

На правах рукописи



**НОВИКОВ ВАЛЕНТИН ВЛАДИМИРОВИЧ**

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА**

02.00.04 - физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва - 2018

Работа выполнена в Лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

**Официальные оппоненты:** Антипин Игорь Сергеевич,  
доктор химических наук, член-корреспондент РАН,  
профессор,  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего профессионального  
образования «Казанский (Приволжский) федеральный  
университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова

Бубнов Михаил Павлович,  
доктор химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт металлоорганической химии им. Г.А.  
Разуваева Российской академии наук

Иванов Константин Львович,  
доктор физико-математических наук, профессор РАН,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт «Международный томографический  
центр» Сибирского отделения Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится 31 мая 2018 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.021.02 по присуждению ученой степени доктора химических наук в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН.

Автореферат разослан 12 марта 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Одной из наиболее актуальных технологических задач, решаемых современной наукой, является повышение производительности вычислительной техники. По мнению большинства исследователей, классические подходы, направленные на дальнейшее уменьшение размеров индивидуальных транзисторов в составе кремниевого чипа, уже в ближайшее десятилетие перестанут обеспечивать желаемый прогресс при отсутствии новых компонентов с низким энергопотреблением и тепловыделением. Спинтроника (спиновая электроника, магнитоэлектроника) является одним из наиболее перспективных и современных направлений в микроэлектронике, в основе которого лежит воздействие на электронные свойства материи внешним магнитным полем. В отличие от классической электроники, носителем информации в спинтронных устройствах является не электрический ток, а ток спинов. Одно из наиболее распространенных приложений спинтроники – эффект гигантского магнитного сопротивления в гетероструктурах со слоями порядка нанометра, который используется для считывания и записи информации в большинстве современных компьютеров. Другие приложения спинтроники, в большинстве своем уже нашедшие практическое применение, связаны с созданием сверхчувствительных сенсоров магнитного поля, ячеек энергонезависимой магниторезистивной оперативной памяти, а также элементов квантовых компьютеров, использование которых в будущем должно привести к революции в вычислительной технике.

Несмотря на то, что все современные спинтронные устройства построены из неорганических материалов (в первую очередь – гетероматериалов с интерфейсами «ферромагнетик – парамагнетик» или «ферромагнетик – диэлектрик»), в последнее время интенсивно развивается принципиально другой подход, заключающийся в использовании в качестве структурных единиц изолированных молекул, обладающих магнитными свойствами. Как правило, это так называемые «молекулярные магнетики», парамагнитные молекулы которых содержат один или несколько неспаренных электронов. Такие соединения могут быть получены с использованием воспроизводимых синтетических подходов, обеспечивающих идентичность всех синтезированных молекул, а их магнитные свойства можно контролировать посредством направленного молекулярного дизайна. С другой стороны, к молекулярным магнетикам предъявляются достаточно жесткие требования, основным из которых является возможность существования их молекул в двух магнитно-неэквивалентных состояниях.

Один из широко известных примеров магнитной бистабильности – спиновый переход, при котором парамагнитный ион в соответствующем лигандном окружении под действием внешних факторов переходит между двумя спиновыми состояниями, выступая прообразом молекулярного переключателя. В ряде случаев квантовая природа молекулярных магнетиков обуславливает проявление ими свойств постоянных магнитов уже на уровне отдельно взятой молекулы (так называемые мономолекулярные магниты, МММ), что отличает их от классических магнитов, в

которых намагниченность является результатом взаимодействия большого числа неспаренных электронов, т.е. макроскопическим свойством. Магнитная бистабильность МММ открывает широкие возможности для их практического использования в спинтронике, в первую очередь, для создания устройств сверхплотного хранения информации, спиновых транзисторов и элементов квантовых компьютеров. Дополнительные требования, предъявляемые к таким соединениям, включают их химическую устойчивость и возможность многократного переключения их магнитного состояния, проявление эффекта медленной магнитной релаксации, определяющего долговременную устойчивость квантового состояния молекулярного магнетика, а также возможность создания многоцентровых систем с переключаемым взаимодействием для обеспечения масштабируемости. Несмотря на заметный прогресс в этой области, достигнутый за последнее десятилетие, поиск новых молекулярных соединений с большими временами магнитной релаксации и переключаемыми магнитными свойствами по-прежнему остается очень **актуальной задачей** современной химии.

**Целью исследования** является разработка физико-химических основ создания новых типов молекулярных магнитных материалов, обладающих магнитной бистабильностью в форме спинового перехода и/или мономолекулярного магнетизма, с использованием клеточных комплексов с инкапсулированным ионом переходного металла, в первую очередь – иона кобальта(II). Выбор такого типа комплексов обусловлен, во-первых, особенностями электронной структуры этого иона, обеспечивающими его существование в двух устойчивых спиновых состояниях и сохранение орбитального момента, не погашенного кристаллическим полем. Во-вторых, такой выбор обусловлен пространственным и электронным строением инкапсулирующих лигандов, образующих необычное тригонально-призматическое координационное окружение вокруг иона металла, а также химической устойчивостью и легкостью получения и функционализации таких комплексов, т.н. «клатрохелатов».

**Задачами настоящего исследования являются:**

- 1) Выявление факторов, оказывающих влияние на спиновое равновесие в клатрохелатах кобальта(II), и молекулярный дизайн комплексов этого типа с заданным спиновым состоянием или с возможностью перехода между двумя спиновыми состояниями в зависимости от области планируемого использования данного клеточного комплекса.
- 2) Определение электронной структуры клатрохелатов кобальта(II) в различных спиновых состояниях в комплексах с различными по своей природе инкапсулирующими лигандами для установления причин наблюдаемых магнитных свойств и путей их оптимизации.
- 3) Установление корреляций «структура – свойство» между природой и геометрией инкапсулирующих лигандов, образующих клатрохелаты кобальта(II), и характеристиками наблюдаемых для них температурно-индуцированных спиновых переходов как в кристаллической фазе, так и в растворе.

- 4) Выявление факторов, определяющих магнитную анизотропию в клатрохелатах кобальта(II), а также молекулярный дизайн таких комплексов с очень большими значениями энергии расщепления в нулевом поле для их использования в качестве мономолекулярных магнитов.
- 5) Анализ вкладов различных механизмов в магнитную релаксацию полученных соединений, позволяющий оптимизировать их магнитные свойства за счет уменьшения эффективности нежелательных путей релаксации, таких как квантовое туннелирование намагниченности, Рамановский и прямой механизмы релаксации.

**Научная новизна и практическая значимость.** Разработка принципов направленного дизайна молекулярных материалов с большой магнитной анизотропией представляет собой важнейшую задачу для создания вычислительных систем будущего. Плотность хранения информации на современных магнитных носителях ограничена минимальным размером магнитных доменов, состоящих из миллионов атомов. Для преодоления этого ограничения в последние два десятилетия активно создаются мономолекулярные магниты, которые потенциально могут хранить один бит информации в одной молекуле, что может привести к появлению устройств хранения информации с практически неограниченной емкостью. До сих пор практическое использование этих уникальных соединений было ограничено очень низкими температурами, необходимыми для проявления их практически-значимых свойств.

Полученные в ходе выполнения настоящей работы результаты позволили сформулировать рекомендации по направленному дизайну мономолекулярных магнитов с более высокой «рабочей» температурой и с рекордными значениями барьера перемагничивания, являющегося ключевой характеристикой для их успешного использования в спинтронике.

В качестве молекулярной платформы для создания таких магнитных материалов предложено использовать клатрохелаты кобальта(II), легкость получения и функционализации которых позволяет направленно модифицировать их пространственную и электронную структуру для стабилизации заданного спинового состояния инкапсулированного иона металла, увеличения его магнитной анизотропии и/или улучшения релаксационных характеристик.

На примере двух кристаллических форм одного из представителей этого класса мономолекулярных магнитов впервые обнаружено, что измеряемая величина барьера перемагничивания может определяться не только молекулярной природой соединения, а существованием или даже сосуществованием в его образце разных кристаллических форм (полиморфов). При этом различие в барьере перемагничивания может достигать 50%, что однозначно указывает на необходимость переосмысления экспериментальных данных о свойствах мономолекулярных магнитов, накопленных в мировой научной литературе.

Разработана уникальная концепция анализа спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) парамагнитных комплексов металлов, позволяющая измерять

магнитную анизотропию новых соединений без необходимости их выделения в чистом виде. Предложен способ измерения расщепления в нулевом поле (характеристики, определяющей эффективность мономолекулярного магнита) с использованием спектроскопии ЭПР термически-заселяемых возбужденных состояний как нового метода спектроскопической характеристики соединений с гигантской аксиальной магнитной анизотропией.

Обнаружен первый пример спинового перехода с отрицательной кооперативностью. Экспериментально продемонстрировано, что, в отличие от ранее описанных в мировой литературе соединений, спиновый переход гексахлороклатрохелата кобальта(II) в растворе происходит более резко, чем в его кристалле. Установлено, что наблюдаемая магнитная аномалия является результатом динамического искажения координационного полиэдра инкапсулированного иона кобальта(II), вызванного крайне слабыми межмолекулярными взаимодействиями в кристалле. Поскольку температурно-индуцированное изменение спинового состояния иона металла лежит в основе функционирования многих устройств молекулярной электроники, такая отрицательная кооперативность является «новым словом» в направленном дизайне магнитных материалов для устройств современной спинтроники.

Таким образом, практическая ценность работы определяется разработкой принципов направленного дизайна функциональных материалов, в первую очередь – компонентов молекулярной спинтроники, которые могут быть перенесены и на другие молекулярные системы с практически значимыми свойствами, перспективными для создания материалов и устройств будущего.

**Личный вклад автора.** Выбор темы, постановка задач исследований, обобщение полученных результатов и формулировка научных выводов, которые выносятся на защиту, принадлежат лично автору настоящей работы. Автор выражает глубокую признательность сотрудникам Лаборатории алифатических борорганических соединений ИНЭОС РАН (прежде всего – ее руководителю Я.З. Волошину и старшему научному сотруднику А.С. Белову), а также О.А. Варзацкому (ИОНХ НАНУ, Киев, Украина), которыми были выполнены работы по синтезу комплексов кобальта(II). Работы, связанные с проведением исследований полученных соединений методом спектроскопии ЯМР, рентгеноструктурного анализа и квантовохимическими расчетами выполнены в сотрудничестве с сотрудниками Центра изучения строения молекул ИНЭОС РАН. Магнетохимические измерения проведены в сотрудничестве с Лабораторией магнитных материалов ИОНХ РАН и группой молекулярного магнетизма Университета Манчестера (Великобритания).

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены автором лично в виде устных докладов на российских и международных конференциях: 53<sup>rd</sup> Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry (США, 2011), V и IX Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (2011 и 2015, Япония), международные конференции “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications” AWEST-2013 (Япония, 2013) и AWEST-

2014 (Япония, 2013), Third Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems (Россия, 2015), VIII Национальная кристаллохимическая конференция (Россия, 2016), Европейская конференция по магнитному резонансу Euromar - 2016 (Дания, 2016), VII Международная конференция "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики" (Россия, 2016), Osaka City University International Conference OCUIIC-2016 (Япония, 2016), 2<sup>ая</sup> Школа-конференция «Дизайн магнитно-активных соединений» (Россия, 2017), VI Европейская конференция по молекулярному магнетизму ЕСММ-2017 (Румыния, 2017), XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Россия, 2017).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 21 научной статье, опубликованной в ведущих международных журналах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, шести частей основного содержания, выводов, экспериментальной части, перечней рисунков, схем, таблиц и формул и списка литературы (273 наименований). Материал диссертации изложен на 286 страницах и содержит 127 рисунков, 6 схем и 24 таблицы.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы выполненного исследования, выбор объектов и предмета исследования, определены цели и задачи работы, продемонстрирована ее научная новизна и области практического применения полученных результатов.

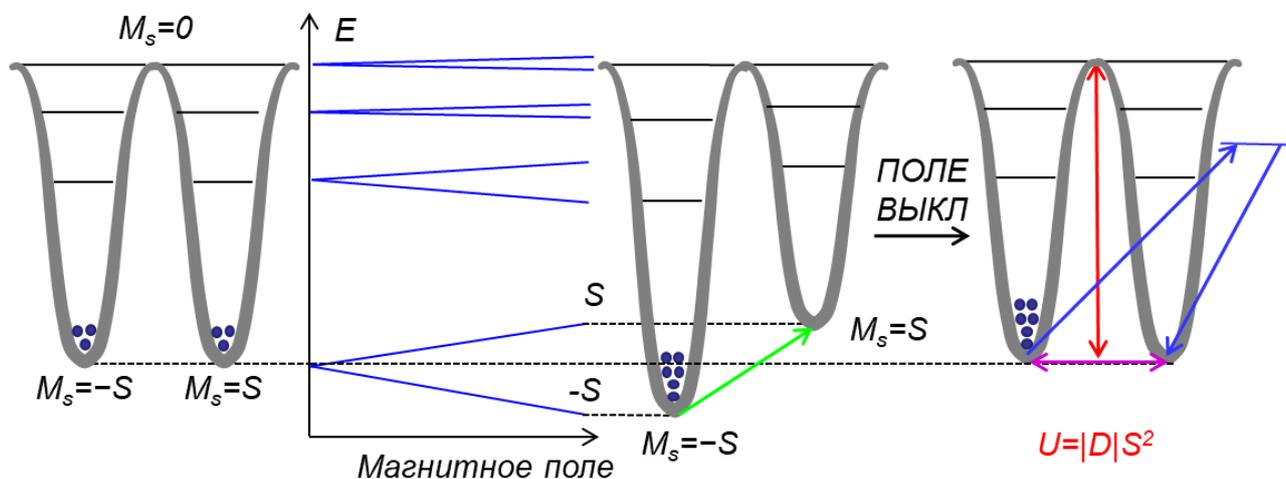


Рис. 1. Схема расщепления энергетических уровней МММ – соединения с большой отрицательной величиной энергии расщепления в нулевом поле и основные возможные пути магнитной релаксации (показаны цветными стрелками): прямой (зеленая), квантовое туннелирование намагниченности (фиолетовая), двухквантовый Рамановский (синяя), а также ведущий к появлению барьера обращения намагниченности Орбаховский процесс (красная).

В **Главе 1** (обзоре литературы) приведен анализ современных научных представлений о причинах возникновения мономолекулярного магнетизма (Рис. 1), описаны основные механизмы магнитной релаксации и их влияние на спиновую динамику МММ, рассмотрены методы, используемые для изучения МММ, и обобщены основные принципы рационального дизайна МММ на основе ионов переходных металлов первого ряда. В заключении обоснован выбор объектов исследования – клеточных комплексов кобальта(II) – как перспективных молекулярных платформ для получения новых молекулярных магнитных материалов.

## **Глава 2. Спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений и молекулярный магнетизм**

В этой главе рассмотрены основы спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) парамагнитных соединений, проведены параллели между результатами, которые могут быть получены с использованием спектроскопии ЯМР и других методов (спектроскопии ЭПР, магнитометрии и РСА), а также продемонстрирована связь величины анизотропии тензора магнитной восприимчивости, которая может быть оценена из данных ЯМР, с такими важными характеристиками мономолекулярных магнитов как энергия расщепления в нулевом поле и анизотропия g-фактора.

