

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.650:544.163.3

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ
ПАРАМАГНИТНЫХ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРАХ (ОБЗОР)

© 2021 г. Ю. Г. Горбунова^{a, b, *}, А. Г. Мартынов^b, К. П. Бирин^b, А. Ю. Цивадзе^{a, b}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: yulia@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

Координационные соединения лантанидов привлекают все большее внимание исследователей благодаря уникальным физико-химическим (в том числе оптическим и магнитным) свойствам. При этом тонкая настройка свойств функциональных материалов на их основе возможна за счет управления структурой комплексов. В данном обзоре на примере серий соединений парамагнитных лантанидов с тетрапиррольными лигандами рассмотрено применение спектроскопии ЯМР для решения сложной задачи идентификации парамагнитных комплексов лантанидов, а также для установления корреляции между строением координационной сферы ионов лантанидов и магнитными характеристиками комплексов. Показано, как анализ лантанид-индуцированных сдвигов и скоростей лантанид-индуцированной релаксации в сериях изоструктурных соединений способствует выявлению спектрально-структурных корреляций, которые с привлечением рентгеноструктурных и расчетных данных позволяют не только устанавливать структуру соединения в растворе, но и проводить первичную оценку возможности использования комплексов в качестве мономолекулярных магнитов.

Ключевые слова: лантанид-индуцированный сдвиг, лантанид-индуцированная релаксация, фталоцианины, порфирины, спектрально-структурные корреляции, магнитные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X21020094

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства ионов лантанидов с частично заполненными $4f$ -подуровнями обуславливают широкое применение координационных соединений на их основе в качестве релаксационных агентов для магнитно-резонансной томографии, парамагнитных и люминесцентных меток для изучения биологических объектов [1–5]. Среди новых высокотехнологичных областей применения комплексов лантанидов особое внимание привлекает создание мономолекулярных материалов для хранения больших объемов информации и разработки технологий квантовых вычислений [6–9], катализаторов для полимеризации диенов и циклических эфиров [10], а также редокс-активных материалов для элементов записи и хранения информации [11–13]. Кроме того, в последнее время все большее внимание уделяется гибридным органо-неорганическим соединениям, когда комплексы лантанидов вводятся либо

на поверхность/в объем неорганической матрицы [14], либо, наоборот, функциональные органические молекулы встраиваются в неорганические лантанидсодержащие матрицы [15]. Особого внимания заслуживает относительно новый класс соединений – слоистые гидроксиды лантанидов, особенностью которых является возможность изменения их состава в широких пределах при изменении основного структурного мотива. Так, за счет анионного обмена с органическими лигандами возможно получение уникальных люминесцентных материалов [16–19], сенсоров и препаратов для биомедицинских приложений, в том числе тераностики [20], а также катализаторов и фотокатализаторов [21–24]. Недавно было показано, что комбинирование наночастиц диоксида церия с фталоцианинами позволяет контролировать процесс генерации синглетного кислорода фотосенсибилизатором [25, 26].

Такой широкий диапазон применения координационных соединений лантанидов обусловлен их специфической 4f-электронной конфигурацией и разнообразием координационных чисел. Все это в совокупности со значительным уменьшением атомных и ионных размеров лантанидов в ряду от La к Lu (так называемое лантанидное сжатие) позволяет тонко варьировать геометрию и электронную структуру комплексов на их основе. В свою очередь, корреляция между строением комплексов лантанидов и функциональными характеристиками материалов на их основе определяет важность разработки подходов к определению их структуры при совместном применении спектральных и структурных методов для создания материалов с заданными свойствами.

Комплементарное применение структурных методов в сочетании со спектроскопией ЯМР для исследования парамагнитных комплексов лантанидов позволяет решать две взаимосвязанные задачи. С одной стороны, знание структуры, полученной на основе рентгеноструктурного анализа (РСА) или квантово-химического моделирования, позволяет интерпретировать спектры ЯМР парамагнитных комплексов и определять тем самым характеристики, важные для дизайна, например, магнитных материалов [27, 28]. С другой стороны, анализ спектров ЯМР позволяет изучать особенности геометрической структуры и электронного строения комплексов в растворе [29–31]. Данные методы применимы также к исследованию внутримолекулярной динамики конформационно-подвижных соединений – макроциклов, полидентатных лигандов, биомолекул и т.п. [32–35].

В представленном обзоре подробно описан подход к решению обеих задач с применением спектрально-структурного анализа на примере работ авторов по исследованию сэндвичевых трехпалубных комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами (рис. 1) – перспективных компонентов новых супрамолекулярных оптоэлектронных и магнитных материалов [36–38].

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

Характерной особенностью комплексов парамагнитных лантанидов является наличие в их спектрах ЯМР сигналов резонанса, существенно смещенных относительно их положения в спектрах диамагнитных аналогов. Наблюдаемые лантанид-индуцированные сдвиги (ЛИС, $\Delta\delta_k^{\text{Ln}}$, урав-

нение (1), где М – диамагнитный ион РЗЭ – La^{3+} , Lu^{3+} или Y^{3+}) могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от природы лантанида в составе комплекса и взаимного расположения рассматриваемого атома и иона лантанида [39].

Кроме того, наличие парамагнитных ионов в таких комплексах приводит к лантанид-индуцированному увеличению скорости релаксации (ЛИР), что еще больше усложняет задачу анализа спектров ЯМР комплексов лантанидов. Так, ускорение релаксации в комплексах лантанидов приводит к уширению сигналов в спектрах соединений, пропорциональному времени поперечной релаксации T_2 . При этом пропадает расщепление сигналов, которое позволяет выделить группы спиново-связанных протонов, а в предельном случае уширение приводит к полному исчезновению сигналов в спектре. Кроме того, применение двумерных методик с переносом поляризации становится практически невозможным в силу низкой эффективности такого переноса в условиях быстрой продольной релаксации ядер T_1 .

Тем не менее задача исследования комплексов парамагнитных лантанидов методом спектроскопии ЯМР может быть решена на основании функциональных зависимостей ЛИС и ЛИР от геометрических характеристик, определяющих взаимное расположение рассматриваемого атома и иона лантанида.

ЛИС протона H_k определяется как суперпозиция контактной ($\Delta\delta_k^{\text{con}}$, уравнение (2)) и дипольной ($\Delta\delta_k^{\text{dip}}$, уравнение (3)) составляющих, передающихся через систему связей и пространство соответственно:

$$\Delta\delta_k^{\text{Ln}} = \delta_k^{\text{Ln}} - \delta_k^{\text{M}} = \Delta\delta_k^{\text{con}} + \Delta\delta_k^{\text{dip}}, \quad (1)$$

$$\Delta\delta_k^{\text{con}} = F_k \langle S_Z \rangle^{\text{Ln}}, \quad (2)$$

$$\Delta\delta_k^{\text{dip}} = \frac{\chi_{\text{ax}}^{\text{Ln}}}{12\pi} G_k, \quad G_k = \frac{3 \cos^2 \theta_k - 1}{r_k^3}. \quad (3)$$

Коэффициент F_k в уравнении (2) характеризует величину контактной составляющей ЛИС, возникающей благодаря делокализации спиновой плотности в молекуле комплекса по системе химических связей в результате взаимодействия Ферми. Данное взаимодействие быстро затухает с увеличением количества связей между ионом лантанида и рассматриваемым протоном. Величина $\langle S_Z \rangle^{\text{Ln}}$ является расчетной табулированной характеристикой магнитных свойств ионов лантанидов [40, 41].

