

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

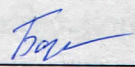
КАФЕДРА МЕДИЦИНСКОЙ ФИЗИКИ

Направление: 03.04.02 Физика  
Профиль: Медицинская физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ  
ЯДЕРНАЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  
СПИН-КРОССОВЕР КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

Студент 2 курса группы 06-119

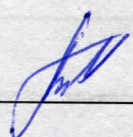
«2» июня 2023 г.

 (Батуева Е.Е.)

Научный руководитель

д.т.н., профессор

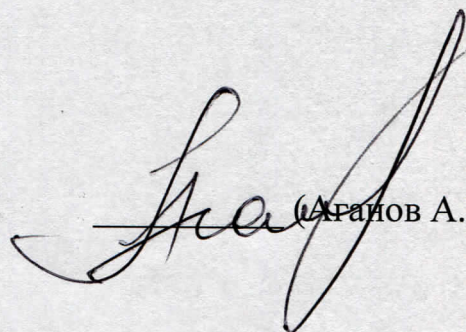
«8» июня 2023 г.

 (Туранов А.Н.)

Заведующий кафедрой медицинской физики

д.х.н., профессор

«8» июня 2023 г.

 (Агранов А.В.)

Казань-2023

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>5</b>
1.1 Спин-кроссовер	5
1.1.1. Особенности спинового перехода железа (III)	12
1.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	15
1.2.1. Введение в теорию ЯМР	15
1.2.2. Релаксационные процессы и ширина линий в спектрах ЯМР	20
1.2.3. Константа экранирования и химический сдвиг	21
1.2.4. ЯМР спектроскопия парамагнитных комплексов	23
1.3. Способы измерения объемной магнитной восприимчивости (Метод сфероцилиндрических ампул)	28
<b>ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b>	<b>32</b>
2.1. Описание исследуемых образцов	32
2.2. Исследование с помощью метода $^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопии	34
2.3. Исследование с помощью метода сфероцилиндрических ампул	37
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>41</b>
<b>СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА</b>	<b>42</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>43</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения железа (III) десятилетиями были интересной областью исследований. После того, как явление спинового кроссовера (СКО) было открыто, оно стало привлекать внимание представителей различных дисциплин. Тот факт, что октаэдрические комплексы железа(III) могут переключаться между высокоспиновым (ВС,  $S = 5/2$ ) и низкоспиновым (НС,  $S = 1/2$ ) состояниями под влиянием внешних воздействий, делает эти соединения перспективными для потенциальных приложений [1]. В зависимости от координационной среды переключение может быть вызвано, среди прочего, изменением температуры, давления или излучением света [2]. Эти материалы особенно актуальны для возможного применения в области спинтроники, хранения информации с высокой плотностью [3], материалов с оптической памятью, магнитооптических устройств и светочувствительных переключателей. В некоторых комплексах при изменении спинового состояния помимо прочего наблюдается еще и явление термохромизма. Термохромные комплексы перспективны для термохромных меток [4] и индикаторов. Так же комплексы, в которых наблюдается явление спинового перехода, могут быть использованы в качестве контрастного вещества при поведении МР томографии раковых опухолей, так как температура здоровых тканей ниже, чем у раковых[5], [6].

Разработано несколько стандартных физических методов которые позволяют делать вывод о спиновом состоянии, а именно измерение магнитной восприимчивости, оптическая и колебательная спектроскопия, рентгеновская кристаллография, мессбауэровская спектроскопия [7], рентгеноабсорбционные и дифракционные методы. В то время как комплексы железа (III) широко исследовались с использованием многочисленных физических методов, исследование с использованием методов ядерной магнитной релаксации для изучения таких материалов применялась довольно редко. В этой работе

рассмотрено два метода на основе ЯМР-спектроскопии для изучения ряда растворов комплексов железа (III), чтобы отслеживать переходы между HS и LS состояниями.

**Целью данной работы** является исследование спин-кроссовер парамагнитных комплексов в растворах железа (III) методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения.

Для достижения поставленной цели выполнены следующие **задачи**:

— Исследовать парамагнитный комплекс  $[\text{FeBzacen}(\text{Him})_2]\text{BPh}_4$ , с использованием метода  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии высокого разрешения в температурном интервале от 190 K до 295 K.

— Изучить три комплекса железа (III) в растворе с использованием метода сфероцилиндрических ампул.

# ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Спин-кроссовер

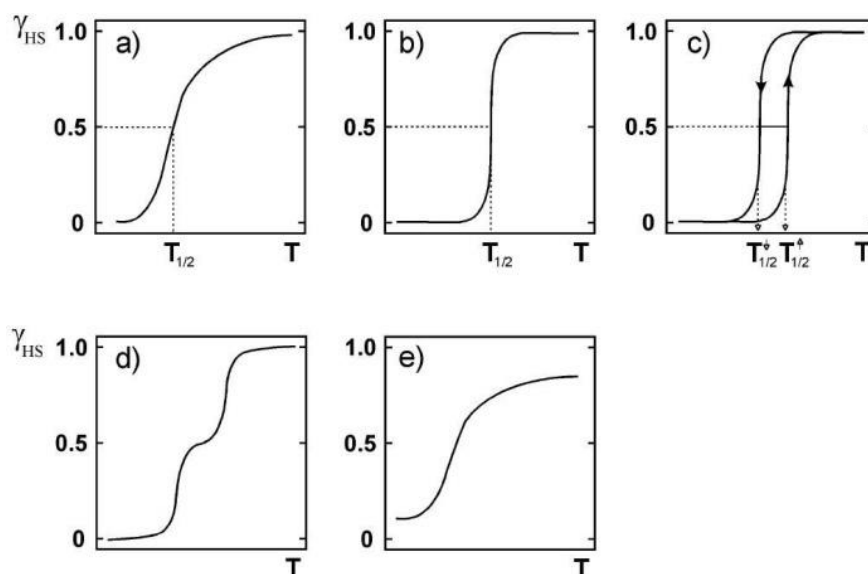
Ионы координационных соединений 3d-элементов переходных металлов с электронной конфигурацией  $d^4 - d^7$  под влиянием внешних воздействий могут изменять свое спиновое состояние. Это явление принято называть спин-кроссовером (СКО) или спиновым переходом (СП). Термин «спиновый переход» используется почти как синоним «спинового кроссовера», но последний имеет более широкое значение, включающее кооперативные эффекты, причем спиновый переход имеет тенденцию относиться к реальному физическому событию. Изучение феномена СКО восходит к 1930 году, когда Камби с коллегами наблюдали для дитиокарбаматов Fe(III) взаимную конверсию между электронными спиновыми состояниями, индуцированную изменением температуры [8].

Спин-кроссовер – это явление, возникающее в некоторых металлических комплексах, где спиновое состояние изменяется за счет внешних воздействий, (приложение давления, изменение температуры, электронная накачка или световое облучение). Комплексы СК подразделяются на две группы в зависимости от поведения спинового перехода: первый тип спинового перехода: спиновый переход между низкоспиновым (НС) и высокоспиновым (ВС) состояниями происходит скачкообразно или прерывисто в пределах нескольких градусов кельвина. Второй тип – спиновое равновесие, при котором спиновый переход происходит постепенно в определенном температурном диапазоне [9].

С одной стороны, электроны переходного металла, при заполнении d-орбитали иона, сначала стремятся занять орбитали с наименьшей энергией, а с другой, в соответствии с правилом Хунда, которое гласит, что суммарное значение квантового спинового числа электронов подслоя должно быть максимальным, стремятся равномерно заполнить всю d-оболочку. Влияние

второго фактора с ростом температуры возрастает, что может приводить к увеличению вклада ВС состояний.

Температура спинового перехода ( $T_{1/2}$ ) – это температура, при которой число НС и ВС центров в системе одинаково [10]. Температурную зависимость высокоспиновой фракции принято принимать за кривую спинового перехода, они имеют различную форму (рисунок 1). В твердом состоянии спиновый переход может быть непрерывным, скачкообразным(резким), с гистерезисом, двухступенчатым или неполным. Критическая температура, при которой происходит СП, зависит от внутренних переменных и параметров, определяемых структурой. Тип лиганда, его заместители, тип аниона, кристаллический растворитель и размерность определяют химическую природу соединения. Это неотъемлемые переменные, в то время как водородные связи,  $\pi$ – $\pi$ , электростатические и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия составляют параметры, определяемые структурой. В ходе фазового перехода спинового состояния межмолекулярные контакты в кристалле могут изменяться вследствие структурного фазового перехода или структурной перестройки. Фазовый переход спинового состояния относится к переключению спинового состояния, который, может быть первого порядка, при наличии гистерезиса, или второго порядка при непрерывных спиновых переходах. Сильные межмолекулярные контакты между сложными молекулами или жесткая связь между металлическими центрами в полимерах являются источником кооперативного СКО, что соответствует наличию гистерезиса (рисунок 1.с). Магнитные, оптические, структурные и диэлектрические свойства резко изменяются в узком диапазоне температур или давлений для кооперативного СКО. Эти спиновые переходы первого рода с гистерезисом вызывают эффект памяти. Потенциальные применения материалов СКО в качестве молекулярных переключателей, датчиков или устройств памяти основаны на этой бистабильности.



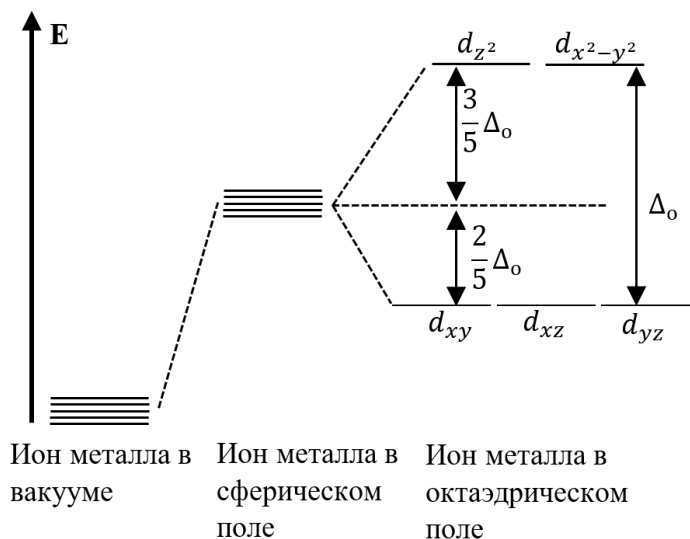
**Рисунок 1** – Схематические изображения основных видов СКО, где по оси  $y$  отложена доля ВС состояний, а по оси  $x$  – температура: а)постепенный; б) резкий; с) с гистерезисом; д) двухступенчатый; е) неполный [11]

Явление спинового кроссовера получило объяснение после развития теории кристаллического поля (ТКП), основы которой были заложены Бете в 1929 году. Согласно ТКП, основным фактором, который стабилизирует координационное соединение, является электростатическое взаимодействие центрального атома с лигандами, являющимися или полярными молекулами, или отрицательно заряженными ионами. При описании данного взаимодействия центральный атом рассматривается с учетом всей его электронной структуры. При этом на свойства координационного соединения влияет электростатическое воздействие лигандов, под воздействием которого у центрального атома изменяются электронные орбитали [12].