Наличие парамагнитного иона в комплексе приводит к сильному смещению сигналов ядер молекулы в спектрах ЯМР за счет их сверхтонкого взаимодействия с неспаренными электронами, которое может быть представлено в виде двух слагаемых: изотропного контактного вклада, возникающего в результате перераспределения электронной плотности неспаренного электрона (спиновой плотности) с парамагнитного ядра на другие ядра молекулы, и псевдоконтактного вклада, обусловленного диполь–дипольным взаимодействием магнитных моментов ядра и неспаренного электрона. Изотропное контактное взаимодействие (также называемое взаимодействием Ферми) приводит к контактному сдвигу ( $\delta_{CS}$ ), величина которого может быть оценена как

$$\delta_{CS} = \frac{S(S+1)\mu_B}{3kTg_N\mu_N} \cdot \bar{g} \cdot A_{iso} \quad (1)$$

где  $A_{iso}$  — константа сверхтонкого взаимодействия,  $\bar{g}$  — изотропное значение g-тензора,  $k$  — константа Больцмана,  $g_N$  — g-фактор ядра,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\mu_N$  — ядерный магнетон,  $S$  — электронный спин системы,  $T$  — температура. Как правило, контактный сдвиг достаточно быстро затухает при удалении от парамагнитного центра и становится пренебрежимо мал при наличии более чем пяти ковалентных связей между соответствующим ядром и парамагнитным ионом. С другой стороны, диполь–дипольная природа псевдоконтактного сдвига ( $\delta_{PCS}$ ) может приводить к большим изменениям химических сдвигов на значительных расстояниях от парамагнитного иона, причем  $\delta_{PCS}$  зависит от расположения ядер в пространстве и, таким образом, несет в себе структурную информацию:

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

где  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$  — сферические координаты ядра в системе координат тензора магнитной восприимчивости парамагнитного иона,  $\Delta\chi_{ax}$  и  $\Delta\chi_{rh}$  — аксиальная и ромбическая анизотропия указанного тензора соответственно. Выражение (2), часто используемое в структурной биологии для определения структуры биологических макромолекул, меченых лантанидными зондами, методом ЯМР, значительно упрощается в случае аксиальной симметрии парамагнитного комплекса:

$$\delta_{PCS} = \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{ax}(3\cos^2\theta - 1)] \quad (3)$$

В выражении (3) единственной величиной, зависящей от электронной структуры парамагнитного иона, является значение аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости  $\Delta\chi_{ax}$ , которое зависит от параллельной ( $\chi_{\parallel}$ ) и перпендикулярной ( $\chi_{\perp}$ ) компонент указанного тензора ( $\chi$ ) как:

$$\Delta\chi_{ax} = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \quad (4)$$

Решения уравнения Ван-Флека для иона с конфигурацией  $d^7$  в высокоспиновом состоянии приводит к выражениям для температурных зависимостей параллельной (5) и перпендикулярной (6) компонент тензора  $\chi$ :

$$\chi_{\parallel}(T) = \frac{\mu_B g_{\parallel}^2}{4kT} \cdot \frac{1+9e^{-2D/kT}}{1+e^{-2D/kT}} \quad (5)$$

$$\chi_{\perp}(T) = \frac{\mu_B g_{\perp}^2}{kT} \cdot \frac{1+\frac{3kT}{4D}(1-e^{-2D/kT})}{1+e^{-2D/kT}} \quad (6)$$

где  $D$  — энергия расщепления в нулевом поле, а  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  — параллельные и перпендикулярные компоненты  $g$ -фактора соответственно. Таким образом, температурная зависимость аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости может быть рассчитана следующим образом:

$$\Delta\chi_{ax}(T) = \frac{\mu_B g_{\parallel}^2}{4kT} \cdot \frac{1+9e^{-2D/kT}}{1+e^{-2D/kT}} - \frac{\mu_B g_{\perp}^2}{kT} \cdot \frac{1+\frac{3kT}{4D}(1-e^{-2D/kT})}{1+e^{-2D/kT}} \quad (7)$$

Из выражения (7) хорошо видно, что основным параметром, определяющим температурную зависимость  $\Delta\chi_{ax}$ , является энергия расщепления в нулевом поле  $D$ . Поскольку последняя напрямую связана с барьером обращения намагниченности ( $U$ ) в случае МММ, для перспективных мономолекулярных магнитов должны наблюдаться очень большие значения псевдоконтактных сдвигов в спектрах ЯМР. Приближение экспериментальных значений температурной зависимости  $\Delta\chi_{ax}$  выражением (7) может быть использовано для определения значения  $D$  (а также, хотя и меньшей точностью, значений  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ ).

Для экспрессной оценки возможности использования нового соединения в качестве МММ, необходимо из экспериментальных данных установить температурную зависимость псевдоконтактных сдвигов  $\delta_{PCS}(T)$ , которая затем по уравнению (3) позволяет найти  $\Delta\chi_{ax}(T)$ , если известно пространственное строение парамагнитного комплекса (например, из данных РСА или квантовохимических расчетов). Помимо парамагнитных контактных и псевдоконтактных вкладов экспериментально наблюдаемые значения химических сдвигов также содержат

диамагнитный вклад ( $\delta_{\text{диа}}$ ). Его можно извлечь из спектров ЯМР подходящего изоструктурного диамагнитного аналога изучаемого парамагнитного комплекса:

$$\delta_{\text{эксп}} = \delta_{\text{диа}} + \delta_{CS} + \delta_{PCS} \quad (8)$$

Как следует из выражения (1), значения контактных сдвигов зависят от изотропной константы сверхтонкого взаимодействия (СТС), и, как следствие, от распределения спиновой плотности, которое легко получить из квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT). Таким образом, регистрация спектров ЯМР парамагнитного комплекса в относительно широком интервале температур (например, от 220 до 320 К) с последующим анализом парамагнитных сдвигов путем аппроксимации экспериментальных данных выражением (3) с учетом диамагнитного и контактного вкладов позволяет установить температурную зависимость  $\Delta\chi_{ax}(T)$  и, как следствие, энергию расщепления в нулевом поле  $D$  и соответствующий барьер перемагничивания  $U$ .

Стоит отдельно остановиться на ограничениях предложенного подхода и возможных путях их преодоления. Во-первых, для систем с симметрией ниже аксиальной необходимо использовать не выражение (3), а выражение (2). При этом в ряде случаев (например, для комплексов  $f$ -элементов) может потребоваться включение анизотропных членов более высокого порядка. Во-вторых, для конформационно-подвижных соединений необходимо учитывать возможную динамику их молекул в шкале времени ЯМР при комнатной температуре. Пример такого подхода рассмотрен в Главе 5. В-третьих, выражения (2) и (3) основаны на т.н. модели Блини и приближении центрального иона, согласно которым расстояние между магнитным ядром и парамагнитным центром достаточно велико, и псевдоконтактный вклад определяется взаимодействием со спиновой плотностью, локализованной на ионе металла. При необходимости делокализацию плотности неспаренного электрона на лиганд можно учесть с использованием данных квантовой химии, полученных при расчете контактных сдвигов. Наконец, уравнение Ван-Флека, на котором основаны выражения (5) и (6), не учитывает присутствие орбитального момента, не погашенного полем лиганда, и оно, строго говоря, неприменимо для систем с вырожденным основным состоянием. Несмотря на возможность модификации вышеуказанных уравнений, которая позволит учитывать спин-орбитальное взаимодействие явным образом, необходимость такого усложнения не очевидна. Это вызвано тем, что при анализе магнитных свойств подавляющего большинства МММ в литературе используется популярный спин-гамильтониан  $H_{ZFS} = D[S_z^2 - S(S+1)/3]$ , для которого и выведено выражение (7). Для адаптации предложенного подхода к МММ на основе ионов лантанидов выражение (7) также необходимо переформулировать в терминах расщеплений энергетических уровней, обусловленных полем лигандов.

Следует отметить, что предложенный анализ парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР не требует, в отличие от ряда других способов исследования магнитных свойств материалов, наработки значительного количества изучаемого соединения, его тщательной очистки и даже выделения его из реакционной массы, т.к. сигналы

потенциальных МММ наблюдаются в тех областях спектра, в которых сигналы от других соединений обычно отсутствуют. Таким образом, разработанный подход, использующий спектроскопию ЯМР, которая является одним из наиболее распространенных методов исследования вещества в научных учреждениях химического профиля, позволяет быстро и надежно оценить, является ли новое парамагнитное соединение мономолекулярным магнитом.

### Глава 3. Магнитные свойства низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II)

Основной способ получения трис-диоксиматных клатрохелатов – прямая темплатная сшивка на ионе переходного металла трех молекул  $\alpha$ -диоксима соответствующим сшивающим агентом (Схема 1), при этом выбор заместителя при сшивающем атоме может быть использован для т.н. *апикальной* функционализации. В свою очередь, *реберная* функционализация (варьирование заместителей в хелатирующих  $\alpha$ -диоксиматных фрагментах) возможна как за счет выбора соответствующих исходных  $\alpha$ -диоксимов, так и путем последующего нуклеофильного замещения реакционноспособных атомов в реберных фрагментах (Схема 1).

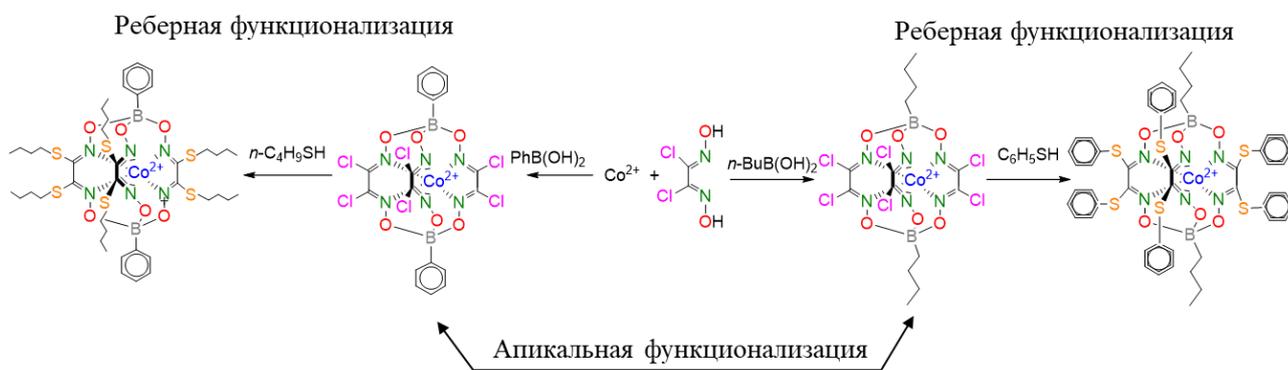


Схема 1.

Клатрохелаты кобальта(II), содержащие в реберных положениях тиоарильные и тиоалкильные фрагменты, имеют низкоспиновую  $d^7$ -конфигурацию, что следовало из величины эффективного магнитного момента, близкого к таковому для чисто низкоспинового комплекса с  $S = 1/2$  ( $\mu_{\text{eff}} = 1.73$  М.Б.). Полученные для них спектры ЭПР практически идентичны и характеризуются слегка ромбичным  $g$ -фактором и значительной ромбичностью тензора сверхтонкой структуры (СТС), обусловленной взаимодействием с ядром  $^{59}\text{Co}$  ( $I_{\text{Co}} = 7/2$ ), а также дополнительным расщеплением линий, вызванным СТС с донорными атомами азота (Рис. 2а). Хотя максимальное разрешение этих спектров достигалось при гелиевых температурах, для большинства соединений их удалось пронаблюдать до температур, превышающих 120 К, что свидетельствует о значительном времени электронной релаксации, характерной для низкоспиновых комплексов кобальта(II). Поскольку длительная электронная релаксация, как правило, приводит к значительному ускорению ядерной релаксации, спектры ЯМР этих соединений при комнатной температуре демонстрируют заметное уширение формы линии, а также сравнительно небольшие парамагнитные сдвиги, природа которых будет подробно описана ниже.

Таким образом, магнитные свойства клатрохелатов кобальта(II) слабо зависели от природы функционализирующего заместителя, из чего можно было предположить частичное экранирование парамагнитного центра от электронных эффектов заместителей реберными атомами серы. В связи с этим были изучены комплексы, содержащие функционализирующие заместители различной природы, непосредственно связанные с макрополициклическим остовом (Схема 2).

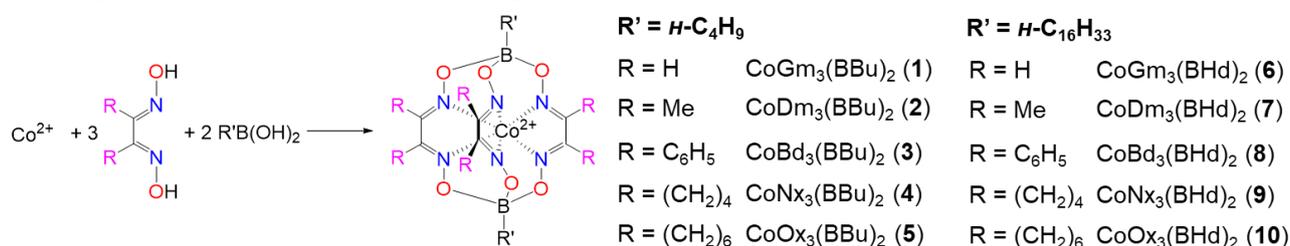


Схема. 2.

Тем не менее, все полученные клатрохелаты этого типа (кроме гексагалогеноклатрохелатов кобальта(II), которые подробно рассмотрены в следующей главе) также оказались низкоспиновыми во всем диапазоне температур. Их спектры ЭПР также характерны для низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II). При этом природа апикального заместителя незначительно влияла на вид спектра, в то время как варьирование реберного заместителя приводило к изменению как анизотропии  $g$ -фактора, так и особенностей СТС.

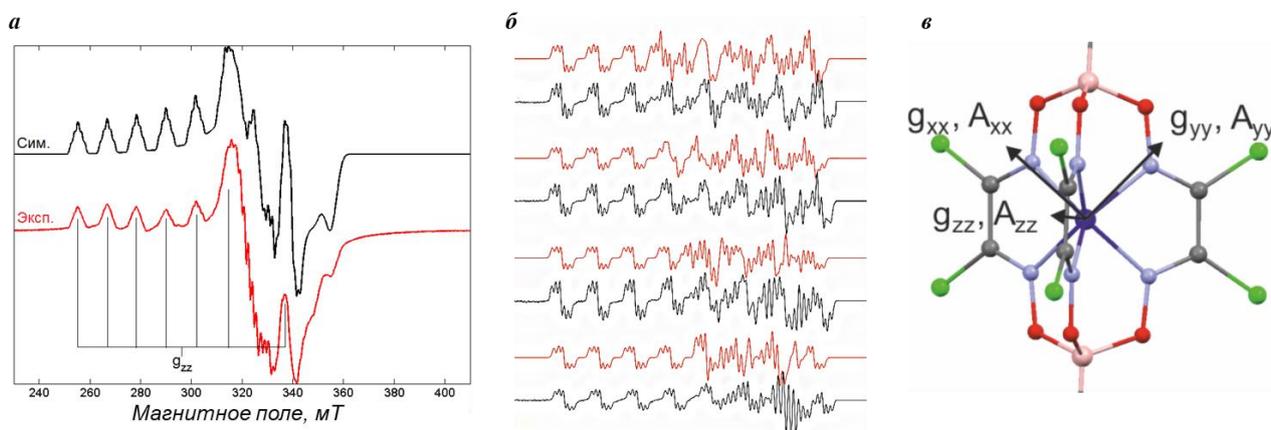


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и смоделированных спектров ЭПР (X-диапазон, 20 К), зарегистрированных для 5 мМ раствора клатрохелата  $Co(Cl_2Gm)_3(BMe)_2$  (12) в толуоле (а), и диамагнитно-разбавленного монокристалла 5%  $Co(Cl_2Gm)_3(BMe)_2/95\%$   $Fe(Cl_2Gm)_3(BMe)_2$  в различных ориентациях относительно магнитного поля (б), а также расположение магнитных осей относительно молекулярной системы координат (в). Смоделированные спектры были получены с использованием следующих параметров:  $g_{xx} = 1.980$ ;  $g_{yy} = 2.086$ ;  $g_{zz} = 2.260$ ;  $A_{xx} = 130$  МГц;  $A_{yy} = 15$  МГц;  $A_{zz} = 370$  МГц;  $A_{iso}(^{14}N) = 42$  МГц.

Поскольку детальная интерпретация спектров ЭПР мелкокристаллических порошков и замороженных растворов затруднена значительным перекрыванием линий (Рис. 2а), были получены диамагнитно-разбавленные (содержащие 95% диамагнитного

изоструктурного клатрохелата железа(II) монокристаллы ряда комплексов. Симуляция спектров ЭПР, зарегистрированных при различных ориентациях монокристалла относительно магнитного поля (Рис. 2б), позволила не только однозначно определить характеристики  $g$ -тензора и тензора СТС, но и проследить их ориентацию в молекулярной системе координат (Рис. 2с). Нехарактерные для низкоспинового иона кобальта(II) значения магнитных тензоров были вызваны нестандартным проявлением эффекта Яна–Теллера в тригонально-призматическом окружении. В то время как для октаэдрических низкоспиновых комплексов кобальта(II) эффект Яна–Теллера обычно проявляется в виде тетрагонального искажения (сдвига двух противоположных лигандов по направлению к иону металла или в противоположном направлении), жесткость инкапсулирующего лиганда приводит к проявлению другого типа искажения, в результате которого ион металла смещается внутри полости макробициклического лиганда по направлению двух из трех его реберных фрагментов. Такая асимметрия также проявляется в дополнительном суперсверхтонком взаимодействии с двумя донорными атомами азота, на которых по данным квантовохимических расчетов локализована значительная спиновая плотность.