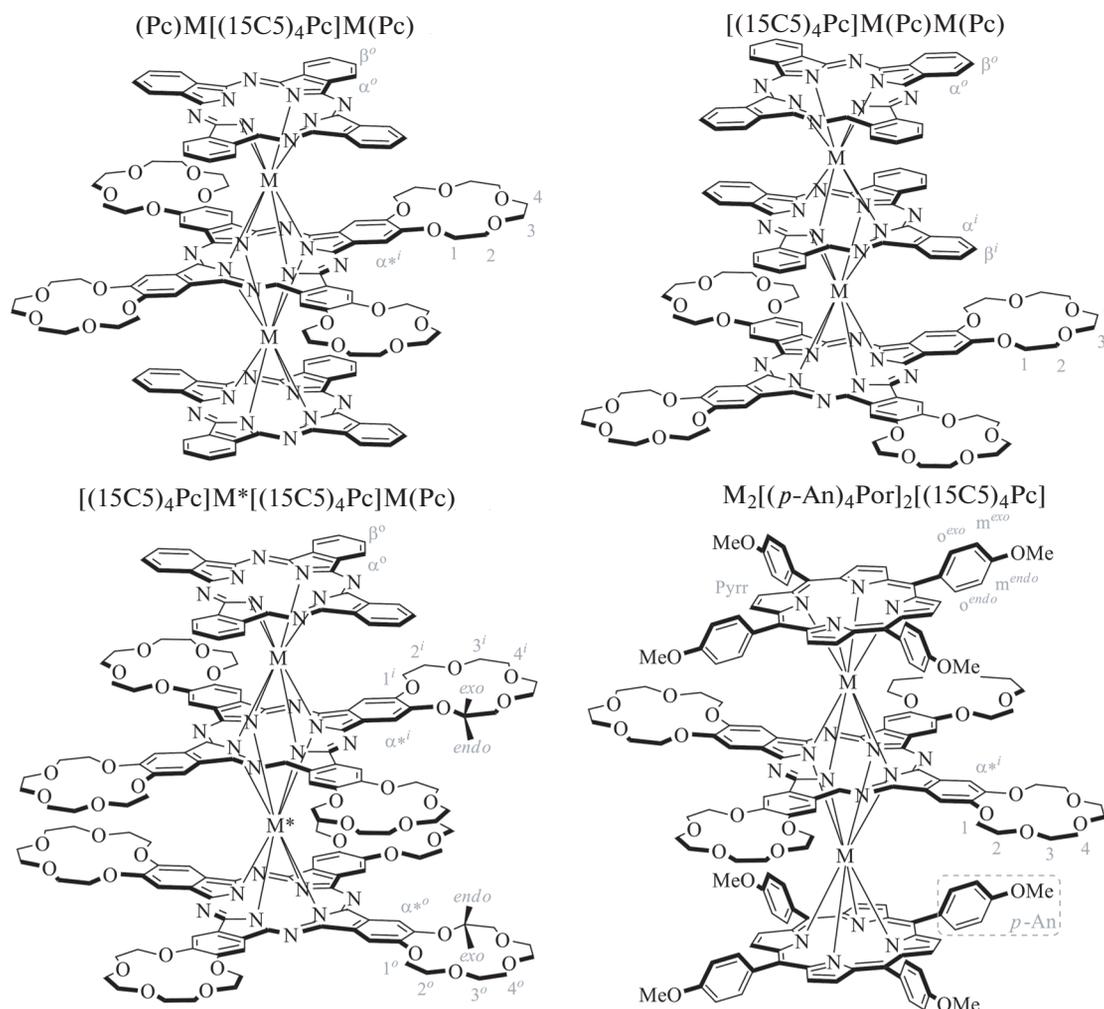


Рис. 1. Строение гетеролептических краун-замещенных трехпалубных комплексов РЗЭ(III) с обозначением протонов, использованным для отнесения спектров ЯМР.

Коэффициент G_k в уравнении (3) характеризует дипольную составляющую ЛИС, связанную с взаимодействием рассматриваемого k -го ядра с парамагнитным центром через пространство: θ_k — азимут относительно главной оси симметрии молекулы, r_k — расстояние от k -го протона до иона Ln^{3+} (рис. 2а), χ_{ax}^{Ln} — аксиальная анизотропия тензора магнитной восприимчивости. В случае биядерных комплексов, содержащих два иона лантанидов, величина $\Delta\delta_k^{\text{dip}}$ является аддитивной и определяется индивидуальными вкладами от каждого иона (рис. 2б, уравнение (4)). Таким образом, входящая в выражение для дипольного вклада ЛИС величина G_k несет информацию о геометрических характеристиках молекулы комплекса в растворе, в то время как χ_{ax}^{Ln} характеризует магнетохимические свойства комплекса.

$$\Delta\delta_k^{\text{dip}} = \frac{\chi_{ax}^{\text{Ln1}}}{12\pi} \left[\frac{3 \cos^2 \theta_{k1} - 1}{r_{k1}^3} \right] + \frac{\chi_{ax}^{\text{Ln2}}}{12\pi} \left[\frac{3 \cos^2 \theta_{k2} - 1}{r_{k2}^3} \right]. \quad (4)$$

Разделение ЛИС на контактную и дипольную составляющие основано на использовании приближенного представления дипольного вклада в виде произведения параметра кристаллического поля A_2^0 как характеристики рассматриваемого комплекса и табулированной расчетной константы Блини D^{Ln} как характеристики иона лантанида [42]. Дальнейшей трансформацией уравнения (5) могут быть получены различные линейные формы, применение которых для серий изоструктурных комплексов с различными лантанидами позволяет исследовать поведение коэффициентов F_k , A_2^0 и G_k по мере увеличения числа f -электронов и уменьшения ионных радиусов лантанидов [39, 43].

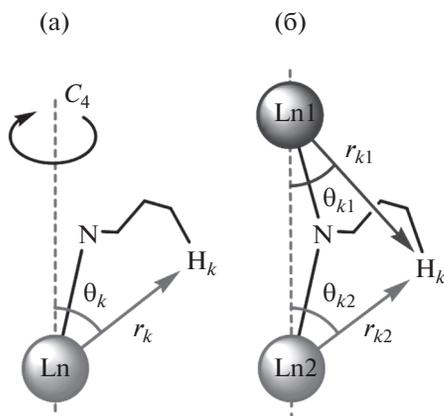


Рис. 2. Определение параметров, входящих в уравнение (3) и определяющих величину дипольного вклада ЛИС в случае моно- (а) и биядерных (б) комплексов.

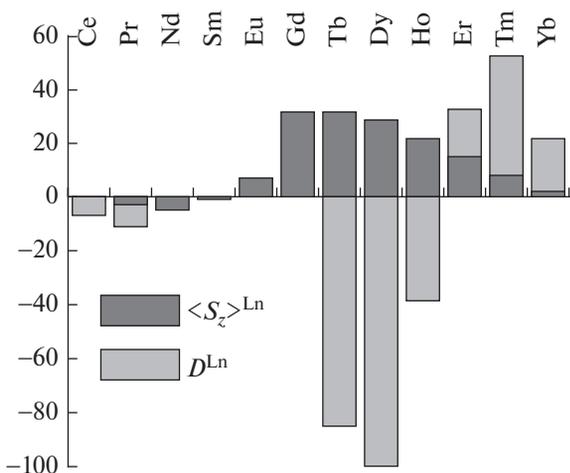


Рис. 3. Изменение термов $\langle S_z \rangle^{\text{Ln}}$ и D^{Ln} в ряду лантанидов [40–42].

$$\Delta\delta_k^{\text{Ln}} = F_k \langle S_z \rangle^{\text{Ln}} + A_2^0 D^{\text{Ln}} G_k. \quad (5)$$

Многочисленные примеры применения такого подхода к анализу сэндвичевых комплексов с парамагнитными лантанидами свидетельствуют о пренебрежимо малом вкладе контактной составляющей в величину ЛИС [44–49], поскольку величина $\Delta\delta_k^{\text{con}}$ быстро уменьшается с увеличением числа связей между ионом лантанида и рассматриваемым протоном. Такое поведение ЛИС также связано со спецификой изменения термов $\langle S_z \rangle^{\text{Ln}}$ и D^{Ln} в ряду лантанидов (рис. 3).

Благодаря преимущественно дипольной природе ЛИС становится возможным прямое сопоставление структурных характеристик, найденных с помощью рентгеноструктурного анализа

или квантово-химического моделирования с данными, полученными из анализа спектров ЯМР.

Другим подходом спектрально-структурного изучения комплексов лантанидов методом ЯМР является исследование времен релаксации ядер [43]. ЛИР является функцией парамагнитных характеристик ядра и r_k^6 , где r_k – расстояние от парамагнитного лантанида до изучаемого ядра k . Таким образом, информация об уменьшении времени релаксации позволяет выполнить отнесение сигналов в спектре по данным о строении соединения, а также уточнить межъядерные расстояния внутри соединения в растворе. Время продольной релаксации T_1 может быть измерено с помощью стандартной двухимпульсной последовательности. Время поперечной релаксации T_2 определяется из соотношения $\Delta\nu_{1/2} = (\pi T_2)^{-1}$, где $\Delta\nu_{1/2}$ – полуширина сигнала.