Выводы теории становятся более понятными если рассматривать ее, используя одноэлектронное приближение. Разберем поведение  $d$ -орбиталей, обладающих конфигурацией  $d^5$ , при воздействии на них электрического поля отрицательно заряженных лигандов, которое обладает октаэдрической  $O_h$  симметрией. В таком поле происходит расщепление  $d$ -орбиталей на две

составляющее: дублет, который образован  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  орбиталями, так называемые  $e_g$ -орбитали и триплет, состоящий из трех обителей, а именно  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ -орбитали). При этом дублет обладает более высокой энергией, чем триплет [13], [14]. Символ «e» относится к дважды вырожденному состоянию, символ «t» – к трижды вырожденному, а индекс «g» означает то, что все d-орбитали являются центрально-симметричными в октаэдрическом поле.

При сферической симметрии распределения заряда все d-орбитали в равной степени оказываются выше по энергии, а значит расщепление d-орбиталей в данном случае не наблюдается. Перестройка симметрии лигандного окружения из сферической в октаэдрическую не должна изменить общую энергию орбиталей (так как суммарный заряд остается прежним), поэтому одновременно с дестабилизацией орбиталей  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  (повышение их энергии) происходит такое понижение энергии (стабилизация) орбиталей  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  и  $d_{yz}$ , что суммарная энергия не изменится (рисунок 2).



**Рисунок 2** – Распределение энергии d-орбиталей

Из-за того, что орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  направлены вдоль главных координатных осей x, y и z, они находятся ближе к окружающему ион лиганду.

Три другие d-орбитали, а именно  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , лежат таким образом, что их «лопасти» располагаются между осями x, y и z. В результате данные орбитали меньше взаимодействуют с окружающим лигандом и как итог, становятся более удалёнными от него, что обеспечивает меньшее взаимодействие лиганда и орбиталей в сравнении с двумя другими [15].

На основании вышеперечисленных эффектов можно сделать вывод о том, что орбитали, которые в отсутствие лигандов имели одинаковую энергию, «расходятся» на определённую величину –  $\Delta_{\text{окт}}$  или  $\Delta_o$ , которая носит название энергии расщепления d-орбиталей в октаэдрическом поле. Данная величина определяется как  $10Dq$  (энергия расщепления кристаллическим полем), где D – это величина связанная с такими параметрами, как расстояние металл-лиганд и расстояние между электроном и ядром, а q – дипольный момент или заряд лиганда [16]. Орбитали, лежащие выше по энергии, а именно  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , становятся менее выгодными для заполнения электронами. Их разница в энергии («проигрыш») в сравнении с начальным уровнем d-орбиталей составляет  $3/5\Delta_o$  или  $6Dq$ , а «выигрыш» в энергии трех других орбиталей, ставших более выгодными, составляет  $2/5\Delta_o$  ( $4Dq$ ).

Основным фактором, оказывающим влияние на величину  $\Delta_o$  считается фактор природы лиганда. Однако, из-за того, что в рамках ТКП все лиганды рассматриваются одинаково, данная теория не в состоянии объяснить причину наблюдаемой зависимости величины расщепления ( $\Delta_o$ ) от природы лиганда. Для того, чтобы понять причину этого нужно, рассмотреть теорию поля лигандов. Для удобства возьмем два предельных случая.

Первый случай представляет собой состояние, называемое слабым полем лигандов, при котором поле лигандов довольно слабое. В данном случае воздействие лигандов можно рассматривать как влияние, возмущающее атомные термы центрального иона, характеризующиеся величиной L, определяемой как, квантовое число полного момента количества движения. При этом величина значения  $\Delta_o$  меньше, чем энергетический выигрыш,

достигаемый при распределении электронов в соответствии с правилами Хунда; LS – связь между d-электронами не нарушается и терм с максимальным спином остается основным. Комплексы со «слабым полем лигандов» называются высокоспиновыми.

Второе предельное состояние носит название «сильное поле». В данном случае, влияние поля лигандов преодолевает электростатическое взаимодействие между d-электронами центрального иона. Все d-электроны прежде всего будут стремиться занять  $t_{2g}$ -орбитали, это происходит из-за того, что в поле лигандов данные состояния соответствуют меньшей энергии системы, а в случае сильного поля состояния электронов, в первую очередь, определяются полем лигандов. В результате полный спин данной системы меньше, в соответствии с этим такие комплексы носят название низкоспиновые.

Существует определенный критерий применения приближения слабого или сильного поля. Он заключается в том, что ВС состояние реализуется, при  $10Dq > P$ , где  $P$  – это энергия спаривания, которая определяется как разность энергий межэлектронного взаимодействия в НС и ВС конфигурациях, деленная на число связанных электронов. Система будет находиться в низкоспиновом состоянии при условии  $10Dq < P$ .

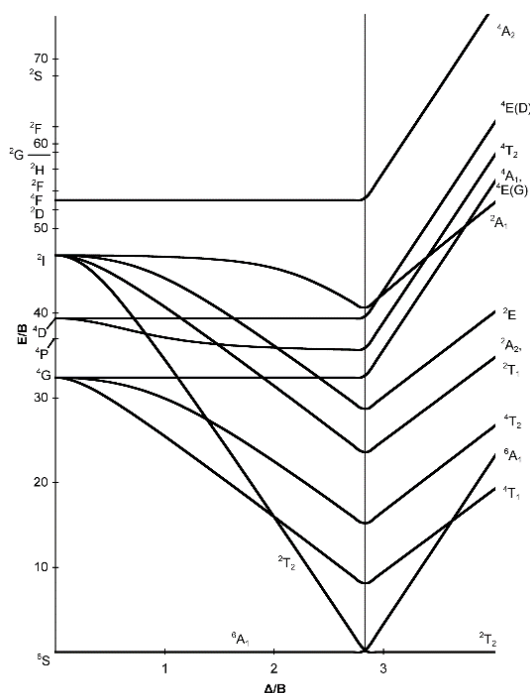
Межэлектронное взаимодействие описывают с использованием трех параметров Рака –  $A$ ,  $B$  и  $C$ , которые представляют собой линейную комбинацию интегралов Слейтера. Параметр  $A$  – параметр, определяемый симметричной частью межэлектронного отталкивания, и приводящий к равномерному смещению всех термов, поэтому им можно пренебречь при рассмотрении оптических переходов, обусловленных электронами только внешней оболочки. Параметры  $B$  и  $C$  – это интегралы, получаемые от кулоновского и обменного интегралов, и обычно рассматриваются как полуэмпирические параметры. Параметр  $B$  пропорционален разности энергий термов с одинаковой спиновой мультиплетностью. Сумма значений, кратных  $B$

и  $C$  равна энергетической разности термов, обладающих разной спиновой мультиплетностью.

Схема расщепления уровней у 3d-элементов при произвольном значении энергии поля лиганда может быть определена тремя параметрами: двумя параметрами Рака  $B$  и  $C$ , и параметром расщепления кристаллического поля  $10Dq$ . В то же время, зная отношение  $C/B$ , мы можем сократить количество интересующих нас параметров до двух, а именно  $\Delta_o$  и  $B$ . Для данной конфигурации величина  $C$  пропорциональна  $4B$ .

Для того, чтобы наглядно проиллюстрировать электронную структуру комплекса и ее зависимость от напряжения поля лиганда двумя учеными: Юкито Танабе и Сатору Сугано был сделан график энергий, вычисленных для электронных состояний каждой  $d^n$  – конфигурации. Эти диаграммы называются диаграммами Танабе-Сугано. На этих графиках по оси абсцисс откладывают расщепления  $\Delta_o$  деленный на параметр  $B$ , а по оси ординат представлена энергия  $E$ , так же, деленная на  $B$  [17].

На рисунке 3 представлена диаграмма Танабе-Сугано для иона с конфигурацией  $3d^5$ . При определённом значении энергии расщепления кристаллическим полем, все уровни на диаграмме испытывают резкий излом, при этом условии происходит изменение мультиплетности основного состояния и поля лигандов.

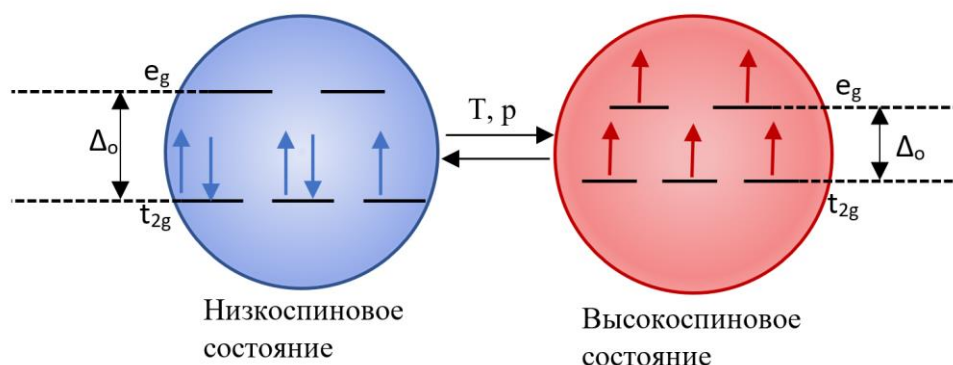


**Рисунок 3** – Диаграмма Танабе-Сугано для  $3d^5$  – иона в поле октаэдрической симметрии [18]

### 1.1.1. Особенности спинового перехода железа (III)

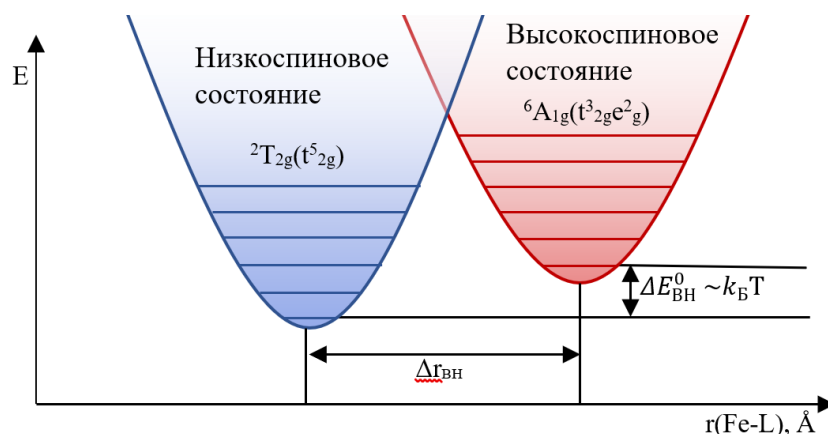
Для Fe (III) с электронной конфигурацией  $d^5$  при СКО спиновое состояние изменяется:  $S=1/2 \leftrightarrow S=5/2$ . Для данной конфигурации распределение электронов в ВС- и НС-состояниях приведено на рисунке 4. В октаэдрическом поле лигандов если отталкивание электронов велико по сравнению с параметром расщепления орбиталей ( $\Delta_0$ ), то электроны распределяются по одному на каждую орбиталь в соответствии с правилом Хунда. Это приводит к парамагнитному ВС основному состоянию (конфигурация  $t_{2g}^3 e_g^2$ ), ему соответствует основной терм  ${}^6A_{1g}$ . В случае сильного кристаллического поля расщепление велико и все электроны будут расположены на трёх  $t_{2g}$ -орбиталях. Четыре электрона будут находиться в состоянии со спаренными спинами и только один в неспаренном состоянии, что приведёт к основному состоянию с низким спином (конфигурация  $t_{2g}^5$ ) – терм

$^2T_{2g}$ . Изменение основного состояния включает отрыв двух электронов с  $e_g$ -орбиталей и переход их на  $t_{2g}$ -орбитали [19].