Как следовало из анализа спектров ЯМР, все эти комплексы в растворе при комнатной температуре имеют  $C_3$ -симметрию, что связано с динамической природой Ян–Теллеровского искажения, приводящей к усреднению их трех возможных искаженных конфигураций в шкале времени ЯМР. Более того, парамагнитные эффекты в спектрах ЯМР низкоспиновых комплексов кобальта(II) могут включать как контактные (обусловленные прямой делокализацией спиновой плотности), так и псевдоконтактные (обусловленные анизотропией  $g$ -фактора) парамагнитные сдвиги, которые также будут усредняться за счет динамического эффекта Яна–Теллера. Это делает количественную интерпретацию парамагнитных сдвигов (например, с использованием подхода, предложенного в Главе 2) трудновыполнимой задачей. Тем не менее, на качественном уровне может быть сделан ряд выводов. В частности, сравнительно небольшая анизотропия  $g$ -фактора приводит к эквивалентно небольшим псевдоконтактным сдвигам, которые дополнительно уменьшаются за счет динамического Ян–Теллеровского искажения. Однако, как видно из данных ЭПР (Рис. 2в), аксиальная магнитная анизотропия не может быть полностью усреднена в результате такой динамики, поэтому для апикальных заместителей наблюдаются ненулевые псевдоконтактные сдвиги в область сильного поля. При этом парамагнитные сдвиги комплексов, содержащих ароматические группы в реберных фрагментах, заметно отличаются от остальных, что, по всей видимости, вызвано значительной делокализацией спиновой плотности и связанным с этим нарушением точечно-дипольного приближения. Анализ парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР для ядер реберных фрагментов подтверждает значительную делокализацию спиновой плотности на ядрах инкапсулирующего лиганда. В случае глиоксиматного, диметилглиоксиматного и  $\alpha$ -бензилглиоксиматных клатрохелатов кобальта(II) наблюдается альтернирование знака парамагнитного сдвига (Рис. 3), что однозначно

указывает на вклад плотности неспаренного электрона в  $\pi$ -систему макробициклического лиганда. В случае алифатических реберных заместителей также наблюдается зависимость парамагнитного сдвига от расстояния до инкапсулированного иона кобальта, что свидетельствует о ненулевом  $\sigma$ -вкладе.

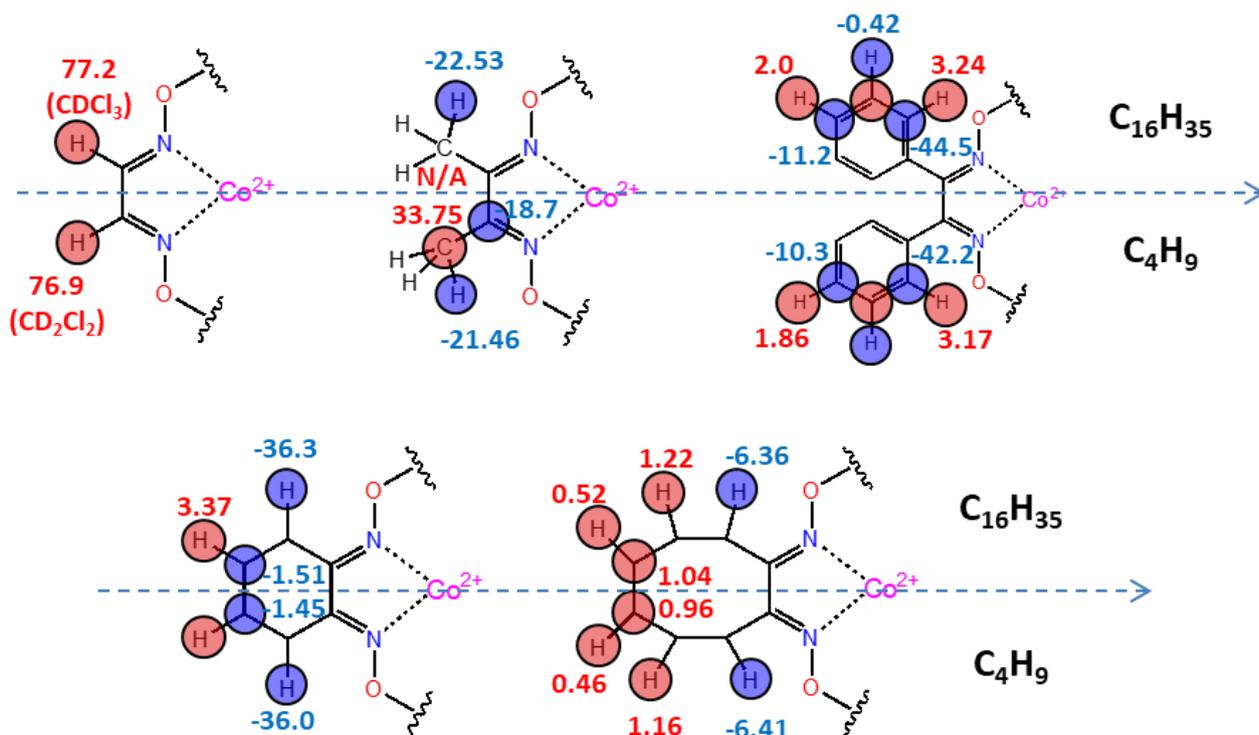


Рис. 3. Сравнение парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР в *n*-бутилборатных и *n*-гексадецилборатных клатрохелатах кобальта(II).

Таким образом, спектроскопия ЯМР позволяет быстро идентифицировать низкоспиновые клатрохелаты кобальта(II), т.к. наблюдаемые парамагнитные сдвиги являются характерными из-за особенностей электронной структуры указанных комплексов. Тем не менее, для ряда полученных комплексов (гексагалогенозамещенных клатрохелатов кобальта(II)) спектры ЯМР не укладывались в описанную картину, что свидетельствовало о заселении другого спинового состояния и, как следствие, совершенно другой электронной структуре. Особенности магнитных свойств таких соединений описаны в следующих двух Главах.

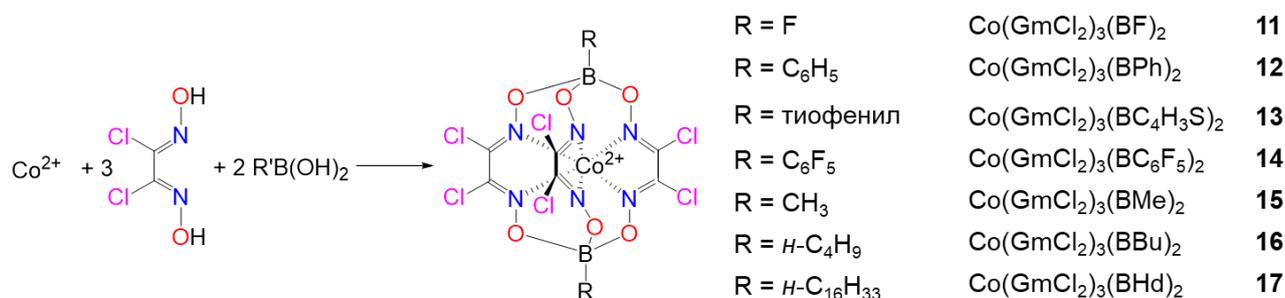


Схема 4

#### Глава 4. Особенности спинового перехода в гексагалогеноклатрохелатах кобальта(II)

Клатрохелаты кобальта(II), полученные прямой темплатной сшивкой трех молекул дихлорглюксима на ионе кобальта(II) различными бороновыми кислотами (Схема 4), по данным магнитометрии претерпевали температурно-индуцированный спиновый переход. В зависимости от природы апикальных заместителей все полученные соединения можно разделить на две основные группы – комплексы с алифатическими апикальными фрагментами, для которых спиновый переход не полностью завершен при комнатной температуре, и комплексы, в которых высокоспиновое состояние является основным в этих условиях (Рис. 4). В первом случае для некоторых образцов на кривой спинового перехода наблюдались аномалии, отнесенные к структурно-фазовым переходам, вызванным конформационной динамикой длинноцепочечного алифатического апикального заместителя. Кроме того, в этих соединениях форма кривой спинового перехода зависела от предыстории образца, в первую очередь – от степени дисперсности мелкокристаллического образца, использованного для магнитных измерений.

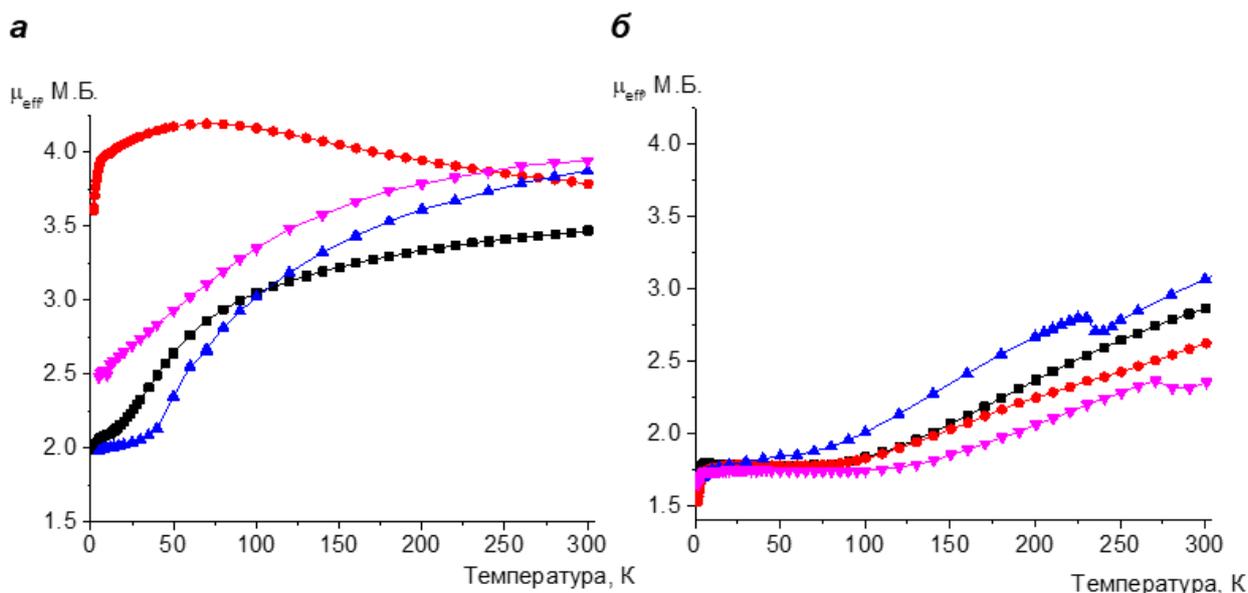


Рис. 4. Температурные зависимости эффективного магнитного момента для клатрохелатов, демонстрирующих практически завершенный (а,  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BF})_2$  (**11**, ●),  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2$  (**12**, ■),  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BC}_4\text{H}_7\text{S})_2$  (**13**, ▼) и  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BC}_6\text{F}_5)_2$  (**14**, ▲)) и незавершенный (б,  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$  (**15**, ●),  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BBu})_2$  (**16**, ■),  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$  (**17**, ▲) и  $\text{Co}(\text{GmBr}_2)_3(\text{BBu})_2$  (**18**, ▼)) спиновые переходы.

С целью изучения влияния кристаллической упаковки на параметры наблюдаемого спин-кроссовера, кривая температурно-индуцированного спинового перехода была получена для ряда образцов с различной степенью упорядоченности – от монокристалла до разбавленного раствора. В растворе заселенность спиновых состояний определяли методом Эванса, известным в спектроскопии ЯМР, а также двойного интегрирования сигнала ЭПР низкоспинового комплекса относительно

температурно-независимого сигнала внешнего стандарта. Стоит отметить, что в спектрах ЭПР, зарегистрированных в X-диапазоне, не наблюдались сигналы, которые можно было бы отнести к высокоспиновому состоянию клатрохелатов кобальта(II). Для большинства полученных соединений это может быть связано с быстрой электронной релаксацией при температурах, при которых высокоспиновое состояние заметно заселено. Однако для комплекса  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BF})_2$  (**11**) сигналы ЭПР отсутствовали, хотя по данным магнитометрии высокоспиновое состояние является для него основным даже при 4 К. Как показано в следующей Главе, такое поведение является характерным для высокоспиновых клатрохелатов кобальта(II) и вызвано очень большой отрицательной величиной энергии расщепления в нулевом поле.

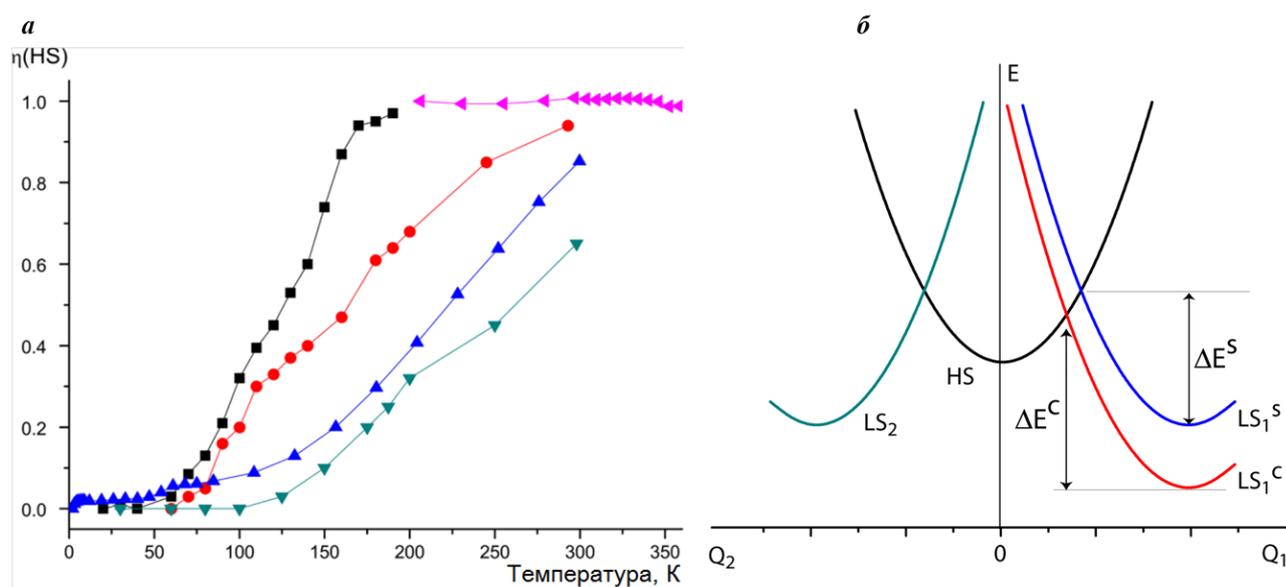
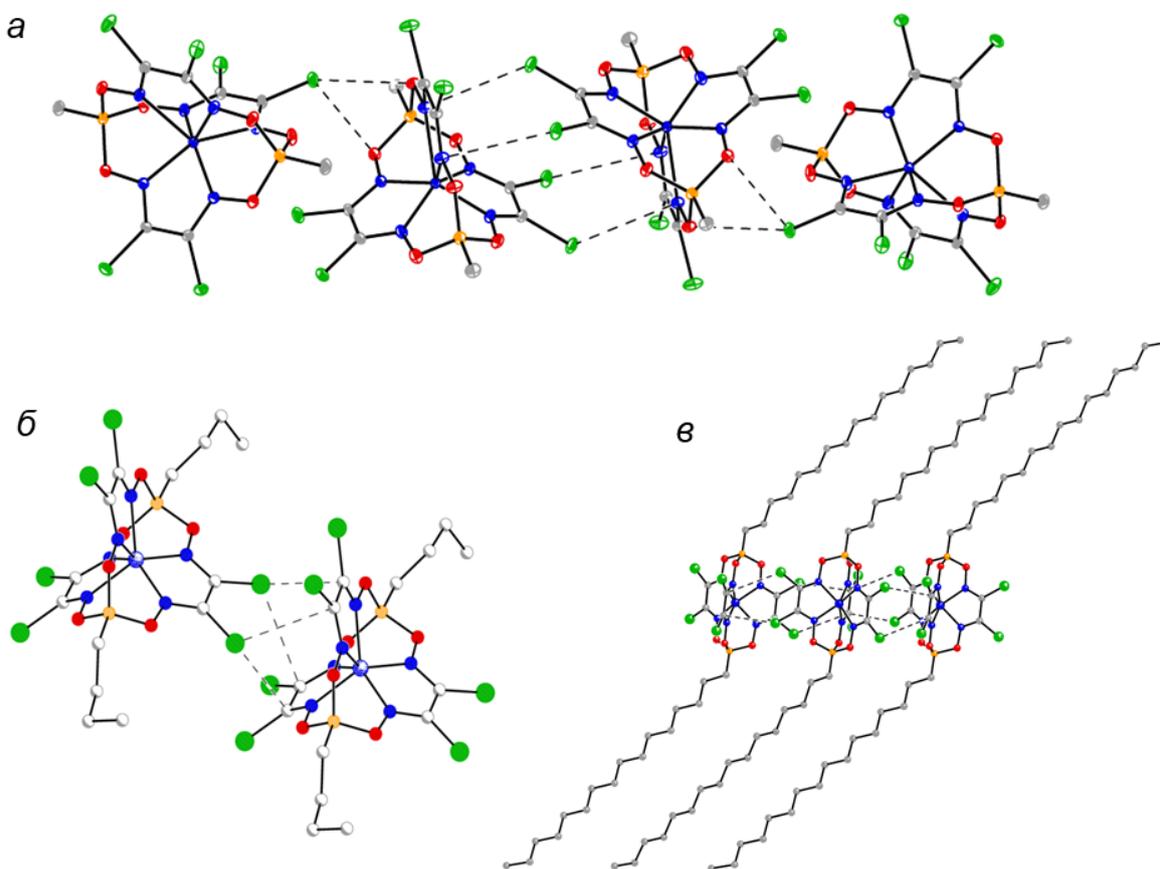


