа). Черные квадраты соответствуют химическим сдвигам, рассчитанным методом B3LYP, красные круги – сдвигам, оцененным при помощи метода ППС.

Как видно из приведенных выше примеров, предложенный нами для разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный

химический сдвиг (с помощью визуального анализа) метод ППС позволяет однозначным образом соотносить сигналы в спектрах ЯМР парамагнитных соединений и определять анизотропию магнитной восприимчивости на основе только стандартных данных спектроскопии ^1H ЯМР. Это открывает новые возможности для экспрессного подтверждения строения новых парамагнитных соединений и оценки их потенциала в качестве МММ для хранения и обработки информации.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Спектроскопия ЯМР

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 300, Bruker Avance 400 и Bruker Avance 600. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР определяли относительно остаточного сигнала растворителя или сигнала тетраметилсилана (ТМС). Длительность релаксационной задержки составляла 0.1 – 1.0 P. Значения парамагнитных сдвигов определяли как разность между химическим сдвигом ядра в комплексе и химическим сдвигом того же ядра в диамагнитном аналоге: свободном лиганде (для комплексов железа(II) и железа(III)) или диамагнитном комплексе цинка(II) (для комплексов кобальта(II)). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР всех изучаемых комплексов железа(II) и железа(III) проводили на основе интегральных интенсивностей сигналов и двумерных спектров COSY, а комплексов кобальта(II) – на основе квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности (см. ниже). Спектры ЯМР и соотнесение сигналов при разных температурах приведены в приложении на рис. П1–18 и в таблицах П1–17.

4.2 Квантовохимические расчеты

Все описанные в диссертационном исследовании квантовохимические расчеты проводили при помощи программного пакета ORCA [104]. Геометрию комплексов, полученную по данным рентгеноструктурного анализа, оптимизировали при использовании функционала PBE0 [105] и базисного набора def2-TZVP с учетом поправки на дисперсионные взаимодействия D3BJ [106]. Растворитель учитывали в неявном виде при помощи модели CPCM [107]. Константы сверхтонкого взаимодействия для расчета величин контактного вклада (формула 21) в парамагнитный сдвиг также рассчитывали при использовании функционала PBE0 [105] и базисного набора def2-TZVP с учетом поправки на дисперсионные взаимодействия D3BJ [106].

Расчеты полного конфигурационного пространства проводили для активного пространства, содержащего 7 электронов на 5 орбиталях с 10 квадруплетными и 40 дублетными электронными состояниями. Учет динамической электронной

корреляции проводили в рамках теории возмущений NEVPT2. Стартовые орбитали выбирали на основе одноэлектронных орбиталей, полученных методом функционала плотности. Магнитную восприимчивость, параметры расщепления в нулевом поле и g-тензор рассчитывали при помощи подпрограммы `mgc1` пакета ORCA с учетом спин-орбитального взаимодействия.

4.3 Метод Эванса

Магнитную восприимчивость растворов комплексов в дейтерированных дихлорметане, ацетонитриле и метаноле измеряли при помощи метода Эванса. Для этого в стандартную ампулу для спектроскопии ЯМР диаметром 5 мм с коаксиальной вставкой помещали раствор комплекса (2–4 мг/см³) в соответствующем растворителе с ~1 масс. % добавкой ТМС. В коаксиальную вставку помещали чистый растворитель с аналогичным содержанием ТМС. Удельную молярную магнитную восприимчивость раствора комплекса рассчитывали по формуле 14.

4.4 Спектроскопия ЭПР

Данные спектроскопии ЭПР в X-диапазоне для биядерных комплексов [Co₂L₃]@Cl и [CoZnL₃]@Cl измеряли на спектрометре E500 ELEXSYS с двухмодовым резонатором (Bruker ER4116DM, перпендикулярный режим) и гелиевым проточным криостатом (Oxford Instruments, ER4116DM). Измерения проводили при постоянной частоте (9.64 ГГц, 0.2 мВ) с варьированием модулированного магнитного поля (100 кГц, 7 Гс). Спектры ЭПР в терагерцовом диапазоне измеряли в Национальной лаборатории высоких магнитных полей (Таллахасси, США) [108]. Пропускание измеряли в геометрии Фойгта с помощью кремниевого болометра. Образец находился в тепловом равновесии с гелиевой ванной (4.2 К) в 17 Тл сверхпроводящем магните.

4.5 Магнитометрия

Магнитные измерения проводили с помощью магнитометра Quantum Design PPMS-9. Образец мелко измельченного кристаллического порошка иммобилизовывали в матрице из минерального масла и помещали внутрь

полиэтиленовой капсулы. В данные вносили поправки на держатель образца, минеральное масло и диамагнитный вклад.

5. ВЫВОДЫ

1. Предложен новый подход к численному моделированию зависимостей химических сдвигов в спектрах ЯМР от температуры, который позволяет однозначным образом определять термодинамические параметры спинового перехода в растворах соответствующих комплексов переходных металлов.
2. Обнаружен первый пример двухступенчатого спинового перехода с нарушением симметрии в растворе биядерных комплексов железа(II). Эффект нивелирования обменного уширения некоторых сигналов в спектрах ЯМР позволил оценить термодинамические и кинетические параметры спинового перехода при промежуточных скоростях химического обмена между спиновыми состояниями.
3. При помощи парамагнитной спектроскопии ЯМР в комбинации с магнитометрией и спектроскопией ЭПР обнаружены два новых мономолекулярных магнита с ионом кобальта(II) в тригонально-призматическом и промежуточном (между тригональной призмой и антипризмой) координационном окружении. Показано ключевое влияние координационной геометрии на мономолекулярный магнетизм.
4. Модель Гриффита-Фиггиса впервые предложена для описания данных спектроскопии ЯМР для мономолекулярных магнитов с ионом кобальта(II). Это позволило корректно учесть вклад непогашенного орбитального момента иона кобальта(II) в температурную зависимость анизотропии магнитной восприимчивости и надежно установить структуру нижних электронных уровней, определяющую эффективность мономолекулярного магнита.
5. Разработан экспериментальный метод разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг, который позволяет соотносить сигналы в спектрах ЯМР парамагнитных соединений и надежно определять анизотропию магнитной восприимчивости.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Дальнейшее совершенствование методологии анализа данных спектроскопии ЯМР позволит исследовать многоступенчатые спиновые переходы в растворах

высокосимметричных полядерных комплексов, которые могут выступать в качестве «строительных блоков» для устройств обработки информации (ячеек квантовых клеточных автоматов). Усовершенствованный способ анализа химических сдвигов в моноядерных комплексах железа(II), позволяющий однозначным образом определять термодинамические параметры спинового перехода на основе доступных данных о химических сдвигах в спектрах ЯМР, может стать рутинной методикой для поиска новых соединений со спиновым переходом и построения корреляций «структура-свойство» для молекулярного дизайна сенсоров, переключателей и элементов устройств хранения и обработки информации.

Кроме того, анализ спектров ЯМР, рутинно регистрируемых в организациях химического профиля, может стать перспективным способом обнаружения новых МММ среди комплексов кобальта(II) наравне с классическими и менее доступными методами магнитометрии и спектроскопии ЭПР. Дальнейшие исследования в этой области, в первую очередь, подразумевают применение модели Гриффита-Фиггиса для изучения при помощи спектроскопии ЯМР комплексов кобальта(II) с различным строением (например, тетраэдрическим и линейным), потенциально проявляющих свойства МММ, для создания на их основе устройств молекулярной спинтроники.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zabala-Lekuona A. Single-Molecule Magnets: From Mn₁₂-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time / Zabala-Lekuona A., Seco J.M., Colacio E. // *Coordination Chemistry Reviews* – 2021. – Vol. 441 – P.213984.
2. Aravena D. Spin dynamics in single-molecule magnets and molecular qubits / Aravena D., Ruiz E. // *Dalton Transactions* – 2020. – Vol. 49 – № 29 – P.9916–9928.
3. Sessoli R. High-spin molecules: [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄] / Sessoli R., Tsai H.L., Schake A.R., Wang S., Vincent J.B., Folting K., Gatteschi D., Christou G., Hendrickson D.N. // *Journal of the American Chemical Society* – 1993. – Vol. 115 – № 5 – P.1804–1816.
4. Milios C.J. Toward a Magnetostructural Correlation for a Family of Mn₆ SMMs / Milios C.J., Inglis R., Vinslava A., Bagai R., Wernsdorfer W., Parsons S., Perlepes S.P., Christou G., Brechin E.K. // *Journal of the American Chemical Society* – 2007. – Vol. 129 – № 41 – P.12505–12511.
5. Pratt F.L. Neutron Studies of a High Spin Fe₁₉ Molecular Nanodisc / Pratt F.L., Guidi T., Manuel P., Anson C.E., Tang J., Blundell S.J., Powell A.K. // *Magnetochemistry* – 2021. – Vol. 7 – № 6 – P.74.
6. Neese F. What is not required to make a single molecule magnet / Neese F., Pantazis D.A. // *Faraday Discussions* – 2010. – Vol. 148 – № 0 – P.229–238.
7. Feng M. Single Ion Magnets from 3d to 5f: Developments and Strategies / Feng M., Tong M.-L. // *Chemistry – A European Journal* – 2018. – Vol. 24 – № 30 – P.7574–7594.
8. Frost J.M. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? / Frost J.M., Harriman K.L.M., Murugesu M. // *Chemical Science* – 2016. – Vol. 7 – № 4 – P.2470–2491.
9. Zadrozny J.M. Slow Magnetic Relaxation at Zero Field in the Tetrahedral Complex [Co(SPh)₄]₂²⁻ / Zadrozny J.M., Long J.R. // *Journal of the American Chemical Society* – 2011. – Vol. 133 – № 51 – P.20732–20734.
10. A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier | *Nature Communications* [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nature.com/articles/ncomms10467> (дата обращения: 21.02.2023).

11. Atanasov M. Detailed Ab Initio First-Principles Study of the Magnetic Anisotropy in a Family of Trigonal Pyramidal Iron(II) Pyrrolide Complexes / Atanasov M., Ganyushin D., Pantazis D.A., Sivalingam K., Neese F. // *Inorganic Chemistry* – 2011. – Vol. 50 – № 16 – P.7460–7477.
12. Cremades E. Mononuclear FeII Single-Molecule Magnets: A Theoretical Approach / Cremades E., Ruiz E. // *Inorganic Chemistry* – 2011. – Vol. 50 – № 9 – P.4016–4020.
13. Freedman D.E. Slow Magnetic Relaxation in a High-Spin Iron(II) Complex / Freedman D.E., Harman W.H., Harris T.D., Long G.J., Chang C.J., Long J.R. // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – Vol. 132 – № 4 – P.1224–1225.
14. Palić A.V. Role of Orbital Degeneracy in the Single Molecule Magnet Behavior of a Mononuclear High-Spin Fe(II) Complex / Palić A.V., Clemente-Juan J.M., Coronado E., Klokishner S.I., Ostrovsky S.M., Reu O.S. // *Inorganic Chemistry* – 2010. – Vol. 49 – № 17 – P.8073–8077.
15. Zadrozny J.M. Magnetic blocking in a linear iron(I) complex / Zadrozny J.M., Xiao D.J., Atanasov M., Long G.J., Grandjean F., Neese F., Long J.R. // *Nature Chemistry* – 2013. – Vol. 5 – № 7 – P.577–581.
16. Pc B. A linear cobalt(II) complex with maximal orbital angular momentum from a non-Aufbau ground state / Pc B., M A., E D.-M., M P., I C., M O., J O., J van S., F N., Jr L. // *Science (New York, N.Y.)* – 2018. – Vol. 362 – № 6421.
17. Rudowicz C. Transformation relations for the conventional O_kq and normalised $O'kq$ Stevens operator equivalents with $k=1$ to 6 and $-k \leq q \leq k$ / Rudowicz C. // *Journal of Physics C: Solid State Physics* – 1985. – Vol. 18 – № 7 – P.1415.
18. Ishikawa N. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level / Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S., Kaizu Y. // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – Vol. 125 – № 29 – P.8694–8695.
19. Antonio Real J. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials / Antonio Real J., Belén Gaspar A., Carmen Muñoz M. // *Dalton Transactions* – 2005. – Vol. 0 – № 12 – P.2062–2079.
20. Anomalous behaviour at the 6A1-2T2 crossover in iron (III) complexes | *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*