Выявление парамагнитного ускорения релаксации T_1 возможно при наличии данных о времени релаксации изоструктурного комплекса диамагнитного лантанида. В этом случае наблюдаемая скорость релаксации определяется как

$$\frac{1}{T_1^{\text{exp}}} = \frac{1}{T_1^{\text{dia}}} + \frac{1}{T_1^{\text{para}}}. \quad (6)$$

В этом выражении T_1^{exp} – наблюдаемое время релаксации ядра, T_1^{dia} – время релаксации ядра в диамагнитном реперном комплексе, $1/T_1^{\text{para}}$ – парамагнитный вклад в скорость релаксации. Вычисленные из приведенного соотношения $1/T_1^{\text{para}}$ являются прямой характеристикой расстояния лантанид–ядро. Для пары ядер k и l в соединении справедливо соотношение (7), которое позволяет проводить отнесение сигналов резонанса на основе структурных моделей и уточнять геометрические параметры структуры соединения:

$$\frac{T_{lk}^{\text{para}}}{T_{ll}^{\text{para}}} = \left(\frac{r_k}{r_l} \right)^6. \quad (7)$$

В случае соединений, содержащих два парамагнитных центра, анализ усложняется в силу их взаимного влияния на каждый рассматриваемый протон. Таким образом, наблюдаемая скорость релаксации определяется тремя вкладами: диамагнитным и двумя парамагнитными:

$$\frac{1}{T_1^{\text{exp}}} = \frac{1}{T_1^{\text{dia}}} + \frac{1}{T_1^{\text{para(Ln1)}}} + \frac{1}{T_1^{\text{para(Ln2)}}}. \quad (8)$$

В связи с тем, что парамагнитное ускорение релаксации быстро спадает с удалением ядра от парамагнитного центра, а также с учетом симмет-

ричного строения изучаемых комплексов для наиболее точного определения отклонений меж-атомных расстояний в расчетной геометрической модели от реальных значений следует использовать данные о парамагнитном ускорении, определяемом ближайшим к ядру лантанидом. Для анализа расстояний $H_i \leftrightarrow Ln$ внутри комплекса необходимо разложить суммарное парамагнитное ускорение релаксации на парамагнитные вклады, определяемые влиянием каждого из лантанидов. С учетом соотношения $1/T_1^{para} \sim r^{-6}$ для любого протона системы H_k :

$$T_1^{para(Ln1)} = T_1^{para} + T_1^{para} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^6. \quad (9)$$

Точное определение расстояний по данным времен релаксации требует разложения парамагнитного ускорения на вклады, определяемые различными механизмами релаксации. Кроме того, необходима информация о ряде параметров ядра лантанида, зависящих от его окружения. Эта информация отсутствует в литературе для комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами, однако возможна верификация расчетной структурной модели на основании отношений расстояний и парамагнитных ускорений релаксации. Для двух протонов k и l комплекса должно выполняться равенство:

$$\frac{r_1(H_k)}{r_1(H_l)} = \left[\frac{T_1^{para(Ln1)}(H_k)}{T_1^{para(Ln1)}(H_l)} \right]^{1/6}. \quad (10)$$

Приведенное соотношение позволяет экспериментально определить соотношение расстояний $Ln \leftrightarrow H_k$ для любой пары протонов комплекса, а также для модельной структуры. Соотношение экспериментальной и рассчитанной величин может служить характеристикой точности модели.

Структурно-спектральные характеристики гетеролептических краун-замещенных трехпалубных фталоцианинатов лантанидов

В данном разделе рассмотрено применение метода ЯМР-спектроскопии для изучения двух серий изомерных комплексов, содержащих два незамещенных фталоцианиновых лиганда (Pc) и один тетра-15-краун-5-замещенный лиганд $[(15C5)_4Pc]$ в терминальном или центральном положении – $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$ [46, 50] и $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ [51, 52], а также ряд комплексов с двумя соседними замещенными лигандами – $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ (рис. 1). Для последнего семейства комплексов были получены как гомо- ($M^* = M$ [51, 52]), так и гетеро-

ядерные ($M^* \neq M$ [49, 53, 54]) производные. В качестве металлов-комплексообразователей использовали лантаниды(III) Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, в качестве диамагнитного репера – Y. Интерес к исследованию данных комплексов обусловлен их способностью к супрамолекулярной сборке [37, 38, 55], что позволяет рассматривать их как перспективные компоненты функциональных магнитных материалов [56] и молекулярных переключателей с управляемыми свойствами [57].

Для различных типов обсуждаемых комплексов были выращены монокристаллы, структура которых расшифрована рентгеноструктурным методом [49, 51], что позволило установить единообразие строения координационных полиэдров ионов лантанидов вне зависимости от количества и расположения краун-эфирных заместителей. Координационные полиэдры ионов металлов представляют собой искаженные тетрагональные антипризмы, образованные развернутыми под углом $\sim 45^\circ$ тетрапиррольными лигандами. Связи ионов металлов с изоиндольными атомами азота, образованные терминальными лигандами, систематически короче на $\sim 0.3 \text{ \AA}$ по сравнению со связями от ионов M^{3+} до атомов N_{iso} мостиковых внутренних лигандов. Расстояния между фталоцианиновыми лигандами составляют $2.9\text{--}3.1 \text{ \AA}$, расстояния между металлоцентрами – $3.43\text{--}3.53 \text{ \AA}$. Для примера на рис. 4 показана структура комплекса $[(15C5)_4Pc]Y[(15C5)_4Pc]Tm(Pc)$ [49].

Для всех трех серий соединений были получены спектры 1H ЯМР растворов в $CDCl_3$. Сдвиги для комплекса каждого парамагнитного лантанида индивидуальны и характеризуются его природой. На рис. 5 приведены примеры спектров изоструктурных комплексов $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$ со спектральными диапазонами, характеристичными для ионов лантанидов с максимальными положительными (Tm^{3+}) и отрицательными (Tb^{3+}) ЛИС в тетрапиррольном окружении. В то же время спектр комплекса иттрия имеет типичный для диамагнитных соединений вид.

В табл. 1 и 2 приведены химические сдвиги сигналов резонанса протонов в спектрах ЯМР изомерных гомоядерных комплексов $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ и $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$ в $CDCl_3$. Из этих данных видно, что в гомоядерных комплексах сигналы резонанса всех протонов претерпевают смещение либо в слабое ($M = Eu, Er, Tm, Yb$), либо в сильное поле (Nd, Sm, Tb, Dy, Ho) относительно их положения в спектре диамагнитного комплекса иттрия. Во всех случаях

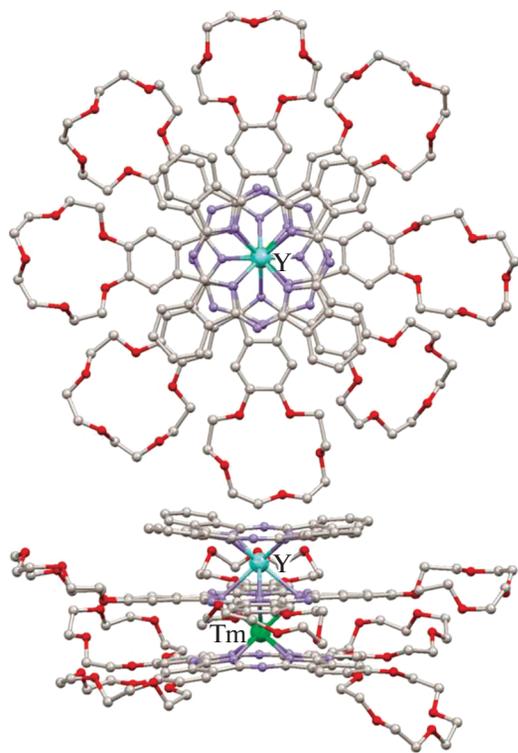


Рис. 4. Структура гетероядерного комплекса $[(15C5)_4Pc]Tm[(15C5)_4Pc]Y(Pc)$, вид сверху и сбоку. Атомы водорода и сольватные молекулы растворителей не показаны [49].

величина этого смещения уменьшается с увеличением расстояния между протоном и ионами Ln^{3+} .

Указанная выше возможность пренебрежения контактной составляющей ЛИС позволяет рас-

сматривать ЛИС как величину, пропорциональную аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости χ_{ax}^{Ln} иона Ln^{3+} и геометрическому параметру G_k , аддитивному в случае биядерных комплексов (рис. 2б, уравнение (4)). В случае несимметричных гомоядерных *трис*-фталояцианинатов $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$ ионы лантанидов оказываются в неэквивалентном координационном окружении – гомо- и гетеролептическом, что приводит к разнице в величинах χ_{ax}^{Ln1} и χ_{ax}^{Ln2} [49], однако в первом приближении этим различием можно пренебречь из-за близости электронных свойств незамещенных и краунзамещенных лигандов. Аналогичное приближение используется для анализа спектров комплексов $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$ [46].