Рис. 5. Температурная зависимость заселенности высокоспинового состояния комплекса  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$  в различных фазовых состояниях: монокристалл ( $\blacktriangledown$ , из данных РСА), мелкокристаллический образец ( $\blacktriangle$ , из прямого измерения магнитной восприимчивости), мелкокристаллический образец с высокой дисперсностью ( $\bullet$ , из интегрирования сигнала ЭПР низкоспинового комплекса) и 5 мМ раствор в толуоле (из данных спектроскопии ЭПР ( $\blacksquare$ ) и метода Эванса ( $\blacktriangleleft$ ) (а) и срез поверхность адиабатического потенциала по осям деформации  $Q_1$  (стабилизированной кристаллической упаковкой) и  $Q_2$  (не стабилизированной).  $\text{LS}_1^c$  и  $\text{LS}_1^s$  соответствуют низкоспиновому состоянию в кристалле и растворе, соответственно;  $\Delta E^c$  и  $\Delta E^s$  соответствуют энергетическому барьеру температурно-индуцированного спинового перехода в кристалле и растворе соответственно (б).

Сравнение кривых спиновых переходов для комплекса  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BCH}_3)_2$  в его монокристалле и в мелкокристаллических (с разной степенью дисперсности) образцах, а также в растворе (Рис. 5а) свидетельствует об уменьшении температуры спинового перехода и увеличение наклона кривой спинового перехода при разрушении кристаллической решетки. Иными словами, наблюдается отрицательная кооперативность, т.е. стабилизация низкоспинового состояния комплекса в кристалле.

Как правило, кооперативные эффекты в спиновых переходах либо отсутствуют, либо наблюдается положительная кооперативность, при которой спиновый переход в кристаллическом состоянии является более резким, чем в растворе. Обратная ситуация, обнаруженная нами для комплекса  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VMe})_2$  (**15**), является первым экспериментально-подтвержденным проявлением отрицательной кооперативности в спиновых переходах.

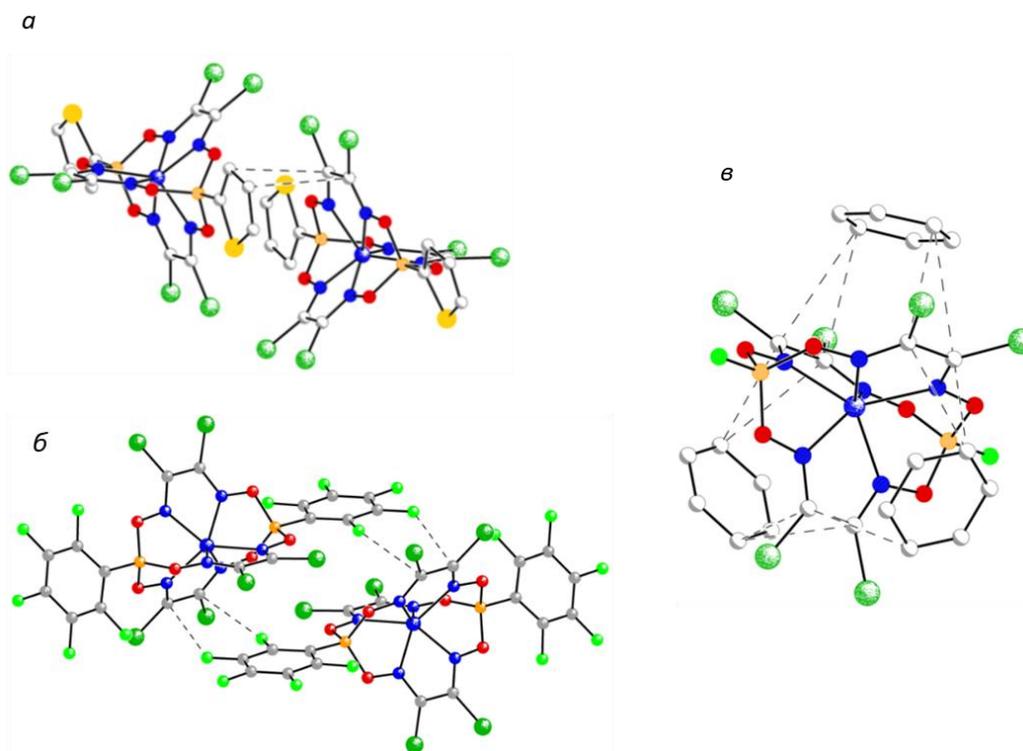
Обнаруженная отрицательная кооперативность спиновых переходов в гексахлороклатрохелатах кобальта(II) не может быть описана в терминах модели эластичных взаимодействий, наиболее часто используемой для описания термодинамических характеристик спиновых переходов. Объяснение этих эффектов становится возможным при внимательном анализе вибронных эффектов и возможной стабилизации Ян–Теллеровских искажений в низкоспиновых комплексах кобальта с привлечением данных многотемпературных рентгеноструктурных исследований и спектроскопии ЭПР.



**Рис. 6.** Фрагменты кристаллической упаковки гексахлороклатрохелата кобальта(II) с метильными (а), *n*-бутильными (б) и *n*-гексадецильными (в) апикальными заместителями, демонстрирующие межмолекулярные  $\pi \dots \text{Cl}$  взаимодействия в кристаллах.

Поскольку низкоспиновое состояние иона кобальта(II) может быть в значительной степени стабилизировано за счет вибронных  $E_g \otimes E_g$  взаимодействий, особенности кристаллической упаковки, стабилизирующие Ян–Теллеровское

искажение структуры комплекса, также будут стабилизировать низкоспиновое состояние. Данные ЭПР указывали на то, что Ян–Теллеровское искажение более выражено в кристалле по сравнению с раствором. Так, спектр ЭПР мелкокристаллического образца оставался анизотропным даже при температуре, превышающей 200 К, в то время как в растворе анизотропия полностью исчезала уже при 160 К. С учетом этих данных была предложена следующая интерпретация отрицательных кооперативных эффектов: барьер, связанный с переходом в высокоспиновое состояние, в кристалле увеличен за счет стабилизации одной из Ян–Теллеровских искаженных конфигураций кристаллической решеткой (Рис. 5б). Растворение образца устраняет такие межмолекулярные взаимодействия, приводя к эффективному заселению высокоспинового состояния комплекса.



**Рис. 7.** Фрагменты кристаллической упаковки клатрохелатов кобальта(II) с тиофенильным (а) и пентафторфенильным (б) апикальными заместителями, а также атомами фтора (в) в апикальных положениях, демонстрирующие образование C1...π, F...π и π...π контактов соответственно. Такие межмолекулярные взаимодействия не связывают хелатирующие фрагменты соседних молекул, что приводит к меньшей стабилизации Ян–Теллеровского искажения (что выражается в более симметричной локализации иона кобальта(II) внутри полости инкапсулирующего лиганда) и, соответственно, к отсутствию стабилизации низкоспинового состояния.

Детальный анализ межмолекулярных взаимодействий в случае соединений, для которых наблюдалась отрицательная кооперативность спинового перехода, выявил наличие в их кристаллических структурах крайне слабых межмолекулярных π...C1 взаимодействий (Рис. б). Ослабление или устранение указанных взаимодействий либо за счет включения молекул растворителя в кристаллическую структуру (Рис. 7в), либо

путем выбора соответствующих апикальных заместителей, не допускающих плотной упаковки макробициклических лигандов (Рис. 7а,б), приводило к исчезновению отрицательной кооперативности. Хотя среднее значение энергии указанных  $\pi \dots \pi$  взаимодействий составляло всего лишь 1,2 ккал/моль, даже такая слабая стабилизация оказывается достаточно весомой по сравнению с энтальпией спинового перехода в растворе (1,7 ккал/моль). Таким образом, даже очень слабые межмолекулярные взаимодействия могут полностью определять макроскопические магнитные свойства комплексов, в частности, параметры их температурно-индуцированных спиновых переходов.

Дополнительное свидетельство того, что в случае гексагалогеноклатрохелатов кобальта(II) в растворе при комнатной температуре заселено исключительно высокоспиновое состояние иона кобальта(II), можно получить из непосредственного анализа парамагнитных сдвигов в их спектрах ЯМР.

## **Глава 5. Гигантская магнитная анизотропия высокоспиновых гексахлороклатрохелатов кобальта(II) по данным спектроскопии ЯМР и ЭПР**

В отличие от низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II) (Глава 3), для гексахлороклатрохелатов этого иона металла (Схема 4) наблюдались очень большие значения химических сдвигов в спектрах ЯМР, достигающие нескольких десятков м.д. в случае спектров на ядрах  $^1\text{H}$ . Однако число магнитно-активных ядер в комплексах этого типа с метильными, фенильными и тиофенильными апикальными заместителями было недостаточно, чтобы однозначно определить значение анизотропии тензора магнитной восприимчивости из величин парамагнитных сдвигов. С другой стороны, в клатрохелате кобальта(II)  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{Bhd})_2$  (**17**) с длинноцепочечным алифатическим апикальным заместителем для ядер каждой метиленовой группы его гексадецильных фрагментов наблюдались хорошо разрешенные сигналы (Рис. 8). Поскольку большая часть ядер апикального заместителя (за исключением ядра первого и второго атомов углерода) находится достаточно далеко от парамагнитного металлоцентра, контактным вкладом в их парамагнитные сдвиги можно пренебречь и учитывать только псевдоконтактный сдвиг, что делает не обязательным проведение дополнительных квантовохимических расчетов.

Тем не менее, в случае гексадецильного заместителя подход к интерпретации данных ЯМР, предложенный в Главе 2, не применим, так как этот фрагмент является конформационно-подвижным и координаты ядер, полученные из данных рентгеноструктурного исследования его кристалла, отвечают лишь конформеру, стабилизированному кристаллической упаковкой. В растворе при комнатной температуре заметная доля молекул клатрохелатов будет находиться в других конформационных состояниях и, следовательно, иметь другие координаты ядер, что повлияет на псевдоконтактные парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР. Таким образом, выражение (3) необходимо преобразовать следующим образом:

$$\delta_{PCS} = \frac{\Delta\chi_{ax}}{12\pi} \sum_i W_i \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3}, \quad (9)$$

где  $W_i$  — вероятность реализации конформации  $i$ , а суммирование проводится по всему конформационному пространству.

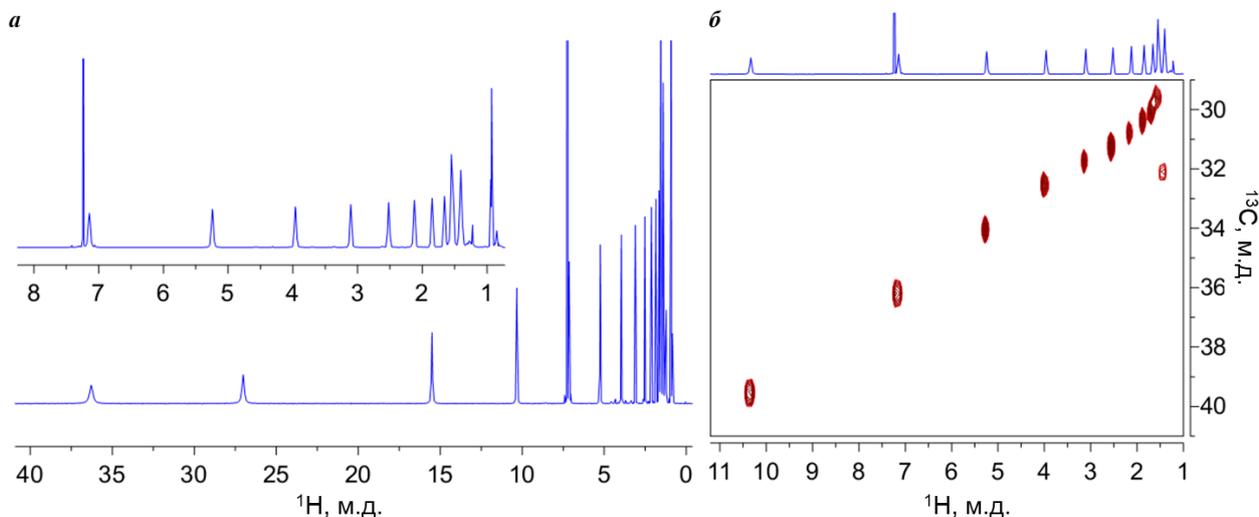


Рис. 8.  $^1\text{H}$  (а) и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC (б) спектры ЯМР комплекса  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$  (**17**).

Чтобы учесть такую конформационную динамику, нами была построена модель, позволяющая рассчитать усредненные псевдоконтактные сдвиги всех ядер алифатического заместителя за разумное время. Ее использование привело к значительному улучшению сходимости экспериментальных и расчетных данных по сравнению с результатами, полученными без учета конформационной динамики. Расчеты позволили точно определить значение  $\Delta\chi_{\text{ax}}$ , которое при комнатной температуре составило  $10 \times 10^{-32} \text{ м}^{-3}$ , что в несколько раз превышает значения  $\Delta\chi_{\text{ax}}$ , типичные для описанных ранее комплексов кобальта(II). Аналогичные значения (вплоть до  $12.6 \times 10^{-32} \text{ м}^{-3}$ ) были получены для других гексахлороклатрохелатов кобальта(II) (Схема 3)

Причины возникновения такой большой магнитной анизотропии были установлены путем анализа температурной зависимости  $\Delta\chi_{\text{ax}}(T)$  (Рис 9а) с использованием подхода, описанного в Главе 2. Такой анализ показал, что энергия расщепления в нулевом поле для вышеописанного комплекса  $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BHd})_2$  (**17**) составляет  $D = -65 \text{ см}^{-1}$ . Столь высокое значение объясняет, почему в спектрах ЭПР клатрохелатов кобальта(II) в X-диапазоне не наблюдаются сигналы, соответствующие высокоспиновому иону кобальта(II). Поскольку величина  $D$  многократно превышает энергию микроволнового кванта для X-диапазона (а также для всех без исключения доступных частотных диапазонов в спектроскопии ЭПР), переходы между Крамерсовыми дублетами с различными значениями  $|m_s|$  невозможны. С другой стороны, отрицательный знак  $D$  свидетельствует о том, что нижний Крамерсов дублет относится к состояниям с  $m_s = \pm 3/2$ , т.е. переходы внутри этого дублета запрещены (Рис. 9б). Переходы между компонентами возбужденного дублета с  $m_s = \pm 1/2$

формально разрешены, но указанные уровни не заселены при температурах, обычно используемых для регистрации спектров ЭПР.