- [Электронный ресурс]. URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1964.0143> (дата обращения: 21.02.2023).
21. Lindoy L.F. Complexes of iron(II), cobalt(II) and nickel(II) with α -diimines and related bidentate ligands / Lindoy L.F., Livingstone S.E. // *Coordination Chemistry Reviews* – 1967. – Vol. 2 – № 2 – P.173–193.
 22. Kulshreshtha S.K. The nature of spin-state transitions in Fe(II) complexes / Kulshreshtha S.K., Iyer R.M., König E., Ritter G. // *Chemical Physics Letters* – 1984. – Vol. 110 – № 2 – P.201–204.
 23. Moliner N. Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States in the {[FeL(H₂B(pz)₂)₂] Spin-Crossover System (L = bpy, phen) / Moliner N., Salmon L., Capes L., Muñoz M.C., Létard J.-F., Bousseksou A., Tuchagues J.-P., McGarvey J.J., Dennis A.C., Castro M., Burriel R., Real J.A. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2002. – Vol. 106 – № 16 – P.4276–4283.
 24. Nicolazzi W. Thermodynamical aspects of the spin crossover phenomenon / Nicolazzi W., Bousseksou A. // *Comptes Rendus Chimie* – 2018. – Vol. 21 – № 12 – P.1060–1074.
 25. A. Barrett S. Anion-dependent spin crossover in solution for an iron(ii) complex of a 1 H -pyrazolyl ligand / A. Barrett S., A. Halcrow M. // *RSC Advances* – 2014. – Vol. 4 – № 22 – P.11240–11243.
 26. Slichter C.P. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron / Slichter C.P., Drickamer H.G. // *The Journal of Chemical Physics* – 1972. – Vol. 56 – № 5 – P.2142–2160.
 27. Gütlich P. Spin state switching in iron coordination compounds / Gütlich P., Gaspar A.B., Garcia Y. // *Beilstein Journal of Organic Chemistry* – 2013. – Vol. 9 – № 1 – P.342–391.
 28. Sinn E. Iron(III) chelates with hexadentate ligands from triethylenetetramine and .beta.-diketones or salicylaldehyde. Spin state dependent crystal and molecular structures of [Fe(acac)₂trien]PF₆(S = 5/2), [Fe(acacCl)₂trien]PF₆(S = 5/2), [Fe(sal)₂trien]Cl·2H₂O(S = 1/2), and [Fe(sal)₂trien]NO₃·H₂O(S = 1/2) / Sinn E., Sim

- G., Dose E.V., Tweedle M.F., Wilson L.J. // *Journal of the American Chemical Society* – 1978. – Vol. 100 – № 11 – P.3375–3390.
29. Turner J.W. Solution Characterization of the Iron(II) Bis(1,4,7-Triazacyclononane) Spin-Equilibrium Reaction / Turner J.W., Schultz F.A. // *Inorganic Chemistry* – 2001. – Vol. 40 – № 20 – P.5296–5298.
30. Strauß B. Spin-crossover complexes in solution, II solvent effects on the high spin-low spin-equilibrium of $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ / Strauß B., Gutmann V., Linert W. // *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* – 1993. – Vol. 124 – № 5 – P.515–522.
31. Linert W. Spin-crossover complexes in solution. III. Substituent- and solvent effects on the spin-equilibrium of 4-substituted iron(II)-2,6-bis-(benzimidazol-2'-yl)-pyridine systems / Linert W., Enamullah M., Gutmann V., Jameson R.F. // *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* – 1994. – Vol. 125 – № 6 – P.661–670.
32. Barrett S.A. Spin-crossover in $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ in different solvents—A dramatic stabilisation of the low-spin state in water / Barrett S.A., Kilner C.A., Halcrow M.A. // *Dalton Transactions* – 2011. – Vol. 40 – № 45 – P.12021–12024.
33. Ozumerzifon T.J. Evidence for Reagent-Induced Spin-State Switching in Tripodal Fe(II) Iminopyridine Complexes / Ozumerzifon T.J., Higgins R.F., Joyce J.P., Kolanowski J.L., Rappé A.K., Shores M.P. // *Inorganic Chemistry* – 2019. – Vol. 58 – № 12 – P.7785–7793.
34. Hoselton M.A. Substituent effects on the spin equilibrium observed with hexadentate ligands on iron(II) / Hoselton M.A., Wilson L.J., Drago R.S. // *Journal of the American Chemical Society* – 1975. – Vol. 97 – № 7 – P.1722–1729.
35. Ni Z. Supramolecular Effects on Anion-Dependent Spin-State Switching Properties in Heteroleptic Iron(II) Complexes / Ni Z., Shores M.P. // *Inorganic Chemistry* – 2010. – Vol. 49 – № 22 – P.10727–10735.
36. Lungwitz R. A hydrogen bond accepting (HBA) scale for anions, including room temperature ionic liquids / Lungwitz R., Spange S. // *New Journal of Chemistry* – 2008. – Vol. 32 – № 3 – P.392–394.

37. Ni Z. Magnetic Observation of Anion Binding in Iron Coordination Complexes: Toward Spin-Switching Chemosensors / Ni Z., Shores M.P. // *Journal of the American Chemical Society* – 2009. – Vol. 131 – № 1 – P.32–33.
38. Park J.G. Electronic Effects of Ligand Substitution on Spin Crossover in a Series of Diiminoquinonoid-Bridged FeII₂ Complexes / Park J.G., Jeon I.-R., Harris T.D. // *Inorganic Chemistry* – 2015. – Vol. 54 – № 1 – P.359–369.
39. Gütllich P. Spin Crossover – Quo Vadis? / Gütllich P. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2013. – Vol. 2013 – № 5–6 – P.581–591.
40. König E. Structural Changes Accompanying Continuous and Discontinuous Spin-State Transitions John Wiley & Sons, Ltd, 1987. – 527–622c.
41. Onggo D. The influence of steric effects in substituted 2,2'-bipyridine on the spin state of iron(II) in [FeN₆]²⁺ systems / Onggo D., Hook J.M., Rae A.D., Goodwin H.A. // *Inorganica Chimica Acta* – 1990. – Vol. 173 – № 1 – P.19–30.
42. Onggo D. Steric Effects of the Spin State of Iron(II) in Complexes of Substituted Bipyridine Derivatives / Onggo D., Goodwin H.A. // *Australian Journal of Chemistry* – 1991. – Vol. 44 – № 11 – P.1539–1551.
43. Lin H.-J. Steric and Electronic Control of the Spin State in Three-Fold Symmetric, Four-Coordinate Iron(II) Complexes / Lin H.-J., Siretanu D., Dickie D.A., Subedi D., Scepaniak J.J., Mitcov D., Clérac R., Smith J.M. // *Journal of the American Chemical Society* – 2014. – Vol. 136 – № 38 – P.13326–13332.
44. Cirera J. Theoretical Modeling of the Ligand-Tuning Effect over the Transition Temperature in Four-Coordinated FeII Molecules / Cirera J., Ruiz E. // *Inorganic Chemistry* – 2016. – Vol. 55 – № 4 – P.1657–1663.
45. Hamon P. Dramatic Remote Substituent Effects on the Electronic Spin State of Bis(scorpionate) Iron(II) Complexes / Hamon P., Thépot J.-Y., Le Floch M., Boulon M.-E., Cador O., Golhen S., Ouahab L., Fadel L., Saillard J.-Y., Hamon J.-R. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2008. – Vol. 47 – № 45 – P.8687–8691.
46. Watkins D.D. Iron(II) complexes with unsubstituted saturated tetraaza macrocyclic ligands of varying ring size / Watkins D.D., Riley D.P., Stone J.A., Busch D.H. // *Inorganic Chemistry* – 1976. – Vol. 15 – № 2 – P.387–393.

47. Matouzenko G.S. Spin Crossover in a Family of Iron(II) Complexes with Hexadentate ligands: Ligand Strain as a Factor Determining the Transition Temperature / Matouzenko G.S., Borshch S.A., Jeanneau E., Bushuev M.B. // *Chemistry – A European Journal* – 2009. – Vol. 15 – № 5 – P.1252–1260.
48. Christiansen L. Synthesis and structure of metal complexes of triaza macrocycles with three pendant pyridylmethyl arms / Christiansen L., Hendrickson D.N., Toftlund H., Wilson S.R., Xie C.L. // *Inorganic Chemistry* – 1986. – Vol. 25 – № 16 – P.2813–2818.
49. Al-Obaidi A.H.R. Observation of biphasic kinetics in light-induced spin-state crossover in an iron(II) complex in solution / Al-Obaidi A.H.R., McGarvey J.J., Taylor K.P., Bell S.E.J., Jensen K.B., Toftlund H. // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* – 1993. – № 6 – P.536–538.
50. Leibold M. Effect of Chelate Ring Size in Iron(II) Isothiocyanato Complexes with Tetradentate Tripyridyl-alkylamine Ligands on Spin Crossover Properties / Leibold M., Kisslinger S., Heinemann F.W., Hampel F., Ichiyanagi Y., Klein M., Homenya P., Renz F., Toftlund H., Brehm G., Schneider S., Reiher M., Schindler S. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* – 2016. – Vol. 642 – № 1 – P.85–94.
51. Li B. Pressure Effects on a Spin-Crossover Monomeric Compound [Fe(pmea)(SCN)₂] (pmea = bis[(2-pyridyl)methyl]-2-(2-pyridyl)ethylamine) / Li B., Wei R.-J., Tao J., Huang R.-B., Zheng L.-S. // *Inorganic Chemistry* – 2010. – Vol. 49 – № 2 – P.745–751.
52. Barra A.-L. High-field/high-frequency EPR studies of spin clusters with integer spin: the multi-frequency approach / Barra A.-L., Gatteschi D., Sessoli R., Sorace L. // *Magnetic Resonance in Chemistry* – 2005. – Vol. 43 – № S1 – P.S183–S191.
53. Schweinfurth D. Tuning Magnetic Anisotropy Through Ligand Substitution in Five-Coordinate Co(II) Complexes / Schweinfurth D., Krzystek J., Atanasov M., Klein J., Hohloch S., Telser J., Demeshko S., Meyer F., Neese F., Sarkar B. // *Inorganic Chemistry* – 2017. – Vol. 56 – № 9 – P.5253–5265.
54. Nehr Korn J. Determination of Large Zero-Field Splitting in High-Spin Co(I) Clathrochelates / Nehr Korn J., Veber S.L., Zhukas L.A., Novikov V.V., Nelyubina Y.V.,

Voloshin Y.Z., Holldack K., Stoll S., Schnegg A. // *Inorganic Chemistry* – 2018. – Vol. 57 – № 24 – P.15330–15340.

55. Schnegg A. Frequency domain Fourier transform THz-EPR on single molecule magnets using coherent synchrotron radiation / Schnegg A., Behrends J., Lips K., Bittl R., Holldack K. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2009. – Vol. 11 – № 31 – P.6820–6825.

56. Nehr Korn J. Recent progress in synchrotron-based frequency-domain Fourier-transform THz-EPR / Nehr Korn J., Holldack K., Bittl R., Schnegg A. // *Journal of Magnetic Resonance* – 2017. – Vol. 280 – P.10–19.

57. Krzystek J. Advanced Paramagnetic Resonance Studies on Manganese and Iron Corroles with a Formal d4 Electron Count / Krzystek J., Schnegg A., Aliabadi A., Holldack K., Stoian S.A., Ozarowski A., Hicks S.D., Abu-Omar M.M., Thomas K.E., Ghosh A., Caulfield K.P., Tonzetich Z.J., Telser J. // *Inorganic Chemistry* – 2020. – Vol. 59 – № 2 – P.1075–1090.

58. Pacyna A.W. General theory of the signal induced in a vibrating magnetometer / Pacyna A.W. // *Journal of Physics E: Scientific Instruments* – 1982. – Vol. 15 – № 6 – P.663.

59. Grosz-Kowski J. The vibration magnetometer / Grosz-Kowski J. // *Journal of Scientific Instruments* – 1937. – Vol. 14 – № 10 – P.335.

60. Gramm K. SQUID Magnetometer for Magnetization Measurements / Gramm K., Lundgren L., Beckman O. // *Physica Scripta* – 1976. – Vol. 13 – № 2 – P.93.

61. Sawicki M. Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism / Sawicki M., Stefanowicz W., Ney A. // *Semiconductor Science and Technology* – 2011. – Vol. 26 – № 6 – P.064006.

62. Boča R. Zero-field splitting in metal complexes / Boča R. // *Coordination Chemistry Reviews* – 2004. – Vol. 248 – № 9 – P.757–815.

63. Wäckerlin C. Giant Hysteresis of Single-Molecule Magnets Adsorbed on a Nonmagnetic Insulator / Wäckerlin C., Donati F., Singha A., Baltic R., Rusponi S., Diller K., Patthey F., Pivetta M., Lan Y., Klyatskaya S., Ruben M., Brune H., Dreiser J. // *Advanced Materials* – 2016. – Vol. 28 – № 26 – P.5195–5199.

64. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics: The Journal of Chemical Physics: Vol 9, No 4 [Электронный ресурс]. URL: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1750906> (дата обращения: 21.03.2023).
65. Evans D.F. 400. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance / Evans D.F. // Journal of the Chemical Society (Resumed) – 1959. – № 0 – P.2003–2005.
66. Schubert E.M. Utilizing the Evans method with a superconducting NMR spectrometer in the undergraduate laboratory / Schubert E.M. // Journal of Chemical Education – 1992. – Vol. 69 – № 1 – P.62.
67. Brennan L. Paramagnetic NMR shifts in cyanoferriochrome c: Investigation of thermal stability and deviations from Curie law behaviour / Brennan L., Turner D.L. // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology – 1997. – Vol. 1342 – № 1 – P.1–12.
68. Bühl M. NMR of Transition Metal Compounds John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 421–431с.
69. Wasylishen R.E. Characterization of NMR Tensors via Experiment and Theory John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 433–447с.
70. Solution NMR of Paramagnetic Molecules, Volume 2 - 1st Edition [Электронный ресурс]. URL: <https://shop.elsevier.com/books/solution-nmr-of-paramagnetic-molecules/bertini/978-0-444-20529-2> (дата обращения: 21.03.2023).
71. Kurland R.J. Isotropic NMR shifts in transition metal complexes: The calculation of the fermi contact and pseudocontact terms / Kurland R.J., McGarvey B.R. // Journal of Magnetic Resonance (1969) – 1970. – Vol. 2 – № 3 – P.286–301.
72. Parigi G. Magnetic susceptibility and paramagnetism-based NMR / Parigi G., Ravera E., Luchinat C. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy – 2019. – Vol. 114–115 – P.211–236.
73. Suturina E.A. Pseudocontact shifts from mobile spin labels / Suturina E.A., Kuprov I. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2016. – Vol. 18 – № 38 – P.26412–26422.
74. McConnell H.M. Isotropic Nuclear Resonance Shifts / McConnell H.M., Robertson R.E. // The Journal of Chemical Physics – 1958. – Vol. 29 – № 6 – P.1361–1365.