Таким образом, с использованием указанного приближения отношения ЛИС для различных пар протонов H_k и H_l можно с достаточной точностью описать отношением соответствующих геометрических факторов – R_{kl} . Подставив в уравнение (11) выражения для ЛИС из уравнения (1), получим уравнение (12), согласно которому можно оценить положение сигналов резонанса в спектрах парамагнитных комплексов δ_k^{Ln} исходя из положения соответствующих сигналов в спектре ЯМР диамагнитного комплекса δ_k^Y и отношений R_{kl} для соответствующих пар протонов, которые могут быть найдены из рентгеноструктурных данных или данных квантово-химического моделирования [44, 48]:

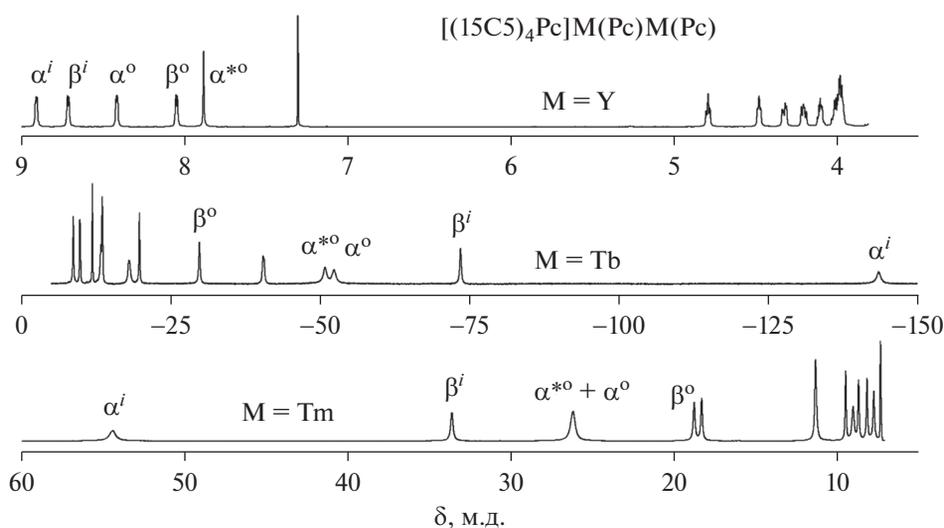


Рис. 5. Примеры спектров 1H ЯМР комплексов $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$, где $M = Y, Tb, Tm$ [50, 55], с отнесением сигналов резонанса ароматических протонов. Обозначения протонов даны на рис. 1.

Таблица 1. Положение сигналов резонанса (δ , м.д.) в спектрах ^1H ЯМР гомоядерных комплексов $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$ [51, 52] в CDCl_3 . Обозначения протонов приведены на рис. 1

H	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
α^o	6.46	8.02	9.72	-50.47	-21.51	-2.13	21.77	25.1	10.38	8.58
β^o	6.69	7.56	8.39	-30.07	-11.57	0.8	15.61	17.76	8.93	7.92
α^{*i}	1.49	6.59	11.92	-154.76	-74	-21.96	44.23	53.58	13	8.25
1- CH_2	2.37	4.42	6.62	-67.6	-31.59	-8.51	20.81	23.4	7.34	5.13
2- CH_2	3.07	4.29	5.68	-35.27	-15.37	-2.58	13.58	15.99	5.9	4.67
3- CH_2	3.29	4.06	4.96	-21.68	-8.7	-0.41	10.07	11.64	5.11	4.31
4- CH_2	3.35	4.06	4.85	-19.23	-7.46	-0.01	9.45	10.89	4.98	4.26

Таблица 2. Положение сигналов резонанса (δ , м.д.) в спектрах ^1H ЯМР гомоядерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})\text{M}(\text{Pc})$ [46, 50] в CDCl_3 . Обозначения протонов приведены на рис. 1

H	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Er	Tm	Y
α^o	6.23	7.87	9.80	-53.27	-24.00	22.17	26.14	8.44
β^o	6.76	7.72	8.70	-31.67	-12.78	15.41	18.70	8.09
α^{*i}	2.48	7.39	13.13	-148.51	-72.05	45.10	54.40	8.97
β^{*i}	4.99	7.85	11.37	-76.35	-34.37	28.86	33.56	8.71
α^{*o}	5.51	7.30	9.27	-54.81	-24.00	22.64	26.14	7.86

$$\frac{\Delta\delta_k^{\text{Ln}}}{\Delta\delta_l^{\text{Ln}}} \approx \frac{\Delta\delta_k^{\text{dip}}}{\Delta\delta_l^{\text{dip}}} = R_{kl}, \quad R_{kl} = \frac{G_k}{G_l}, \quad (11)$$

$$\delta_k^{\text{Ln}} = \delta_k^{\text{Y}} + \Delta\delta_l^{\text{Ln}} R_{kl}. \quad (12)$$

Применение уравнения (12) позволяет объяснить особенность спектров ЯМР изомерных гетероядерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc}) - [\text{M}^*, \text{M}]$ по сравнению с гомоядерными аналогами. В спектрах комплексов $[\text{Ln}^*, \text{Y}]$ и $[\text{Y}^*, \text{Ln}]$ наблюдаются сигналы резонанса, смещенные как в сильное, так и в слабое поле относительно их положения в спектре комплекса $[\text{Y}^*, \text{Y}]$, тогда как в спектрах гомоядерных комплексов $[\text{Ln}^*, \text{Ln}]$ величина ЛИС имеет одинаковый знак для всех протонов (табл. 3).

Такое поведение гетероядерных комплексов обусловлено нелинейностью функции G_k , из-за которой вокруг иона Ln^{3+} образуются области как с отрицательными, так и с положительными знаками G_k (рис. б). Так, в случае комплексов $[\text{Tb}^*, \text{Y}]$ в области с $\theta_k > 0$ оказываются ароматические протоны терминального незамещенного фталоцианинового лиганда α^o и β^o (рис. ба), тогда как в случае изомерного комплекса $[\text{Y}^*, \text{Tb}]$ в эту область попадают протоны замещенного лиганда – ароматические протоны α^{*o} и экзопротон пер-

Таблица 3. Положение сигналов резонанса (δ , м.д.) в спектрах ^1H ЯМР гомо- и гетероядерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc}) - [\text{M}^*, \text{M}]$ в CDCl_3 [49, 51, 53]. Обозначения протонов приведены на рис. 1

Параметр	$[\text{Tb}^*, \text{Tb}]$	$[\text{Tb}^*, \text{Y}]$	$[\text{Y}^*, \text{Tb}]$	$[\text{Y}^*, \text{Y}]$
α^o	-56.34	24.82	-71.45	8.58
β^o	-34.72	9.19	-34.22	8.02
α^{*i}	-157.94	-70.67	-71.45	8.27
α^{*o}	-56.34	-71.09	23.86	7.95
экзо-1 i	-36.99	-19.67	-42.05	5.19
эндо-1 i	-36.25	-29.76	-28.04	5.19
экзо-1 o	-33.84	-22.30	9.18	4.79
эндо-1 o	-17.78	-33.77	0.08	4.44

вой метиленовой группы краун-эфирных заместителей (рис. бб).

В спектрах гомоядерных комплексов функции G_k суммируются для обоих ионов лантанидов и все протоны находятся в знакопостоянной области с $\theta_k < 0$ (рис. бв). Наблюдаемое согласие между величинами G_k , рассчитанными из данных РСА и ^1H ЯМР, свидетельствует об изоструктурности комплексов в кристалле и в растворе, бла-

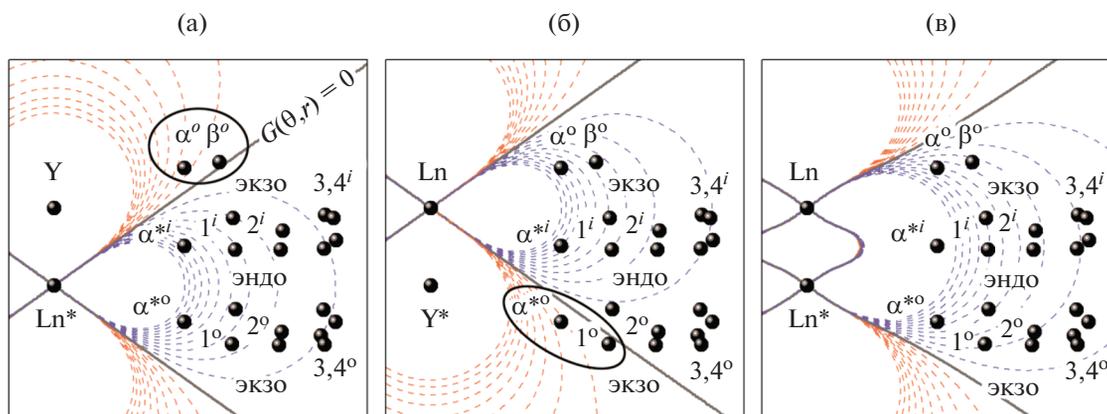


Рис. 6. Контурные карты функции $G(\theta, r)$ для гетероядерных комплексов $[\text{Ln}^*, \text{Y}]$ (а) и $[\text{Y}^*, \text{Ln}]$ (б) и гомоядерных комплексов $[\text{Ln}^*, \text{Ln}]$ (в) [49]. Координаты протонов получены усреднением данных РСА для комплекса $[\text{Tm}^*, \text{Y}]$. Овалами отмечены протоны, попадающие в область противоположного знака функции $G(\theta, r)$ по сравнению с большинством протонов молекул. Обозначения протонов даны на рис. 1.