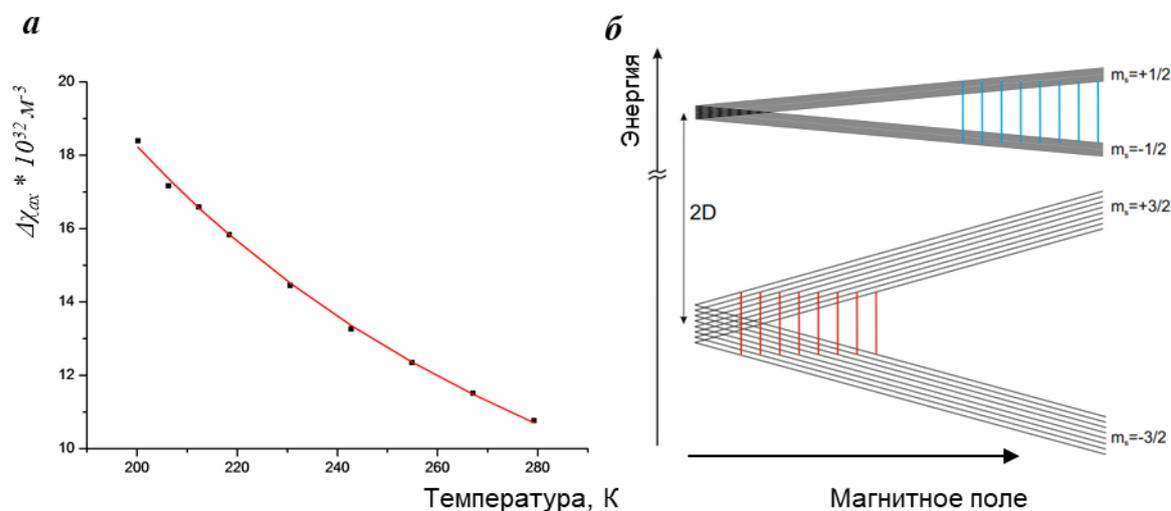


Рис. 9. Сравнение экспериментальной температурной зависимости аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости для комплекса  $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VHd})_2$  (**17**, ■) с рассчитанными с использованием выражения (8) и следующих значений  $g_{\parallel}=2.4$ ,  $g_{\perp}=2.2$ ,  $D=-65 \text{ см}^{-1}$  (—) (а) и графическое представление энергетических уровней высокоспинового иона кобальта(II) с большой отрицательной величиной расщепления в нулевом поле (б). Запрещенные переходы обозначены красным, разрешенные – синим. Дополнительное расщепление на 8 подуровней вызвано сверхтонким взаимодействием с ядром  $^{59}\text{Co}$ .

Действительно, для чисто высокоспинового клатрохелата  $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2$  в диапазоне температур 4 – 150 К сигналов ЭПР при частоте 9.7 ГГц (X-диапазон) не наблюдается. Хотя считается, что регистрация спектра ЭПР высокоспиновых комплексов кобальта(II) при температурах выше 60 К невозможна из-за очень коротких времен электронной релаксации, при частоте 33 ГГц (Q-диапазон, Рис. 10а) соответствующий сигнал зарегистрировать удалось. При температурах ниже 35 К сигнал отсутствовал, однако повышение температуры привело к постепенному появлению крайне широкого сигнала, соответствующего переходу  $m_s = \pm 1/2$ . Дальнейшее повышение температуры привело к быстрому уменьшению интенсивности этого сигнала (Рис. 10б).

Такое поведение соответствует постепенному заселению верхнего Крамерсова дублета с последующим выравниванием заселенностей уровней с  $m_s = \pm 1/2$ . На основе полученной температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР в соответствии с уравнением Больцмана было определено значение энергии расщепления в нулевом поле, составившее  $D = 40 \text{ см}^{-1}$ . Предложенный подход позволяет измерять крайне большие отрицательные энергии расщепления в нулевом поле с использованием спектроскопии ЭПР для образцов, обычно считающихся не подходящими для регистрации таких спектров. Стоит отметить, что большие значения

энергии очень сложно оценить и существующие методы (например, спектроскопия неэластичного рассеяния нейтронов или спектроскопия магнитного кругового дихроизма) обычно достаточно сложны в реализации и мало распространены, в то время как для предложенного подхода достаточно иметь спектрометр ЭПР с относительно распространенной частотой (Q-диапазон).

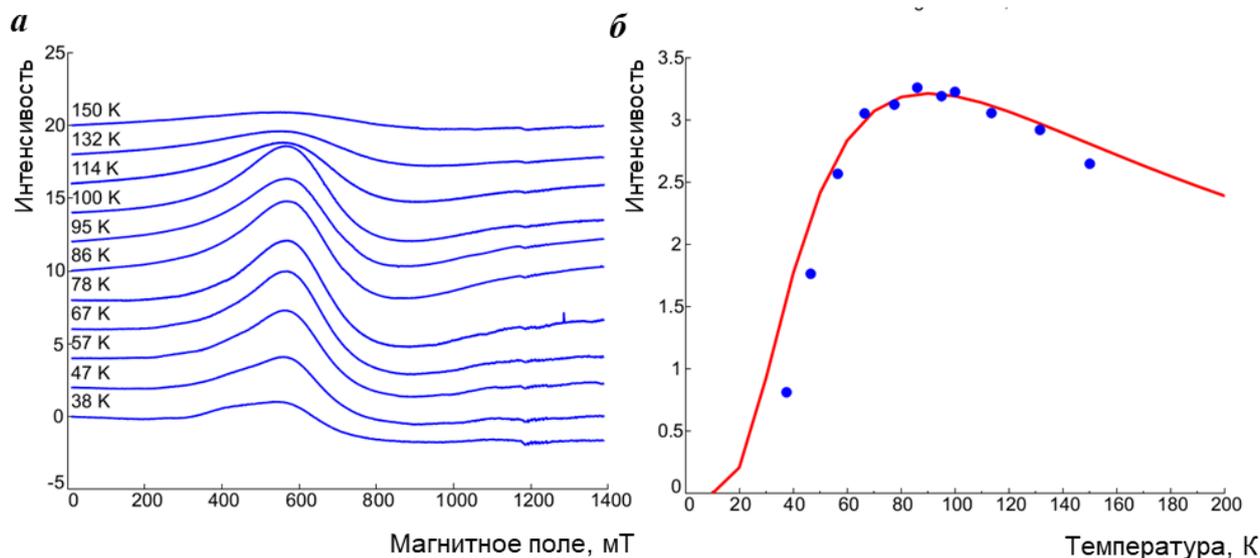


Рис. 10. Температурная зависимость формы линии (а) и интегральной интенсивности (б) сигнала ЭПР высокоспинового клатрохелата  $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2$  (**11**) в Q-диапазоне. Теоретическая кривая рассчитана для энергии расщепления в нулевом поле  $D = -40 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, тригонально-призматическое окружение высокоспинового иона кобальта с электронной конфигурацией  $d^7$  приводит к очень большому отрицательному значению энергии расщепления в нулевом поле. Однако успешное использование клатрохелатов кобальта(II) в качестве МММ требует дополнительного увеличения указанной магнитной анизотропии, а также стабилизации чисто высокоспинового состояния при ультранизких температурах.

## Глава 6. Мономолекулярные магниты на основе тригонально-призматических бор-сшитых трис-пиразол(пиридин)оксиматных комплексов с инкапсулированным ионом кобальта(II)

Большая аксиальная магнитная анизотропия в клатрохелатах кобальта(II) связана с особенностями электронной структуры высокоспинового иона металла с электронной конфигурацией  $d^7$  в тригонально-призматическом окружении. В таком кристаллическом поле на вырожденных несвязывающих орбиталях  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$  иона кобальта(II) находятся три электрона (Рис. 11), что приводит к значительному орбитальному вкладу в общий магнитный момент системы за счет отсутствия гашения орбитального момента полем лиганда. Следует отметить, что вышеуказанная электронная конфигурация подвержена Ян-Теллеровскому искажению (Рис. 11б), однако даже при небольшом отклонении системы от идеальной тригонально-

призматической симметрии орбитальный вклад будет сохраняться в связи с подмешиванием низколежащего возбужденного состояния (Рис. 11в).

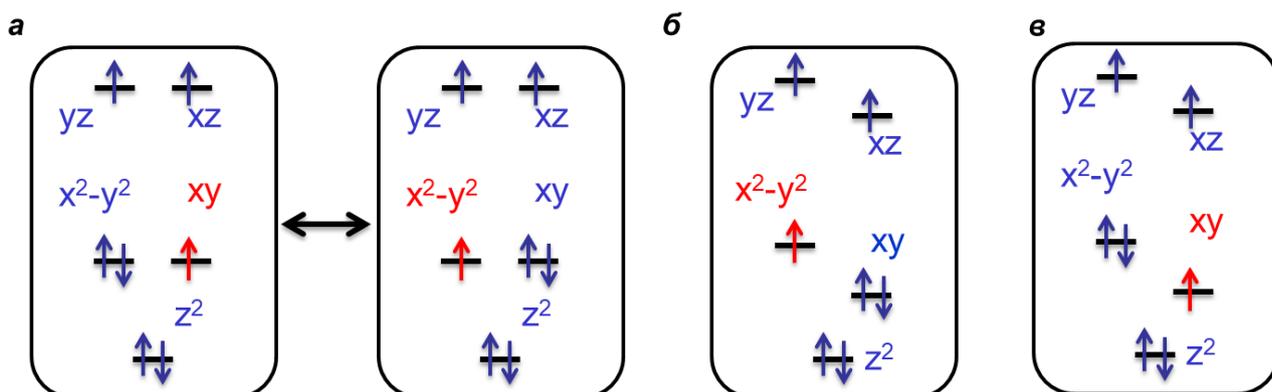


Рис. 11. Орбитально-вырожденная конфигурация высокоспинового иона с электронной конфигурацией  $d^7$  в тригонально-призматическом координационном окружении (а), а также основное (б) и возбужденное (в) состояния в случае искаженной Ян–Теллеровской конфигурации.

Таким образом, рациональный молекулярный дизайн, направленный на дальнейшее увеличение магнитной анизотропии клатрохелатов кобальта(II), должен преследовать сохранение указанной тригональной геометрии с использованием достаточно жесткого (в целях предотвращения значительных Ян–Теллеровских искажений) макроциклического лиганда слабого поля для стабилизации высокоспинового состояния инкапсулированного иона кобальта(II). Этим требованиям удовлетворяют пиразол- и пиридиноксиматные лиганды, которые могут быть темплатно сшиты на ионе металла бороновой кислотой по Схеме 5. Несмотря на то, что описанные далее комплексы, строго говоря, являются *псевдо*-клатрохелатами, поскольку второй сшивающий фрагмент в них либо отсутствует, либо представляет собой противоион, связанный водородными связями, здесь и далее они для упрощения будут также именоваться клатрохелатами.

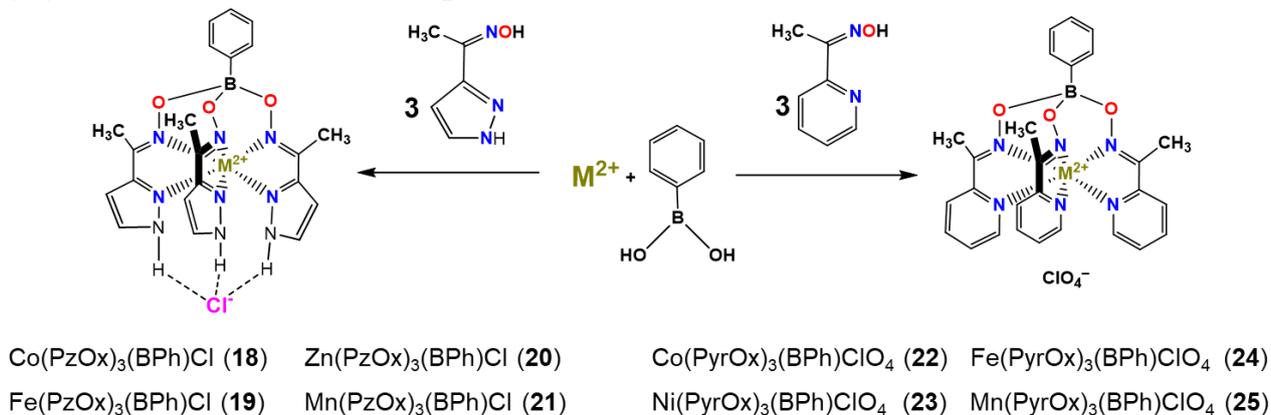


Схема 5.

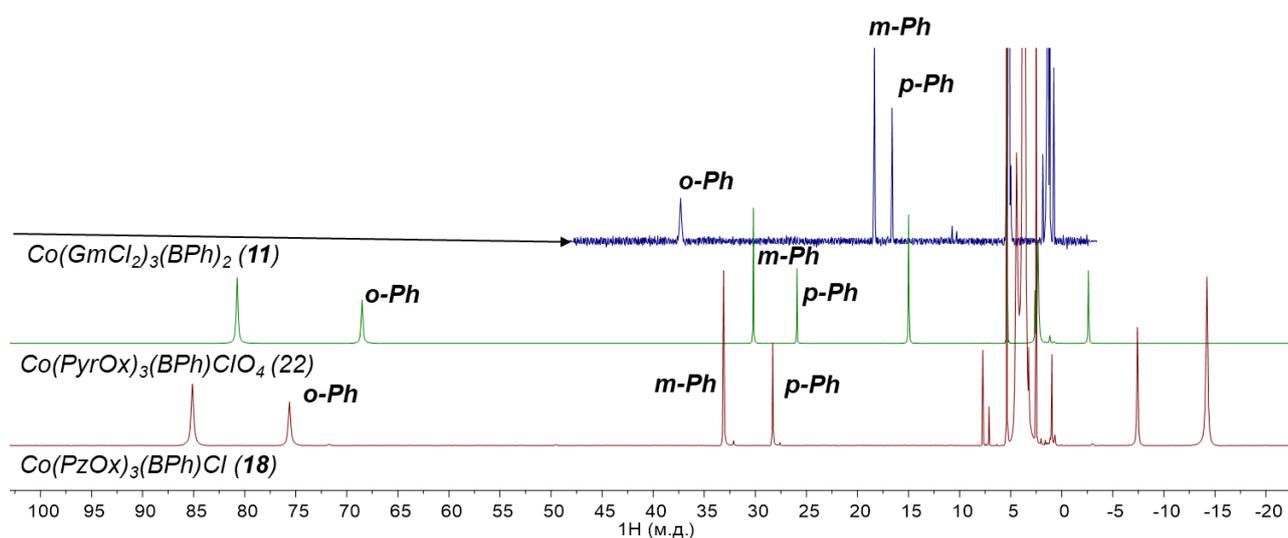


Рис. 12. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР трех клатрохелатов кобальта с идентичными апикальными фрагментами, демонстрирующие рост магнитной анизотропии в ряду гексахлороклатрохелат < трис-пиридиноксимат < трис-пиразолоксима.

Стоит отметить, что в отличие от описанных в предыдущих главах гексахлороклатрохелатов, для которых в большинстве случаев локализацией спиновой плотности на ядрах  $^1\text{H}$  можно было пренебречь, в таких моно-сшитых соединениях протоны хелатирующих фрагментов будут испытывать заметный вклад контактного взаимодействия в парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР. Для проведения полного анализа этих сдвигов в том виде, в котором он описан в Главе 2, необходимо сначала получить распределение спиновой плотности в молекуле при помощи квантовохимических расчетов. Корректность такого подхода продемонстрирована на примере комплексов, содержащих инкапсулированные ионы металлов с низкой магнитной анизотропией – марганца(II) и железа(II). Экспериментальные значения парамагнитных сдвигов для этих соединений хорошо коррелировали с рассчитанными в рамках DFT. С другой стороны, в случае комплексов кобальта(II) недостаточно учесть только контактный вклад, чтобы полностью описать наблюдаемые экспериментально сдвиги. Для них необходимо учитывать также и псевдоконтактный вклад, приводящий к исключительно большим парамагнитным сдвигам (Рис. 12), заметно превышающим таковые для гексахлороклатрохелатов кобальта(II). Так, в случае трис-пиразолоксиматного клатрохелата кобальта(II)  $\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})\text{Cl}$  (**18**) значение анизотропии тензора магнитной восприимчивости при комнатной температуре составило  $24.9 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ , что в два с половиной раза превышает магнитную анизотропию гексахлороклатрохелатов кобальта(II), описанных выше, и в шесть раз – значения, характерные для других высокоспиновых комплексов кобальта.