75. Charnock G.T.P. A partial differential equation for pseudocontact shift / Charnock G.T.P., Kuprov I. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2014. – Vol. 16 – № 37 – P.20184–20189.
76. Sugita M. Static Magnetic-Field-Induced Phase Lag in the Magnetization Response of Tris(dipicolinato)lanthanides / Sugita M., Ishikawa N., Ishikawa T., Koshihara S., Kaizu Y. // *Inorganic Chemistry* – 2006. – Vol. 45 – № 3 – P.1299–1304.
77. Hiller M. Ligand-Field Energy Splitting in Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets by NMR Spectroscopy / Hiller M., Krieg S., Ishikawa N., Enders M. // *Inorganic Chemistry* – 2017. – Vol. 56 – № 24 – P.15285–15294.
78. Hiller M. A New Class of Lanthanide Complexes with Three Ligand Centered Radicals: NMR Evaluation of Ligand Field Energy Splitting and Magnetic Coupling / Hiller M., Sittel T., Wadepohl H., Enders M. // *Chemistry – A European Journal* – 2019. – Vol. 25 – № 45 – P.10668–10677.
79. Morita T. Comparison of the Magnetic Anisotropy and Spin Relaxation Phenomenon of Dinuclear Terbium(III) Phthalocyaninato Single-Molecule Magnets Using the Geometric Spin Arrangement / Morita T., Damjanović M., Katoh K., Kitagawa Y., Yasuda N., Lan Y., Wernsdorfer W., Breedlove B.K., Enders M., Yamashita M. // *Journal of the American Chemical Society* – 2018. – Vol. 140 – № 8 – P.2995–3007.
80. Krzystek J. Combining HFEPR and NMR Spectroscopies to Characterize Organochromium(III) Complexes with Large Zero-Field Splitting / Krzystek J., Kohl G., Hansen H.-B., Enders M., Telser J. // *Organometallics* – 2019. – Vol. 38 – № 9 – P.2179–2188.
81. Ott J.C. Observability of Paramagnetic NMR Signals at over 10 000 ppm Chemical Shifts / Ott J.C., Suturina E.A., Kuprov I., Nehr Korn J., Schnegg A., Enders M., Gade L.H. // *Angewandte Chemie* – 2021. – Vol. 133 – № 42 – P.23038–23046.
82. Damjanović M. NMR analysis of an Fe(I)–carbene complex with strong magnetic anisotropy / Damjanović M., Samuel P.P., Roesky H.W., Enders M. // *Dalton Transactions* – 2017. – Vol. 46 – № 16 – P.5159–5169.
83. Pavlov A.A. Very Large Magnetic Anisotropy of Cage Cobalt(II) Complexes with a Rigid Cholesteryl Substituent from Paramagnetic NMR Spectroscopy / Pavlov A.A.,

Savkina S.A., Belov A.S., Voloshin Y.Z., Nelyubina Y.V., Novikov V.V. // ACS Omega – 2018. – Vol. 3 – № 5 – P.4941–4946.

84. Novikov V.V. Transition Ion Strikes Back: Large Magnetic Susceptibility Anisotropy in Cobalt(II) Clathrochelates / Novikov V.V., Pavlov A.A., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Savitsky A., Voloshin Y.Z. // The Journal of Physical Chemistry Letters – 2014. – Vol. 5 – № 21 – P.3799–3803.

85. Papánková B. Magneto-structural relationships for a mononuclear Co(II) complex with large zero-field splitting / Papánková B., Boča R., Dlháň L., Nemeč I., Titiš J., Svoboda I., Fuess H. // Inorganica Chimica Acta – 2010. – Vol. 363 – № 1 – P.147–156.

86. Jesson J.P. Optical and Paramagnetic Resonance Spectra of Some Trigonal Co(II) Chelates / Jesson J.P. // The Journal of Chemical Physics – 1966. – Vol. 45 – № 3 – P.1049–1056.

87. Guetlich P. Temperature-dependent $5T_2(\text{Oh})$ / $1A_1(\text{Oh})$ spin equilibrium in a six-coordinate cobalt(III) complex. Investigation by phosphorus-31 NMR in solution / Guetlich P., McGarvey B.R., Kläui W. // Inorganic Chemistry – 1980. – Vol. 19 – № 12 – P.3704–3706.

88. Kläui W. Spin-crossover cobalt(III) complexes: steric and electronic control of spin state / Kläui W., Eberspach W., Guetlich P. // Inorganic Chemistry – 1987. – Vol. 26 – № 24 – P.3977–3982.

89. Weber B. Solution NMR Studies of Iron(II) Spin-Crossover Complexes / Weber B., Walker F.A. // Inorganic Chemistry – 2007. – Vol. 46 – № 16 – P.6794–6803.

90. Mareš J. Ab initio paramagnetic NMR shifts via point-dipole approximation in a large magnetic-anisotropy Co(II) complex / Mareš J., Vaara J. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2018. – Vol. 20 – № 35 – P.22547–22555.

91. Walker F.A. Pulsed EPR and NMR Spectroscopy of Paramagnetic Iron Porphyrinates and Related Iron Macrocycles: How To Understand Patterns of Spin Delocalization and Recognize Macrocycle Radicals / Walker F.A. // Inorganic Chemistry – 2003. – Vol. 42 – № 15 – P.4526–4544.

92. Banci L. Analysis of the Temperature Dependence of the ^1H and ^{13}C Isotropic Shifts of Horse Heart Ferricytochrome c: Explanation of Curie and Anti-Curie Temperature

Dependence and Nonlinear Pseudocontact Shifts in a Common Two-Level Framework / Banci L., Bertini I., Luchinat C., Pierattelli R., Shokhirev N.V., Walker F.A. // *Journal of the American Chemical Society* – 1998. – Vol. 120 – № 33 – P.8472–8479.

93. Petzold H. ¹H NMR spectroscopic elucidation in solution of the kinetics and thermodynamics of spin crossover for an exceptionally robust Fe²⁺ complex / Petzold H., Djomgoue P., Hörner G., Speck J.M., Ruffer T., Schaarschmidt D. // *Dalton Transactions* – 2016. – Vol. 45 – № 35 – P.13798–13809.

94. Petzold H. Spin state variability in Fe²⁺ complexes of substituted (2-(pyridin-2-yl)-1,10-phenanthroline) ligands as versatile terpyridine analogues / Petzold H., Djomgoue P., Hörner G., Heider S., Lochenie C., Weber B., Ruffer T., Schaarschmidt D. // *Dalton Transactions* – 2017. – Vol. 46 – № 19 – P.6218–6229.

95. Flemming Hansen D. Implications of using approximate Bloch–McConnell equations in NMR analyses of chemically exchanging systems: application to the electron self-exchange of plastocyanin / Flemming Hansen D., Led J.J. // *Journal of Magnetic Resonance* – 2003. – Vol. 163 – № 2 – P.215–227.

96. Abergel D. Approximate Solutions of the Bloch–McConnell Equations for Two-Site Chemical Exchange / Abergel D., Palmer A.G. // *ChemPhysChem* – 2004. – Vol. 5 – № 6 – P.787–793.

97. Petzold H. Bis-meridional Fe²⁺ spincrossover complexes of phenyl and pyridyl substituted 2-(pyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolines / Petzold H., Djomgoue P., Hörner G., Lochenie C., Weber B., Ruffer T. // *Dalton Transactions* – 2018. – Vol. 47 – № 2 – P.491–506.

98. Zhang J. Magnetic Anisotropy from Trigonal Prismatic to Trigonal Antiprismatic Co(II) Complexes: Experimental Observation and Theoretical Prediction / Zhang J., Li J., Yang L., Yuan C., Zhang Y.-Q., Song Y. // *Inorganic Chemistry* – 2018. – Vol. 57 – № 7 – P.3903–3912.

99. Lloret F. Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt(II) complexes: Theoretical background and its application / Lloret F., Julve M., Cano J., Ruiz-García R., Pardo E. // *Inorganica Chimica Acta* – 2008. – Vol. 361 – № 12 – P.3432–3445.

100. Ozumerzifon T.J. Toward steric control of guest binding modality: a cationic Co(II) complex exhibiting cation binding and zero-field relaxation / Ozumerzifon T.J., Bhowmick I., Spaller W.C., Rappé A.K., Shores M.P. // *Chemical Communications* – 2017. – Vol. 53 – № 30 – P.4211–4214.
101. Glaser T. Rational design of single-molecule magnets: a supramolecular approach / Glaser T. // *Chemical Communications* – 2010. – Vol. 47 – № 1 – P.116–130.
102. Pyykkönen A. Paramagnetic Pyrazolylborate Complexes Tp₂M and Tp*₂M: ¹H, ¹³C, ¹¹B, and ¹⁴N NMR Spectra and First-Principles Studies of Chemical Shifts / Pyykkönen A., Feher R., Köhler F.H., Vaara J. // *Inorganic Chemistry* – 2020. – Vol. 59 – № 13 – P.9294–9307.
103. Ravera E. A Quantum Chemistry View on Two Archetypical Paramagnetic Pentacoordinate Nickel(II) Complexes Offers a Fresh Look on Their NMR Spectra / Ravera E., Gigli L., Czarniecki B., Lang L., Kümmerle R., Parigi G., Piccioli M., Neese F., Luchinat C. // *Inorganic Chemistry* – 2021. – Vol. 60 – № 3 – P.2068–2075.
104. Neese F. The ORCA quantum chemistry program package / Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. // *The Journal of chemical physics* – 2020. – Vol. 152 – № 22 – P.224108.
105. Coskun D. Evaluation of the Performance of the B3LYP, PBE0, and M06 DFT Functionals, and DBLOC-Corrected Versions, in the Calculation of Redox Potentials and Spin Splittings for Transition Metal Containing Systems / Coskun D., Jerome S.V., Friesner R.A. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2016. – Vol. 12 – № 3 – P.1121–1128.
106. Tsuzuki S. Accuracy of intermolecular interaction energies, particularly those of hetero-atom containing molecules obtained by DFT calculations with Grimme's D2, D3 and D3BJ dispersion corrections / Tsuzuki S., Uchimaru T. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2020. – Vol. 22 – № 39 – P.22508–22519.
107. Takano Y. Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for Aqueous Solvation Free Energies of Neutral and Ionic Organic Molecules / Takano Y., Houk K.N. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2005. – Vol. 1 – № 1 – P.70–77.

108. Ludwig J. Cyclotron resonance of single-valley Dirac fermions in nearly gapless HgTe quantum wells / Ludwig J., Vasilyev Yu.B., Mikhailov N.N., Poumirol J.M., Jiang Z., Vafek O., Smirnov D. // *Physical Review B* – 2014. – Vol. 89 – № 24 – P.241406.

7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах

1. Pavlov A.A. A trigonal prismatic cobalt(II) complex as a single molecule magnet with a reduced contribution from quantum tunneling / Pavlov A.A., **Aleshin D.**, Savkina S., Belov A., Efimov N., Nehr Korn J., Ozerov M., Voloshin Y., Nelyubina Y., Novikov V. // *ChemPhysChem* – 2019. – Vol. 20 – P.1001–1005.
2. Diego R. Coordination [CoII₂] and [CoIIZnII] Helicates Showing Slow Magnetic Relaxation / Diego R., Pavlov A., Darawsheh M., **Aleshin D.**, Nehr Korn J., Nelyubina Y., Roubeau O., Novikov V., Aromí G. // *Inorganic Chemistry* – 2019. – Vol. 58 – № 15 – P.9562–9566.
3. **Aleshin D.Yu.** Unravelling of a [High Spin—Low Spin] ↔ [Low Spin—High Spin] Equilibrium in Spin-Crossover Iron(II) Dinuclear Helicates Using Paramagnetic NMR Spectroscopy / Aleshin D.Yu., Diego R., Barrios L.A., Nelyubina Y.V., Aromí G., Novikov V.V. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2022. – Vol. 61 – № 3 – P.e202110310.
4. Pavlov A.A. Analysis of reduced paramagnetic shifts as an effective tool in NMR spectroscopy / Pavlov A.A., Novikov V.V., Nikovskiy I.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., **Aleshin D.Y.** // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2022. – Vol. 24 – № 2 – P.1167–1173.
5. Nikovskiy I. Selective Pathway toward Heteroleptic Spin-Crossover Iron(II) Complexes with Pyridine-Based N-Donor Ligands / Nikovskiy I., **Aleshin D.Yu.**, Novikov V.V., Polezhaev A.V., Khakina E.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V. // *Inorganic Chemistry* – 2022. – Vol. 61 – № 51 – P.20866–20877.

Тезисы докладов

1. **Aleshin D. Yu**, Pavlov A.A., Aromi. G, Novikov V.V., Double step spin transition in binuclear Fe-Fe helicates with encapsulated anion by NMR spectroscopy // *Magnetic*

resonance and its applications «Spinus 2021». – 29 March – 2 April 2021. – Russia, Saint Petersburg. – Book of Abstract. – P. 178-179.