**Рисунок 4** – Перераспределения электронов между НС и ВС состояниями для иона Fe (III) в октаэдрическом окружении [20]

В низкоспиновом состоянии эффективный радиус парамагнитного иона меньше, чем у аналогичного, но находящегося в ВС состоянии, а значит у адиабатического потенциала комплекса будет два неэквивалентных минимума смещенных по двум осям (рисунок 5). Около спиновых переходов энергетический интервал ( $\Delta E_{\text{ВН}}^0$ ) между минимумами мал  $E_{\text{НС}}^0 - E_{\text{ВС}}^0 = \Delta E_{\text{ВН}}^0$ , поэтому для заселения ВС состояний, необходимо, чтобы  $\Delta E_{\text{ВН}}^0 \sim k_B T_0$  [10]. При этом в НС состоянии длина связи между металлом и лигандом заметно меньше, чем в высокоспиновом. Это происходит потому, что, когда спин иона железа равен 1/2 все пять электронов располагаются на несвязывающих  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ -орбиталях, «лопасти» которых располагаются между координатными осями. Это делает их более удалёнными от лигандов. В ВС состоянии электроны распределены между  $e_g$  и  $t_{2g}$ -орбиталями, при этом два из пяти электронов занимают анти-связывающие  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, которые расположены ближе к лигандам.



**Рисунок 5** – Адиабатический потенциал для НС и ВС состояний в зависимости от длины связи металл-лиганд (Fe-L) [20]

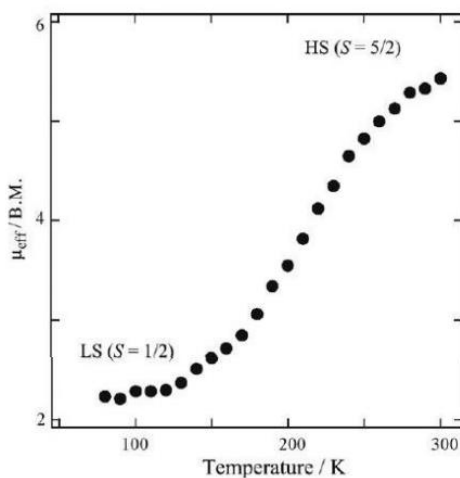
Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  стабилизированы относительно среднего энергетического уровня на  $2/5\Delta_o$ , а две орбитали  $e_g$  дестабилизированы на  $3/5\Delta_o$ . У комплексов Fe(III) в октаэдрическом поле в НС состоянии при котором все пять электронов расположены на  $t_{2g}$ -орбитали энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) равна  $-2\Delta_{от}+2P$ . В ВС состоянии, при котором электроны располагаются и на  $t_{2g}$  и на  $e_g$ -орбиталях ЭСКП равняется нулю, это происходит потому, что в данном случае стабилизирующее действие электронов, которые расположены на низкоуровневых орбиталях, нейтрализуется дестабилизирующим действием электронов, находящихся на орбиталях  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ .

Одним из параметров, на основании которых можно судить о наличии СКО является значение эффективного магнитного момента ( $\mu_{эфф}$ ). Это можно объяснить тем, что магнитный момент в отсутствие спин-орбитального взаимодействия напрямую связан с количеством неспаренных электронов, следовательно, он однозначно характеризует спиновое состояние.

$$\mu_{эфф} = \sqrt{4S(S+1)} \quad (1)$$

где  $\mu_{эфф}$  – эффективный магнитный момент, выраженный в магнетонах Бора ( $\mu_B$ ),  $S$  – квантовое спиновое число [21].

Для ионов железа (III)  $\mu_{\text{эфф}}$  изменяется от значения  $(2-2.3)\mu_B$ , для низкоспинового состояния, до  $(5.5-6.0)\mu_B$ , для ВС состояния. Для примера на рисунке 6 отображена температурная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}$  спин-кроссовер комплекса Fe(III), которая показывает постепенное уменьшение эффективного магнитного момента от  $5\mu_B$  при температуре 320 К до  $2,2\mu_B$  при 78 К [1]. Такое поведение магнитного момента свидетельствует о полном спиновом переходе между состояниями  ${}^6A_1$  и  ${}^2T_2$ .



**Рисунок 6** – Температурная зависимость эффективного магнитного момента для типичного спин-кроссовер комплекса Fe(III) [1]

## 1.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

### 1.2.1. Введение в теорию ЯМР

В ходе работы для исследования явления спин-кроссовера комплекса в растворе был рассмотрен метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Этот метод основан на таком явлении, как резонансное поглощение или излучение энергии электромагнитного поля веществом, спиновый момент ядер которого отличен от нуля и определяется условием:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение, являющееся фиксированной величиной для ядер,  $\nu$  – рабочая частота спектрометра и  $B_0$  – это индукция постоянного магнитного поля. Уравнение (2) описывает условие резонанса, при котором частота излучения точно соответствует энергетической щели.

Есть множество параметров, используя которые можно охарактеризовать ядро атома. Основными служат: заряд  $Z$ , массовое число  $M$ , ядерный спин  $I$  и магнитный момент  $\mu$ . Используя эти параметры можно судить о применимости элемента в ЯМР исследованиях. Так ядра, у которых заряд и массовое число четные магнитным моментом не обладают и их нельзя изучить, используя спектроскопию ЯМР. К таким ядрам относят: водород  $^2\text{H}$ , углерод  $^{12}\text{C}$ , азот  $^{14}\text{N}$  и кислород  $^{16}\text{O}$ . На ядрах с ненулевым магнитным моментом можно наблюдать ЯМР, при этом они различаются по значению магнитных моментов и величине ядерного спина. Полное число возможных собственных значений или энергетических уровней составляет,  $2I+1$ . Наиболее удобными для проведения эксперимента являются ядра со спином  $1/2$ , например,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ . Природная концентрация некоторых элементов достаточна и для их наблюдения нет необходимости что-то изменять, для других требуется предварительно провести изотопное обогащение образца.

Протон ( $^1\text{H}$ ) является простейшим ядром с ненулевым магнитным моментом, при этом его природная концентрация довольно высока. Если изобразить его в виде модели, то он представляет собой заряженную сферу с угловым моментом количества движения  $P$ . В соответствии с законом классической электродинамики, данное ядро обладает магнитным моментом  $\mu$ , пропорциональным величине  $P$ .

$$\mu = \gamma P \quad (3)$$

Спиновое квантовое число у  $^1\text{H}$  равно  $I = 1/2$ ,  $z$ -компонента углового момента протона, определяется соотношением:

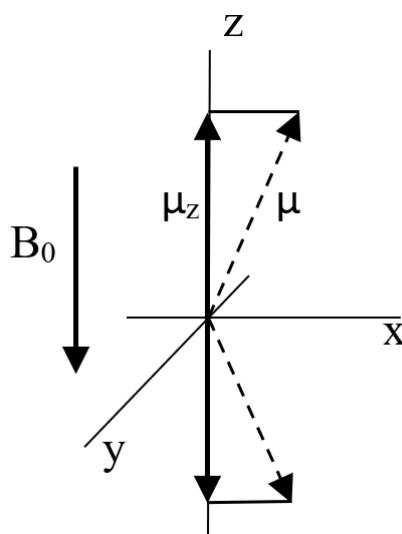
$$P_z = \pm \frac{h}{2\pi} I \quad (4)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Так как у  $^1\text{H}$  спиновое число  $1/2$  то, это ядро может находиться только в двух спиновых состояниях, которые характеризуются магнитными квантовыми числами  $m_z = +1/2$  и  $m_z = -1/2$ . Получается, что величина проекции магнитного момента на  $\mu_z$ -направление для протонов определяется формулой:

$$\mu_z = \frac{h\gamma m_I}{2\pi} = \pm \frac{\gamma\hbar}{2} \quad (5)$$

Таким образом,  $^1\text{H}$  можно представить как магнитный диполь, z-компонента которого может иметь только два вида ориентации относительно положительного направления оси z: параллельную или антипараллельную. При этом, направление вектора квантовано (рисунок 7) [22].



**Рисунок 7** – Квантование магнитного момента ядра ( $I = 1/2$ ) в магнитном поле  $B_0$

Если внешнее магнитное поле отсутствует, то спиновые состояния вырождены по энергии. При взаимодействии ядерного магнитного момента  $\mu$  с однородным магнитным полем  $B_0$  данное состояние снимается. При этом, если

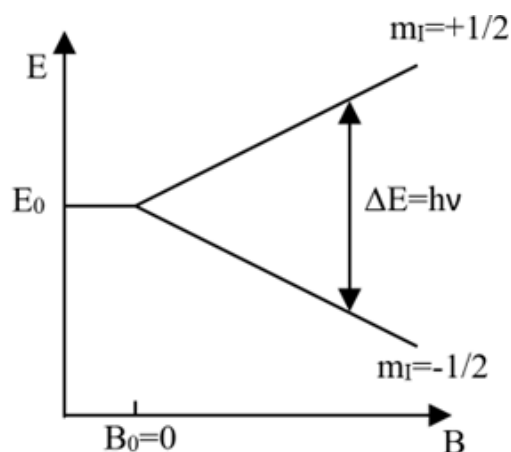
направление индукции магнитного поля совпадает с осью  $z$ , то наблюдается разность энергий двух спиновых состояний:

$$\Delta E = 2\mu_z B_0 \quad (6)$$

Переход ядер может осуществляться в двух направлениях, так если ядро перемещается с верхнего энергетического уровня на нижний, то наблюдается излучение энергии, а при переходе с нижнего на верхний уровень происходит поглощение. В нормальных условиях ядер на нижнем уровне больше, поэтому доминирующим является процесс поглощения, а не излучения энергии. Интенсивность сигнала, наблюдаемого при поглощении энергии, пропорциональна разности населенностей уровней, а значит, и полному числу спинов в образце. При достижении состояния равной населенности уровней, происходит насыщение и сигнал не наблюдается. Из условия резонанса (формула 2) следует, что частота поглощения пропорциональна индукции постоянного магнитного поля.

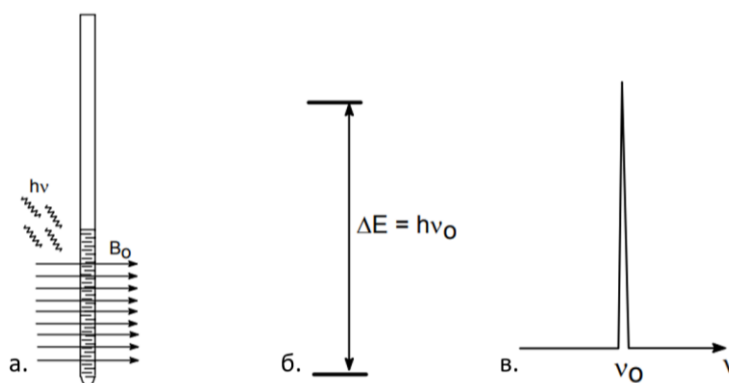
При проведении ЯМР-спектроскопии спектры можно регистрировать, используя два метода. Эти способы можно получить, рассмотрев условие резонанса (формула 2). Во-первых, можно изменять частоту облучения  $\nu$  при этом величина индукции магнитного поля  $B_0$  будет постоянной. Второй метод заключается в изменении  $B_0$  при постоянной  $\nu$ . Резонансная частота зависит от расположения ядер в магнитном поле.