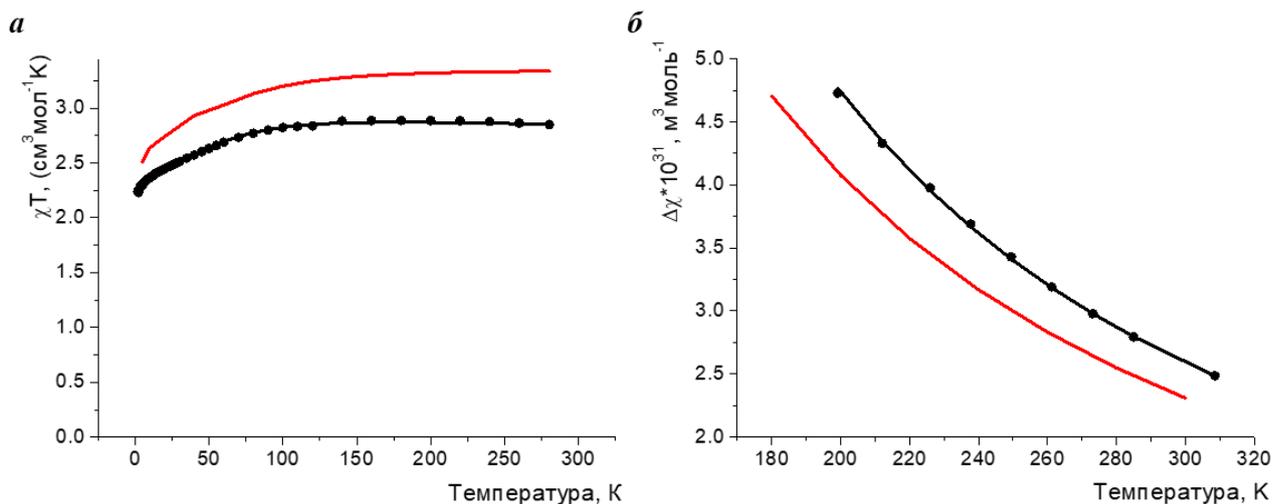


Рис. 13. Температурные зависимости анизотропии тензора магнитной восприимчивости  $\Delta\chi_{ax}$  (слева) и величины  $\chi_{MT}$  (справа) по данным спектроскопии ЯМР и магнитометрии соответственно, для клатрохелата  $\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})\text{Cl}$  (**18**), их аппроксимации с использованием уравнений (6 – 8) (черные линии) и сравнение с данными, полученными из квантовохимических *ab initio* расчетов (красные линии).

Аппроксимация температурной зависимости  $\Delta\chi_{ax}(T)$  с использованием уравнения (7) показала (Рис. 13а), что наблюдаемые для него парамагнитные сдвиги обусловлены гигантским значением энергии расщепления в нулевом поле  $D = -109 \text{ cm}^{-1}$ . Большая магнитная анизотропия этого комплекса **18** сохраняется и в мелкокристаллической фазе. По данным магнитометрии (Рис. 13б) соответствующее значение  $\chi_{MT}$  при 300 К составляет  $2.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , что значительно превышает чисто-спиновое значение  $\chi_{MT} = 1.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  для  $S = 3/2$  и свидетельствует о значительном орбитальном вкладе в общий магнитный момент. Приближение наблюдаемой температурной зависимости магнитной восприимчивости спин-гамильтонианом  $\hat{H} = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E \left( \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + \mu_B g B \hat{S}$  подтвердило наличие очень большой ( $D = -82 \text{ cm}^{-1}$ ) аксиальной ( $E/D = 0.003$ ) магнитной анизотропии. Высокоуровневые квантовохимические *ab initio* расчеты в рамках теории CASSCF с активным пространством, включающим в себя пять молекулярных орбиталей, занятых семью электронами (CAS(7,5)), предсказали схожее значение энергии расщепления в нулевом поле ( $D = -110 \text{ cm}^{-1}$ ), а также температурные зависимости магнитной восприимчивости и ее анизотропии (Рис. 13), близкие к экспериментальным.

Основным методом исследования спиновой динамики МММ является *ac*-магнитометрия, представляющая собой измерение магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. Отличная от нуля мнимая компонента молярной магнитной восприимчивости образца  $\chi''_M$  свидетельствует о медленной магнитной релаксации, и ее наличие является одним из признаков МММ-поведения. Для комплекса  $\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})\text{Cl}$  (**18**) в графике зависимости  $\chi''_M$  от частоты изменения внешнего поля наблюдается максимум при 50 Гц (при 2 К), позиция которого

постоянна в диапазоне температур от 2 до 5 К, но смещается в область высоких частот при дальнейшем увеличении температуры. Такое поведение является характерным проявлением доминирования квантового туннелирования намагниченности (КТН), т.е. безбарьерного перехода между состояниями  $+m_s \leftrightarrow -m_s$ , над остальными механизмами магнитной релаксации при низких температурах. Несмотря на то, что КТН не должно наблюдаться для комплексов с нечетным числом неспаренных электронов и строго аксиальной геометрий, даже небольшие отклонения от симметрии  $C_3$  могут привести к активации этого механизма.

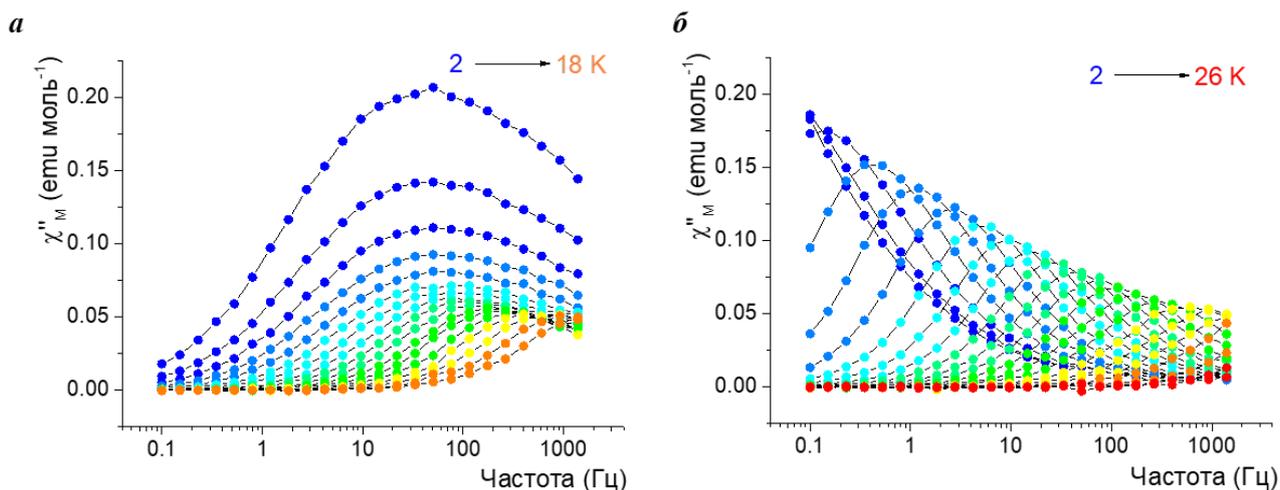


Рис. 14. Частотные зависимости несинфазной компоненты магнитной восприимчивости  $\chi''M$ , полученные для мелкокристаллического образца комплекса  $\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})\text{Cl}$  (**18**) в нулевом внешнем поле (а) и в приложенном поле в 1.5 кЭ (б).

Приложение внешнего магнитного поля при постоянной температуре привело к смещению вышеуказанного максимума в область более низких частот (Рис. 14б), причем максимальный сдвиг наблюдался для поля 1.5 кЭ. Явная температурная зависимость положения этого максимума даже при самых низких температурах свидетельствует об ожидаемом уменьшении вклада КТН. Построение диаграмм Аргана, т.е. зависимостей несинфазной магнитной восприимчивости от синфазной, и их анализ с использованием обобщенной модели Дебая позволил определить температурную зависимость времени магнитной релаксации  $\tau$  как в нулевом поле, так и в приложенном магнитном поле. Поскольку термически-активируемый процесс Орбаха приводит к экспоненциальной температурной зависимости  $\tau$ , его доминирующий вклад в спиновую динамику приводит к линейным зависимостям в координатах  $\ln(\tau) - T^{-1}$  в соответствии с уравнением:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U/kT) \quad (9)$$

Однако оба графика в аррениусовских координатах (Рис. 15) нелинейны в области наибольших температур, где ожидается проявление Орбаховской релаксации. Если предположить, что линейность сохраняется в интервале температур 15 – 18 К, то значения эффективного барьера перемангничивания  $U_{\text{eff}}$  в нулевом поле и в поле 1.5 кЭ, определенные из угла наклона касательной, составляют 71 и 101  $\text{см}^{-1}$  соответственно,

что, безусловно, является очень большим значением для МММ на основе иона кобальта(II). Тем не менее, эти значения противоречат приведенным выше оценкам  $D$ , так как в этом диапазоне энергий не ожидается существования промежуточных возбужденных состояний.

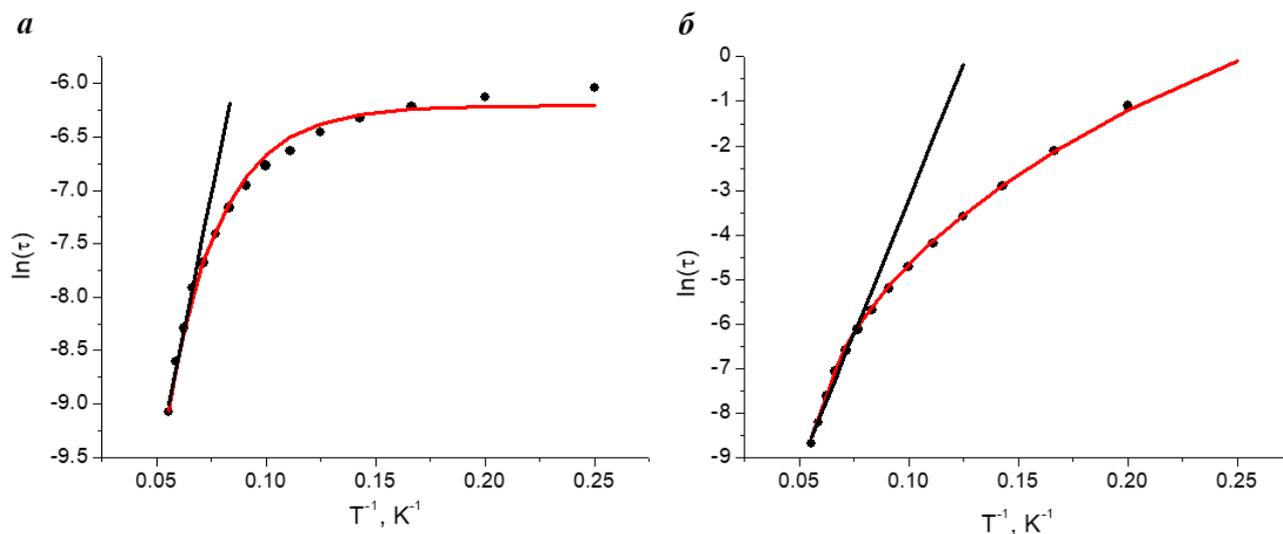


Рис. 15. Зависимость натурального логарифма времени магнитной релаксации  $\tau$  клатрохелата  $\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VPh})\text{Cl}$  (**18**) от обратной температуры в нулевом поле (**а**) и после приложения внешнего магнитного поля в 1.5 кЭ (**б**). Черные линии соответствуют приближению высокотемпературного региона (15 – 18 К) выражением (9), красные линии – приближению с использованием выражения (10) и значения Орбаховского барьера в  $152 \text{ cm}^{-1}$ .

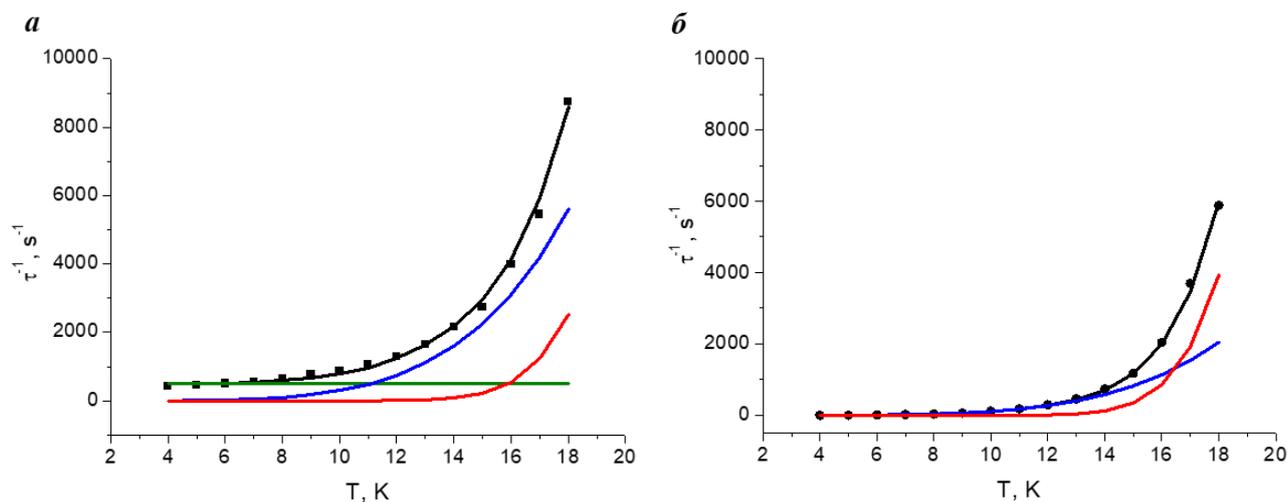


Рис. 16. Температурная зависимость обратного времени магнитной релаксации  $1/\tau$  в нулевом поле (**а**) и в приложенном магнитном поле в 1.5 кЭ (**б**) для клатрохелата  $\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VPh})\text{Cl}$  (**18**). Черные линии получены приближением экспериментальных данных с использованием уравнения (14); цветные линии соответствуют относительным вкладам возможных механизмов релаксации: прямому механизму и квантовому туннелированию намагниченности (зеленый), Орбаховскому (красный) и рамановскому (синий) процессам.

Поскольку вид диаграмм Арганда указывал на сосуществование нескольких механизмов релаксации, температурная зависимость времени релаксации была нами смоделирована с учетом вкладов от прямого, Рамановского, Орбахского релаксационных процессов и КТН с использованием уравнения:

$$\tau^{-1} = \frac{B_1}{1+B_2H^2} + AH^2T + CT^n + \tau_0^{-1}\exp(-U/kT) \quad (10)$$

Первый член этого уравнения описывает вклад КТН, при котором безбарьерный переход происходит из-за смешивания вырожденных по энергии уровней  $\pm m_s$ . Вырождение уровней можно снять наложением небольшого постоянного внешнего магнитного поля  $H$ , при этом вклад туннелирования резко упадет из-за его обратной квадратичной зависимости от  $H$ . При более высоких полях релаксация может ускориться за счет прямого релаксационного процесса между невырожденными уровнями  $\pm m_s$  (второй член в выражении (10)). Рамановский и Орбаховский двухквантовые механизмы релаксации описываются третьим и четвертым членами выражения (10) соответственно.

Аппроксимация экспериментальной зависимости времени магнитной релаксации от температуры и приложенного магнитного поля в соответствии с уравнением (10) позволила определить вклады всех механизмов релаксации (Рис. 16) и получить более точное значение энергии барьера  $U$ , которое оказалось равным  $152 \text{ см}^{-1}$ . Особо стоит отметить неожиданно высокий вклад Рамановского механизма в спиновую динамику системы, приводящего в поле  $1.5 \text{ кЭ}$  к понижению барьера перемагничивания с  $152$  до  $101 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, даже в тех случаях, когда вклад КТН отсутствует, очень большая энергия расщепления в нулевом поле не обязательно приводит к большому барьеру перемагничивания.