2. **Aleshin D.**, Pavlov A., Diego R., Darawsheh M., Nehr Korn J., Nelyubina Yu., Roubeau Oli., Novikov V., Aromí G., NMR Spectroscopy and Magnetometry of the Cobalt(II) Single Molecule Magnet with Unusual Coordination Geometry // Small molecule NMR conference «SMASH 2019». – 22–25 September 2019. – Porto, Portugal. – Book of Abstract. – P. 180-181.

3. **Aleshin D.Yu.**, Pavlov A. A., A new single molecule magnet based on cobalt(II) tris-imidazole-oximate: NMR and magnetometry // V School for young scientists «Magnetic resonance and magnetic phenomena in chemical and biological physics». – 15–20 September, 2018. – Russia, Saint Petersburg. – Book of Abstract. – P. 8.

7. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

TMS – тетраметилсилан

MMM – мономолекулярный магнит

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ППС – приведенный парамагнитный сдвиг

trp – 2,2';6',2''-терпиридин

DFT – теория функционала плотности

saο – салицилальдоксим

pdm – пиридин-2,6-диметанол

methedi – 2,2'-((1-гидроксипропан-2-ил)азандиил)диуксусная кислота

MesIm – 1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолий

tra – трис((пиррол-2-ил)метил)амин

trpa – трис[2-(2-пиридил)этил]амин

rpea – N,N-бис[(2-пиридил)метил]-2-(2-пиридил)этиламин

rpar – N,N-bis[2-(2-pyridyl)ethyl]-(2-pyridyl)methylamine

Napth – нафталин

Bip – 2,2'-би-1,4,5,6-тетрагидропиримидин

tren – [(2-пиридил)-3-аза-3-бутенил]амин

mpz – трис(2,4 диметил пиразолил)

PAR – парамагнитный

PCS – псевдоконтактный

CS – контактный

CASSCF – полное активное пространство

8. ПРИЛОЖЕНИЕ

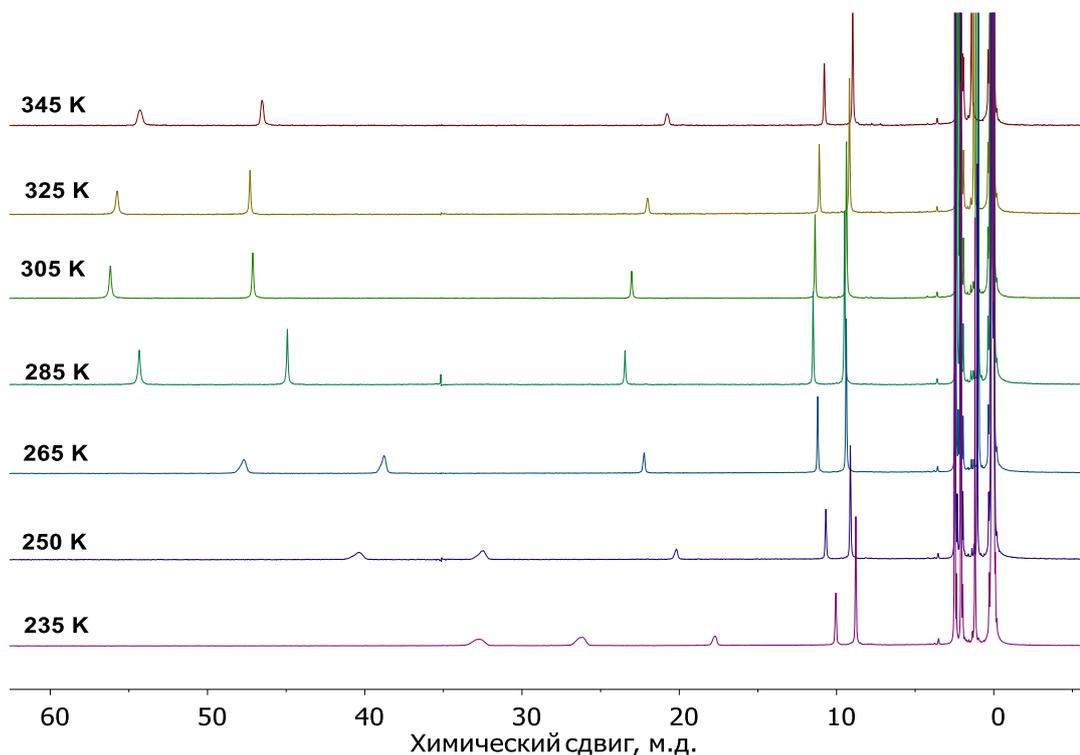


Рисунок П1. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OAc}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П1. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OAc}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при различных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.					
	m-PhCl ₂	p-PhCl ₂	ОН	p-Py	Pz	m-Py
235	1,19	8,77	10,04	17,72	26,25	32,68
250	1,05	9,12	10,68	20,18	32,49	40,37
265	0,96	9,38	11,2	22,23	38,78	47,7
285	1	9,49	11,49	23,45	44,92	54,34
305	1,13	9,37	11,36	23,02	47,12	56,18
325	1,27	9,18	11,1	22,01	47,3	55,74
345	1,41	8,97	10,78	20,78	46,53	54,29

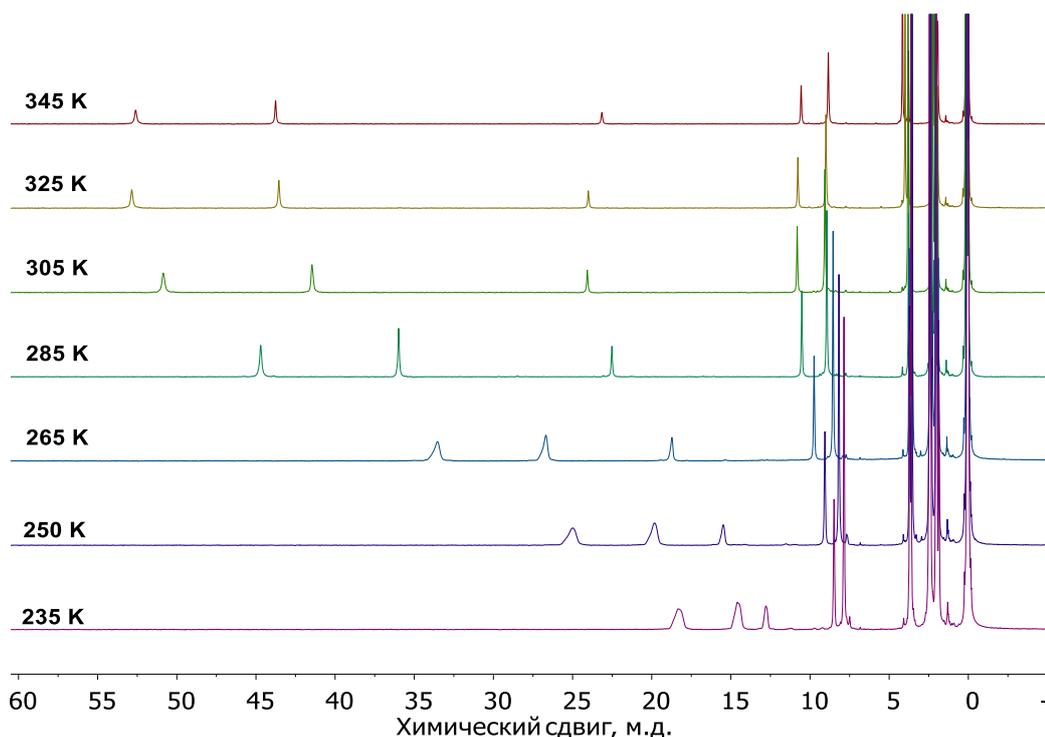


Рисунок П2. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OMe}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П2. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OMe}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при различных температурах .

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.					
	Me	m-PhCl ₂	p-PhCl ₂	p-Py	Pz	m-Py
345	4,16	8,85	10,56	23,15	43,76	52,61
325	4,00	9,00	10,77	24,00	43,55	52,85
305	3,81	9,06	10,81	24,07	41,47	50,86
285	3,63	8,94	10,52	22,52	35,99	44,70
265	3,54	8,55	9,74	18,72	26,69	33,53
250	3,56	8,18	9,06	15,48	19,85	24,96
235	3,62	7,85	8,48	12,79	14,59	18,32

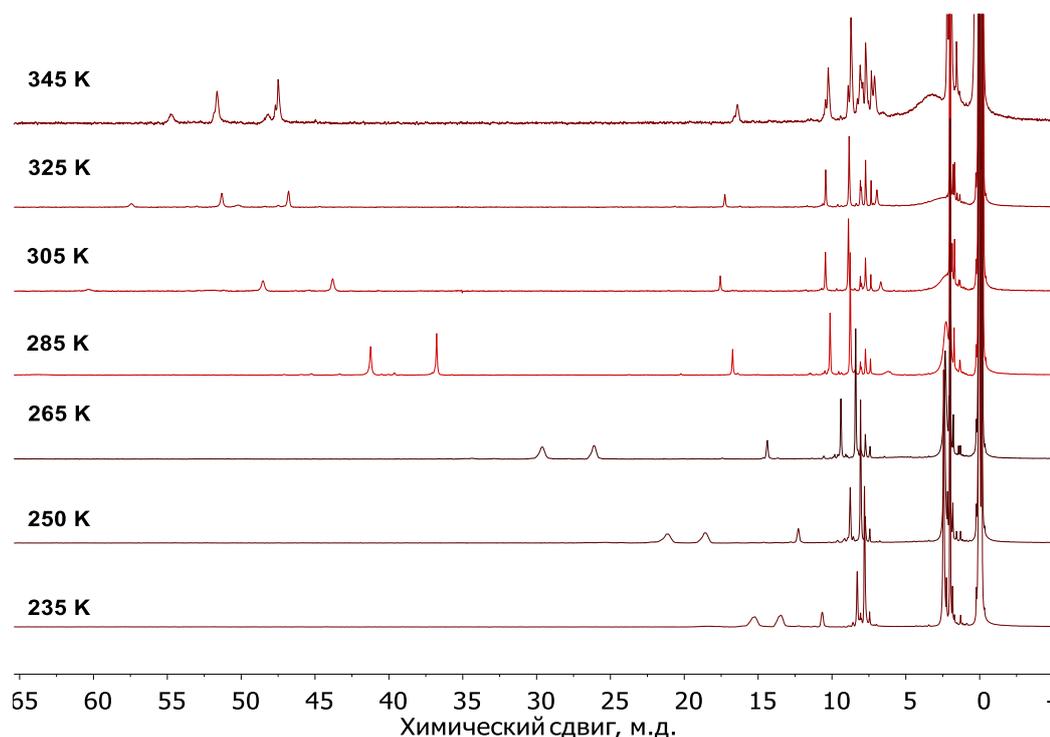


Рисунок ПЗ. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OTf}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица ПЗ. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OTf}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.				
	m-PhCl ₂	p-PhCl ₂	p-Py	Pz	m-Py
345	8,72	10,26	16,40	47,50	51,64
325	9,07	10,66	17,48	47,02	51,53
305	9,12	10,68	17,79	44,04	48,75
285	8,96	10,34	16,94	36,98	41,45
265	8,57	9,57	14,55	26,32	29,84
250	8,21	8,91	12,42	18,70	21,31
235	7,93	8,42	10,80	13,60	15,37

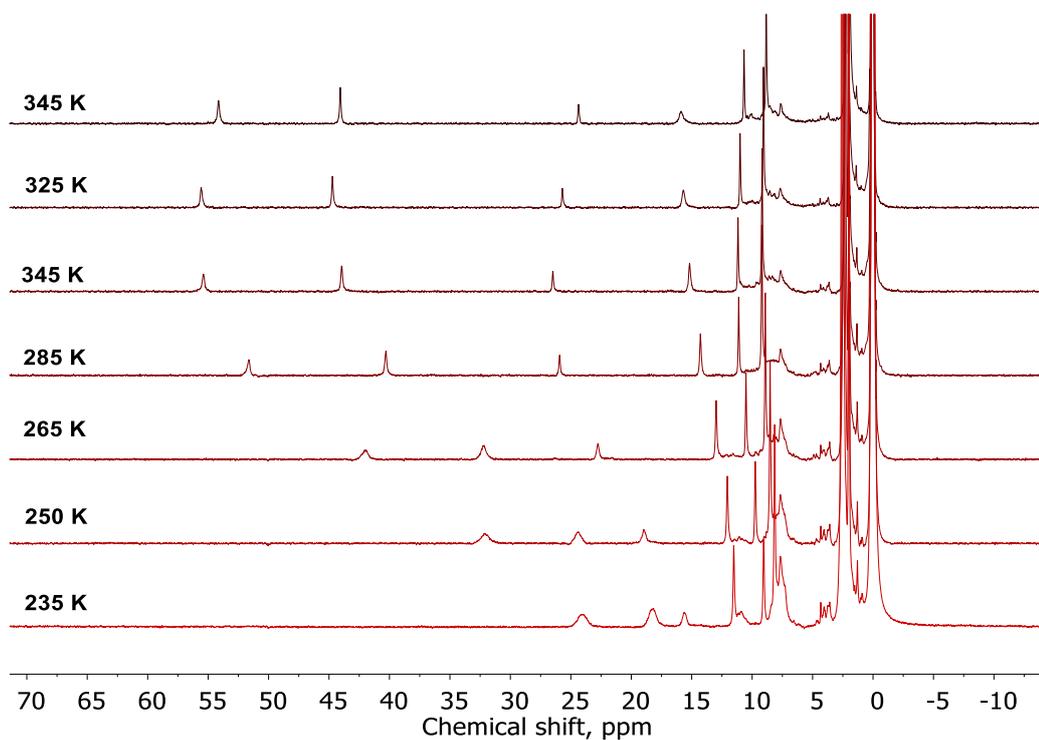


Рисунок П4. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П4. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.					
	m-PhCl ₂	p-PhCl ₂	ОН	p-Py	Pz	m-Py
345	8,86	10,70	15,90	24,38	44,09	54,16
325	9,07	11,00	15,69	25,70	44,73	55,58
305	9,23	11,22	15,22	26,54	44,01	55,43
285	9,25	11,16	14,33	25,98	40,34	51,69
265	8,96	10,56	13,02	22,80	32,28	42,05
250	8,55	9,78	12,09	18,99	24,42	32,15
235	8,18	9,08	11,55	15,62	18,22	24,05