В большинстве случаев для получения спектра в ЯМР на систему воздействуют радиочастотным полем  $B_1$ , которое обычно локализуется в плоскости  $xy$  с энергией кванта  $h\nu_0 = \Delta E$ , при этом происходит поглощение кванта. В результате система перейдет из нижнего состояния на более высокое, и это поглощение может быть зарегистрировано. На рисунке 8 стрелкой обозначен переход, которому соответствует спектральная линия ядерного магнитного резонанса, при этом частота  $\nu$  изменяется в зависимости от величины поля  $B_0$ , используемого в эксперименте.



**Рисунок 8** – Расщепление энергетических уровней протона в магнитном поле

Схематично способ получения ЯМР-сигнала представлен на рисунке 9. Эксперимент имеет следующие этапы: сначала, ампула с исследуемым образцом помещается в магнитное поле  $B_0$  и облучается электромагнитным излучением с частотой  $\nu$ . Далее, на некоторой частоте  $\nu_0$ , соответствующей энергии  $\Delta E$ , происходит поглощение энергии. После этого, полученный результат, с помощью Фурье преобразования, представляют графически в виде зависимости поглощения от частоты (спектра).



**Рисунок 9** – а – образец в магнитном поле  $B_0$ ; б – диаграмма энергетических уровней;  
в – резонансный сигнал

### 1.2.2. Релаксационные процессы и ширина линий в спектрах ЯМР

Когда ядро поглощает квант электромагнитного излучения происходит его скачкообразный переход на более высокий энергетический уровень, то есть осуществляется поглощение излучения, регистрируемое спектрометром. При этом поглощение излучения происходит в пределах определенного интервала частот в результате чего на спектре линии поглощения уширяются. Есть множество факторов, влияющих на уширение, основными из них считают три. Во-первых, это однородность магнитного и радиочастотного полей. Второй фактор, объясняющий естественную ширину линий – процесс спонтанного излучения ядром энергии. И наконец третий – это ширина линии, обусловленная процессами релаксации.

Существуют различные механизмы и типы релаксации. В ЯМР выделяют два основных релаксационных процесса: первый – это спин-решеточная или продольная релаксация ( $T_1$ ), а второй – спин-спиновая или поперечная релаксация ( $T_2$ ).

Процесс продольной релаксации основан на взаимодействии магнитного ядра с локальными электромагнитными полями окружающей среды. Интенсивность сигнала  $I_c$  в максимуме в сильных РЧ полях  $B_1$  определяется выражением:

$$I_c = \frac{const}{B_1 T_1} \quad (7)$$

Таким образом большая амплитуда высокочастотного поля и длинное время продольной релаксации снижают интенсивность сигнала. При этом, если время продольной релаксации велико, то на спектре наблюдается уширение резонансной линии. Это уширение – результат уменьшения времени жизни ядра в возбужденном состоянии, что приводит к неопределенности величины разности энергий (в соответствии с принципом неопределенности) [22].

Определяют четыре основных механизма продольной релаксации. Первый – обусловлен магнитным диполь-дипольным взаимодействием с

молекулами растворителя. В результате данного механизма осуществляется преобразование магнитной энергии в тепловую. Поэтому значение  $T_1$  связано с вязкостью образца – в более вязком растворе процессы релаксации происходят быстрее, как итог происходит уширение линий. Второй механизм, обусловлен наличием у исследуемого ядра квадрупольного электрического момента. Причиной третьего является наличие диполь-дипольного взаимодействия между соседними ядрами, в результате чего времена спин-решеточной релаксации уменьшается. И последний механизм, результатом которого является резкое уменьшение времени  $T_1$ , обусловлен взаимодействием с магнитным ядром парамагнитных частиц.

Вид релаксации, связанный с обменом энергии в спиновой системе, называется поперечной. Этот процесс почти не оказывает влияния на относительную населенность спиновых состояний, но уменьшает их время жизни за счет того, что любой ядерный переход, между спиновыми состояниями изменяет локальное поле на соседних ядрах на частоте, вызывающей переходы в обратном направлении. При изучении твердых тел с использованием метода ЯМР-спектроскопии,  $T_2$ -релаксация становится причиной сильного уширения линий.

### **1.2.3. Константа экранирования и химический сдвиг**

Основываясь на таких параметрах как интегральная интенсивность, химические сдвиги, константы диполь-дипольного взаимодействия и др., которые отражаются на ЯМР-спектрах, можно сделать выводы о некоторых параметрах исследуемого в ходе эксперимента образца, например, характеристика химических связей, количество измеряемого компонента, расстояния между ядрами и многие другие.

С использованием ЯМР-спектроскопии можно различить ядра одного и того же вида, но находящиеся в различном окружении в молекуле. Это

свойство, а именно влияние различного химического окружения на ядро, отражается на полученном спектре в виде такого параметра, как химический сдвиг. Данный процесс обусловлен тем, что в молекулах на резонансную частоту ( $\nu_0$ ) отдельных ядер одного типа влияет распределение электронов в химических связях, а значит значение  $\nu_0$  конкретного ядра зависит от молекулярной структуры [8].

Основной причиной появления химического сдвига в спектре являются С – Н связи. После приложения внешнего магнитного поля возникает магнитный момент, по направлению противоположный  $B_0$ . В результате воздействующее на исследуемое ядро локальное магнитное поле  $B_{\text{лок}}$  становится меньше изначального, этот эффект носит название магнитное экранирование ядра:

$$B_{\text{лок}} = B_0(1 - \sigma) \quad (8)$$

где  $\sigma$  – константа ядерного магнитного экранирования, определяемая электронной оболочкой ядра и его окружением в молекуле. Получается, что при постоянном значении  $B_0$  условия резонанса будут осуществляться на более низкой частоте, а значит сигнал от резонансного пика будет смещен вправо.

В молекулах присутствие других ядер вызывает искажение сферической симметрии, в результате чего диамагнитный эффект уменьшается. Причиной этого процесса может являться возникновение в молекуле парамагнитного момента, которое усиливает внешнее поле. Получается, что значение константы экранирования в молекулах состоит из двух компонентов: диамагнитного  $\sigma_{\text{диа}}$  и парамагнитного  $\sigma_{\text{пара}}$ :

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} \quad (9)$$

Разность резонансных частот  $\Delta\nu$  между наблюдаемыми ядрами  $\nu_1$  и ядрами эталонного вещества  $\nu_{\text{эт}}$  называют абсолютным химическим сдвигом, его величина с ростом  $B_0$  увеличивается. На практике, используют относительный химический сдвиг, его значение выражается в безразмерной

величине, которую принято называть «миллионные доли» (м.д. или ppm), при этом полученное значение не зависит от рабочей частоты прибора или напряженности поля. Данная величина показывает положение пика функциональной группы, при этом чем ниже электронная плотность, тем сильнее смещен сигнал в сторону слабого поля [22], [23].

#### **1.2.4. ЯМР спектроскопия парамагнитных комплексов**

Исследуемые в данной работе образцы – это растворы парамагнитных комплексов, а значит необходимо рассмотреть особенности ЯМР-спектроскопии для парамагнетиков.

Парамагнитные системы определяются как молекулы или материалы, которые содержат один или несколько парамагнитных центров, которые представляют собой атомы или ионы, обладающие по крайней мере одним неспаренным электроном. Поскольку магнитный момент электронов почти на три порядка больше, чем у протонов, то парамагнетизм вызывает ярко выраженные эффекты в ЯМР-спектрах. Эти эффекты проявляются на больших расстояниях от парамагнитного центра и представляют особый интерес при изучении молекул. Парамагнитные комплексы могут использоваться для изучения динамических и структурных особенностей молекул, так как множество эффектов, возникающих за счет наличия неспаренных электронов, зависят именно от расстояния между взаимодействующими частицами и отражаются на спектре.

Есть определенные свойства, которые характеризуют парамагнитные центры, они, определяют вид создаваемых ими парамагнитных эффектов. Важным свойством этих систем является наличие сверхтонкого взаимодействия между неспаренными электронами и наблюдаемым ядром. Это свойство является причиной парамагнитного сдвига и сдвиговой анизотропии тензора магнитной восприимчивости ( $\Delta\chi$ ), усиления парамагнитной релаксации и

дополнительные источники существенного уширения из-за эффектов объемной магнитной восприимчивости. Наблюдаемые взаимодействия могут дать ценную информацию о системе, например, связи между атомами и ионами и их пространственное расположение, делокализацию неспаренных электронов на координирующих атомах и лигандах, динамику системы.

Однако парамагнетизм может вызвать проблемы при попытке получить и интерпретировать данные ЯМР. Это происходит потому, что парамагнитные сдвиги часто очень велики, в результате чего возбуждение ядер может быть как неэффективным, так и недостаточно широкополосным, а большие времена релаксации вызывают быстрое исчезновение однородности после возбуждения. Так же интерпретация данных, полученных при ЯМР-спектроскопии не всегда интуитивно понятна, и требует наличия надежных теоретических моделей для расшифровки.

В парамагнитных соединениях на ЯМР-спектрах наблюдается уширение линии, а также парамагнитные сдвиги резонансных сигналов двух видов: контактные, которые являются результатом сквозной передачи спина неспаренного электрона на ядро и псевдоконтактные, являющиеся результатом пространственного взаимодействия между неспаренными электронами и ядром.

ЯМР-сигналы, затронутые присутствием неспаренных электронов, могут легко испытывать дополнительный вклад в химический сдвиг, который называется сверхтонким сдвигом. Если неспаренный электрон может делокализоваться на резонирующих ядрах, то он испытывает так называемый контактный сдвиг Ферми или просто контактный сдвиг. Он содержит структурную информацию; однако она скрыта внутри конкретных механизмов делокализации неспаренных электронов. Нет общих рекомендаций для определения структуры растворов, но в литературе можно найти несколько попыток использования этого эффекта в конкретных случаях. Примерами являются использование контактных сдвигов на  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протона цистеиновых остатков координируемых с ионами железа(III) в железо-серных белках, чтобы

обеспечить информацию о двугранном угле через отношения типа Карплюса.

Контактный сдвиг ( $\omega_k$ ) наблюдается тогда, когда вероятность пребывания неспаренного электрона в месте расположения резонирующего ядра отлична от нуля [24]. Этот сдвиг пропорционален константе контактного сверхтонкого взаимодействия ( $a$ ) и определяется выражением:

$$\omega_k = -a \frac{\gamma_e g \mu_B S(S+1)}{\gamma_n 3k_B T} \quad (10)$$

здесь,  $\gamma_e$  и  $\gamma_n$  – гироманнитные отношения для электрона и ядра,  $g$  – g-фактор,  $S$  – спин комплекса,  $k_B$  – это постоянная Больцмана,  $T$  – температура [25].

Контактные сдвиги зависят от связей и двугранных углов и быстро затухают по мере увеличения числа связей, отделяющих ядерный спин от парамагнитного центра. Для стабильно связанных ионов этот вид сдвигов, как правило, несущественен.

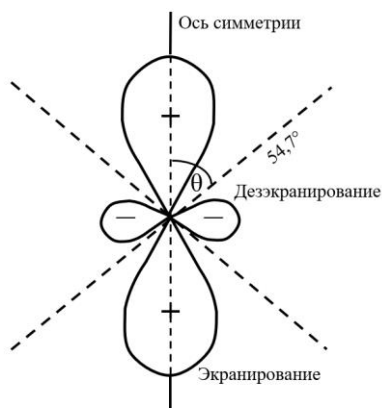
Часто магнитный момент электрона анизотропен, т. е. принимает разные значения при разной ориентации комплекса во внешнем магнитном поле. В этих условиях дипольная связь с магнитным моментом ядерного спина не равна нулю в среднем при вращении, поскольку вектор магнитного момента электрона непостоянен. Это ненулевое среднее значение энергии дипольной связи дает вклад в сверхтонкий сдвиг, который называется псевдоконтактным сдвигом ( $\omega_p$ ), его величина у парамагнитных молекул характеризует пространственную структуру образца, поэтому она используется при решении структурных задач.

