

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2023

Работа выполнена в лаборатории Ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

**Научный руководитель:** **Павлов Александр Александрович**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
лаборатории «Центр исследования строения молекул» ИНЭОС  
РАН

**Официальные оппоненты:** **Мартынов Александр Германович**

доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный  
сотрудник лаборатории Новых физико-химических проблем  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук

**Третьяков Евгений Викторович**

доктор химических наук, заведующий лабораторией  
Парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем,  
заместитель директора Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт органической химии им.  
Н.Д. Зелинского Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт «Международный томографический центр» Сибирского  
отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «20» июня 2023 года в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан «    »                    2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.01

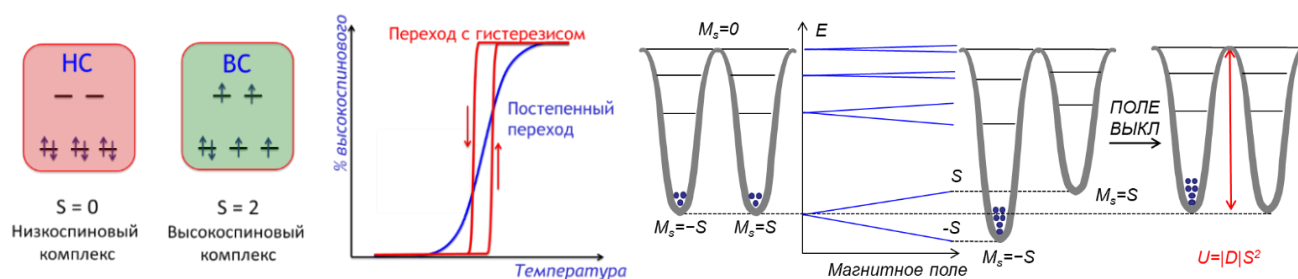
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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, слева). 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, справа).



**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 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 квантово-химических 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 квантово-химических 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 квантово-химических 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении (глава 1)** обоснована актуальность научного исследования, сформулированы цели диссертационной работы.



В литературном обзоре (глава 2) проведен анализ литературы, посвященной мономолекулярным магнитам и соединениям со спиновым переходом. Рассмотрены основы применения различных физико-химических методов, включая современные подходы спектроскопии ЯМР, для определения электронной структуры и магнитных свойств таких соединений. Сопоставлены преимущества и недостатки традиционного метода Эванса и анализа температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР для определения термодинамических параметров спинового перехода.

**Обсуждение результатов** (глава 3) состоит из пяти разделов, в которых изложены основные результаты диссертационной работы.

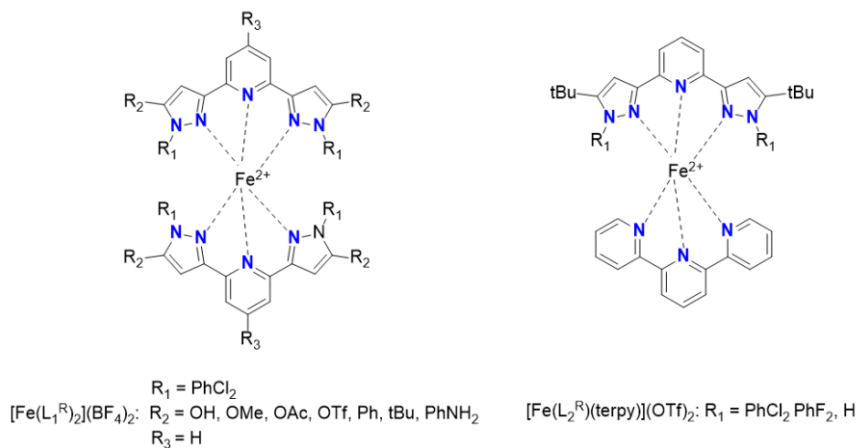
### 3.1 Моноядерные комплексы железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, претерпевающие спиновый переход

Оценка термодинамических параметров спинового перехода при численном моделировании температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР исследуемого комплекса железа(II) с диамагнитным низкоспиновым и парамагнитным высокоспиновым состоянием в соответствии с выражением 1 требует использования большого числа независимых параметров и, следовательно, страдает от избыточной параметризации:

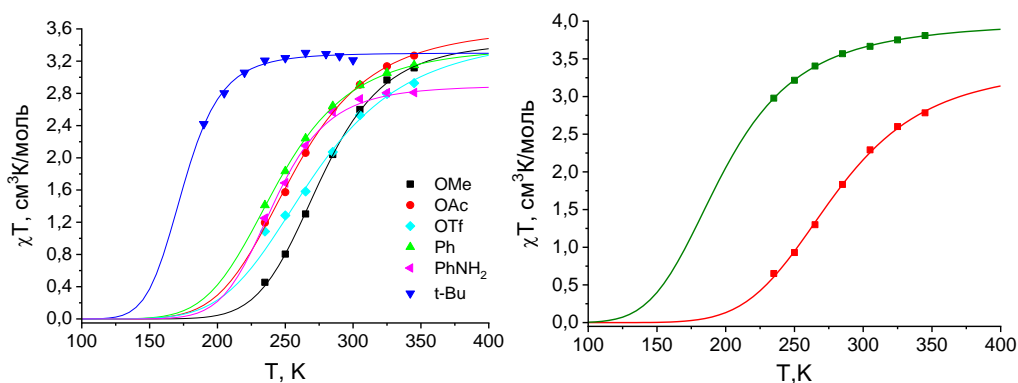
$$\delta(T) = \delta_{dia} + \frac{C_1 + \frac{C_2}{T}}{1 + e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}}} \quad (1)$$