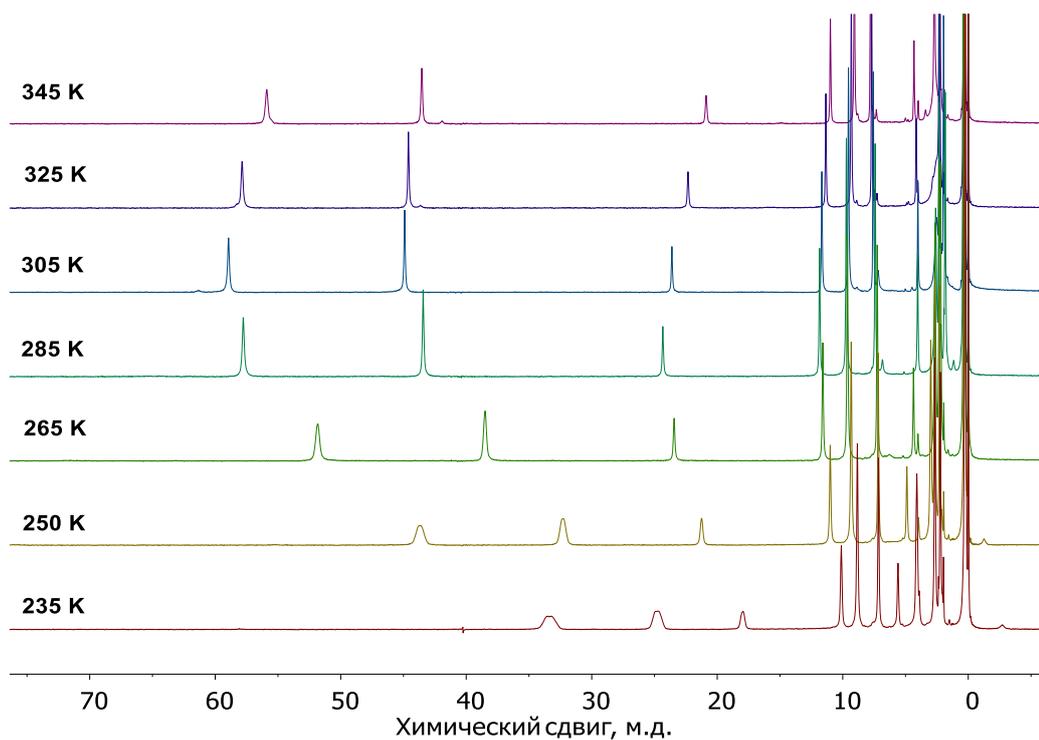


Рисунок П5. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{Ph}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П5. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{Ph}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.						
	m-Ph	p-Ph	m-PhCl ₂	p-PhCl ₂	p-Py	Pz	m-Py
345	4,32	7,78	9,07	10,98	20,88	43,54	55,9
325	4,15	7,69	9,32	11,35	22,32	44,6	57,86
305	4,01	7,57	9,54	11,67	23,61	44,9	58,94
285	4,03	7,42	9,71	11,84	24,33	43,43	57,76
265	4,36	7,25	9,63	11,59	23,43	38,49	51,83
250	4,89	7,17	9,32	11,00	21,24	32,37	43,69
235	5,59	7,15	8,83	10,11	17,93	24,73	33,37

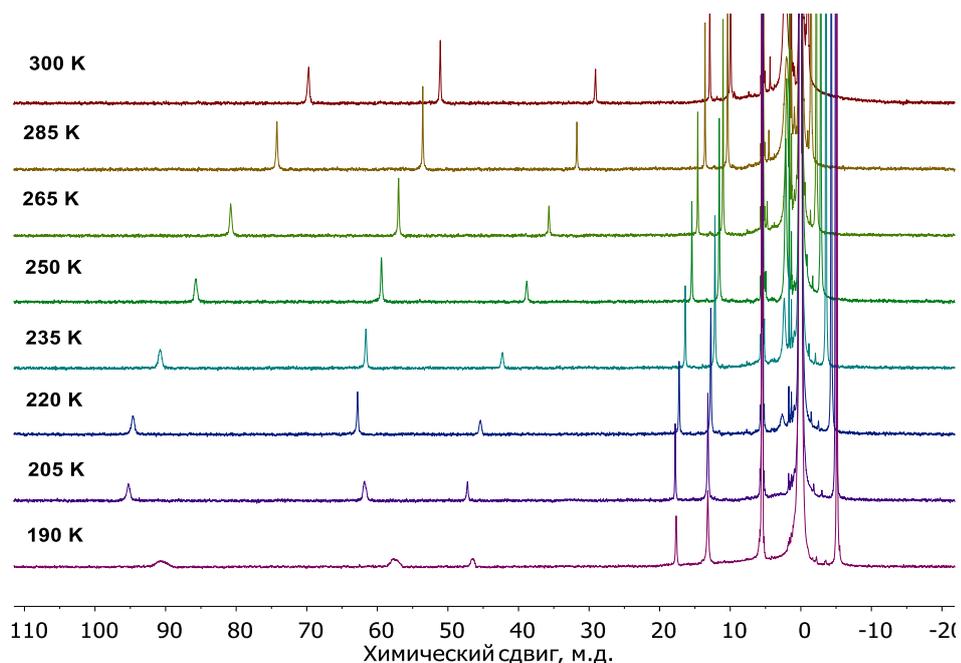


Рисунок П6. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{t-Bu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе дихлорметана- d_2 при разных температурах.

Таблица П6. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{t-Bu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе дихлорметана- d_2 при разных температурах .

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.					
	t-Bu	m-PhCl ₂	p-PhCl ₂	p-Py	Pz	m-Py
300	-0,93	10,05	13,01	29,31	51,30	70,08
290	-1,22	10,32	13,44	30,97	52,88	72,90
280	-1,56	10,63	13,93	32,86	54,60	76,08
265	-2,15	11,15	14,76	35,96	57,28	81,24
250	-2,76	11,67	15,58	39,02	59,61	85,98
235	-3,50	12,29	16,53	42,51	61,81	91,09
220	-4,25	12,88	17,39	45,62	62,96	94,88
205	-4,86	13,29	17,93	47,43	61,95	95,46
190	-5,06	13,28	17,78	46,58	57,41	90,54

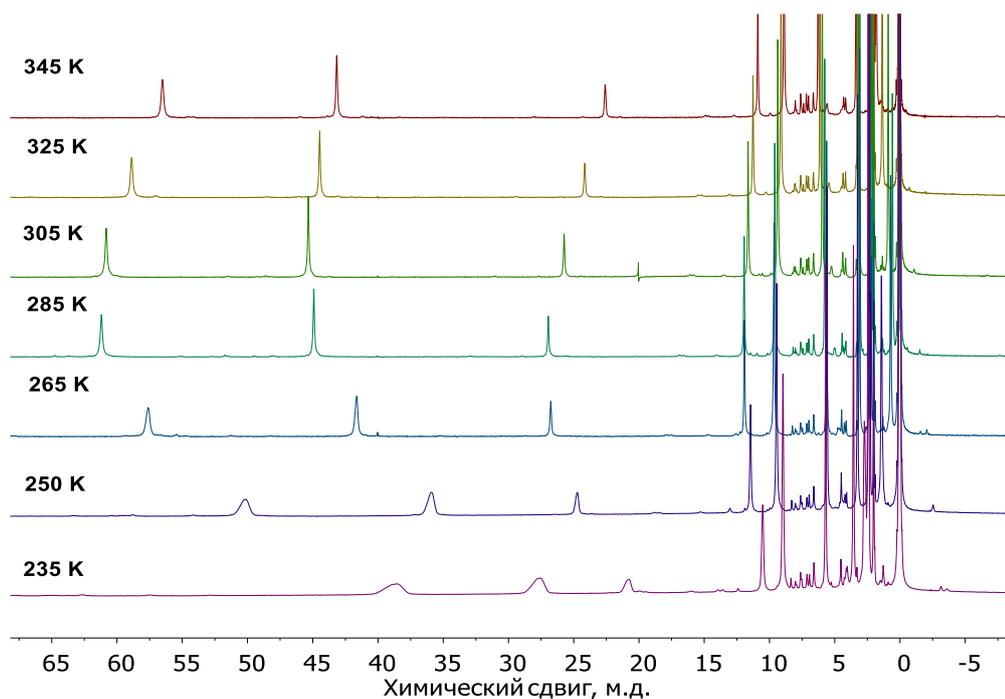


Рисунок П7. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{PhNH}_2})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах .

Таблица П7. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{PhNH}_2})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах .

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.							
	m-Py	Pz	p-Py	p-PhCl ₂	m-PhCl ₂	p-Ph	m-Ph	NH ₂
345	38,68	27,67	20,81	10,57	9,02	5,75	3,62	2,78
325	50,34	35,99	24,78	11,51	9,51	5,66	3,32	1,49
305	57,67	41,7	26,82	11,99	9,72	5,69	3,16	0,79
285	61,26	44,98	27,01	12,01	9,66	5,83	3,14	0,65
265	60,88	45,39	25,79	11,69	9,42	6,01	3,21	0,96
250	58,91	44,5	24,19	11,3	9,15	6,16	3,3	1,4
235	56,53	43,18	22,61	10,91	8,9	6,29	3,38	1,84

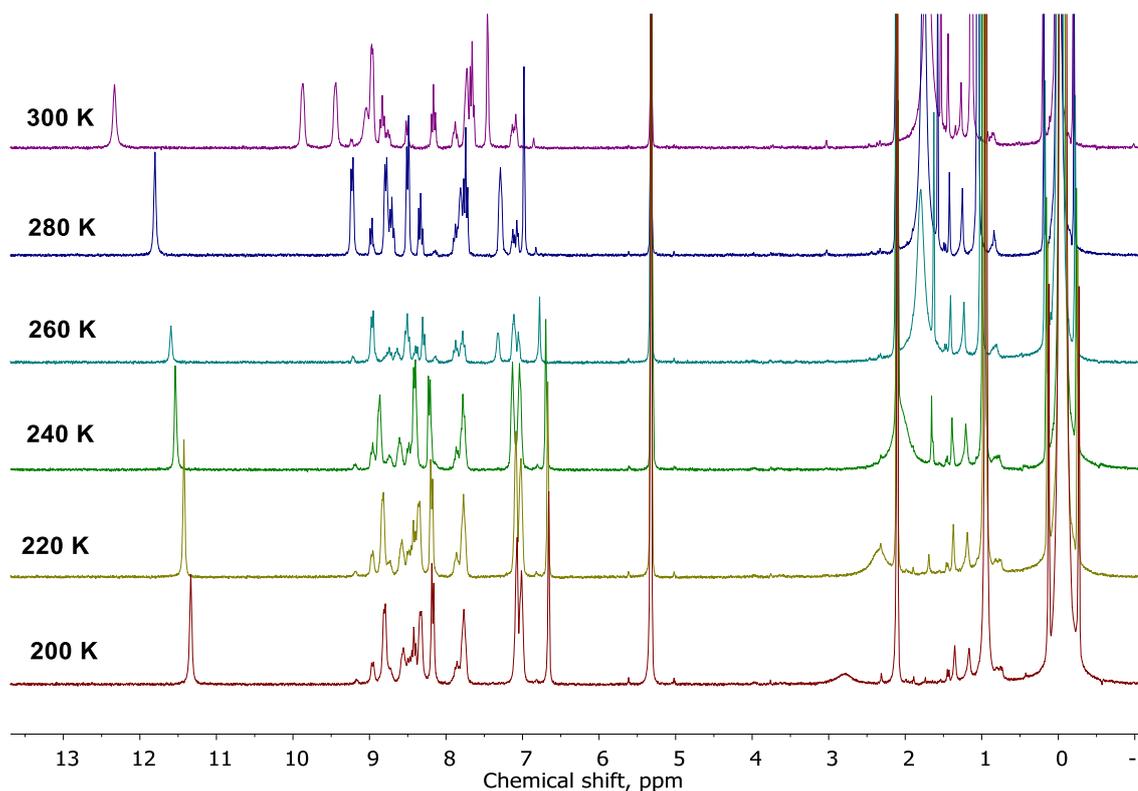


Рисунок П8. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{H}})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах .

Таблица П8. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{H}})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах .

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.		
	Pz	NH	t-Bu
200	6.73	11.4	1.02
220	6.72	11.48	1.02
240	6.74	11.58	1.02
260	6.8	11.62	1.03
280	6.99	11.81	1.06
300	7.46	12.33	1.13

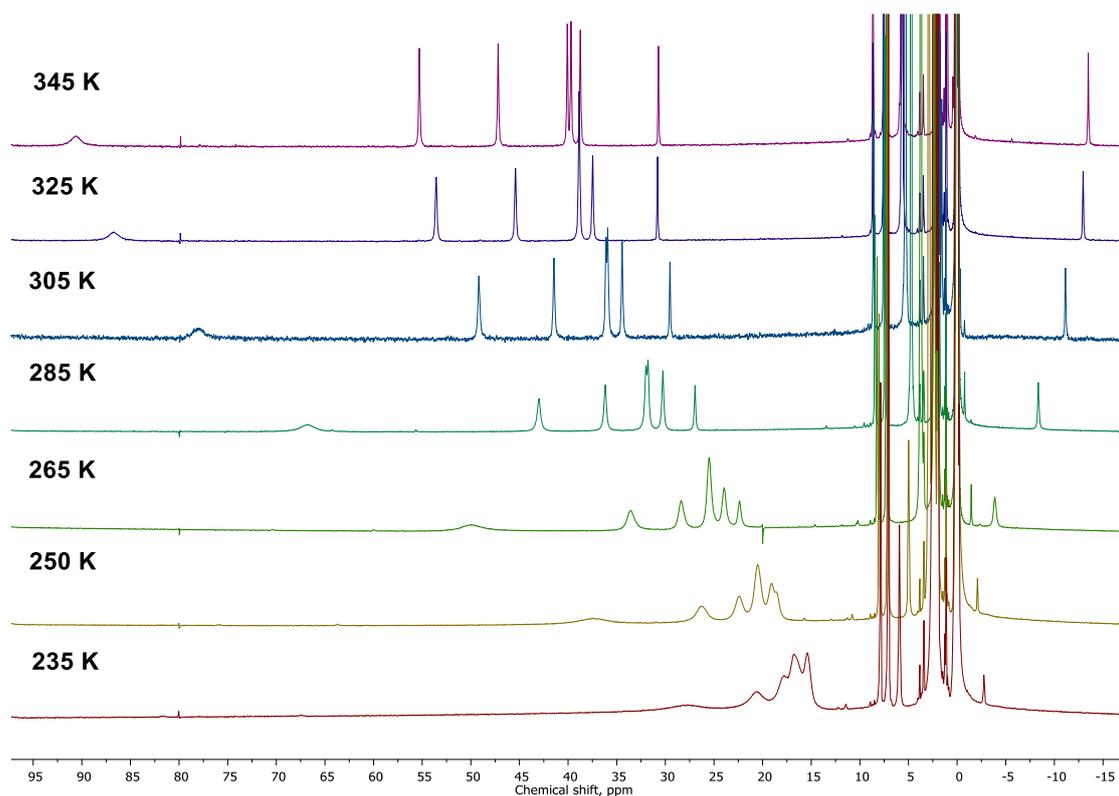


Рисунок П9. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhF}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П9. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhF}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.											
	6,6''-tpy	5,5''-tpy	4,4''-tpy	3,3''-tpy	3',5'-tpy	4'-tpy	m-PhF ₂	p-PhF ₂	Pz	p-Py	m-Py	t-Bu
235	27.72	20.6	5.99	15.43	17.85	15.43	7.11	7.93	16.77	-	16.77	2.31
250	37.54	26.39	5.07	19.15	22.51	18.64	7.24	8.11	20.6	-	20.6	2.98
265	50.1	33.59	3.82	24.06	28.46	22.47	7.4	8.33	25.6	-3.77	25.6	3.82
285	66.96	43.12	2.56	30.39	36.31	27.09	7.58	8.59	31.92	-8.21	32.13	4.86
305	78.28	49.32	1.72	34.58	41.59	29.66	7.66	8.73	36.06	-11	36.24	5.45
325	86.87	53.71	1.25	37.62	45.56	30.95	7.7	8.8	39	-12.8	39	5.8
345	90.76	55.43	1.16	38.87	47.33	30.84	7.67	8.79	39.83	-13.3	40.22	5.86

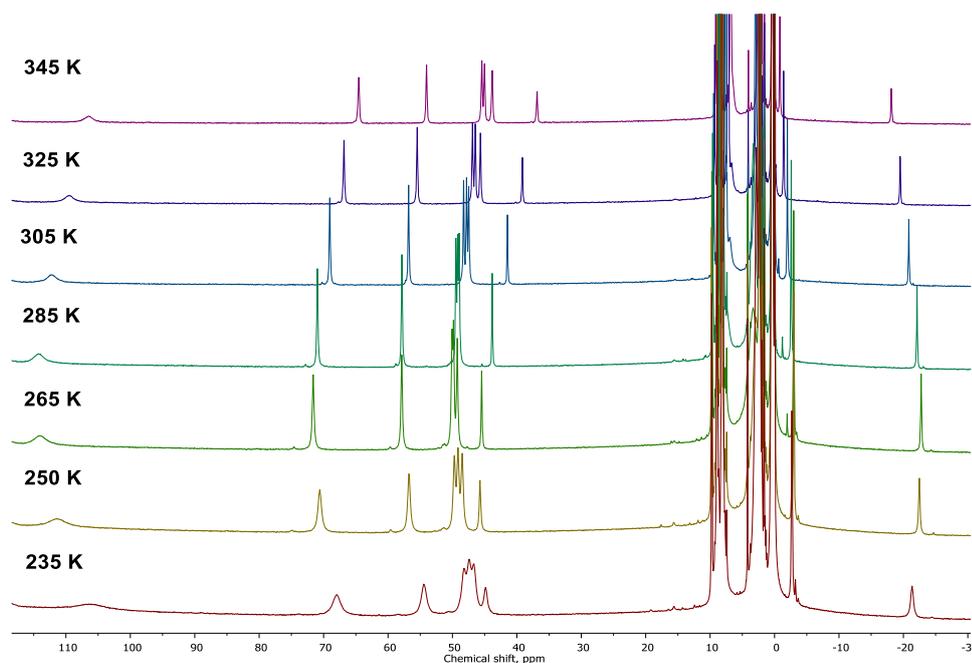


Рисунок П10. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhCl}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П10. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{PhCl}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Т, К	Химический сдвиг, м.д.											
	6,6''- tpy	5,5''- tpy	4,4''- tpy	3,3''- tpy	3',5'- tpy	4'- tpy	m- PhCl ₂	p- PhCl ₂	Pz	p-Py	m-Py	t-Bu
235	105.96	67.92	-2.69	46.67	54.45	44.87	8.91	9.74	47.45	-21.3	48.2	8.11
250	111.17	70.59	-2.99	48.48	56.74	45.72	8.92	9.77	49.14	-22.4	49.71	8.29
265	114	71.62	-2.97	49.25	57.87	45.46	8.87	9.74	49.84	-22.7	50.06	8.27
285	114.15	70.97	-2.59	48.96	58.85	43.83	8.76	9.61	49.18	-22.1	49.46	8
305	112.14	69.04	-1.99	47.47	56.8	41.46	8.62	9.45	47.81	-20.8	48.26	7.61
325	109.47	66.83	-1.41	45.65	55.47	39.13	8.49	9.29	46.45	-19.4	46.88	7.21
345	106.39	64.53	-0.83	43.82	54.01	36.86	8.37	9.14	45.03	-18.1	45.43	6.82

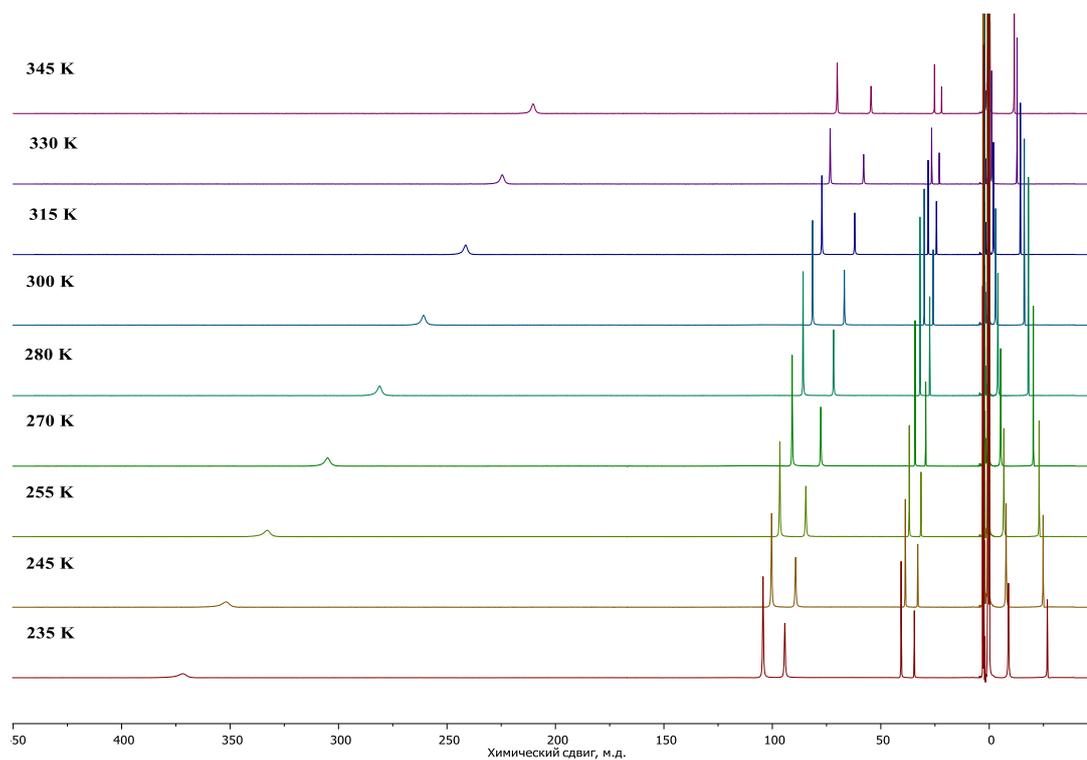


Рисунок П11. Спектры ^1H ЯМР для клатрохелата кобальта(II) (рис. 49) в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П11. Химические сдвиги ^1H ЯМР для клатрохелата кобальта(II) (рис. 49) в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.					
	o-Ph	m-Ph	p-Ph	Me	Me-Imz	4-Imz
235	93,69	40,04	33,95	-9,45	-27,37	371,16
245	88,71	38,14	32,4	-8,33	-25,38	351,1
255	84	36,34	30,94	-7,28	-23,51	332,42
270	77,19	33,73	28,82	-5,72	-20,81	304,76
285	71,33	31,48	27	-4,42	-18,49	280,65
300	66,41	29,6	25,47	-3,32	-16,56	260,46
315	61,67	27,8	24	2,28	-14,71	241,09
345	57,6	26,24	22,73	-1,4	-13,13	224,2

Таблица П12. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в растворе метанола- d_3 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.							
	1-Py	2-Py	4-Ph	4-Py	Pz	1-Ph	3-Ph	3-Py
330	159,74	54,7	10,59	40,03	40,52	26,69	6,1	10,75
320	165,85	56,47	10,74	40,96	41,42	27,77	6,05	10,81
310	172,42	58,38	10,91	41,95	42,39	28,98	6	10,91
300	179,54	60,40	11,10	42,96	43,37	30,27	5,95	10,99
290	186,53	62,43	11,26	43,98	44,33	31,59	5,9	11,28
280	194,02	64,59	11,18	45,39	45,02	33,02	5,85	11,49
270	202,13	66,89	11,27	46,47	46,13	34,58	5,79	11,71
260	211,09	69,37	11,38	47,61	47,27	36,28	5,73	11,94
250	220,54	72,09	11,49	48,51	48,83	38,18	5,66	12,2
240	231,47	75,08	11,61	49,83	50,14	40,32	5,55	12,48
230	242	78,28	11,72	51,38	51,38	42,64	5,49	12,77
220		82,05	11,88	52,80	53,10	45,50	5,40	13,15
210		86,48	12,04	54,65	54,65	48,98	5,28	13,56
200		90,04	12,17	56,00	56,00	51,77	5,16	13,90
190	297	95,38	12,36	57,95	57,95	57,95	5	14,41