В протонном резонансе псевдоконтактное взаимодействие проявляется в дипольном взаимодействии магнитных моментов через пространство при этом значение  $\omega_p$  пропорционально выражению:

$$\omega_p \sim \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (11)$$

здесь  $\theta$  – это угол между осью симметрии парамагнитного центра и радиус-вектором ядра,  $r$  – расстояние между рассматриваемым ядром и центром

парамагнетизма. Поле диполя для аксиально-симметричного парамагнитного центра принимает форму, приведенную на рисунке 10. Псевдоконтактное взаимодействие можно наблюдать как в растворенном, так и в кристаллическом состояниях. В растворе парамагнитный ион хаотически движется, следовательно электрическое поле вокруг него обладает аксиальной симметрией [22].



**Рисунок 10** – Магнитное поле парамагнитного центра с осевой симметрией

Каждое ядро в парамагнитном образце может испытывать сумму контактных и псевдоконтактных сдвигов. Однако, в некоторых случаях можно с первого взгляда определить, какие ядра испытывают только псевдоконтактный сдвиг: например, если число химических связей, отделяющих резонирующее ядро от иона металла, больше четырех и нет  $\pi$ -связей, контактный сдвиг можно считать незначительным, а любой наблюдаемый сверхтонкий сдвиг можно считать псевдоконтактным по своей природе. Развитие теории псевдоконтактного сверх тонкого взаимодействия (СТВ) базировалось на прямом учете взаимодействия магнитных моментов неспаренных электронов с магнитными моментами резонирующих ядер лигандов в диполь-дипольном приближении. Оно оказывается достаточно корректным, если расстояние между центральным ионом и резонирующим

ядром больше, чем 3,0 Å. Аномальные (с точки зрения теории СТВ) парамагнитные сдвиги обычно объясняются как контактный вклад. Было высказано предположение, что они могут быть следствием анизотропии тензора экранирования резонирующих ядер.

Косвенное псевдоконтактное СТВ делает необязательным привлечение контактного механизма для объяснения аномальных парамагнитных сдвигов в ЯМР спектрах. Кроме того, косвенное контактное СТВ могло бы быть причиной инвариантности константы  $a$  относительно изменения центрального иона парамагнитного комплекса.

В тех спектрах, где причиной парамагнитного сдвига становится контактное взаимодействие уширение сигнала определяется формулой:

$$\Delta\nu_{h/2} = \frac{1}{T_M} = \frac{F}{r^6} + W(\delta'_k)^2 \quad (12)$$

здесь,  $\Delta\nu_{h/2}$  – это ширина резонансного сигнала в ЯМР-спектре,  $T_M$  – это время релаксации резонирующего ядра в парамагнитном комплексе,  $r$  – это расстояние от резонирующего ядра до координирующего иона,  $\delta'_k$  – наблюдаемый на спектре контактный сдвиг резонансного сигнала, а  $F$  и  $W$  – константы, характерные для конкретного образца при определенной температуре.

Для комплексов, в спектрах которых уширение сигнала происходит только по причине псевдоконтактного уширение сигнала, определяется выражением:

$$\Delta\nu_{h/2} = \frac{1}{T_M} = \frac{F}{r^6} \quad (13)$$

Подведем итог: парамагнитные сдвиги обладают характерной, для данного соединения, температурной зависимостью, а также они намного больше, чем химические сдвиги в диамагнитных комплексах. Более того, в парамагнитных соединениях могут присутствовать различные по природе

релаксационные эффекты, это сильно расширяет возможности ЯМР как способ исследования подобных комплексов [3].

### 1.3. Способы измерения объемной магнитной восприимчивости (Метод сфероцилиндрических ампул)

Существует множество методов измерения объемной магнитной восприимчивости  $\chi_v$  в растворах. Помимо известных методов, например, методы Гуи и Квинке, измерения на магнитометрах [26], также применяют метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Способ измерения  $\chi_v$  методом ЯМР-спектроскопии основан на том, что при определенной постановке эксперимента возникает связь между химическим сдвигом (или разностью химических сдвигов) и магнитной восприимчивостью. Кроме того, современные спектрометры позволяют регистрировать спектры ЯМР растворов с очень высоким разрешением, что в свою очередь позволяет с высокой точностью определять величину химического сдвига. Это один из факторов, которые обеспечивают высокую точность определения величины объемной магнитной восприимчивости растворов.

При высоких температурах парамагнитный вклад комплексных молекул в объемную магнитную восприимчивость всего раствора в общем случае зависит от температуры по закону Кюри–Вейсса [26], [27]:

$$\chi_{\text{пар}} = \frac{\mu_0 C_M N_A \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B(T - \Theta)} \quad (14)$$

здесь  $\mu_0$  – проницаемость вакуума,  $C_M$  – молярная концентрация сложных молекул в растворе,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $J$  – квантовое число полного углового момента парамагнитного иона, которая является частью сложных молекул, а  $\Theta$  – постоянная Вейсса. Для чисто спиновых ионов, таких как, например, Fe(III) и Mn(II), где  $g = 2$  и  $J = S$ , данное выражение можно записать в следующем виде:

$$\chi_{\text{пар}} = \frac{\mu_0 C_M N_A \mu_B^2 4S(S+1)}{3k_B(T - \Theta)} \quad (15)$$

где  $S$  – спиновое квантовое число парамагнитного иона. Появление константы Вейсса в растворах парамагнитных комплексов следует из уравнения Ван-Флека, которое принимает сложный вид из-за влияния лигандов на структуру энергетических уровней парамагнитного иона. В высокотемпературном приближении уравнение можно привести к виду:

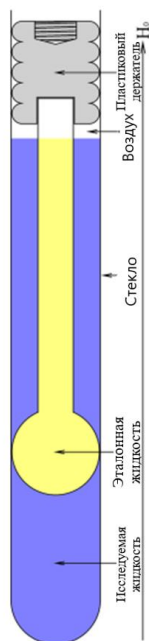
$$\chi = \chi_{\text{пар}} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (16)$$

Для определения температурной зависимости парамагнитного вклада молекул комплекса в объемную магнитную восприимчивость всего раствора необходимо на первом этапе получить температурную зависимость объемной магнитной восприимчивости для растворителя, в котором будет находиться исследуемый комплекс растворенного вещества (с известной концентрацией), а на втором этапе получить температурную зависимость для полученного раствора. Отличием этих зависимостей является парамагнитный вклад сложных молекул, на основании которого по формуле (15) можно рассчитать значения эффективного спина иона железа при разных температурах. Такой подход позволяет исключить некоторые нежелательные эффекты, например, влияние растворенного парамагнитного кислорода на точность измерений.

Одним из ЯМР-методов измерения объемной магнитной восприимчивости раствора является метод, заключающийся в использовании колбы специальной формы, которую помещают в стандартную 5 мм ампулу для ЯМР (рисунок 1.11). Специальная ампула представляет собой капилляр длиной 30 мм с внутренним диаметром около 1 мм и внешним диаметром 1,5 мм со сферическим наконечником с внутренним диаметром 4 мм, а внешним диаметром 4,2 мм.

Внутреннее пространство стандартной ЯМР-ампулы заполнено исследуемой жидкостью, а внутреннее пространство сфероцилиндрической

ампулы заполнено эталонной жидкостью с известным значением объемной магнитной восприимчивости. Сфероцилиндрическая ампула вставляется в паз пластикового держателя и удерживается в нем силой трения. Верх держателя имеет резьбу, в которую можно ввернуть длинный стержень, позволяющий перемещать ампулу внутри стандартной ампулы для ЯМР (рисунок 11). Эта сборка помещается внутрь ЯМР-спектрометра таким образом, чтобы сфероцилиндрическая ампула находилась в центре приемной катушки.



**Рисунок 11** – Сфероцилиндрическая ампула

При таких условиях эксперимента в полученном спектре ЯМР каждый из сигналов от эталонной жидкости будет расщеплен на два сигнала. Это расщепление возникает из-за того, что одна часть эталонной жидкости окружена исследуемой жидкостью сферически, а другая часть эталонной жидкости окружена цилиндрически. Если бы стенки сфероцилиндрической ампулы были бесконечно тонкими, а ее выпуклая и вытянутая части имели бы форму идеальной сферы и цилиндра бесконечной длины, то химический сдвиг ( $\delta$ ) сигнала от эталонной жидкости внутри сферы оставался бы без изменения, а

от эталонной жидкости внутри цилиндра изменился бы на величину, равную  $(2\pi/3)\Delta\chi$ , где  $\Delta\chi$  – разность объемных магнитных восприимчивостей исследуемой и эталонной жидкостей. Однако, поскольку на практике выпуклую часть ампулы нельзя сделать идеально сферической, цилиндр не может иметь бесконечную длину, наблюдаемое в эксперименте расщепление будет отличаться от значения идеального значения. С учетом влияния стекла выражение для величины расщепления будет иметь вид [28]:

$$\Delta\delta = k_1(\chi_{\text{обр}} - \chi_{\text{ст}}) + k_2(\chi_{\text{ст}} - \chi_{\text{эт}}) \quad (17)$$

где  $\chi_{\text{обр}}$ ,  $\chi_{\text{ст}}$ ,  $\chi_{\text{эт}}$  – объемные магнитные восприимчивости исследуемой жидкости, стекла и эталонной жидкости соответственно, а  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты, определяемые геометрическими параметрами используемых ампул. Вместо того, чтобы заниматься теоретическими расчетами коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$ , можно пойти более простым путем. Если все измерения проводить в одной и той же сфероцилиндрической ампуле и с одной и той же эталонной жидкостью, то  $\chi_{\text{ст}}$  и  $\chi_{\text{эт}}$  будут постоянными и выражение (17) можно представить в более простом виде:

$$\Delta\delta = k_1\chi_{\text{обр}} + (k_2 - k_1)\chi_{\text{ст}} - k_2\chi_{\text{эт}} = k_1\chi_{\text{обр}} + k_3\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (18)$$

Из этого следует, что:

$$\chi_{\text{обр}} = \frac{\Delta\delta - k_3}{k_1} = k_4\Delta\delta + k_5 \quad (19)$$

Так как значения констант  $k_4$  и  $k_5$  не будут зависеть от исследуемого раствора, то зная их значения, можно будет определить величину объемной магнитной восприимчивости исследуемой жидкости путем измерения расщепления сигналов ЯМР от эталона. Значения констант  $k_4$  и  $k_5$  проще всего найти из градуировочной кривой, которую можно построить, заполняя пространство между трубкой ЯМР и сфероцилиндрической ампулой различными жидкостями с известными значениями объемной магнитной восприимчивости и измеряя для них  $\Delta\delta$ .

## ГЛАВА 2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Описание исследуемых образцов

Первый комплекс был изучен с использованием метода  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии высокого разрешения на ЯМР спектрометре Bruker Avance-400 в температурном интервале от 190 К до 295 К. В качестве исследуемого образца был использован раствор парамагнитного комплекса железа(III) –  $[\text{FeVzacen}(\text{Him})_2]\text{BPh}_4$ , где  $\text{Vzacen} = \text{N,N'}$ -этиленбис (бензоилацетонилиденимин),  $\text{Him} =$  имидазол, в дейтерированном ацетоне ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) его структурная формула представлена на рисунке 12. Данный комплекс демонстрирует термохромизм: при переходе из низкоспинового в высокоспиновое состояние, его цвет изменяется от темно-зеленого при низких температурах до фиолетового, который наблюдается уже при комнатной температуре.