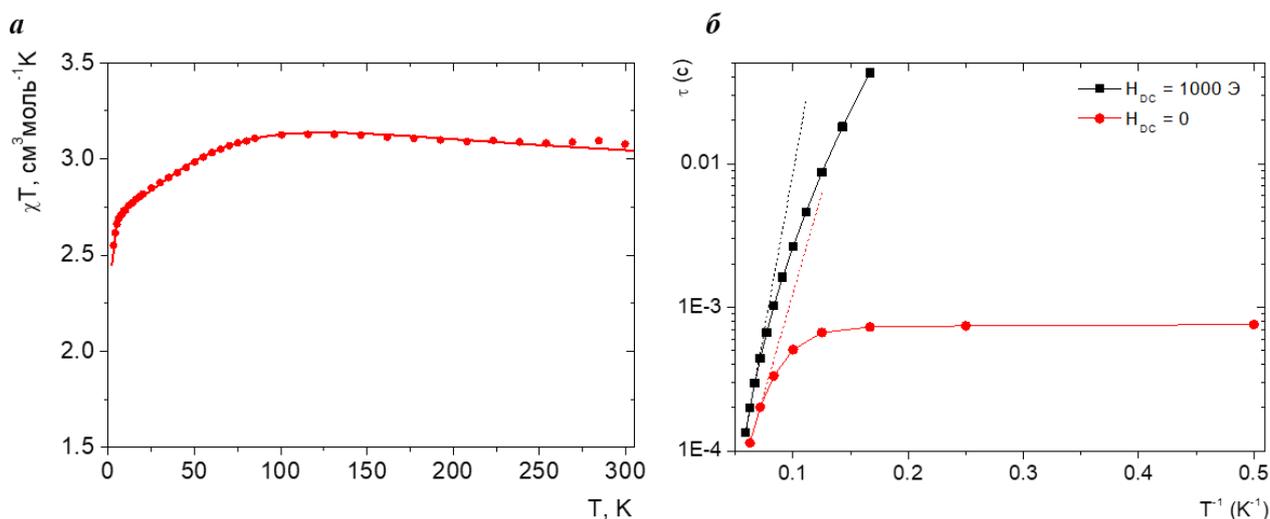


Рис. 17. Данные  $dc$ -магнитометрии (а) и зависимость времени релаксации намагниченности от обратной температуры ( $\text{K}^{-1}$ ) для мелкокристаллического образца клатрохелата  $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{VPh})]\text{ClO}_4$  (22) в отсутствие (●) и в присутствии (■) внешнего постоянного магнитного поля (б). Пунктирные линии соответствуют линейной аппроксимации с использованием уравнения (9).

Магнитная анизотропия исключительно чувствительна к небольшим изменениям геометрии первой координационной сферы инкасулированного иона металла. Так, в случае трис-пиридиноксимата кобальта(II) (Схема 5), схожего с вышеописанными бор-шитыми трис-пиразолоксиматными комплексами, энергия расщепления в нулевом поле составила  $-95$ ,  $-78$ ,  $-86$  и  $-97$   $\text{см}^{-1}$  по данным парамагнитного ЯМР, CASSCF-расчетов, *dc*- и *ac*-магнитометрии соответственно. Побочные механизмы магнитной релаксации, тем не менее, привели к значительному уменьшению эффективного барьера перемагничивания до  $44.5$  и  $70.5$   $\text{см}^{-1}$  в отсутствие и в присутствии внешнего постоянного магнитного поля соответственно (Рис. 17).

Обнаруженное различие МММ-свойств пиридин- и пиразолоксиматных комплексов кобальта(II) является ярким примером влияния реберной функционализации на магнитные свойства полученных соединений. Однако апикальная функционализация, которая, на первый взгляд, слабо затрагивает электронную структуру МММ, также может оказывать влияние на спиновую динамику. Так, в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР *n*-гексадецилборатного трис-пиразолоксимата  $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$  (**26**, Рис. 18) наблюдаются значительные парамагнитные сдвиги протонов апикального гексадецильного заместителя, имеющие псевдоконтактную природу. Аксиальная анизотропия тензора магнитной восприимчивости для этого комплекса составляет  $26.9 \cdot 10^{-32}$   $\text{м}^3$   $\text{моль}^{-1}$  при комнатной температуре, что на настоящий момент является рекордным значением для комплексов переходных металлов. Такое гигантское значение  $\Delta\chi_{\text{ax}}$  связано с большой отрицательной величиной энергии расщепления в нулевом поле D, которая для этого комплекса составляет  $-87$   $\text{см}^{-1}$  (по данным анализа температурной зависимости парамагнитных сдвигов).

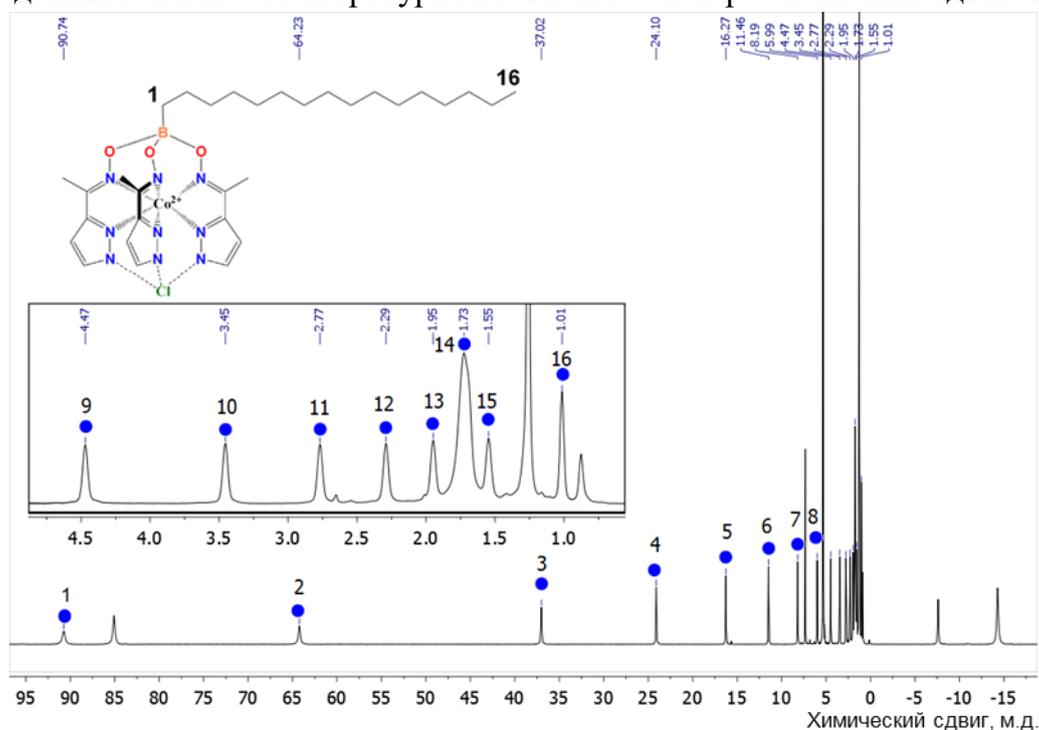


Рис. 18. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР клатрохелата  $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$  (**26**).

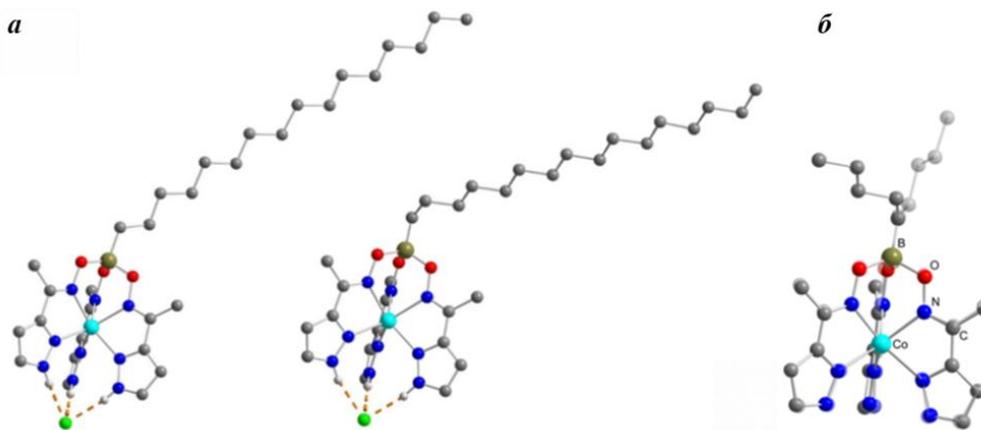


Рис. 19. Структура клатрохелата  $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})]\text{Cl}$  в полиморфах  $\alpha$ -26 (а) и  $\beta$ -26 (б), а также сравнение геометрии клеточного лиганда в этих полиморфах.

Интересной особенностью клатрохелата  $\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})\text{Cl}$  (26) является возможность его кристаллизации в виде двух полиморфных модификаций ( $\alpha$ -26 и  $\beta$ -26) в зависимости от выбранного растворителя. Единственным структурным отличием комплекса в этих полиморфах является конформация ближайшей к иону кобальта С–С связи *n*-гексадецильного заместителя: *транс* и *гош* в  $\alpha$ -26 и  $\beta$ -26 соответственно (Рис. 19).

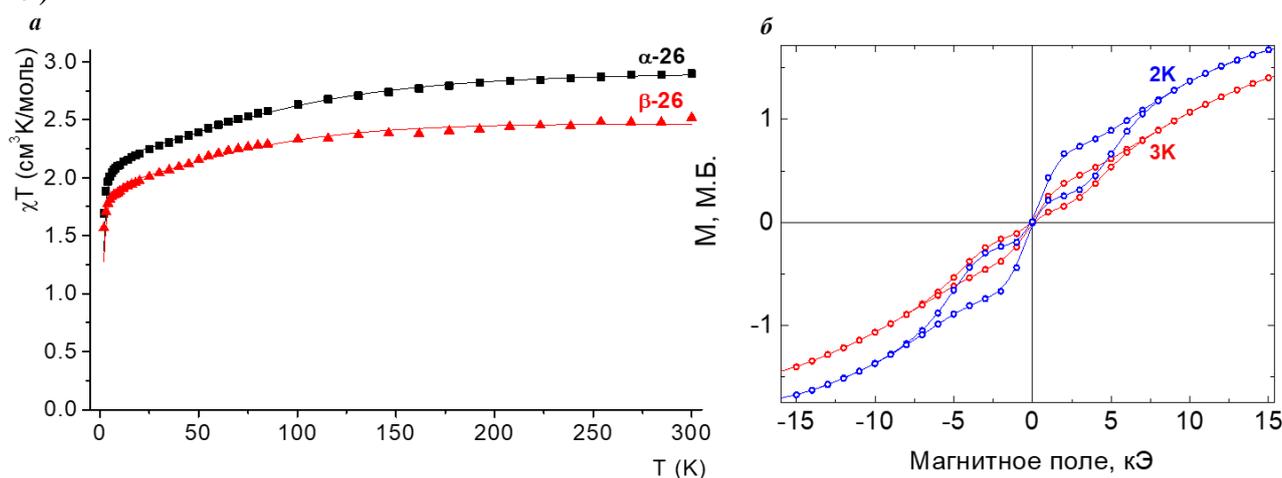


Рис. 20. Температурные зависимости магнитной восприимчивости полиморфов  $\alpha$ -26 (■) и  $\beta$ -26 (▲) в постоянном магнитном поле 5 кЭ и их аппроксимация (сплошные линии) (а) и кривые магнитного гистерезиса для полиморфа  $\alpha$ -26 при температурах 2 и 3 К (б).

При измерении температурных зависимостей молярной намагниченности для двух полиморфов оказалось, что величина  $\chi T$  достигает  $2.90 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$  для  $\alpha$ -26 и  $2.46 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$  для  $\beta$ -26, свидетельствуя о значительном орбитальном вкладе в эффективный магнитный момент (Рис. 20а). Аппроксимация экспериментальных данных магнитной восприимчивости и намагниченности с использованием спин-гамильтониана  $H_{ZFS} = D[S_z^2 - S(S + 1)/3]$  подтвердила данные ЯМР о высокой магнитной анизотропии, приводящей к большим отрицательным величинам  $D$ :  $-111$  и

$-74 \text{ см}^{-1}$  для  $\alpha$ -26 и  $\beta$ -26 соответственно. Наличие гистерезиса намагниченности в случае полиморфа  $\alpha$ -26 (Рис. 20б) однозначно свидетельствует о МММ-природе этого соединения, в то время как для полиморфа  $\beta$ -26 петля гистерезиса заметно уже.

Данные *ас*-магнитометрии подтвердили заметное различие спиновой динамики двух полиморфных форм комплекса  $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{Vhd})]\text{Cl}$  (26). Приближение температурной зависимости времен релаксации (Рис. 21) выражением (9) привело к значениям барьера перемагничивания  $U_{\text{eff}} = 180$  и  $109 \text{ см}^{-1}$  для  $\alpha$ -Со и  $\beta$ -Со соответственно, в то время как учет всех возможных механизмов релаксации с использованием выражения (10) показал, что реальные значения для составляют 192 и  $130 \text{ см}^{-1}$ . Хотя диамагнитное разбавление мелкокристаллического образца полиморфа  $\beta$ -26 изоструктурным клатрохелатом цинка привело к уменьшению вклада побочных механизмов релаксации, значение Орбаховского барьера осталось практически неизменным ( $U_{\text{eff}} = 118 \text{ см}^{-1}$  и  $U = 133 \text{ см}^{-1}$ ). Это свидетельствует о том, что наблюдаемое различие в спиновой динамике обоих полиморфов действительно связано с исключительно небольшими различиями в геометрии координационного полиэдра, вызванными изменением конформации апикального заместителя.

Таким образом, на примере *n*-гексадецилборатного трис-пиразолоксимата кобальта(II) впервые было обнаружено влияние конформационного полиморфизма на свойства МММ, которое обязательно необходимо учитывать в будущем для направленного дизайна соединений с заданными магнитными свойствами. В частности, это свидетельствует о необходимости предварительной проверки фазового состава образца, предназначенного для магнитных измерений, что на настоящий момент еще не стало привычной практикой в области молекулярного магнетизма.

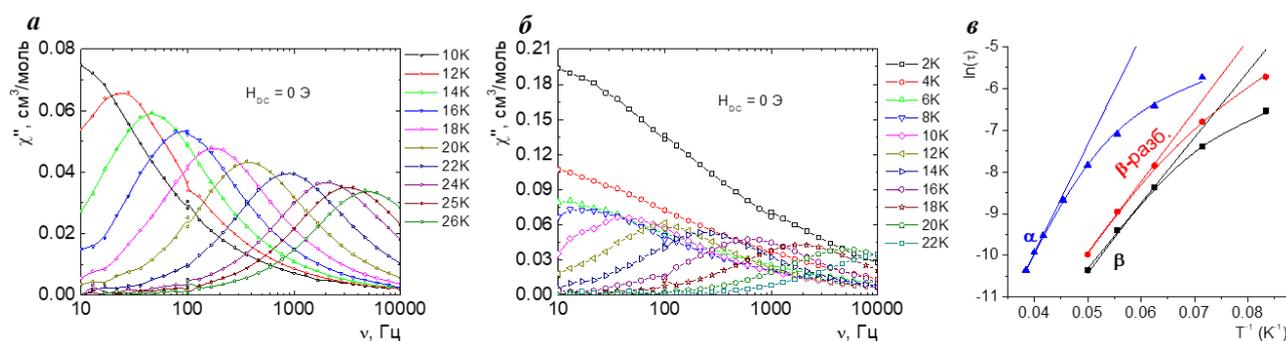


Рис. 21. Частотные зависимости несинфазной компоненты магнитной восприимчивости  $\chi''^M$ , полученные для мелкокристаллических образцов полиморфов  $\alpha$ -26 (а) и  $\beta$ -26 (б) в нулевом внешнем поле, а также зависимость натурального логарифма времени релаксации намагниченности (в) от обратной температуры ( $\text{K}^{-1}$ ) для  $\alpha$ -26 ( $\blacktriangle$ ) и  $\beta$ -26 ( $\blacksquare$ ), а также для диамагнитно-разбавленного  $\beta$ -26 ( $\bullet$ ). Сплошными линиями показаны линейная аппроксимация с использованием уравнения (2) и аппроксимация с учетом всех механизмов релаксации в соответствии с уравнением (3).