годаря чему данные РСА являются адекватной моделью для интерпретации спектров ЯМР трис-фталоцианинатов лантанидов.

Наличие данных РСА для исследованных комплексов позволяет определить величину входящей в уравнение (12) важной характеристики магнитных свойств комплексов – аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости χ_{ax}^{Ln} . Знак данной величины определяет знаки ЛИС протонов, попадающих в области с различными знаками G_k .

С помощью метода наименьших квадратов были найдены угловые коэффициенты зависимости величин ЛИС протонов от соответствующих им значений функции G_k , рассчитанных исходя

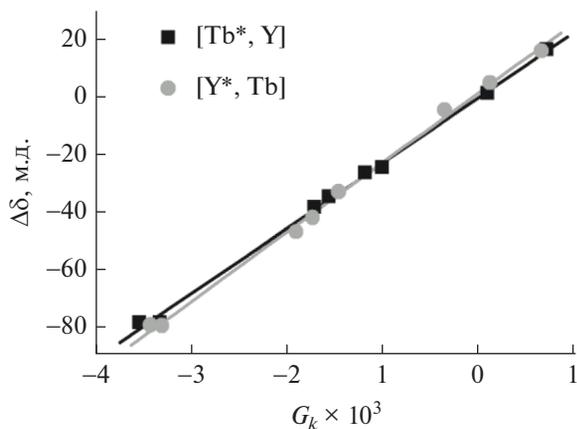


Рис. 7. Определение аксиальной анизотропии χ_{ax}^{Tb} регрессионным методом на основании данных ЯМР и РСА для гетероядерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc}) - [M^*, M]$ [49].

из рентгеноструктурных данных (рис. 7). Проведение такого анализа для серий гетероядерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc}) - [\text{Ln}^*, \text{Y}]$ и $[\text{Y}^*, \text{Ln}]$ показало, что в комплексах $[\text{Y}^*, \text{Ln}]$ с гетеролептическим окружением ионов Ln^{3+} χ_{ax}^{Ln} выше, чем в изомерных комплексах $[\text{Ln}^*, \text{Y}]$ с гомолептическим окружением иона Ln^{3+} (табл. 4).

Определение величин χ_{ax}^{Ln} позволило с помощью уравнения (4) интерпретировать особенности спектрального поведения гетероядерных комплексов, содержащих два различных парамагнитных ядра. Это было сделано на примере пары изомерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$, содержащих ионы Tb^{3+} и Tm^{3+} .

Поскольку величина χ_{ax}^{Tb} в 3.5 раза больше χ_{ax}^{Tm} , именно влияние иона тербия доминирует в проявлении совокупного $\Delta\delta_k^{\text{dip}}$. Однако из-за того, что эти ионы характеризуются противоположными по знаку величинами χ_{ax}^{Ln} , границы, в которых величина дипольной составляющей является знакостоянной, деформируются – области с $\Delta\delta_k^{\text{dip}} < 0$ сокращаются, а области с $\Delta\delta_k^{\text{dip}} > 0$ увеличиваются (рис. 8). В результате спектральный диапазон, в котором наблюдаются сигналы резонанса комплексов, содержащих ионы Tb^{3+} и Tm^{3+} расширяется до 130 м.д. (рис. 9) по сравнению с комплексами, содержащими ионы Tb^{3+} и Y^{3+} (95 м.д., табл. 3).

Структурно-спектральные характеристики гетеролептических порфириinato-фталоцианинатов лантанидов

Описанный подход применим к другим классам гетеролептических трехпалубных комплексов, например к гетеролептическим порфириinato-фталоцианинатам, для которых пренебрежение разницей в анизотропии χ_{ax}^{Ln} для ионов металлов в окружении Por/Pc или Pc/Pc даже в случае гомоядерных комплексов не корректно [58]. Для спектрального анализа таких соединений были разработаны селективные методы получения гетеролептических трехпалубных комплексов, содержащих тетра(15-краун-5)фталоцианин и мезо-арилзамещенные порфирины с заданным расположением металлоцентров и тетрапиррольных лигандов [59–63]. Этот класс соединений был подробно изучен на примере симметричных гетеролептических трехпалубных комплексов, содержащих центральный тетра(15-краун-5)фталоцианиновый и терминальные тетра-мезо(4-метоксифенил)порфириновые лиганды – $Ln_2[(p-An)_4Por]_2[(15C5)_4Pc]$, где $Ln = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III)$ и $Eu(III)$. Спектр 1H ЯМР диамагнитного комплекса лантана представлен на рис. 10.

Как описано выше, для надежного отнесения сигналов в спектрах гетеролептических комплексов парамагнитных лантанидов необходима структурная информация о молекуле. Однако для данного класса соединений не удалось вырастить монокристаллы, в связи с этим нами был разработан подход, позволяющий построить расчетную модель их строения. Расчет геометрии сложных макроциклических структур квантово-химическими методами, например DFT, с достаточной

Таблица 4. Аксиальная анизотропия тензора магнитной восприимчивости в комплексах $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc) - [M^*, M]$ по данным спектроскопии 1H ЯМР и PCA [49]

Ln	$[Ln^*, Y] \chi_{ax}^{Ln}, M^{-3}$	$[Y^*, Ln] \chi_{ax}^{Ln}, M^{-3}$
Nd	3.42×10^{-32}	3.55×10^{-32}
Eu	-2.06×10^{-32}	-2.22×10^{-32}
Tb	8.41×10^{-31}	8.98×10^{-31}
Dy	4.30×10^{-31}	4.92×10^{-31}
Er	-1.90×10^{-31}	-2.17×10^{-31}
Tm	-2.39×10^{-31}	-2.57×10^{-31}
Yb	-2.77×10^{-32}	-2.95×10^{-32}

точностью требует большой вычислительной мощности и длительного времени, поэтому нами был разработан упрощенный метод, позволяющий получить геометрические параметры протонов, определяемые их расположением относительно парамагнитного центра. Для получения пространственной модели строения молекулы оказались пригодны методы молекулярной механики и молекулярной динамики, такие как MM+ и AMBER98. В качестве модели был выбран комплекс церия с центральным октаметоксифталоцианиновым и терминальными тетра-мезо(4-метоксифенил)порфириновыми лигандами. Для этого соединения был выполнен расчет геометрии и полученные результаты сопоставлены с данными рентгеноструктурного анализа для родственных комплексов [64]. На основе найденной расчетной структуры был проведен анализ ЛИС сигналов резонанса протонов.

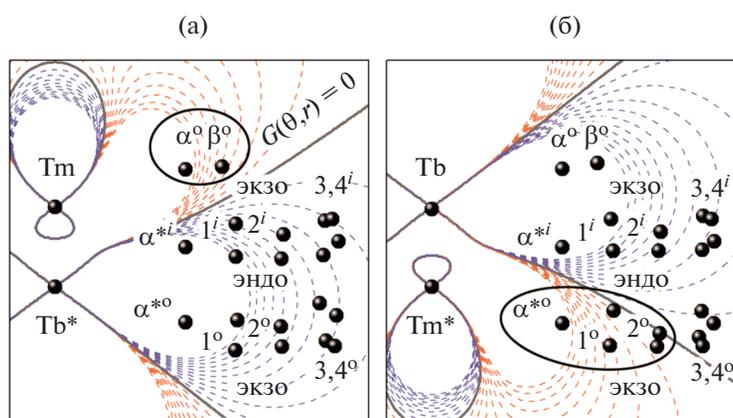


Рис. 8. Контурные карты функции $G(\theta, r)$ для изомерных гетероядерных комплексов $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc) - [Tb^*, Tm]$ и $[Tm^*, Tb]$. Координаты протонов получены усреднением данных PCA для комплекса $[Tm^*, Y]$. Овалами отмечены протоны, попадающие в область положительных значений ЛИС, по сравнению с большинством протонов молекул [49]. Обозначения протонов даны на рис. 1.

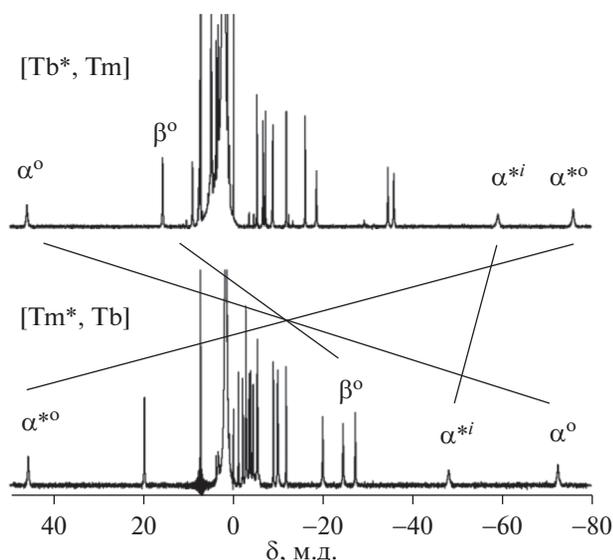


Рис. 9. Спектры ^1H ЯМР изомерных гетероядерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$ – $[\text{Tb}^*, \text{Tm}]$ и $[\text{Tm}^*, \text{Tb}]$ в CDCl_3 [49]. Обозначения протонов даны на рис. 1.