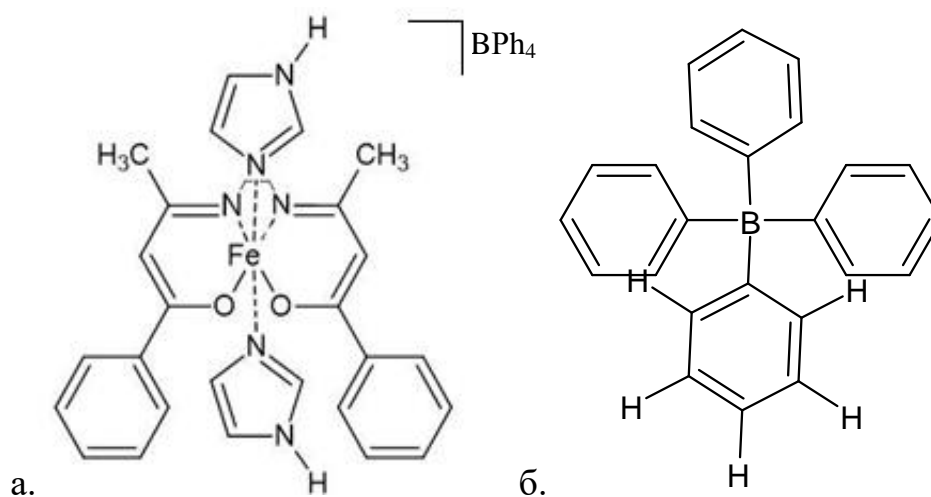
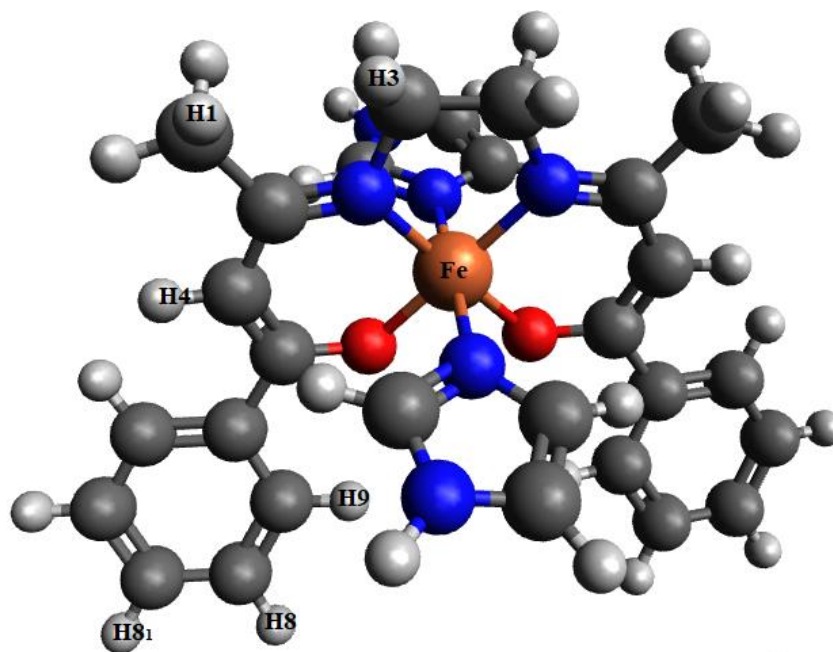


Рисунок 12 – Структурная формула  $[\text{FeVzacen}(\text{Him})_2]\text{BPh}_4$  б) Структурная формула  $\text{BPh}_4$

При помощи программы Avogadro была построена 3D модель  $[\text{FeVzacen}(\text{Him})_2]^+$  (рисунок 13), и измерены расстояния между ионом железа и протонами (таблица.1).

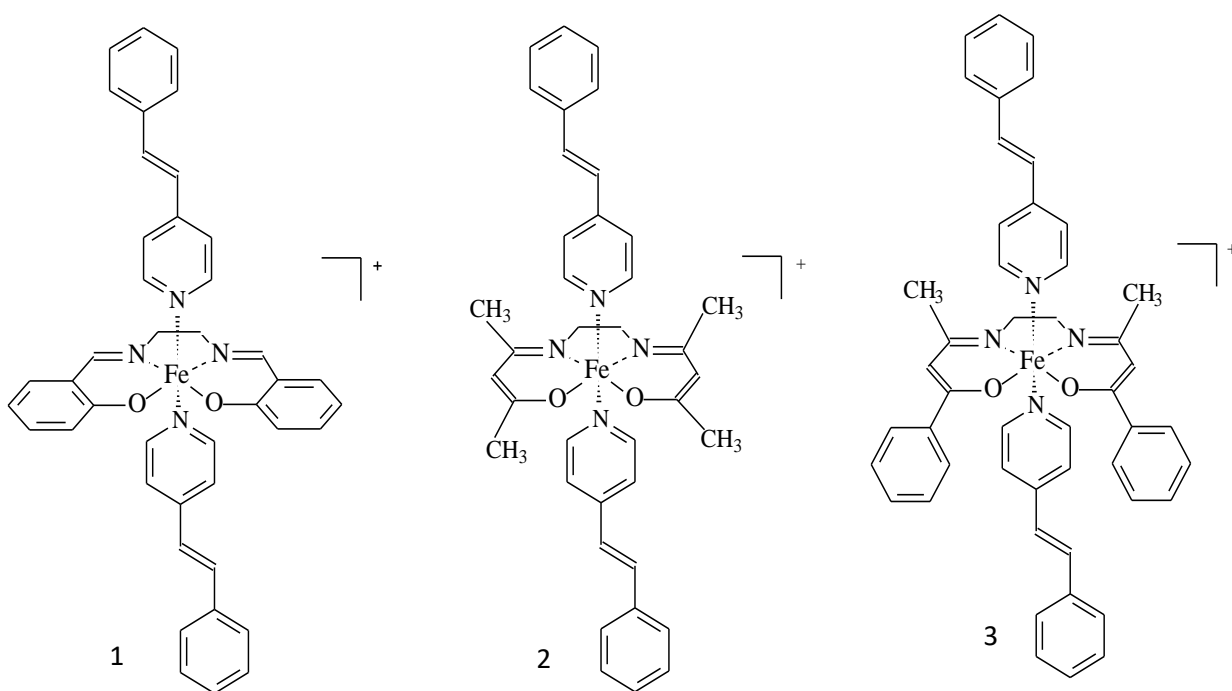


**Рисунок 13** – Молекулярная структура  $[\text{Fe Vzacen (Him)}_2]^+$

**Таблица 1** – Расстояние между ионом железа и протонами

	Fe-H1	Fe-H3	Fe-H4	Fe-H9	Fe-H8	Fe-H8 <sub>1</sub>
r, Å	4,7	3,6	4,3	5,7	7,6	8,0

С помощью метода сфероцилиндрических ампул были изучены три раствора парамагнитных комплексов железа(III) с общей химической формулой  $[\text{Fe}(\text{SB})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$ , где Sp – 4-стирилпиридин, а SB – дианион основания Шиффа: Salen, Vzacen и Acen [Salen = N,N'-этиленбис(салицилалиденимин) (1),  $\text{H}_2\text{Vzacen} = \text{N,N}'\text{-этиленбис (бензоилацетилацетон)}$  (2) и Acen = N,N'-этиленбис(ацетилацетонилиденимин) (3)]. Структурные формулы исследованных образцов представлены на рисунке 14. Комплексы растворяли в дихлорметане ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) с концентрацией 8 ммоль/л. В растворах комплексы устойчивы в течение короткого времени (около 4 часов при комнатной температуре).



**Рисунок 14** – Структурные формулы комплексов:

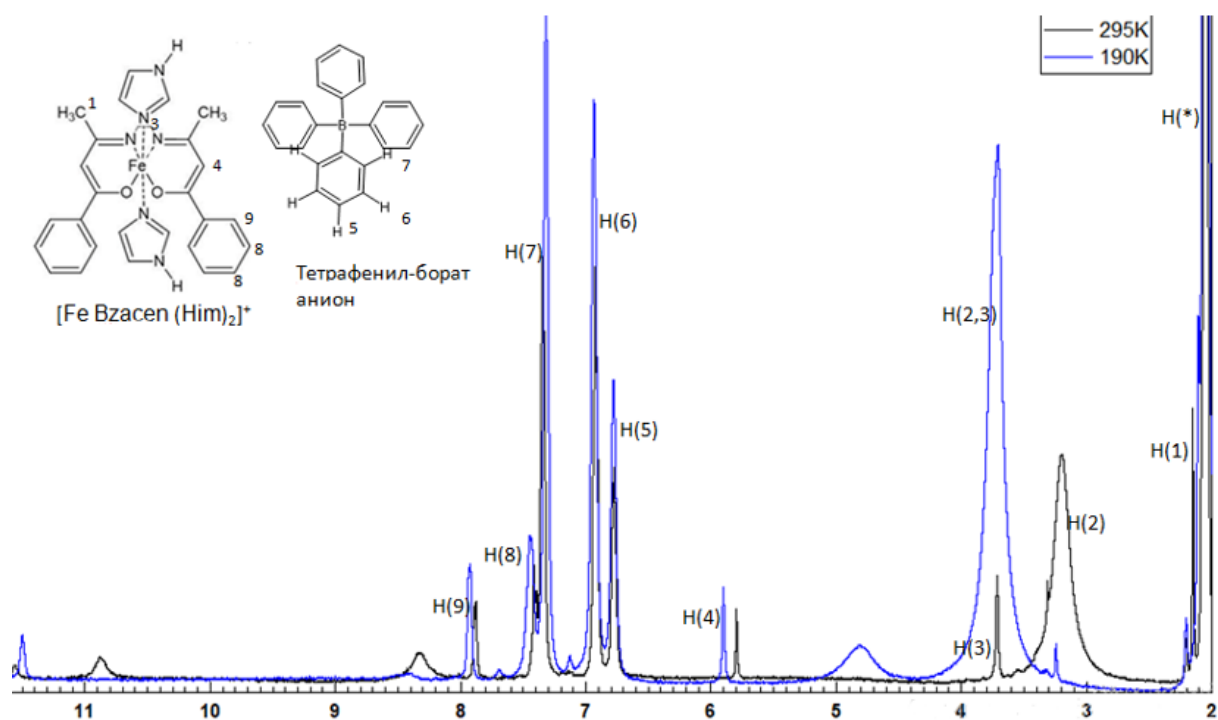
1 –  $[\text{Fe}(\text{Salen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$ , 2 –  $[\text{Fe}(\text{Acen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$ , 3 –  $[\text{Fe}(\text{Bzacen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$

## 2.2. Исследование с помощью метода $^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопии

Раствор парамагнитного комплекса железа(III) –  $([\text{FeBzacen}(\text{Him})_2]\text{BPh}_4)$ , в дейтерированном ацетоне  $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$  изучен методом ЯМР-спектроскопии. В ходе эксперимента была проведена регистрация ЯМР-спектра с последующим анализом ширины тех сигналов, которые соответствуют ядерным спинам молекул комплекса. При этом, в качестве подходящих для такого исследования ядерных спинов предпочтительнее использовать изотоп  $^1\text{H}$  ядра водорода, так как изотопы ядер углерода  $^{13}\text{C}$ , азота  $^{15}\text{N}$  и кислорода  $^{17}\text{O}$  имеют очень низкую естественную концентрацию и, следовательно, эти эксперименты требуют слишком много времени.