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

Для решения данной проблемы нами предложено использовать анализ поверхностей расхождения, представляющих собой суммы квадратов разницы экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов, в зависимости от температуры и энтальпии спинового перехода. Использование данного подхода позволило надежно оценить термодинамические параметры такого перехода в растворе гомо- и гетеролептических комплексов железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами с тетрафторборат- и трифлат-анионами соответственно (рис. 2). Согласно данным метода Эванса (рис. 3) они претерпевали температурно-индуцированный спиновый переход в растворе за исключением комплекса  $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{H}})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ , находящегося в низкоспиновом состоянии на всем интервале температур. Среди них особо выделялся комплекс  $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$  (рис. 3, слева), магнитная восприимчивость которого выше 235 К имела постоянное значение (3.2 или 3.4  $\text{см}^3\text{К/моль}$  в дихлорметане- $d_2$  или ацетонитриле- $d_3$ ), соответствующее близкой к единице заселенности высокоспинового состояния. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР для этого комплекса в двух растворителях практически не отличались, а максимальное отклонение химических сдвигов при 285 К не превышало 0.7 м.д.



**Рисунок 2.** Моноядерные комплексы железа(II) со спиновым переходом.



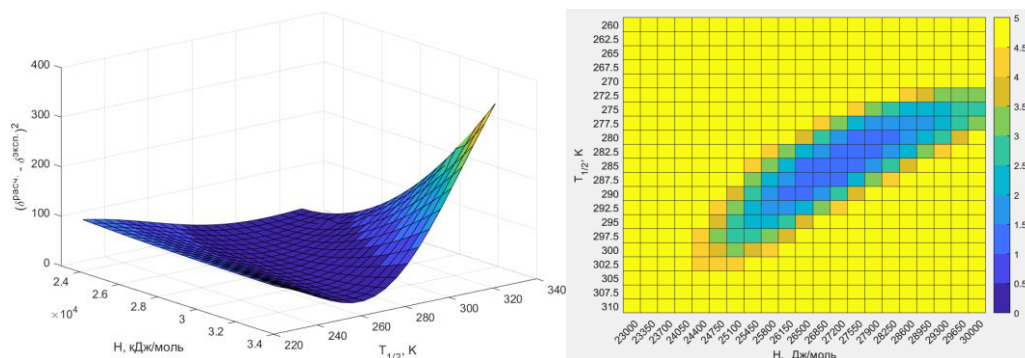
**Рисунок 3.** Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для комплексов

$[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$  (слева) в дихлорметане- $d_2$  ( $R = \text{t-Bu}$ ) и ацетонитриле- $d_3$  (остальные) и комплексов  $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{R}1})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$  ( $R_1 = \text{PhF}_2, \text{PhCl}_2$ ) в ацетонитриле- $d_3$  (справа) согласно данным метода Эванса. Линии представляют собой аппроксимацию выражением 1.

Для заданной сетки на плоскости  $\text{oNT}_{1/2}$  коэффициенты Кюри каждого из протонов комплекса в уравнении 1 варьировали до наилучшей сходимости между рассчитанными и экспериментальными данными. На рисунке 4 представлен пример полученной поверхности для комплекса  $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OTf}})_2](\text{BF}_4)_2$  и соответствующая ей тепловая карта. Подобный анализ, проведенный для всех комплексов  $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$  и  $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{R}})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ , показал, что в каждом случае наблюдается лишь один локальный минимум коэффициента расхождения. Однако доверительный интервал сильно зависит от вида получаемой зависимости химических сдвигов.

Аппроксимация данных метода Эванса и температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР дает очень схожие результаты (таблица 1). Наблюдаемое расхождение для комплекса  $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$  предположительно вызвано наличием в растворе парамагнитной примеси неорганической природы, которая вносит вклад в магнитную восприимчивость раствора, измеряемую при помощи метода Эванса. При этом значение температуры полуперехода,

наиболее важной для построения корреляций «строение-свойство» в ряду соединений со спиновым переходом, в обоих случаях практически совпадает.



**Рисунок 4.** Поверхность и тепловая карта критерия расхождения рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектрах ЯМР для комплекса  $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{OTf}})_2](\text{BF}_4)_2$  в ацетонитриле- $\text{d}_3$  в зависимости от энтальпии и температуры полуперехода.

**Таблица 1.** Термодинамические параметры спинового перехода комплексов  $[\text{Fe}(\text{L}_1^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$  и  $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{R}})(\text{trpy})](\text{OTf})_2$  по результатам аппроксимации данных метода Эванса и температурной зависимости химических сдвигов выражением 1 (в квадратных скобках).