В рассматриваемых комплексах ЛИС сигналов ароматических протонов фталоцианинового лиганда и пиррольных протонов порфирина, отдаленных от ионов лантанидов на пять и четыре связи соответственно, могут иметь существенный контактный вклад, в то время как остальные протоны удалены от парамагнитного центра на большее число связей, что позволяет построить первичный анализ спектров серии соединений на допущении о преимущественно дипольной природе ЛИС. Для этого с использованием уравнения (4) были вычислены значения геометрических параметров G_k для каждого из типов протонов молекулы (табл. 5). В последнем столбце приведены значения суммарных геометрических функций G_k , нормированные на геометрический параметр ароматического протона фталоцианиновой палубы.

Таблица 5. Геометрические параметры ароматических протонов модельного комплекса $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$ [48]

H_k	Ln_1			Ln_2			$\sum G_k = G_{k1} + G_{k2}$	$\frac{\sum G_k}{\sum G(\alpha^{*i})}$
	θ_{k1} , град	r_{k1} , Å	$G_{k1} \times 10^3$	θ_{k1} , град	r_{k1} , Å	$G_{k1} \times 10^3$		
$o^{\text{эндо}}$	93.61	5.19	-7.06	57.51	6.14	-0.58	-7.64	1.05
$o^{\text{экзо}}$	49.22	5.86	1.39	30.77	8.68	1.86	3.25	-0.45
$m^{\text{эндо}}$	89.50	7.52	-2.35	63.85	8.38	-0.71	-3.06	0.42
$m^{\text{экзо}}$	58.19	8.02	-0.32	40.95	10.40	0.63	0.31	-0.04
Ругг	70.68	5.39	-4.28	43.25	7.43	1.44	-2.84	0.39
α^{*i}	108.17	5.79	-3.65	71.83	5.79	-3.65	-7.29	1.00

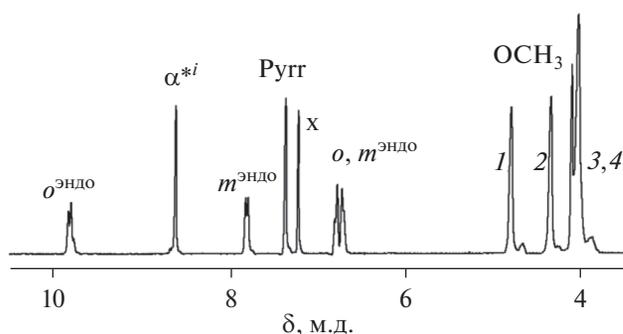


Рис. 10. Спектры ^1H ЯМР комплекса $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$ в CDCl_3 с отнесением сигналов резонанса ароматических протонов [48]. Обозначения протонов даны на рис. 1.

Сигнал ароматического протона наиболее удобен для анализа сигналов в спектрах и ЛИС, так как его отнесение выполнено с хорошей точностью для всех трехпалубных гетеролептических комплексов. Из этого рассмотрения становится ясно, что два протона молекулы попадают в область магнитного воздействия лантанида, противоположную по знаку и, как следствие, направлению ЛИС большей части протонов системы. Это внешние *орто*- и *мета*-протоны *мезо*-заместителя порфириновой палубы, причем величины ЛИС этих протонов отличаются на порядок. Абсолютное значение геометрического параметра *мета*-протона мало по сравнению с параметрами остальных протонов молекулы, и его теоретически ожидаемый ЛИС также мал. Следует отметить, что самым высоким значением G_k характеризуется не протон фталоцианиновой палубы, эффективно взаимодействующий с обоими парамагнитными центрами, а внутренний *орто*-протон *мезо*-заместителя, ЛИС которого определяется преимущественно одним лантанидом.

Графическое представление взаимного расположения протонов и парамагнитных металлоцен-

тров в молекуле трехпалубного комплекса приведено на рис. 11. Схема представляет собой сечение молекулы по оси Ln–Ln. В каждой точке пространства вычислено значение $G(\theta, r)$ и определено геометрическое место точек с $G(\theta, r) = 0$, что является границей, при пересечении которой знак $G(\theta, r)$ изменяется на противоположный.

Нулевая огибающая этой системы нелинейна и по мере удаления от системы двух лантанидов стремится к углу наклона 54.7° по отношению к оси Ln–Ln, характерному для одноядерных комплексов [44]. Однако в пределах молекулы этот угол больше, что объясняет размещение протонов комплекса в областях разного знака ЛИС. Большая часть протонов молекулы комплекса находится в зоне ЛИС одного знака, однако внешние *орто*- и *мета*-протоны *мезо*-анилильных заместителей порфириновой палубы попадают в область противоположного знака. Важно отметить, что пиррольные протоны порфириновых палуб находятся близко к нулевой линии, что позволяет предположить их малый дипольный ЛИС несмотря на близкое расположение к металлоцентрам.

Полученные численные значения геометрических параметров и их графическое представление позволили выполнить отнесение сигналов в спектрах комплексов парамагнитных лантанидов. Для этого было найдено такое соответствие сигналов в спектре диамагнитного комплекса лантана и комплексов парамагнитных лантанидов, при котором отношение $\Delta\delta(H_k)/\Delta\delta(\alpha^{*i})$ близко к вычисленному $G(H_k)/G(\alpha^{*i})$. На рис. 12 приведены примеры отнесения сигналов для комплексов европия и неодима, сдвигающих сигналы в область слабых и сильных полей соответственно. В табл. 6 приведены численные значения химических сдвигов сигналов резонанса протонов молекулы и относительные ЛИС для полученной серии комплексов парамагнитных лантанидов. Анализ спектров серии комплексов лантанидов позволил выполнить точное отнесение сигналов протонов *мезо*-арильных заместителей, которое невозможно выполнить другими методами.

Величины относительного ЛИС протонов молекулы, нормированные на величину ЛИС ароматического протона фталоцианинового лиганда, совпадают качественно и близки количественно к рассчитанным на основе параметризованной модели комплекса (табл. 6). Однако при детальном рассмотрении полученного массива данных обнаруживаются некоторые отклонения наблюдаемых соотношений от расчетных.

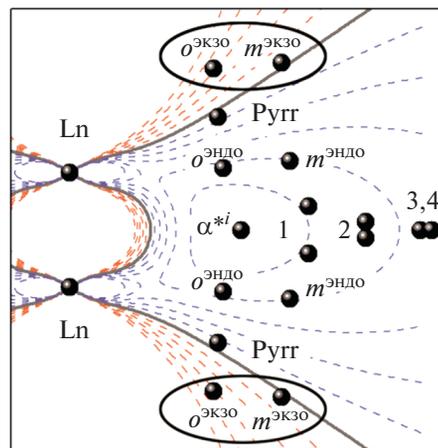


Рис. 11. Контурные карты функции $G(\theta, r)$ для комплексов $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$, координаты атомов получены на основании расчета методом ММ+ [48]. Овалами отмечены протоны, попадающие в область противоположного знака функции $G(\theta, r)$ по сравнению с большинством протонов молекул. Обозначения протонов даны на рис. 1.

Так, ЛИС внешнего *мета*-протона *мезо*-заместителя отличается от рассчитанного как по знаку (для комплексов Ce, Pr, Nd), так и по абсолютной величине. Это отклонение объясняется сравнительно малой величиной ЛИС, сравнимой с уширением сигнала при уменьшении времени поперечной релаксации T_2 , что снижает точность ее определения. Отклонения относительных ЛИС сигналов протонов комплекса самария определяются уменьшением точности определения ЛИС в связи с малыми величинами $\langle S_Z \rangle^{\text{Sm}}$ и D^{Sm} и, как следствие, малыми ЛИС. Выполненное отнесение сигналов в спектрах трехпалубных комплексов согласуется с данными о скорости релаксации протонов (табл. 7).