В заключение следует отдельно остановиться на сравнении данных о спиновой динамике МММ, полученных различными методами для разных соединений (Таблица 1). Во-первых, стоит отметить высокую предсказательную силу предложенного в Главе

2 подхода на основе спектроскопии ЯМР для быстрой оценки величины магнитной анизотропии парамагнитных соединений. Хотя, безусловно, этот подход не может предсказать все особенности спиновой динамики МММ в кристаллическом состоянии при гелиевых температурах, он позволяет быстро оценить энергию расщепления в нулевом поле – основной параметр, определяющий барьер перемагничивания. Это указывает на широкие перспективы его использования для быстрого скрининга рядов соединений без длительных процедур наработки, очистки и выделения вещества.

**Таблица 1.** Сравнение величины  $2D$  для ряда клатрохелатов кобальта(II) по данным *dc*- и *ac*-магнитометрии, спектроскопии ЯМР, квантовохимических *ab initio* расчетов и спектроскопии ЭПР и их сравнение с эффективным барьером перемагничивания  $U_{эфф}$ .

Соединение	<i>dc</i> -магн.	<i>ac</i> -магн.	ЯМР	<i>ab initio</i>	ЭПР	$U_{эфф}$
Co(GmCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (BF) <sub>2</sub> ( <b>11</b> )	-87		-130	-125	-80	
[Co(PzOx) <sub>3</sub> (BPh)]Cl ( <b>19</b> )	-164	-152	-218	-220		71
[Co(PyrOx) <sub>3</sub> (BPh)]ClO <sub>4</sub> ( <b>22</b> )	-172	-195	-190	-156		45
$\alpha$ -[Co(PzOx) <sub>3</sub> (BHd)]Cl ( $\alpha$ - <b>26</b> )	-222	-192	-174	-305		180
$\beta$ -[Co(PzOx) <sub>3</sub> (BHd)]Cl ( $\beta$ - <b>26</b> )	-148	-109	-174	-210		118

Во-вторых, для большинства полученных МММ эффективная величина барьера перемагничивания заметно меньше, чем предсказанная как  $U = 2/D/$  из-за наличия побочных механизмов релаксации намагниченности. Это особенно заметно при замене хелатирующих пиразолоксиматных фрагментов на пиридиноксиматные, что приводит к исчезновению системы водородных связей с противоионом, образующим псевдосшивающий апикальный фрагмент, значительному снижению жесткости инкапсулирующего лиганда и, как следствие, к увеличению эффективности КТН и двухквантового Рамановского процесса. Таким образом, увеличение жесткости клеточного лиганда, приводящей в стабилизации симметричной тригонально-призматической геометрии, можно рассматривать как один из приоритетных синтетических подходов, направленных на получение МММ с улучшенными магнитными характеристиками.

Наконец, уже полученные комплексы являются одними из лучших МММ на основе *d*-переходных металлов. Так, многие из них на момент публикации имели рекордные значения барьера перемагничивания среди комплексов кобальта(II). Это обусловлено тригонально-призматической геометрией и связанными с ней особенностями электронного строения этих клатрохелатов, а также их химической устойчивостью, простотой их получения и функционализации. Эти особенности, вместе с возможностями обратимого электрохимического переключения редокс-состояний инкапсулированных ионов металлов, создания поляядерных комплексов с различной степенью электронного взаимодействия между металлоцентрами, легкостью иммобилизации полученных соединений на подложку желаемой природы, делает клатрохелаты кобальта(II) исключительно перспективными молекулярным материалами для использования в молекулярной спинтронике.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы создания нового класса мономолекулярных магнитов на основе высокоспиновых тригонально-призматических комплексов кобальта(II). Показано, что большие величины аксиальной магнитной анизотропии и эффективного барьера перемагничивания обусловлены практически полной вырожденностью основного электронного состояния инкапсулированного иона металла в соединениях этого класса и связанным с ней вкладом орбитального момента в общий магнитный момент системы.
2. Сформулированы основные принципы молекулярного дизайна инкапсулирующих макрополициклических лигандов, направленные на стабилизацию заданного спинового состояния инкапсулированного иона кобальта(II).
3. В ряду клатрохелатов кобальта(II) впервые обнаружены спиновые переходы, которые для ряда из них обладают отрицательной кооперативностью. Впервые экспериментально доказано, что даже очень слабые межмолекулярные взаимодействия могут приводить к стабилизации Ян–Теллеровского искажения в кристалле, полностью определяя макроскопические магнитные свойства комплекса, в том числе – возможность температурно-индуцированного спинового перехода.
4. Разработан новый метод измерения энергии расщепления в нулевом поле с использованием спектроскопии ЭПР термически-возбужденных состояний для соединений, обладающих очень высокой отрицательной магнитной анизотропией, которые ранее считались непригодными для регистрации спектров ЭПР.
5. Предложен общий подход к интерпретации спектров ЯМР парамагнитных соединений, позволяющий одновременно проводить отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР и определять характеристики их магнитной анизотропии. Разработанный подход является общим и может быть использован для широкого круга парамагнитных комплексов переходных металлов, не требует их выделения в индивидуальном состоянии и является доступным методом определения возможности использования соединений этого класса в качестве мономолекулярных магнитов.
6. Предложенный подход, основанный на использовании парамагнитной спектроскопии ЯМР, позволил осуществить направленный дизайн новых мономолекулярных магнитов с очень большими барьерами перемагничивания. Показана важность учета всех возможных механизмов магнитной релаксации в спиновую динамику такой системы и установлено влияние геометрии молекулы комплекса на относительные вклады этих механизмов.
7. Впервые обнаружено влияние конформационного полиморфизма на величину барьера перемагничивания, что однозначно указывает на необходимость учета супрамолекулярной организации кристаллов при оценке перспектив практического использования новых мономолекулярных магнитов.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Обзоры:

1. Y. Z. Voloshin. Recent advances in biological applications of cage metal complexes / Y. Z. Voloshin, **V. V. Novikov**, Y. V. Nelyubina // Rsc Advances. - 2015. - Т. 5. - №89. - С. 72621-72637.

### Статьи:

2. Y. Z. Voloshin. Synthesis, X-ray structures and properties of the first tris-dioximate cobalt clathrochelates with nonequivalent chelate ribbed fragments / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, **V. V. Novikov** // Inorganica Chimica Acta. - 2009. - Т. 362. - №15. - С. 5144-5150.

3. Y. Z. Voloshin. Tris-Dioximate Cobalt(I,II,III) Clathrochelates: Stabilization of Different Oxidation and Spin States of an Encapsulated Metal Ion by Ribbed Functionalization / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, **V. V. Novikov**, N. G. Strizhakova, I. I. Vorontsov, A. V. Vologzhanina, K. A. Lyssenko, G. V. Romanenko, M. V. Fedin, V. I. Ovcharenko, Y. N. Bubnov // European Journal of Inorganic Chemistry. - 2010. - №34. - С. 5401-5415.

4. Y. Z. Voloshin. Synthesis, structural and electrochemical features of alicyclic and aromatic alpha,alpha'-N-2- and-S-2-dioximate macrobicyclic cobalt(II,III) and ruthenium(II) tris-complexes / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. S. Belov, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, **V. V. Novikov**, Y. N. Bubnov // Inorganica Chimica Acta. - 2011. - Т. 370. - №1. - С. 322-332.

5. Y. Z. Voloshin. Formation of the second superhydrophobic shell around an encapsulated metal ion: synthesis, X-ray structure and electrochemical study of the clathrochelate and bis-clathrochelate iron(II) and cobalt(II, III) dioximates with ribbed perfluoroarylsulfide substituents / Y. Z. Voloshin, I. G. Belaya, A. S. Belov, V. E. Platonov, A. M. Maksimov, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, **V. V. Novikov**, Y. N. Bubnov // Dalton Transactions. - 2012. - Т. 41. - №3. - С. 737-746.

6. Y. Z. Voloshin. Synthesis, structure, properties and immobilization on a gold surface of the monoribbed-functionalized tris-dioximate cobalt(II) clathrochelates and an electrocatalytic hydrogen production from H<sup>+</sup> ions / Y. Z. Voloshin, A. S. Belov, A. V. Vologzhanin, G. G. Aleksandrov, A. V. Dolganov, **V. V. Novikov**, O. A. Varzatskii, Y. N. Bubnov // Dalton Transactions. - 2012. - Т. 41. - №20. - С. 6078-6093.

7. A. S. Belov. Template synthesis, structure and electropolymerization of the 2-thiopheneboron-capped cobalt(II) clathrochelates / A. S. Belov, A. V. Dolganov, **V. V. Novikov**, A. V. Vologzhanina, M. V. Fedin, E. V. Kuznetsov, Y. N. Bubnov, Y. Z. Voloshin // Inorganic Chemistry Communications. - 2013. - Т. 29. - С. 160-164.

8. A. V. Dolganov. Iron vs. cobalt clathrochelate electrocatalysts of HER: the first example on a cage iron complex / A. V. Dolganov, A. S. Belov, **V. V. Novikov**, A. V. Vologzhanina, A. Mokhir, Y. N. Bubnov, Y. Z. Voloshin // Dalton Transactions. - 2013. - Т. 42. - №13. - С. 4373-4376.

9. Y. Z. Voloshin. Template synthesis, X-ray structure, spectral and redox properties of the paramagnetic alkylboron-capped cobalt(II) clathrochelates and their diamagnetic iron(II)-

- containing analogs / Y. Z. Voloshin, A. Y. Lebedev, **V. V. Novikov**, A. V. Dolganov, A. V. Vologzhanina, E. G. Lebed, A. A. Pavlov, Z. A. Starikova, M. I. Buzin, Y. N. Bubnov // *Inorganica Chimica Acta*. - 2013. - T. 399. - C. 67-78.
10. V. V. Novikov. Spin-Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions / **V. V. Novikov**, I. V. Ananyev, A. A. Pavlov, M. V. Fedin, K. A. Lyssenko, Y. Z. Voloshin // *Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2014. - T. 5. - №3. - C. 496-500.
11. V. V. Novikov. Transition Ion Strikes Back: Large Magnetic Susceptibility Anisotropy in Cobalt(II) Clathrochelates / **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, A. Savitsky, Y. Z. Voloshin // *Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2014. - T. 5. - №21. - C. 3799-3803.
12. O. A. Varzatskii. Chloride Ion-Aided Self-Assembly of Pseudoclathrochelate Metal Trispyrazoloximates / O. A. Varzatskii, L. V. Penkova, S. V. Kats, A. V. Dolganov, A. V. Vologzhanina, A. A. Pavlov, **V. V. Novikov**, A. S. Bogomyakov, V. N. Nemykin, Y. Z. Voloshin // *Inorganic Chemistry*. - 2014. - T. 53. - №6. - C. 3062-3071.
13. A. S. Belov. Molecular design of cage iron(II) and cobalt(II,III) complexes with a second fluorine-enriched superhydrophobic shell / A. S. Belov, G. E. Zelinskii, O. A. Varzatskii, I. G. Belaya, A. V. Vologzhanina, A. V. Dolganov, **V. V. Novikov**, Y. Z. Voloshin // *Dalton Transactions*. - 2015. - T. 44. - №8. - C. 3773-3784.
14. A. V. Dolganov. First iron and cobalt(II) hexabromoclathrochelates: structural, magnetic, redox, and electrocatalytic behavior / A. V. Dolganov, A. S. Belov, **V. V. Novikov**, A. V. Vologzhanina, G. V. Romanenko, Y. G. Budnikova, G. E. Zelinskii, M. I. Buzin, Y. Z. Voloshin // *Dalton Transactions*. - 2015. - T. 44. - №5. - C. 2476-2487.
15. V. V. Novikov. A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior / **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M. E. Boulon, O. A. Varzatski, Y. Z. Voloshin, R. E. P. Winpenny // *Journal of the American Chemical Society*. - 2015. - T. 137. - №31. - C. 9792-9795.
16. A. V. Vologzhanina. Synthesis and Temperature-Induced Structural Phase and Spin Transitions in Hexadecylboron-Capped Cobalt(II) Hexachloroclathrochelate and Its Diamagnetic Iron(II)-Encapsulating Analogue / A. V. Vologzhanina, A. S. Belov, **V. V. Novikov**, A. V. Dolganov, G. V. Romanenko, V. I. Ovcharenko, A. A. Korlyukov, M. I. Buzin, Y. Z. Voloshin // *Inorganic Chemistry*. - 2015. - T. 54. - №12. - C. 5827-5838.
17. A. A. Pavlov. Polymorphism in a Cobalt-Based Single-Ion Magnet Tuning Its Barrier to Magnetization Relaxation / A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, S. V. Kats, L. V. Penkova, N. N. Efimov, A. O. Dmitrienko, A. V. Vologzhanina, A. S. Belov, Y. Z. Voloshin, **V. V. Novikov** // *Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2016. - T. 7. - №20. - C. 4111-4116.
18. G. E. Zelinskii. Template Synthesis and X-Ray Structure of the First Cobalt(II) Glyoximate Clathrochelate with Terminal Formyl Groups / G. E. Zelinskii, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, Y. V. Zubavichus, Y. Z. Voloshin // *Macrocyclics*. - 2016. - T. 9. - №4. - C. 402-405.
19. A. A. Pavlov. Trigonal Prismatic Tris-pyridineoximate Transition Metal Complexes: A Cobalt(II) Compound with High Magnetic Anisotropy / A. A. Pavlov, S. A. Savkina, A. S.

Belov, Y. V. Nelyubina, N. N. Efimov, Y. Z. Voloshin, **V. V. Novikov** // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - Т. 56. - №12. - С. 6943-6951.

20. G. E. Zelinskii. A new series of cobalt and iron clathrochelates with perfluorinated ribbed substituents / G. E. Zelinskii, A. A. Pavlov, A. S. Belov, I. G. Belaya, A. V. Vologzhanina, N. N. Efimov, Y. V. Nelyubina, Y. V. Zubavichus, Y. N. Bubnov, **V. V. Novikov**, Y. Z. Voloshin // *ACS Omega*. - 2017. - Т. 2. - №10. - С. 6852-6862.

21. Varzatskii O.A. Pseudoclathrochelate n-hexadecylboron-capped metal(II) tris-pyrazoloximates: synthesis, X-ray structure, spectral and magnetic characteristics / O.A. Varzatskii, S.K. Kats, A.A. Pavlov, A.S. Belov, I.G. Belaya, Yu.V. Nelyubina, **V.V. Novikov**, Ya.Z. Voloshin // *Inorganica Chimica Acta*. – 2018. – Т. 471. - №413-418.

#### **Тезисы докладов:**

22. **V. V. Novikov**, A. Yu. Lebedev, Ya. Z. Voloshin. Fitting the puzzle together: Spin transitions in the new class of paramagnetic labels – the cage complexes with encapsulated cobalt(II) ion // 53rd Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry, 2011, Snowmass, Colorado, USA. С. 28.

23. **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, Ya. Z. Voloshin. Weak intermolecular interactions induce spin transition anticooperativity in cobalt(II) clathrochelates // 1st Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications”, 2013, Awaji, Japan, С. 53.

24. **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, Ya. Z. Voloshin. Transition ions strike back: record anisotropy of magnetic susceptibility in cage cobalt(II) complexes // 2nd Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications”, 2014, Awaji, Japan, С. 32.

25. **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, Yu. V. Nelyubina, Ya. Z. Voloshin. A trigonal prismatic mononuclear cobalt(II) complex showing single-molecule magnet behavior // 9th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”, 2015, Awaji, Japan, С. 38.

26. **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, Ya. Z. Voloshin. Spotting single-molecule magnets with paramagnetic NMR // EUROMAR, 2016, Aarhus, Denmark, С. 218.

27. **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, Ya. Z. Voloshin. Magnet in a cage: slow magnetic relaxation in cobalt(II) clathrochelates // VII Международная конференция "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики, 2016, Новосибирск, С. 79.

28. **В. В. Новиков**, А. А. Павлов, Ю. В. Нелюбина, Я. З. Волошин. Мономолекулярный магнетизм: связь гигантской магнитной анизотропии и координационного полиэдра // VIII Национальная кристаллохимическая конференция, 2016, Суздаль, С. 63.

29. **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, Ya. Z. Voloshin. Solution NMR techniques for single-molecule magnets // 6<sup>th</sup> European conference on molecular magnetism, 2017, Bucharest, Romania, С. O31.

30. **V. V. Novikov**, A. A. Pavlov, Ya. Z. Voloshin. Solution NMR techniques for switchable single ion magnets // Вторая школа-конференция «Дизайн магнитно-активных соединений», 2017, Иркутск, С. 38