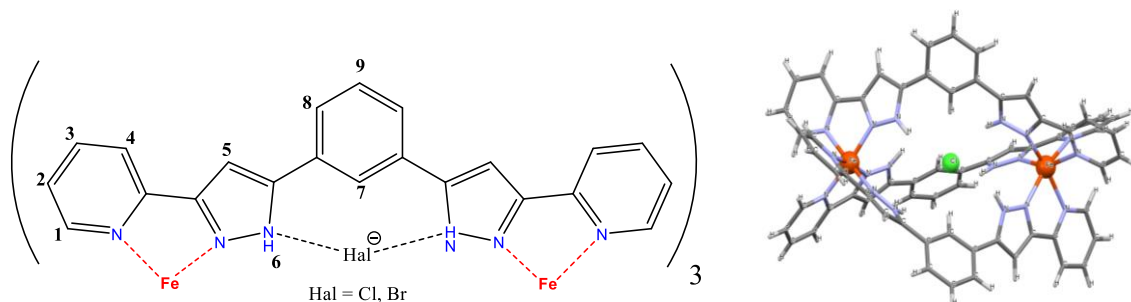
$\text{R}_2 =$	ОН	ОМе	ОАс	ОТf	Ph	Ph-NH <sub>2</sub>	t-Bu	$\text{R}_1 =$	PhF <sub>2</sub>	PhCl <sub>2</sub>
$T_{1/2}$ , К	269 [273]	284 [284]	267 [266]	285 [284]	252 [252]	242 [242]	174 [173]		269 [273]	284 [284]
$\Delta H$ , кДж/моль	24.2 [22.9]	24.1 [24.2]	18.4 [17.8]	27.2 [27.3]	22.2 [22.7]	24.1 [25.2]	19.0 [14.5]		18.7 [19.6]	11.2 [12.5]
$\Delta S$ , 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]		66.9 [67.1]	56.4 [59.6]

Близость термодинамических параметров спинового перехода, полученных с помощью метода Эванса и при численном моделировании температурной зависимости химических сдвигов (таблица 1), указывает на применимость предложенного нами подхода на основе анализа поверхностей расхождения для однозначного определения таких параметров у комплексов железа(II). 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

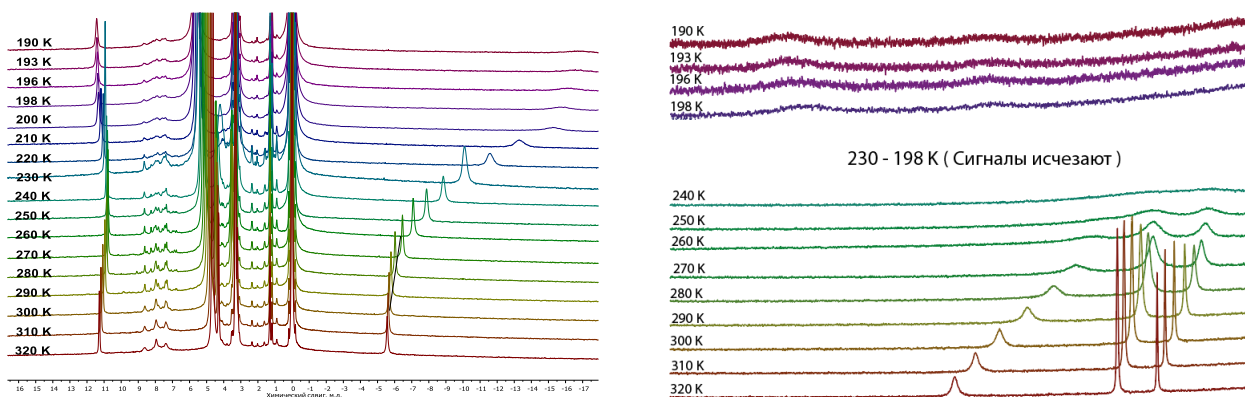
При аналогичном анализе температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР биядерных комплексов железа(II) с близким по строению лигандом (1,3-бис[1-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-5-ил]бензолом) и инкапсулированным галогенид-анионом нам удалось

обнаружить первый пример двухступенчатого спинового перехода с нарушением симметрии в растворе (рис. 5).



**Рисунок 5.** Схематичное изображение биядерных комплексов  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Hal}$  (слева) и структура комплекса  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$  по данным рентгеноструктурного анализа (справа).

При понижении температуры в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР обоих комплексов  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$  и  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$  наблюдалась схожая картина (рис. 6, слева). Вместо ожидаемого уменьшения химического сдвига, которое объясняется переходом из высокоспинового в низкоспиновое состояние, при самых низких температурах величина химического сдвига была сравнима или даже больше таковой при высоких температурах. Кроме того, некоторые из сигналов в спектрах уширялись (рис. 6, справа) вплоть до полного исчезновения с последующим появлением при низких температурах. При этом другие сигналы (протоны 7 и 9) наблюдались во всем диапазоне температур.



**Рисунок 6.** Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР для комплекса  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$  в метаноле- $d_4$  при разных температурах (слева) и уширение сигналов в диапазоне 30 – 75 м.д. (справа).

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 к смещению равновесия к состояниям  $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$  и  $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$ , а дальнейшее охлаждение – к заселению

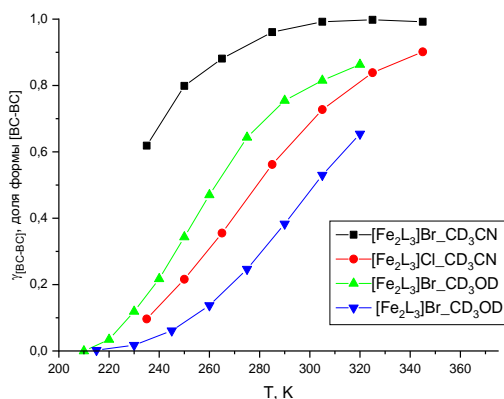
состояния  $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$ . Стоит отметить, что структурно, а значит, и термодинамически, состояния  $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$  и  $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$  эквивалентны. Из вышеописанного равновесия непосредственно следует, что 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.