Имея данные о временах релаксации протонов диамагнитного репера — комплекса лантана, можно выделить диамагнитный и парамагнитный вклады экспериментально наблюдаемой скорости релаксации. Учитывая, что $1/T_1^{\text{para}} \sim r^{-6}$ (r — расстояние от протона до парамагнитного центра), парамагнитный вклад в скорость релаксации быстро уменьшается с удалением рассматриваемого протона от иона лантанида, и, таким образом, данные о временах релаксации предоставляют дополнительные сведения для верификации расчетной модели структуры комплекса. Однако следует отметить, что даже малая ошибка в определении расстояний в расчетной модели комплекса существенно влияет на результаты анализа за счет шестой степени отношения расстояний. В целом данные парамагнитного уско-

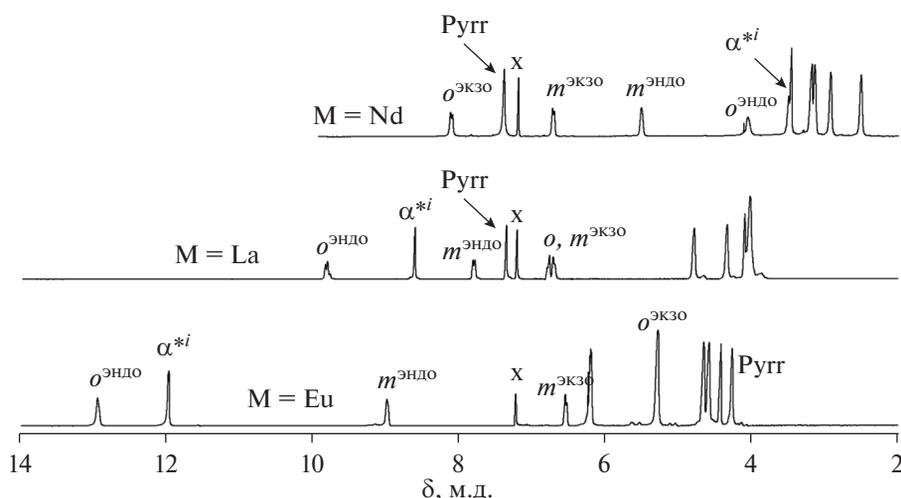


Рис. 12. Отнесение сигналов в спектрах ^1H ЯМР трехпалубных комплексов $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$ в CDCl_3 , где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}$ [48].

рения релаксации согласуются с определенными расстояниями и подтверждают выполненное отнесение сигналов.

Сравнение параметров модели и полученных релаксационных данных для трехпалубных гетеролептических комплексов неодима и европия показало, что ошибка расчетных величин для протонов мезо-заместителей порфириновых палуб находится в интервале 1–5%, что подтверждает корректность описания геометрии всего ряда

полученных комплексов с помощью полученной оптимизированной структурной модели. Необходимо отметить, что данное уточнение невозможно для краун-эфирных заместителей молекулы из-за большого набора их конформаций без возможности определить наиболее выгодную. Отношения, включающие параметры пиррольного и фталоцианинового протонов молекулы, демонстрируют существенно большую ошибку. Это может определяться их близостью к парамагнитному

Таблица 6. Положение сигналов резонанса (δ , м.д.) в спектрах ^1H ЯМР трехпалубных комплексов $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$ [48]. Относительные значения $\Delta\delta_k^{\text{rel}}$ соответствуют отношениям ЛИС рассматриваемых протонов к ЛИС ароматических протонов фталоцианинового лиганда α^*

Параметр	La	Ce		Pr		Nd		Sm		Eu	
	δ_k	δ_k	$\Delta\delta_k^{\text{rel}}$								
1-CH ₂	4.83	-0.35	0.46	1.30	0.45	2.57	0.44	4.22	0.46	6.23	0.42
2-CH ₂	4.38	1.32	0.27	2.27	0.27	2.99	0.27	4.01	0.28	5.32	0.28
3-CH ₂	4.06	2.12	0.17	2.73	0.17	3.20	0.17	3.85	0.16	4.68	0.18
4-CH ₂	4.06	2.28	0.16	2.83	0.16	3.25	0.16	3.85	0.16	4.61	0.16
<i>o</i> ^{эндо}	9.84	-2.64	1.12	1.13	1.12	4.12	1.12	8.16	1.26	13.00	0.94
<i>o</i> ^{экзо}	6.75	10.08	-0.30	9.04	-0.30	8.17	-0.28	7.16	-0.31	5.32	-0.43
<i>m</i> ^{эндо}	7.85	2.75	0.46	4.33	0.45	5.57	0.45	6.94	0.68	9.01	0.35
<i>m</i> ^{экзо}	6.80	6.67	0.01	6.74	0.01	6.77	0.01	6.73	0.05	6.57	-0.07
α^*i	8.65	-2.53	1.00	0.89	1.00	3.55	1.00	7.32	1.00	12.01	1.00
Рурр	7.40	3.15	0.38	5.81	0.20	7.45	-0.01	6.60	0.60	4.30	-0.92
ОМе	4.14	2.77	0.12	3.19	0.12	3.52	0.12	3.94	0.15	4.45	0.09

Таблица 7. Экспериментальное время продольной релаксации протонов трехпалубных комплексов $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$ [48]

Параметр	Nd			Eu	
	$1/T_1^{\text{exp}}, \text{c}^{-1}$	$1/T_1^{\text{exp}}, \text{c}^{-1}$	$1/T_1^{\text{para}}, \text{c}^{-1}$	$1/T_1^{\text{exp}}, \text{c}^{-1}$	$1/T_1^{\text{para}}, \text{c}^{-1}$
1-CH ₂	5.88	9.39	3.51	7.87	1.99
2-CH ₂	5.88	7.85	1.97	6.45	0.57
3-CH ₂	4.00	5.47	1.47	4.76	0.76
4-CH ₂	4.00	5.38	1.38	4.76	0.76
$\rho^{\text{эндо}}$	2.22	48.78	46.56	11.11	8.89
$\rho^{\text{экзо}}$	1.67	13.95	12.28	6.45	4.78
$m^{\text{эндо}}$	1.67	5.21	3.55	2.86	1.19
$m^{\text{экзо}}$	1.67	4.08	2.42	2.86	1.19
α^{*i}	3.13	16.61	13.49	11.11	7.99
$\rho_{\text{уг}}$	1.25	23.09	21.84	7.87	6.62
OMe	1.96	3.09	1.13	2.27	0.31

центру и существенным вкладом контактного механизма ускорения релаксации аналогично ЛИС.

Магнетохимические свойства гетеролептических фталоцианинатов РЗЭ

Для серии комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$ – гомоядерного $[\text{Tb}^*, \text{Tb}]$ и изомерных гетероядерных $[\text{Tb}^*, \text{Y}]$ и $[\text{Y}^*, \text{Tb}]$ – были исследованы магнетохимические свойства с использованием *ас*-магнитометрии [54].

Для гомоядерного комплекса при нулевом постоянном внешнем магнитном поле в интервале температур 1.9–28 К наблюдались зависимости

действительной (χ') и мнимой (χ'') компонент магнитной восприимчивости от частоты осциллирующего магнитного поля, что свидетельствовало о наличии медленной магнитной релаксации. В случае гетероядерных комплексов медленную магнитную релаксацию можно было наблюдать только при наложении постоянного внешнего магнитного поля напряженностью 1.5 кЭ.

Такое различие в поведении гомо- и гетероядерных комплексов обусловлено реализацией механизма квантового туннелирования в случае гетероядерных комплексов в отсутствие внешнего магнитного поля. Реализация этого механизма обусловлена искажением координационных по-

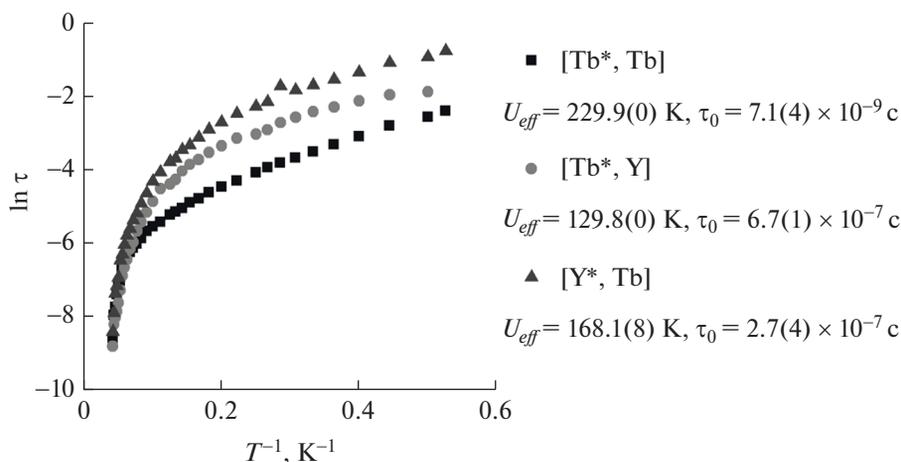


Рис. 13. Зависимость времени релаксации намагниченности от $1/T$, значения барьера перемагничивания и времени τ_0 , найденные по уравнению Аррениуса для гомо- и гетероядерных комплексов $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$ – $[\text{Tb}^*, \text{Tb}]$, $[\text{Tb}^*, \text{Y}]$ и $[\text{Y}^*, \text{Tb}]$ [54].