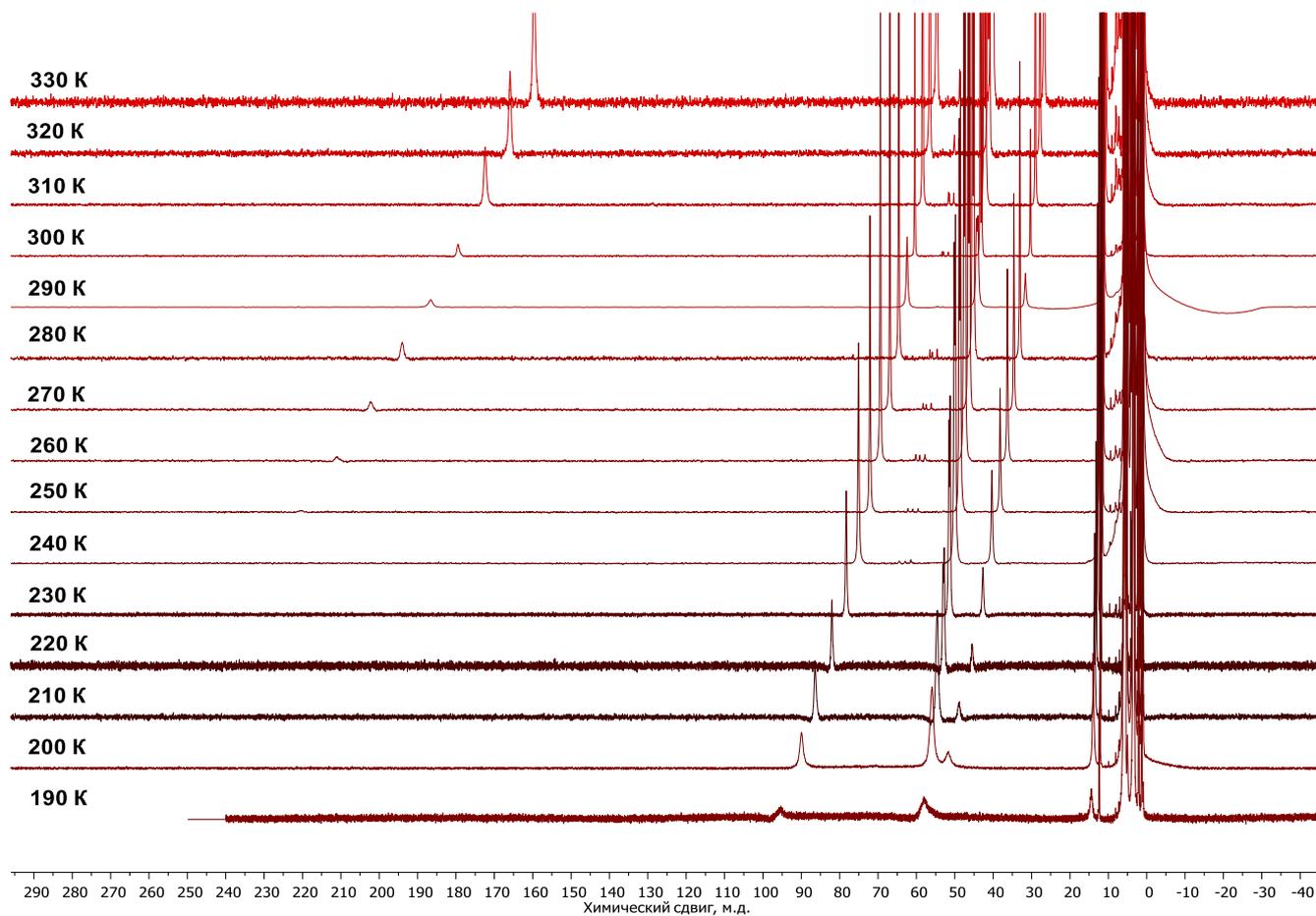


Рисунок П12. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в растворе метанола- d_3 при разных температурах.

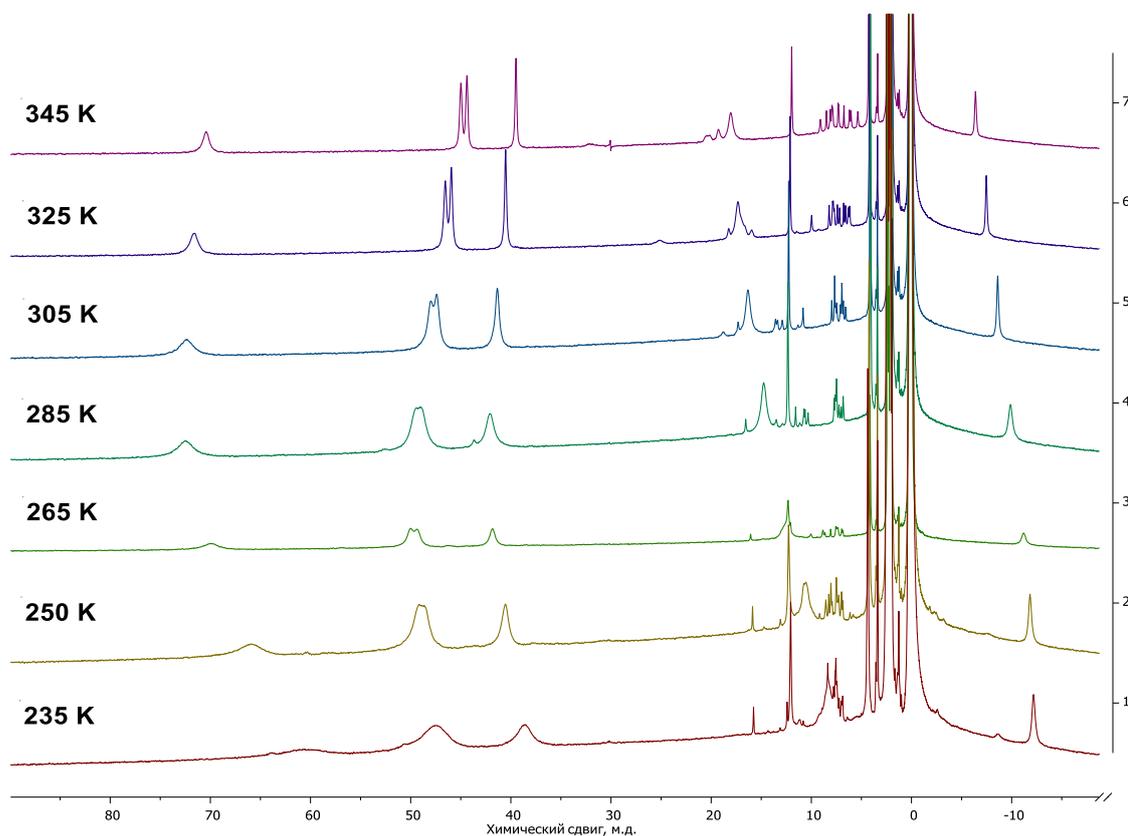


Рисунок П13. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П13. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.							
	1	4	5	2	6	9	8	7
235	52,15	39,86	40,06	30,41	-4,32	4,39	-3,46	-21,19
250	57,81	41,50	41,21	32,34	-2,11	4,61	-3,58	-20,83
265	61,75	42,33	41,93	33,60	-0,30	4,65	-3,67	-20,22
285	64,35	41,83	41,52	33,85	2,15	4,67	-3,72	-18,89
305	64,30	40,38	39,96	33,13	3,70	4,59	-3,70	-17,60
325	64,50	38,90	38,50	32,30	4,72	4,46	-3,64	-16,47
345	62,28	37,34	36,94	31,27	5,41	4,29	-3,56	-15,39

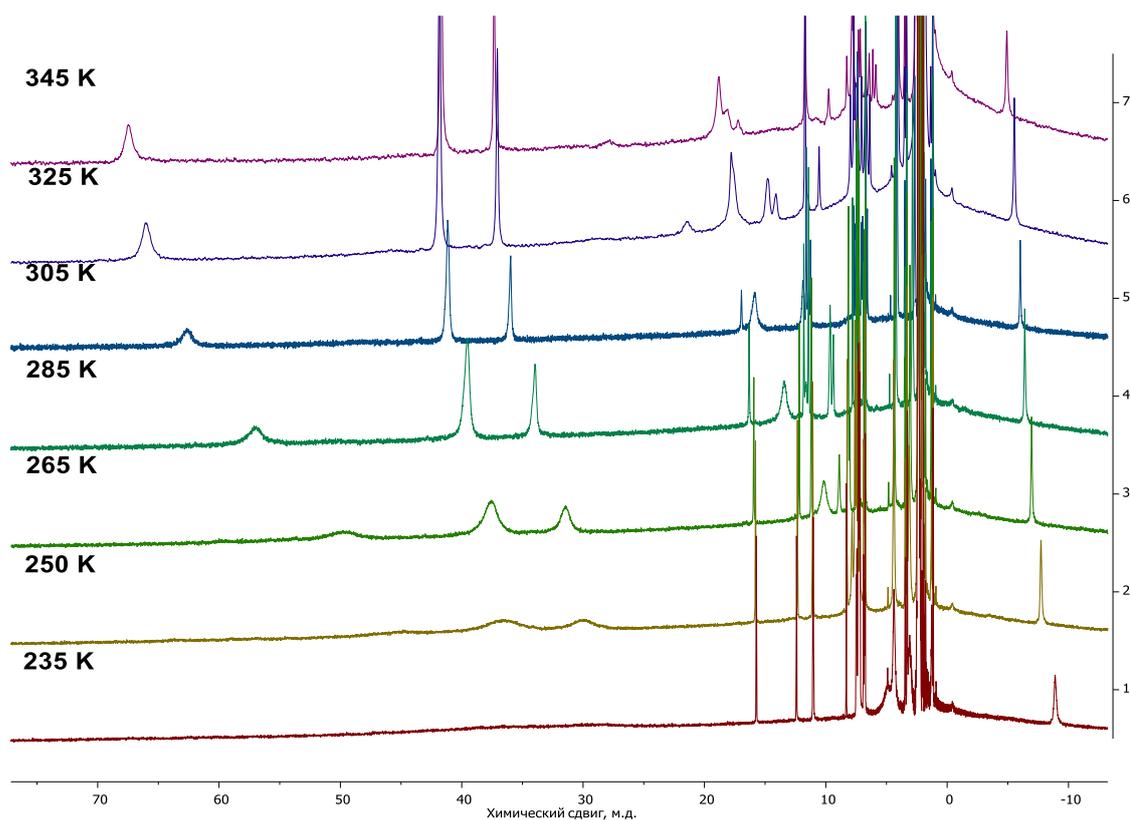


Рисунок П14. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П14. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.							
	1	4_5	2	9	7	6	3	8
235	-	-	-	1,63	-16,54	2,31	-3,15	-4,59
250	36,86	29,01	21,74	1,67	-15,35	2,38	-3,13	-4,55
265	41,49	29,95	23,32	1,78	-14,57	2,52	-3,16	-4,60
285	48,78	31,93	25,78	2,01	-14,01	2,91	-3,30	-4,81
305	54,42	33,53	27,77	2,21	-13,64	3,55	-3,40	-4,99
325	57,84	34,25	28,87	2,30	-13,16	4,38	-3,46	-5,08
345	59,31	34,10	29,13	2,30	-12,53	5,43	-3,46	-5,06

Таблица П15. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ в растворе метанола- d_4 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.							
	9	7	8	3	1	4_5	2	9
190	2,03	-24,65	-	-	-	-	-	2,03
193	2,00	-24,11	-	-	-	-	-	2,00
196	1,98	-23,66	-	-	-	-	-	1,98
198	1,95	-23,29	-	-	-	-	-	1,95
200	1,92	-22,96	-	-	-	-	-	1,92
210	1,77	-20,89	-	-	-	-	-	1,77
220	1,64	-19,18	-	-	-	-	-	1,64
230	1,53	-17,73	-3,46	-	-	-	-	1,53
240	1,44	-16,46	-3,34	-	-	-	-	1,44
250	1,39	-15,46	-3,27	-	-	26,36	19,94	1,39
260	1,37	-14,68	-3,21	-4,00	33,97	26,04	20,17	1,37
270	1,39	-14,07	-3,18	-3,96	36,12	26,30	20,79	1,39
280	1,45	-13,64	-3,18	-3,98	38,88	26,86	21,66	1,45
290	1,54	-13,40	-3,21	-4,04	42,10	27,79	22,79	1,54
300	1,66	-13,29	-3,26	-4,15	45,49	28,83	24,08	1,66
310	1,77	-13,24	-3,32	-7,53	48,44	29,80	25,21	1,77
320	1,87	-13,19	-3,37	-4,34	50,97	30,63	26,17	1,87

Таблица П16. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ в растворе метанола- d_4 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.							
	9	7	1	4	5	2	8	3
190	3,76	-26,73	-	-	-	-	-	-
193	3,72	-26,22	-	-	-	-	-	-
196	3,67	-25,60	-	-	-	-	-	-
198	3,64	-25,14	-	-	-	-	-	-
200	3,62	-24,69	-	-	-	-	-	-
210	3,51	-22,83	-	-	-	-	-	-
220	3,47	-21,34	-	-	-	-	-3,27	-
230	3,49	-20,35	-	-	-	-	-3,26	-
240	3,56	-19,73	41,71	32,73	32,93	24,65	-3,28	-4,42
250	3,68	-19,36	44,45	33,79	33,98	25,79	-3,34	-4,49
260	3,84	-19,17	48,95	35,33	35,25	27,43	-3,41	-4,62
270	3,98	-19,07	52,51	36,62	36,34	28,89	-3,48	-4,75
280	4,10	-18,96	55,72	37,68	37,35	30,13	-3,54	-4,86
290	4,17	-18,74	58,33	38,32	38,01	31,03	-3,58	-4,92
300	4,19	-18,40	60,07	38,60	38,27	31,55	-3,61	-4,93
310	4,18	-18,00	61,01	38,50	38,18	31,68	-3,63	-4,92
320	4,17	-17,53	61,26	38,20	37,82	31,55	-3,60	-4,90