Экспериментальные зависимости химического сдвига от обратной температуры для комплексов  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$  и  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$  соответствовали заключению о равновесии между двумя парамагнитными состояниями. 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 следовало сильное уширение всех сигналов в спектрах (кроме протонов 7 и 9). Причина такого уширения – равновесие между двумя состояниями  $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$  и  $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$  с нарушенной симметрией, поскольку уширение сигнала пропорционально разнице химических сдвигов ядер, находящихся вблизи низкоспинового и высокоспинового ионов. Однако из-за симметричного расположения относительно двух ионов металла в комплексе  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Hal}$  протоны 7 и 9 в состояниях  $[\text{Fe}^{\text{BC}}\text{Fe}^{\text{HC}}]$  и  $[\text{Fe}^{\text{HC}}\text{Fe}^{\text{BC}}]$  имеют одинаковый химический сдвиг, из-за чего ширина их сигналов не зависит от температуры.

При высоких температурах в спектрах ЯМР для комплексов  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$  и  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$  наблюдался 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. Долю высокоспинового состояния при каждой температуре (рис. 7) оценивали на основе температурной зависимости протонов 7 и 9 в рамках модели идеального раствора с помощью следующего выражения:

$$\gamma_{\text{BC}}(T) = \frac{\delta(T) - \delta_{[\text{BC}-\text{BC}]}(T)}{\delta_{[\text{BC}-\text{BC}]}(T) - \delta_{[\text{BC}-\text{HC}]}(T)} \quad (2)$$

где  $\delta(T)$  – наблюдаемый химический сдвиг протона в спектре ЯМР,  $\delta_{[\text{BC}-\text{BC}]}(T)$  – химический сдвиг протона в состоянии  $[\text{BC}-\text{BC}]$ ,  $\delta_{[\text{BC}-\text{HC}]}(T)$  – химический сдвиг протона в состоянии  $[\text{BC}-\text{HC}]/[\text{HC}-\text{BC}]$ . Полученные таким образом энthalпии и энтропии соответствующего спинового перехода в различных растворителях приведены в таблице 2.



**Рисунок 7.** 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.

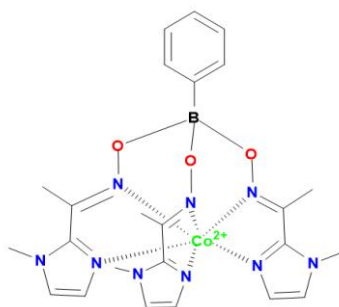
**Таблица 2.** Термодинамические параметры перехода комплексов  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$  и  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$  из состояния  $[\text{BC-BC}]$  в состояние  $[\text{BC-NC}]/[\text{NC-BC}]$  в ацетонитриле- $\text{d}_3$  и метаноле- $\text{d}_4$ .

Комплекс, растворитель	$\Delta\text{H}$ , кДж/моль	$\Delta\text{S}$ , Дж/(К·моль)	$\text{T}_{1/2}$ , К
$[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ , ацетонитрил- $\text{d}_3$	26.7	96	278
$[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ , метанол- $\text{d}_4$	29.0	96	302
$[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ , ацетонитрил- $\text{d}_3$	28.7	126	228
$[\text{Fe}_2\text{L}_3]@\text{Br}$ , метанол- $\text{d}_4$	27.7	105	264

Нивелирование обменного уширения для симметричных протонов 7 и 9 открывает новые возможности для определения термодинамических 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 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 на их основе устройств для обработки информации (ячеек квантовых клеточных автоматов).

### 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 уровней клеточного комплекса (клатрохелата) кобальта(II) (рис. 8), определяющую возможность применения данного МММ для долговременного хранения информации.



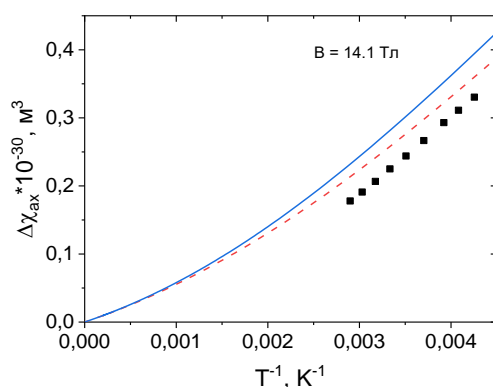
**Рисунок 8.** Клатрохелат кобальта(II).

Для клатрохелата кобальта(II) данные магнитометрических измерений и спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне хорошо описывались формализмом расщепления в нулевом поле:

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

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,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $B$  – магнитное поле,  $E$  – параметр ромбичности.

Однако симуляция анизотропии магнитной восприимчивости с полученными таким образом параметрами  $g_{\perp} = 2.00$ ,  $g_{\parallel} = 2.96$ ,  $D = -102.5 \text{ см}^{-1}$ , , которые оказались близкими к рассчитанным методами квантовой химии в рамках многоконфигурационного самосогласованного поля, плохо описывала данные спектроскопии ЯМР (рис. 9), что может быть связано с различием в структуре комплекса в растворе и твердом теле.