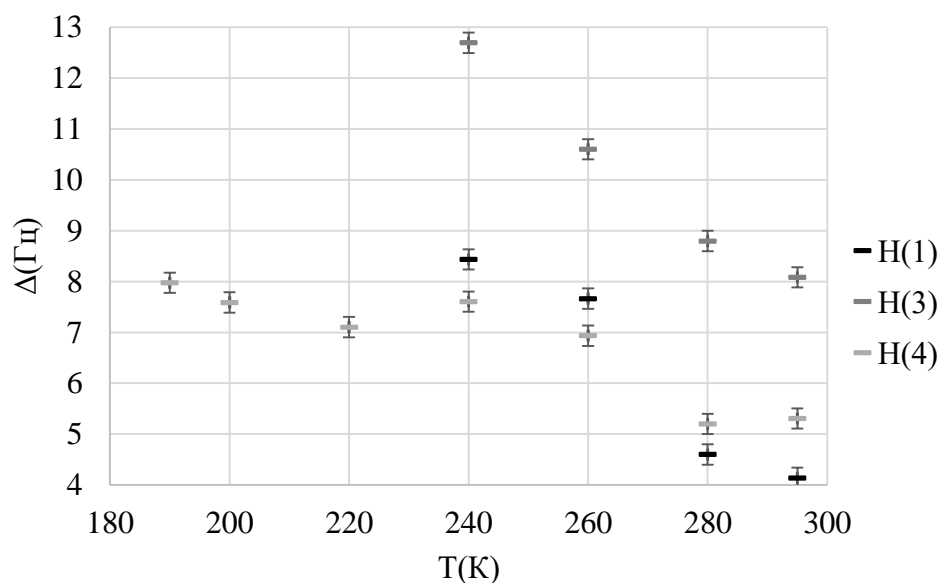
В ходе работы получен и расшифрован спектр. Изменение спектра данного комплекса при варьировании температуры исследуемого образца иллюстрирует рисунок 15. Как видно, понижение температуры исследуемого образца отражается на положении резонансных сигналов и их ширине. В

соответствии с теорией СТВ, парамагнитные сдвиги подчиняются закону Кюри-Вейса. Установление указанной закономерности либо отклонений от нее (для ряда комплексов закон Кюри не выполняется) – источник информации об особенностях молекулярного строения парамагнитного комплекса.



**Рисунок 15** – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $[\text{Fe Vzacen (Him)}_2]\text{BPh}_4$  (в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) (\* отмечен растворитель)

Совокупность линий в области химических сдвигов от 6,7 до 7,5 м.д. представляет собой перекрытие сигналов протонов бзацен-лиганда, имидазола и тетрафенилборат-иона. В то же время сигналы при 2,15, 3,72, 5,8 и 7,88 м.д. соответствуют отдельным химическим группам бзацен-лиганда. Поскольку сигналы при 2,15, 3,72 и 5,8 м.д. представляют собой одиночные и разрешенные линии, для них был построен график зависимость величины ширины резонансных сигналов от температуры (рисунок 16).



**Рисунок 16** – Зависимость ширины резонансных сигналов от температуры

Полученный результат можно частично объяснить наличием спинового перехода в комплексе, так как при нем изменяется расстояние между парамагнитным центром и окружающим его лигандом. В растворе предположительно происходит псевдоконтактное уширение сигнала, которое определяется уравнением (13).

Изменение ширины сигнала соответствует рассмотренной ранее теории: при повышении температуры в результате спинового перехода происходит увеличение расстояния между ядром и лигандом, при этом ширина сигнала уменьшается. При переходе в низкоспиновое состояние, в комплексе возможно появляется контактное взаимодействие, которое объясняет наблюдаемую нами на рисунке 16 неравномерность.

По полученным для данного комплекса результатам нельзя сделать точный вывод о наличии спинового перехода. Это можно объяснить тем, что, во-первых, существуют другие факторы, влияющие на ширину сигнала (например, изменение вязкости), а во-вторых, из всего наблюдаемого спектра для дальнейшей работы оказались доступны только три сигнала, из них лишь один можно наблюдать на всем температурном интервале.

### 2.3. Исследование с помощью метода сфероцилиндрических ампул

Первым этапом при исследовании комплексов с использованием сфероцилиндрических ампул является построение калибровочной кривой и нахождение констант  $k_4$  и  $k_5$ , для этого были использованы четыре раствора с заранее известным нам значением объемной магнитной восприимчивости.

На рисунке 17 представлен  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр смеси хлороформ/толуол (1:1), при 295 К. Линии, соответствующие ацетону, помещенному внутрь сфероцилиндрической ампулы, имеют химические сдвиги, расположенные в районе 30 и 205 м.д. Остальные линии соответствуют хлороформу и толуолу. Поскольку две линии в области 30 м.д. (соответствующие  $\text{CH}_3$ -группам молекул ацетона) имеют большую интенсивность и, следовательно, большее отношение сигнал/шум, чем линии в области 205 м.д. (сигналы от группы  $\text{CO}$ ), значения расщепления определялись именно ими. Четкие максимумы этих линий позволяют с высокой точностью определить величину расщепления.

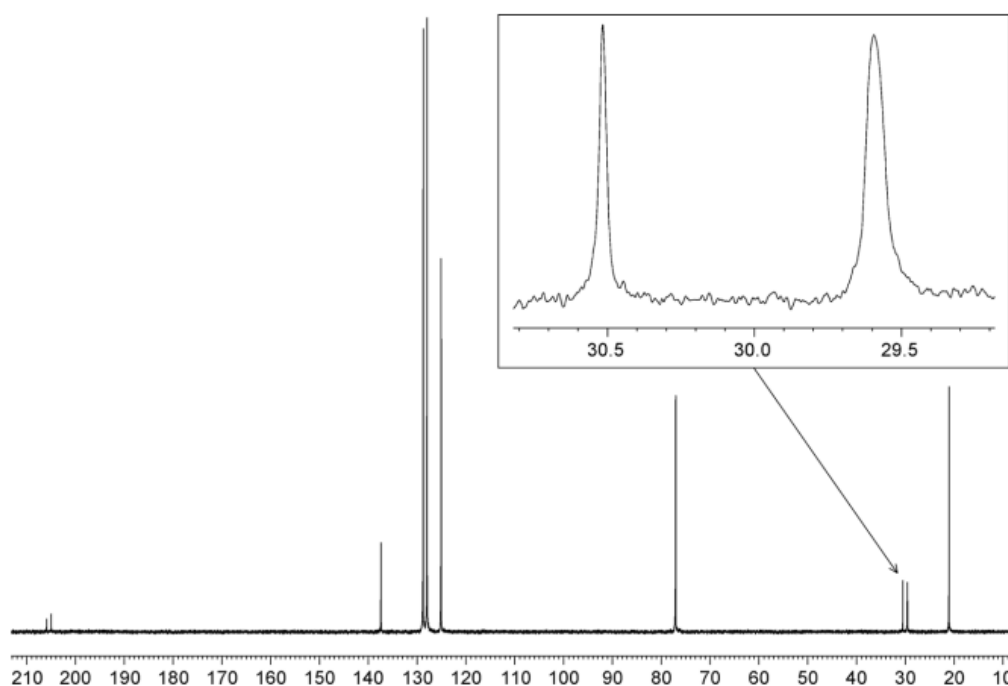
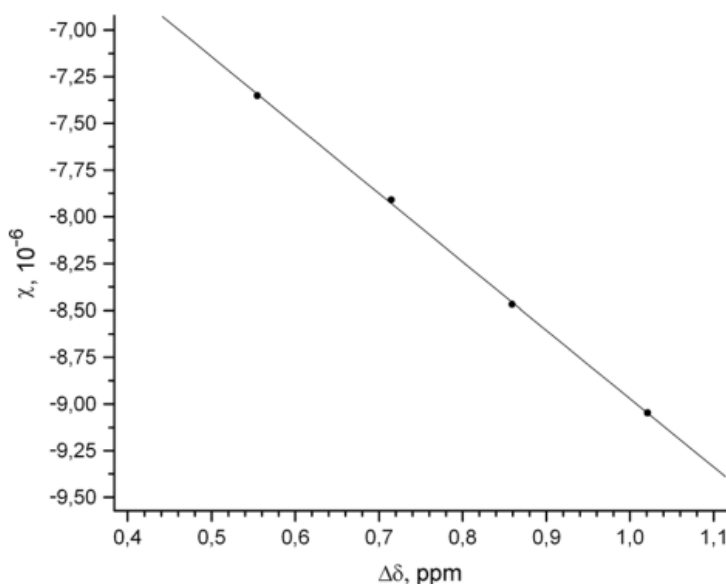


Рисунок 17 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  смеси хлороформ/толуол (1:1) при 295 К

После расчета значений объемной магнитной восприимчивости для трех растворов хлорида никеля в воде при концентрациях 10, 20 и 30 ммоль/л и измерения для них значений расщепления, как описано выше, построена калибровочная кривая (рисунок 18). Полученные экспериментальные значения аппроксимировались линейной функцией с относительной погрешностью менее 0,3 %, что позволяет с высокой точностью определить параметры  $k_4$  и  $k_5$  в выражении:

$$\chi_{\text{обп}} = k_4 \Delta\delta + k_5 \quad (21)$$

Рассчитанные значения констант  $k_4$  и  $k_5$  оказались равны  $6,25 \cdot 10^6$  и  $14,875 \cdot 10^6$ , соответственно.



**Рисунок 18** – Калибровочная кривая

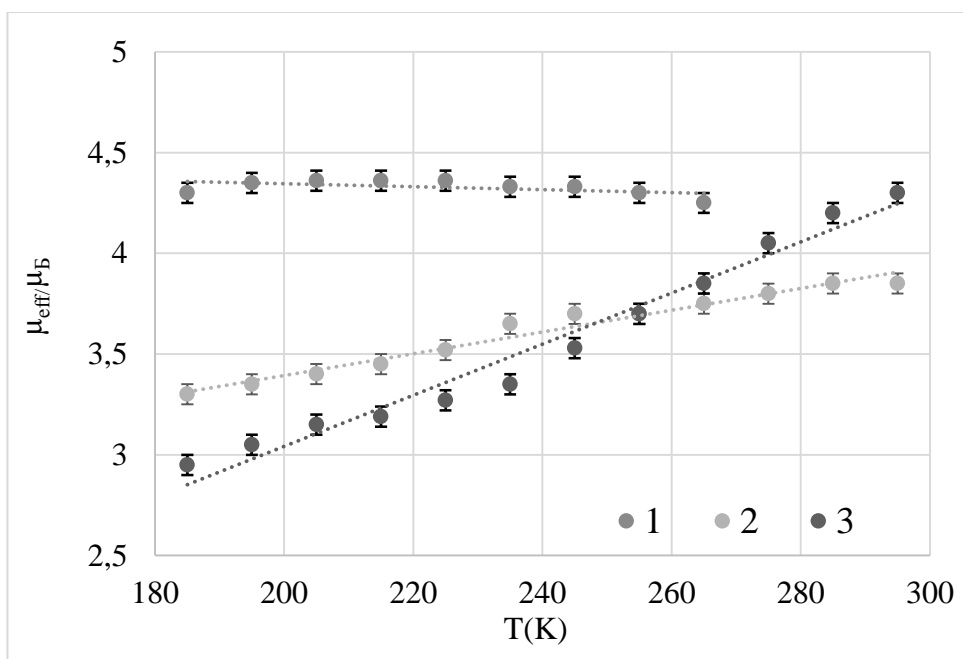
Далее три комплекса, а именно 1 –  $[\text{Fe}(\text{Salen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$ , 2 –  $[\text{Fe}(\text{Acen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$  и 3 –  $[\text{Fe}(\text{Bzacen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$  растворенные в дихлорметане были изучены методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии высокого разрешения на ЯМР спектрометре Bruker Avance-400 с использованием сфероцилиндрической ампулы в температурном интервале от 185 К до 295 К.