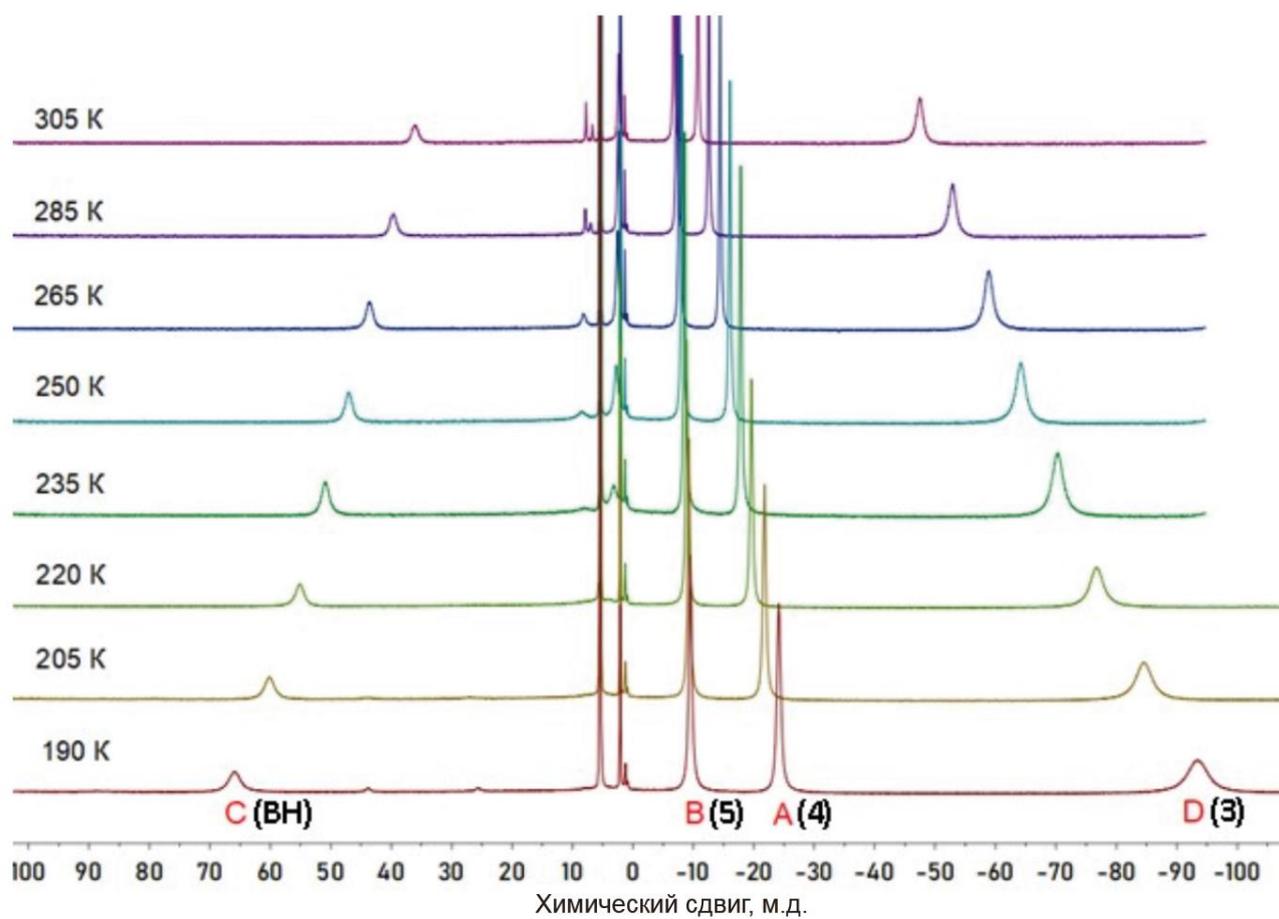


Рисунок П15. Спектры ^1H ЯМР для комплекса **1** в растворе дихлорметана- d_2 при разных температурах. Сигналы соотнесены с номерами протонов согласно рисунку 76.

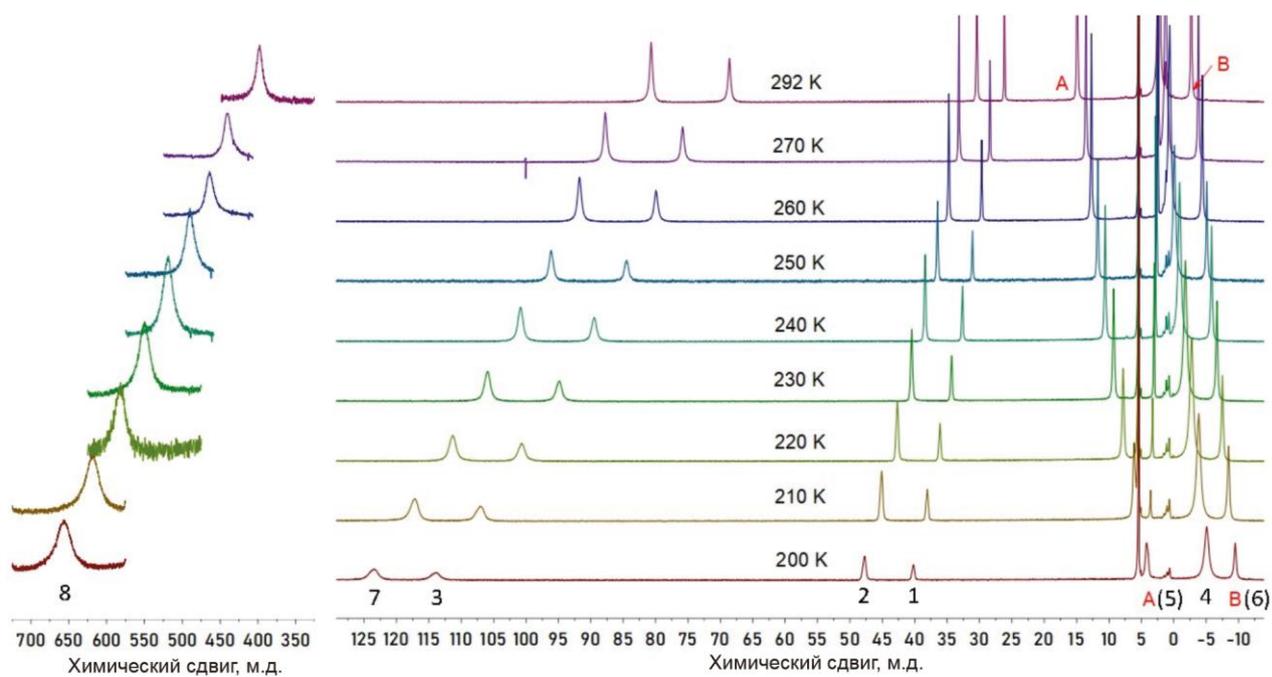


Рисунок П16. Спектры ^1H ЯМР для комплекса **2** в растворе дихлорметана- d_2 при разных температурах. Сигналы соотнесены с номерами протонов согласно рисунку 76.

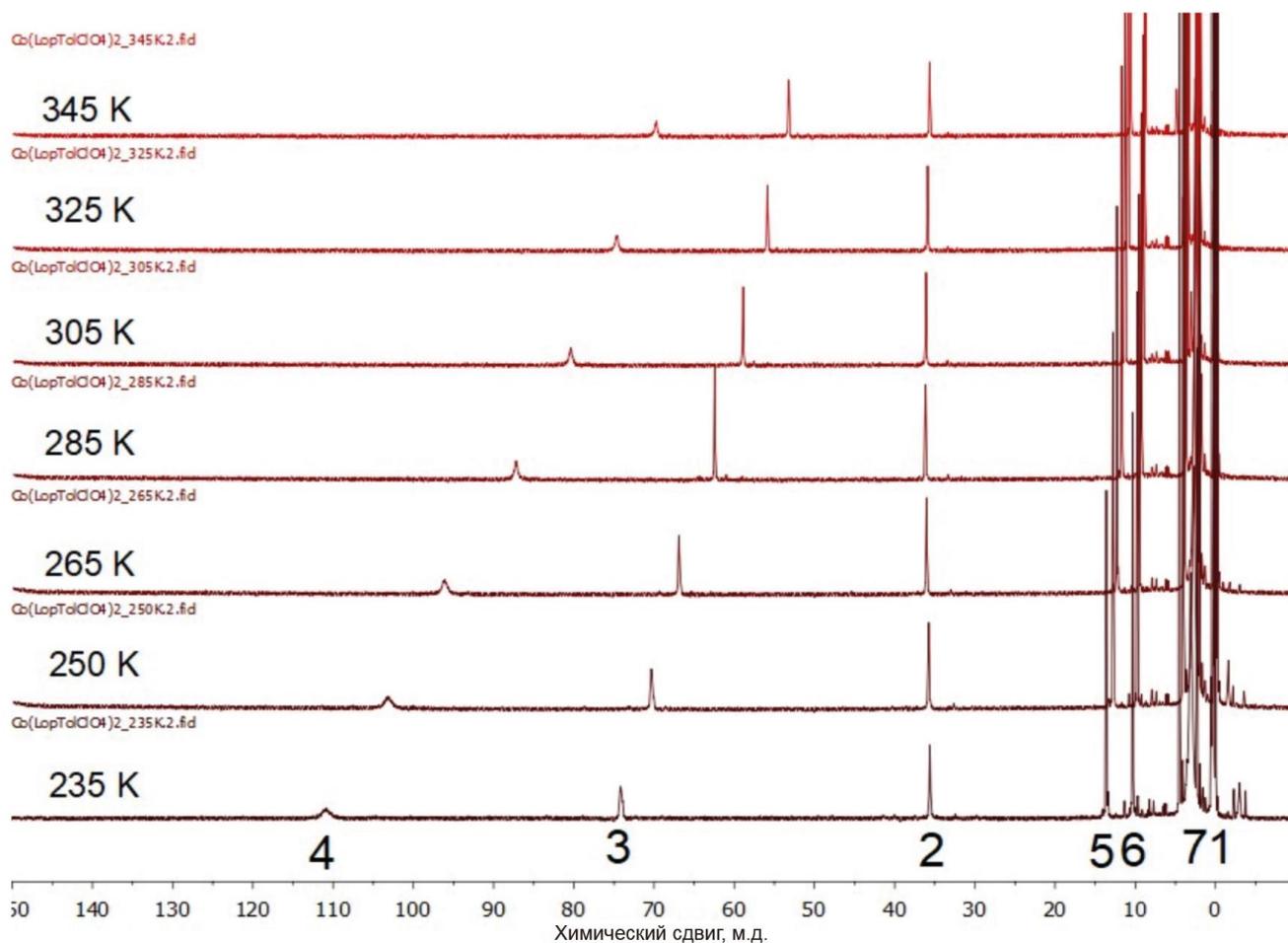


Рисунок П17. Спектры ^1H ЯМР для комплекса **3** в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах. Сигналы соотнесены с номерами протонов согласно рисунку 76.

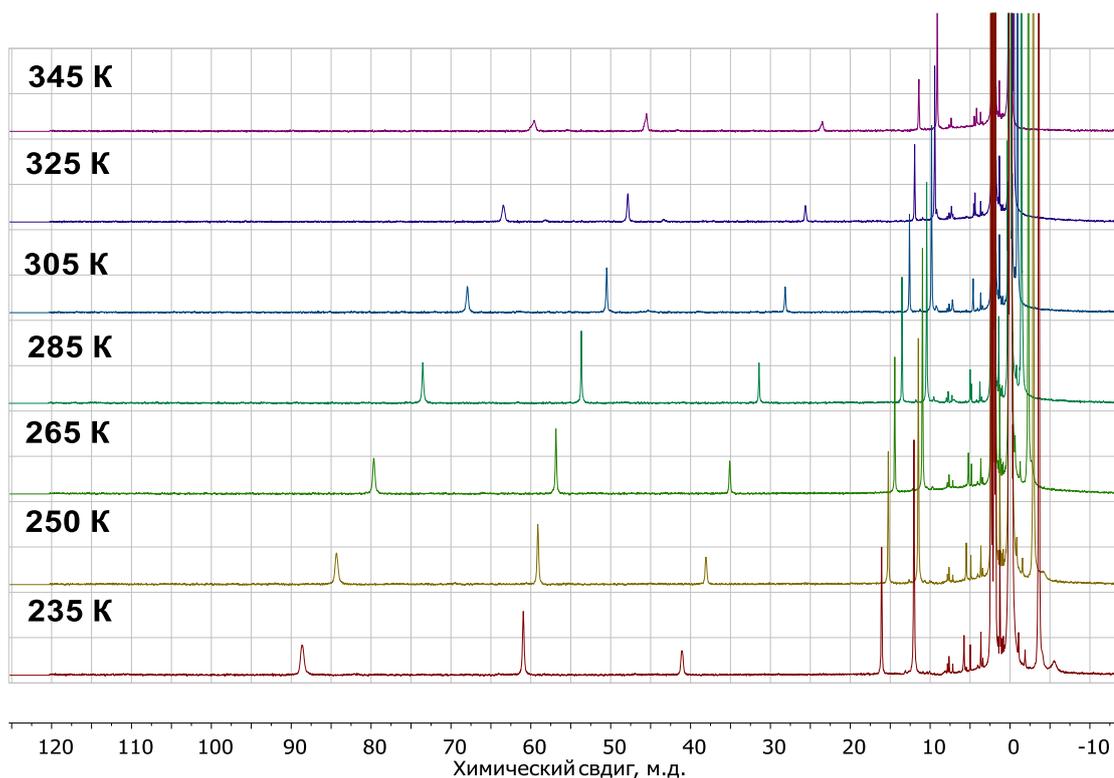


Рисунок П18. Спектры ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{t-Bu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Таблица П17. Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{t-Bu}})_2](\text{BF}_4)_2$ в растворе ацетонитрила- d_3 при разных температурах.

Температура, К	Химический сдвиг, м.д.					
	m-Py	Pz	p-Py	p-PhCl ₂	m-PhCl ₂	t-Bu
345	59,57	45,51	23,51	11,4	9,11	
325	63,46	47,87	25,61	11,94	9,43	-0,46
305	67,93	50,49	28,15	12,59	9,82	-0,92
285	73,43	53,57	31,32	13,42	10,33	-1,52
265	79,66	56,85	35,1	14,43	10,96	-2,29
250	84,37	59,11	38,08	15,24	11,48	-2,93
235	88,67	60,93	41,1	16,08	12,02	-3,62