**Рисунок 9.** 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 3 с  $g_{\perp} = 2.00$ ,  $g_{\parallel} = 2.96$ ,  $D = -102.5 \text{ см}^{-1}$ ).

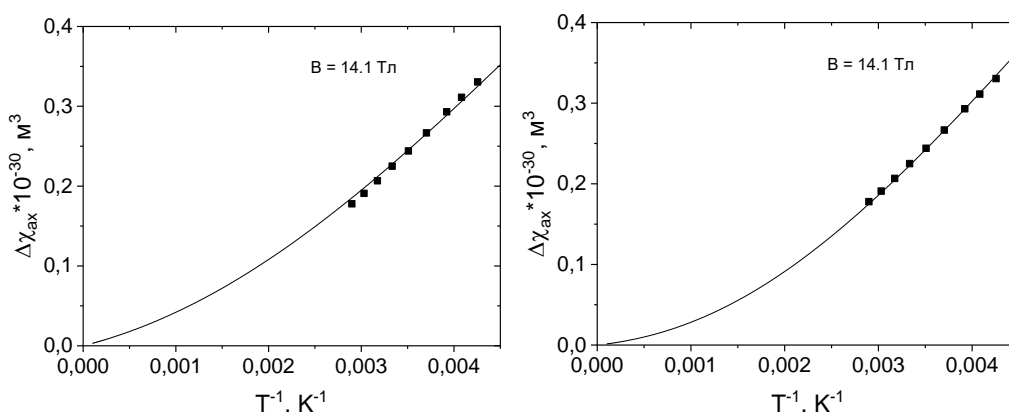
Для более корректного описания экспериментальных данных нами было предложено использовать модель Гриффита-Фиггиса, которая учитывает непогашенный орбитальный момент при тригональном искажении триплетного состояния в октаэдрических комплексах кобальта(II):

$$\hat{H} = -\sigma\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta \left( 3\hat{L}_z^2 - L(L+1) \right) + \mu_B(-\sigma\hat{L} + g_e\hat{S})B \quad (4)$$

где  $\sigma$  – параметр понижения орбитального момента,  $\lambda$  – константа спин-орбитального взаимодействия,  $\Delta$  – параметр тригонального искажения.

Выбор для параметров  $\sigma$ ,  $\lambda$  и  $\Delta$  значений, полученных при аппроксимации данных спектроскопии ЯМР при помощи выражения 4, позволил намного лучше описать наклон анизотропии магнитной восприимчивости у клатрохелата кобальта(II) в зависимости от температуры (рис. 10). Параметр  $D$ , который можно оценить как половину разницы между нижними Крамерсовыми дублетами, оказался равен  $98 \text{ см}^{-1}$ , что является очень хорошим

приближением в сравнении с данными магнитометрии и спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне.



**Рисунок 10.** Зависимость анизотропии магнитной восприимчивости в растворе клатрохелата кобальта(II) от обратной температуры при аппроксимации данных выражениями 3 (слева,  $g_{\perp} = 2.08$ ,  $g_{\parallel} = 2.71$ ,  $D = -115.0 \text{ см}^{-1}$ ) и 4 (справа,  $\sigma = 1.27$ ,  $\Delta = -1570 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda = 153 \text{ см}^{-1}$ ).

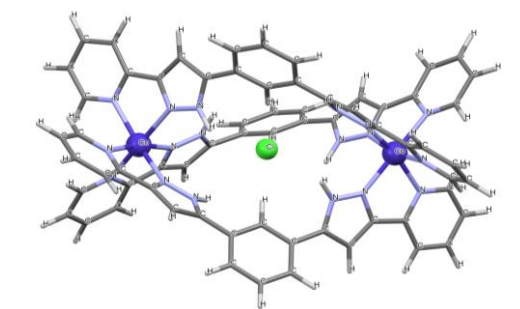
Таким образом, модель Гриффита-Фиггиса (выражение 4) можно использовать для более точного (по сравнению с формализмом расщепления в нулевом поле) описания поведения анизотропии магнитной восприимчивости комплексов кобальта(II) на основе данных спектроскопии ЯМР. Наклон кривой анизотропии, в первую очередь, связан с эффективными g-факторами нижних Крамерсовых дублетов, которые зависят от вклада орбитального момента. Оценка энергии расщепления двух нижних Крамерсовых дублетов дает достаточно схожие результаты:  $-230 \text{ см}^{-1}$  для модели 3 и  $-196 \text{ см}^{-1}$  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 наиболее перспективных для квантовой обработки информации МММ на основе комплексов переходных металлов 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. 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

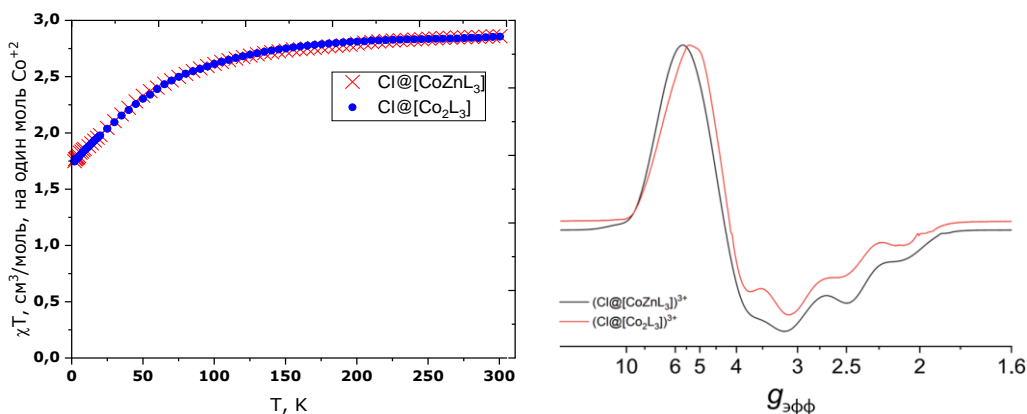


инкапсулированным противоионом (рис. 11), в котором по данным рентгеноструктурного анализа соответствующий угол  $\phi = 38^\circ$ .