Далее с помощью полученных ранее констант были рассчитаны значения объемной магнитной восприимчивости для образцов. После этого, для удобства дальнейших расчётов, было вычислено значение эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  с помощью уравнения:

$$\frac{\mu_{\text{эфф}}}{\mu_B} = \sqrt{\frac{3k_B T \chi_{\text{парам}}}{\mu_0 \mu_B^2 N_A C_M}} \quad (22)$$

где  $\chi_{\text{парам}}$  – разность объемной магнитной восприимчивости.

Температурные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}$  в единицах магнетона Бора для трех растворов комплексов, при одинаковой концентрации и при одном и том же растворителе представлены на рисунке 19. Эти зависимости позволяют сделать вывод о изменении спинового состояния в исследуемых растворах. В первом комплексе, не наблюдается изменение спинового состояния. В растворе комплекса 3, наблюдается постепенный спиновый переход. В растворе комплекса 2, СКО имеет больший наклон.



**Рисунок 19** – Температурные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}$  для трех комплексов, где  
 1 –  $[\text{Fe}(\text{Salen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$ , 2 –  $[\text{Fe}(\text{Acen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$ ,  
 3 –  $[\text{Fe}(\text{Bzacn})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$

По формуле 23 можно рассчитать теоретическое значение эффективного магнитного момента и сравнить его с полученным результатом, для определения спинового состояния комплекса:

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{4S(S + 1)} \quad (23)$$

В исследуемом образце спиновое состояние изменялось от 1/2 до 5/2, что соответствует значениям 1,8 и 5,9 соответственно. Для наглядности было вычислено значение  $\mu_{\text{эфф}}$  для исследуемых комплексов на граничных значениях температуры (таблица 2).

**Таблица 2** – Эффективный магнитный момент исследуемых комплексов

	$\mu_{\text{эфф}}$ при 185 К	$\mu_{\text{эфф}}$ при 265 К или 295 К
[Fe(salen)Sp <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> ·MeOH	4,30	4,25
[Fe(acen)Sp <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> ·MeOH	3,30	3,85
[Fe(bzacen)Sp <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> ·MeOH	2,95	4,30

В первом комплексе преобладает количество ВС центров, но за счет наличия там небольшого числа низкоспиновых центров значение  $\mu_{\text{эфф}}$  меньше, чем при чисто высокоспиновом состоянии. Во 2 и 3 наблюдается плавное изменение значения эффективного магнитного момента, но в данном температурном диапазоне он еще не завершен.

Таким образом, данные, полученные с использованием метода сфероцилиндрической ампулы, показывают, что в комплексе 1 СКО не проявляется, в комплексе 3 наблюдается изменение спинового состояния, а во 2 комплексе, СКО остается незавершенным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено исследование спин-кроссовер комплексов в растворе с использованием двух различных методов на основе ЯМР-спектроскопии.

Парамагнитный комплекс железа(III) –  $[\text{FeBzacen}(\text{Him})_2]\text{BPh}_4$ , в дейтерированном ацетоне  $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$  исследован с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Для этого:

- Получены и проанализированы протонные спектры образца, в температурном диапазоне от 190 до 295 К;

- Построены температурные зависимости ширины резонансного сигнала.

По полученным с помощью данного метода результатам для исследуемого комплекса, не удалось однозначно определить температуру спинового перехода.

Три комплекса:  $[\text{Fe}(\text{Salen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Acen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$  и  $[\text{Fe}(\text{Bzacen})\text{Sp}_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{MeOH}$  исследованы с помощью сфероцилиндрической ампулы. Для данного метода, проделано следующее:

- Построена калибровочная кривая;

- Записаны спектры исследуемых комплексов;

- Построены графики зависимости эффективного магнитного момента от температуры для исследуемых образцов, на основании которых, были сделаны выводы о наличии и условиях спинового перехода в комплексах.

Таким образом, в ходе работы изучено явление спинового-кроссовера на примере четырех комплексов с использованием методов ЯМР-спектроскопии.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

1. Батуева, Е.Е. Спин-кроссовер комплекса  $[\text{Fe(III)Bzascn}(\text{Him})_2]\text{BPh}_4$  по данным ЯМР / Е.Е. Батуева. // Сборник тезисов Итоговой научно-образовательной конференции студентов КФУ, Казань – 2022. – С. 1080.
2. Батуева, Е.Е. Исследование методом ЯМР явления спинового перехода в термохромном комплексе / Е.Е. Батуева // Сборник тезисов 96-й Международной студенческой научно-практической конференции «Белые цветы», КГМУ – 2022. – С. 271. (*Диплом за второе место*)
3. Volkov, M. Study of a spin-variable Fe(III) complex by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy / Volkov M., Batueva E., Turanova O., Turanov A. // MODERN DEVELOPMENT OF MAGNETIC RESONANCE, Kazan, 2022. – P. 215-216.
4. Батуева, Е.Е. Исследование явления спинового перехода в комплексах Fe(III) с использованием сфероцилиндрической ампулы / Е.Е. Батуева // Сборник тезисов Итоговой научно-образовательной конференции студентов КФУ, Казань – 2023 [*в печати*].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nihei, M. Spin crossover iron (III) complexes: Chemistry of Coordination Space / M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda. – Текст: непосредственный // Coordination Chemistry Reviews. – 2007. – № 21. – P. 2606 - 2621.
2. Bousseksou, A. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects / A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon. – Текст: непосредственный // Chemical Society Reviews. – 2011. – № 6. – P. 3313 - 3335.
3. Confined Crystallization of Spin-Crossover Nanoparticles in Block-Copolymer Micelles / C. Göbel, C. Hils, M. Drechsler, [et al.]. – Текст: непосредственный // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – № 14. – P. 5765 - 5770.
4. Болотин, Б. М. Химические средства как метки аутентификации их носителей / Б. М. Болотин. – Текст: электронный // Энциклопедия Судебной Экспертизы. – URL: [http://www.proexpertizu.ru/theory\\_and\\_practice/827](http://www.proexpertizu.ru/theory_and_practice/827).
5. Мустафин, Ч. К. Исследования температуры злокачественных опухолей молочной железы / Ч. К. Мустафин. – Текст: непосредственный // Вестник новых медицинских технологий. – 2007. – № 2. – С. 72-75.
6. Междисциплинарный подход к оценке и дифференциации здоровых и пораженных раком тканей молочной железы на основе мультифрактального анализа динамики поверхностной температуры кожи / Е. И. Герасимова, Б. Аудит, А. Халил [и др.]. – Текст: непосредственный // Российский журнал биомеханики. – 2014. – № 1. – С. 90-104.
7. Mössbauer investigation of Schiff base iron(III) coordination compounds / A. Preiss, L. Heyer, S. Klimke [et al.]. – Текст: непосредственный // Hyperfine Interactions. – 2017. – № 1. – P. 74.

8. Gaspar, A. B. Spin crossover in soft matter / A. B. Gaspar, M. Seredyuk. – Текст: непосредственный // Coordination Chemistry Reviews. – 2014. – P. 41-58.
9. Harding, D. J. Spin crossover in iron(III) complexes / D. J. Harding, P. Harding, W. Phonsri. – Текст: непосредственный // Coordination Chemistry Reviews. – 2016. – P. 38-61.
10. Gülich, P. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I: Topics in Current Chemistry / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Springer Berlin Berlin, 2004. – 342 p. – ISBN: 978-3-540-44981-2. – Текст: непосредственный.
11. Brooker, S. Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt / S. Brooker. – Текст: непосредственный // Chemical Society Reviews. – 2015. – № 10. – P. 2880-2892.
12. Гюннер, Э. А. Лекции по общей химии / Э. А. Гюннер, В. Ф. Шульгин, Н. С. Певзнер ; Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского. – Симферополь: Изд-во ТНУ имени В. И. Вернадского, 2009. – 160 с. – Текст: непосредственный.
13. Bethe, H. Term aufspaltung in Kristallen / H. Bethe. – Текст: непосредственный // Annalen der Physik. – 1929. – № 2. – P. 133-208.
14. Оргел, Л. Введение в химию переходных металлов (теория поля лигандов) / Л. Оргел. – Москва: Изд-во Букинист, 1964. – 212 с. – Текст: непосредственный.
15. Соколов, М. Н. Координационная химия / М. Н. Соколов, А. Л. Гущин, Д. Г. Самсоненко. – Новосибирск: НГУ, 2013. – 161 с. – Текст: непосредственный.
16. Желиговская, Н. Н. Химия комплексных соединений / Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев. – Москва: Высшая школа, 1966. – 388 с. – Текст: непосредственный.

17. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам. – Москва: Изд-во Мир, 1972. – 651 с. – Текст: непосредственный.
18. Дей, К. Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин. – Москва: Изд-во Химия, 1976. – 568 с. – Текст: непосредственный
19. Coexistence of spin crossover and magnetic ordering in a dendrimeric Fe(III) complex / V. E. Vorobeve, N. E. Domracheva, A. V. Pyataev [et al.]. – Текст: непосредственный // Low Temperature Physics. – 2015. – № 1. – P. 15-19.
20. Güthlich, P. Spin state switching in iron coordination compounds / P. Güthlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia. – Текст: непосредственный // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2013. – № 1. – P. 342-391.
21. Вульфсон, С. Г. Молекулярная магнетохимия / С. Г. Вульфсон. – Москва: Изд-во Наука, 1991. – 261 с. – Текст: непосредственный.
22. Харальд, Г. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Г. Харальд. – Москва: Изд-во Мир, 1984. – 480 с. – Текст: непосредственный.
23. Hore, P. J. Nuclear Magnetic Resonance / P. J. Hore. – UK: Oxford University Press, 2015. – 121 p. – Текст: непосредственный.
24. Воронов, В. К. Парамагнитные комплексы в спектроскопии ЯМР высокого разрешения / В. К. Воронов, А. В. Подоплелов. – Изд-во URSS, 2014. – 235 с. – Текст: непосредственный.
25. Воронов, В. К. Исследование молекулярного строения по спектрам ЯМР высокого разрешения, трансформированным парамагнитными комплексами / В. К. Воронов. – Текст: непосредственный // Известия Вузов. Прикладная Химия И Биотехнология. – 2019. – № 2 (29).
26. Spin crossover in iron(III) Schiff-base 1-D chain complexes / T. M. Ross, S. M. Neville, D. S. Innes [et al.]. – Текст: непосредственный // Dalton Transactions. – 2009. – № 1. – P. 149-159.

27. Nishida, Y. Crystal structures of low- and high-spin iron(III) complexes with quadridentate Schiff bases / Y. Nishida, K. Kino, S. Kida. – Текст: непосредственный // Dalton Transactions. – 1987. – № 5. – P. 1157-1161.
28. Vul'fson, S. G. Molecular magnetochemistry / S. G. Vul'fson. – Australia: Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1998. – 473 p. – Текст: непосредственный.