**Рисунок 11.** Структура комплекса  $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$  по данным рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальные данные намагниченности и магнитной восприимчивости хорошо описывались как формализмом расщепления в нулевом поле, так и моделью 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 Å), чтобы исключить обменное взаимодействие, магнитометрические данные были нами дополнительно получены для аналогичного комплекса, в котором один ион кобальта(II) заменен на ион цинка(II). Нормированная восприимчивость на один ион кобальта(II) для  $[\text{CoZnL}_3]@\text{Cl}$  и  $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$  демонстрирует аналогичное поведение во всем диапазоне температур (рис. 12, слева), что исключает наличие обменного взаимодействия между двумя ионами кобальта(II) в  $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ . Кроме того, в спектрах ЭПР в X-диапазоне для обоих комплексов (рис. 12, справа) наблюдался набор широких линий, указывающих на их более низкую по сравнению с тригональной симметрию.

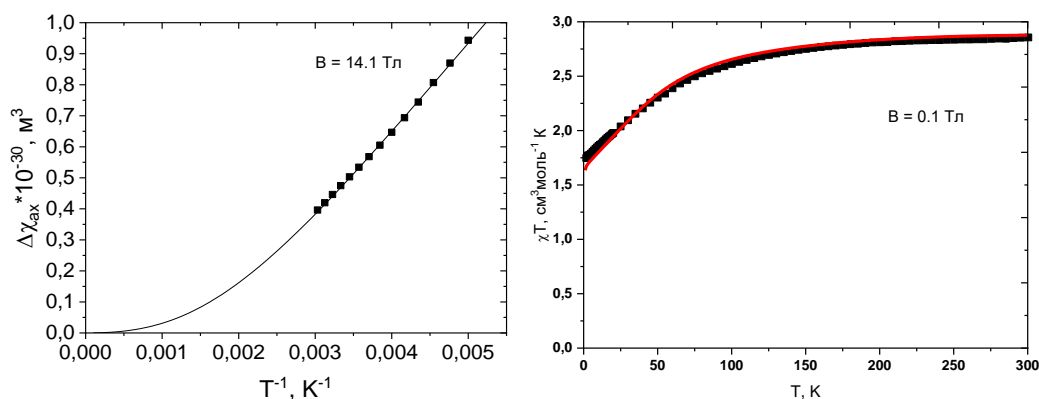


**Рисунок 12.** Зависимость магнитной восприимчивости, нормированной на один ион кобальта(II) (слева), и спектры ЭПР в X-диапазоне при температуре 5 К (справа) для комплексов  $[\text{CoZnL}_3]@\text{Cl}$  и  $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ .

По этой причине при моделировании химических сдвигов сигналов в спектрах ЯМР комплекса  $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$  в рамках модели Гриффита-Фиггиса мы дополнительно ввели ромбичный член  $\delta$ , учитывающий расщепление орбитального дублета при понижении симметрии:

$$\hat{H} = -\sigma\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta(3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2) + \delta(\hat{L}_+^2 - \hat{L}_-^2) + \mu_B(-\sigma\hat{L} + g_e\hat{S})B \quad (5)$$

Аппроксимация полученной температурной зависимости анизотропии магнитной восприимчивости (рис. 13, слева) привела к параметрам расщепления ( $\Delta = -86.7 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta = -251 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 1.28$ ,  $\lambda = 135 \text{ см}^{-1}$ ), которые хорошо описывали результаты магнитометрических измерений (рис. 13, справа). Напротив, использование выражения 3 с учетом ромбичности системы и полностью анизотропного g-фактора не привело к удовлетворительному описанию данных спектроскопии ЯМР для комплекса  $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ .



**Рисунок 13.** Температурная зависимость анизотропии магнитной восприимчивости (слева) и изотропной магнитной восприимчивости (справа) для комплекса  $[\text{Co}_2\text{L}_3]@\text{Cl}$ .

Как видно, использование модели Гриффита-Фиггиса (уравнение 4) позволяет корректно воспроизвести данные ЯМР спектроскопии и DC-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  $\delta$  указывает на наличие большой ромбичности системы, что согласуется с данными АС-магнитометрии, поскольку, как правило, наличие большой ромбичности приводит к уменьшению Орбаховского вклада. Обнаруженный малый вклад Орбаховского механизма также согласуется с литературными данными для МММ, в которых угол  $\phi$  близок к  $38^\circ$ .

### 3.5 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 на основе данных спектроскопии ЯМР, нами разработан метод приведенных парамагнитных сдвигов. В основе данного метода лежит гипотеза о разной зависимости указанных выше вкладов в химический сдвиг от температуры:

$$\delta^{CS} = aT^{-1} \quad (6)$$

$$\delta^{PCS} = b_1T^{-1} + b_2T^{-2} \quad (7)$$

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

Приведенный парамагнитный сдвиг (ППС) – это сдвиг при температуре  $T$ , нормированный на значение сдвига при минимальной температуре  $T_{min}$ , при которой зарегистрированы спектры ЯМР (выражение 8). ППС позволяет анализировать и сравнивать температурные зависимости ядер без необходимости учета абсолютных значений и знака химического сдвига:

$$\Delta = \frac{\delta(T)}{\delta(T_{min})} \quad (8)$$

Данный подход подразумевает, что для исследуемого соединения, которое имеет аксиальную симметрию, известна температурная зависимость химических сдвигов ядер и их диамагнитный вклад. С учетом этих приближений приведенные контактный и псевдоконтактный вклады в парамагнитный химический сдвиг имеют следующий вид:

$$\Delta^{CS} = \frac{\delta^{CS}(T)}{\delta^{CS}(T_{min})} = T_{min}T^{-1} \quad (9)$$

$$\Delta^{PCS} = \frac{\delta^{PCS}(T)}{\delta^{PCS}(T_{min})} = T_{min}T^{-1} + b(T^{-2} - T_{min}^{-1}T^{-1}) \quad (10)$$

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

Выражение для полного ППС задается следующим образом:

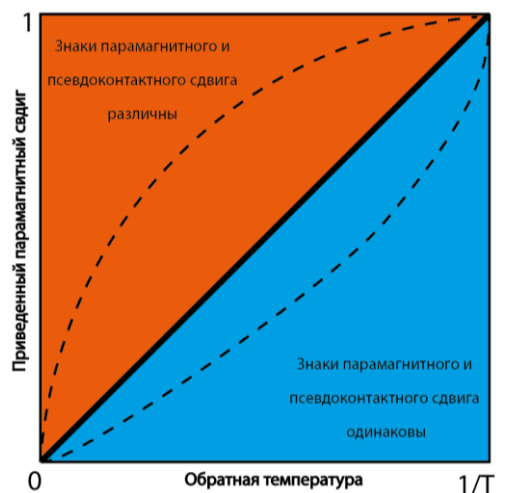
$$\Delta^{PAR}(T) = \begin{cases} \left(T_{min} - \frac{\eta b}{T_{min}}\right)T^{-1} + \eta bT^{-2}, \text{ знаки } \delta^{CS} \text{ и } \delta^{PCS} \text{ одинаковы} \\ \left(T_{min} - \frac{\eta b}{T_{min}(2\eta-1)}\right)T^{-1} + \frac{\eta b}{2\eta-1}T^{-2}, \text{ знаки } \delta^{CS} \text{ и } \delta^{PCS} \text{ различны} \end{cases} \quad (11)$$

Параметр  $\eta$  в данном случае выражает долю контактного вклада в парамагнитный химический сдвиг конкретного ядра:

$$\eta = \frac{|\delta^{CS}(T_{min})|}{|\delta^{PCS}(T_{min})| + |\delta^{CS}(T_{min})|} \quad (12)$$

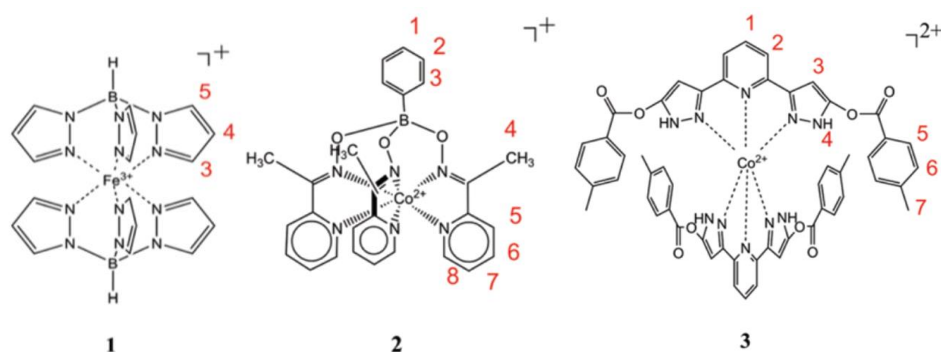
Таким образом, имея только экспериментальные зависимости ППС для ядер и зная параметр  $b$  в выражении 10, можно определить абсолютные значения контактного и псевдоконтактного вкладов. Для ядер с чистым псевдоконтактным вкладом или ядер, наиболее удаленных от источника неспаренных электронов (так что контактным вкладом можно

пренебречь), параметр  $b$  можно определить при помощи уравнения 10. Анализ вторых производных ППС также позволяет определить знаки контактного и псевдоконтактного вкладов по виду наблюдаемой кривой зависимости ППС от температуры (рис. 14). Если знаки вкладов одинаковы, то наблюдаемая кривая всегда будет вогнутой, если противоположны, то при  $\eta > 0.5$  она будет вогнутой, а при  $\eta < 0.5$  – выпуклой.



**Рисунок 14.** Схематическое изображение температурных зависимостей ППС и знаков полного ППС и его псевдоконтактного вклада.

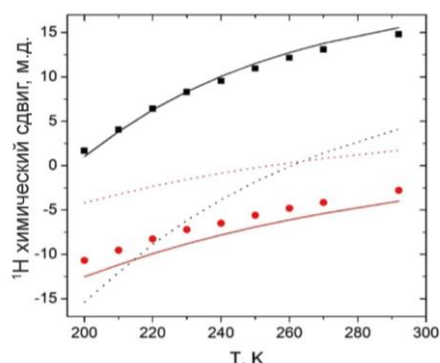
Предложенный нами подход был апробирован на серии комплексов железа(III) и кобальта(II), принадлежащих разным классам (включая описанные выше клатрохелаты и комплексы с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами) с  $MN_6$ -координацией гетероциклических лигандов (рис. 15).



**Рисунок 15.** Комплексы, выбранные для апробации метода ППС. Номера комплексов соответствуют номерам примеров в тексте.

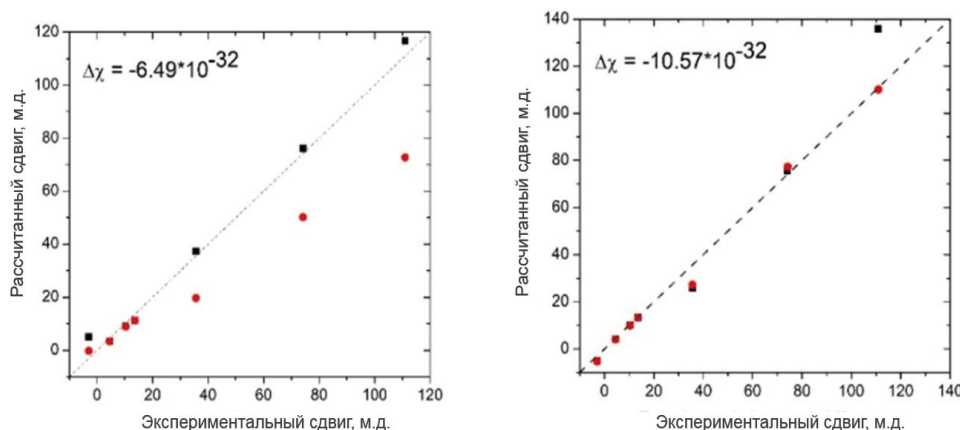
**Пример 1.** Для комплекса железа(III) с трис(пиразолил)боратом (**1**) метод ППС позволил однозначным образом соотнести сигналы протонов 4 и 5 в спектре  $^1H$  ЯМР, что невозможно было сделать при помощи классических подходов на основе анализа ширины сигналов или квантовой химии, поскольку данные сигналы имеют очень близкие значения ширины и химического сдвига.

**Пример 2.** Для клатрохелата кобальта(II) (**2**) метод ППС позволил не только соотнести сигналы протонов 5 и 6, также имеющие близкий химический сдвиг, но и корректно воспроизвести зависимость последнего от температуры (рис. 16) в отличие от традиционных методов квантовой химии.



**Рисунок 16.** Зависимость химического сдвига протонов 5 и 6 в спектре ЯМР раствора комплекса **2** в дихлорметане- $d_2$ . Экспериментальные данные показаны черными квадратами (протон 5) и красными кругами (протон 6). Пунктирными линиями обозначены температурные зависимости химических сдвигов, полученные при помощи квантово-химических расчетов, сплошными – при помощи метода ППС.

**Пример 3.** Для комплекса кобальта(II) с замещенным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином (**3**) метод ППС также позволил очень точно оценить анизотропию магнитной восприимчивости  $\Delta\chi$ . Рассчитанные в рамках данного метода химические сдвиги сигналов в спектре ЯМР с использованием значения  $\Delta\chi$ , полученного из квантово-химических расчетов, не совпадали с экспериментальными (рис. 17, слева).



**Рисунок 17.** Зависимость рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектре  $^1\text{H}$  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 V3LYP, красные круги – сдвигам, оцененным при помощи метода ППС.

Обнаруженные расхождения пропадали ( $R^2 = 0.992$ ) при значении  $\Delta\chi$ , равном  $-10.57 \cdot 10^{-32}$  м<sup>3</sup> (рис. 17, справа). Наибольшие отклонения наблюдались для протонов 2 и 4, имеющих значительный контактный вклад, что хорошо согласуется с тем, что квантовохимические расчеты в рамках теории функционала плотности этот вклад переоценивают.

Как видно из приведенных выше примеров, метод ППС, предложенный нами для разделения контактного и псевдоконтактного вкладов в парамагнитный химический сдвиг с помощью визуального анализа, позволяет однозначным образом соотносить сигналы в спектрах ЯМР парамагнитных соединений и определять анизотропию магнитной восприимчивости на основе только стандартных данных спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР. Это открывает новые возможности для экспрессного подтверждения строения новых парамагнитных соединений и оценки их потенциала в качестве МММ.

В главе 3 (экспериментальная часть) описаны методики получения и обработки экспериментальных данных спектроскопии ЯМР, ЭПР и магнитометрии, а также детали квантовохимических расчетов.

Приложение содержит спектры <sup>1</sup>H ЯМР и таблицы с соответствующими химическими сдвигами сигналов для всех соединений, представленных в диссертационной работе.

Список сокращений и условных обозначений содержит расшифровку аббревиатур, используемых в работе.

## 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 полиядерных 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих **публикациях**:

#### **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: a European journal of chemical physics and physical chemistry* – 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 conferece «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 magnetomery // *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.