лиэдров ионов тербия от правильной квадратной антипризмы за счет разницы в длинах связей с атомами азота терминальных и внутреннего лигандов (рис. 4). В случае гомоядерного комплекса благодаря близости расположения ионов Tb³⁺ между ними реализуется ферромагнитное взаимодействие, эффективно подавляющее квантовое туннелирование [65, 66]. Наличие такого взаимодействия в гомоядерном комплексе было подтверждено измерением магнитной восприимчивости комплексов [M*, M].

С использованием обобщенной модели Дебая были определены времена релаксации намагниченности τ при разных температурах. С помощью уравнения Аррениуса были найдены высоты энергетического барьера перемагничивания U_{eff} и времена релаксации τ_0 (рис. 13). Полученные данные свидетельствуют о том, что в гетероядерных комплексах более высокий барьер U_{eff} наблюдается у комплекса с ионом тербия, находящимся между [(15C5)₄Pc] и (Pc). Следует отметить, что для этого же комплекса характерно более высокое значение аксиальной анизотропии χ_{ax}^{Tb} , найденное по данным спектроскопии ¹H ЯМР и РСА (табл. 4). Подобное усиление SMM-свойств с ростом анизотропии было отмечено в работах М. Ямашиты [67, 68]. Таким образом, найденные корреляции между величиной барьера и координационным окружением ионов Tb³⁺ в трехпалубных комплексах могут быть использованы для направленного получения комплексов с улучшенными магнитными характеристиками.

В то время как особенности магнитного поведения, в том числе явление молекулярного магнетизма, могут быть полноценно изучены лишь с использованием *dc*- и *ac*-магнитометрии, спектроскопия ЯМР как существенно более доступный метод может дать ценную первичную информацию о магнитных свойствах комплексов и способствовать выявлению новых корреляций для получения молекулярных магнетиков с улучшенными характеристиками.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-46026).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harnden A.C., Parker D., Rogers N.J. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 383. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.12.012>
2. Staszak K., Wieszczycka K., Marturano V. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 397. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.06.017>
3. Kaczmarek M. // *J. Lumin.* 2020. V. 222. P. 117174. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117174>
4. Zairov R.R., Yagodin A.V., Khrizanforov M. et al. // *J. Nanoparticle Res.* 2019. V. 21. № 1. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4455-4>
5. Ning Y., Zhu M., Zhang J.-L. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 399. P. 213028. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213028>
6. Wang H., Wang B.W., Bian Y. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 306. № P1. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.004>
7. Cador O., Le Guennic B., Pointillart F. // *Inorg. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 12. P. 3398. <https://doi.org/10.1039/c9qi00875f>
8. Lan Y., Klyatskaya S., Ruben M. // *Bis(phthalocyaninato) Lanthanide(III) Complexes - from Molecular Magnetism to Spintronic Devices* / Eds. Layfield R.A., Murugesu M. *Lanthanides Actinides Mol. Magn.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015: pp. 223–292. <https://doi.org/10.1002/9783527673476.ch8>
9. Harriman K.L.M., Errulat D., Murugesu M. // *Trends Chem.* 2019. V. 1. № 4. P. 425. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.04.005>
10. Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 392. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.04.013>
11. MacDonald M.R., Bates J.E., Ziller J.W. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 26. P. 9857. <https://doi.org/10.1021/ja403753j>
12. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 42. P. 10584. <https://doi.org/10.1002/anie.201204452>
13. Shokurov A.V., Kutsyba D.S., Martynov A.G. et al. // *Langmuir.* 2020. V. 36. № 6. P. 1423. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03403>
14. Kaczmarek A.M., Van Der Voort P. // *Materials.* 2020. V. 13. № 3. P. 566. <https://doi.org/10.3390/ma13030566>
15. Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 6. P. 629. <https://doi.org/10.1070/RCR4920>
16. Yarov K.E., Kottsov S.Y., Baranchikov A.E. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. № 2. P. 304. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04958-9>
17. Yapryntsev A., Abdusatorov B., Yakushev I. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 18. P. 6111. <https://doi.org/10.1039/C9DT00390H>
18. Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Skogareva L.S. et al. // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. № 13. P. 2667. <https://doi.org/10.1039/C4CE02303J>

19. Xiang Y., Yu X.-F., He D.-F. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. № 22. P. 4388.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201101808>
20. Yaprntsev A.D., Bykov A.Y., Baranchikov A.E. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 6. P. 3421.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02948>
21. Gándara F., Puebla E.G., Iglesias M. et al. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 4. P. 655.
<https://doi.org/10.1021/cm8029517>
22. Demel J., Kubát P., Millange F. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 5. P. 2779.
<https://doi.org/10.1021/ic400182u>
23. Wang X., Chen W., Song Y.-F. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. № 17. P. 2779.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201400122>
24. Sokolov M.R., Enakieva Y.Y., Yaprntsev A.D. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 27. P. 2000681.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202000681>
25. Shekunova T.O., Lapkina L.A., Shcherbakov A.B. et al. // *J. Photochem. Photobiol., A. Chem.* 2019. V. 382. P. 111925.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111925>
26. Lapkina L.A., Gorbunova Y.G., Gil D.O. et al. // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2013. V. 17. № 06n07. P. 564.
<https://doi.org/10.1142/S1088424613500648>
27. Hiller M., Krieg S., Ishikawa N. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 24. P. 15285.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02704>
28. Santria A., Fuyuhiko A., Fukuda T. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 22. P. 7685.
<https://doi.org/10.1039/C9DT00915A>
29. Joss D., Häussinger D. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2019. V. 114–115. P. 284.
<https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2019.08.002>
30. Babailov S.P. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2008. V. 52. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2007.04.002>
31. Geraldes C.F.G.C., Zhang S., Sherry A.D. // *Inorg. Chim. Acta* 2004. V. 357. № 2. P. 381.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.03.001>
32. Babailov S.P., Coutsolelos A.G., Dikiy A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 2001. № 1. P. 303.
[https://doi.org/10.1002/1099-0682\(20011\)2001:1<303::AID-EJIC303>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1099-0682(20011)2001:1<303::AID-EJIC303>3.0.CO;2-Y)
33. Babailov S.P. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 3. P. 1427.
<https://doi.org/10.1021/ic201662q>
34. Babailov S.P., Stabnikov P.A., Zapolotsky E.N. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 9. P. 5564.
<https://doi.org/10.1021/ic400525r>
35. Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 43. P. 11474.
<https://doi.org/10.1039/c1dt11231g>
36. Горбунова Ю.Г., Лапкина Л.А., Мартынов А.Г. и др. // *Коорд. химия.* 2004. V. 30. № 4. P. 263.
<https://doi.org/10.1023/B:RU-CO.0000022799.63314.fc>
37. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsvadze A.Y. // *Crown-Substituted Phthalocyanines: From Synthesis Towards Materials*, in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.), *Handbook of Porphyrin Science*, World Scientific Publishing, 2012: pp. 271–388
https://doi.org/10.1142/9789814397605_0015
38. Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 14. P. 1635.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614140046>
39. Piguet C., Geraldes C.F.G.C. // *Paramagnetic NMR Lanthanide Induced Shifts for Extracting Solution Structures*, in: K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science B.V., 2003: pp. 353–463
[https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(02\)33005-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(02)33005-8)
40. Golding R., Halton M. // *Aust. J. Chem.* 1972. V. 25. № 12. P. 2577.
<https://doi.org/10.1071/CH9722577>
41. Pinkerton A.A.A., Rossier M., Spiliadis S. et al. // *J. Magn. Reson.* 1985. V. 64. № 3. P. 420.
[https://doi.org/10.1016/0022-2364\(85\)90104-0](https://doi.org/10.1016/0022-2364(85)90104-0)
42. Bleaney B. // *J. Magn. Reson.* 1972. V. 8. № 1. P. 91.
[https://doi.org/10.1016/0022-2364\(72\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0022-2364(72)90027-3)
43. Peters J.A., Huskens J., Raber D.J. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1996. V. 28. № 3–4. P. 283.
[https://doi.org/10.1016/0079-6565\(95\)01026-2](https://doi.org/10.1016/0079-6565(95)01026-2)
44. Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. № 39. P. 7879.
<https://doi.org/10.1021/jp034971n>
45. Arnold D.P., Jiang J. // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. № 32. P. 7525.
<https://doi.org/10.1021/jp0105847>
46. Martynov A.G., Gorbunova Y.G. // *Polyhedron.* 2010. V. 29. № 1. P. 391.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.009>
47. Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 27. P. 7165.
<https://doi.org/10.1039/c1dt10455a>
48. Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Magn. Reson. Chem.* 2010. V. 48. № 7. P. 505.
<https://doi.org/10.1002/mrc.2612>
49. Polovkova M.A., Martynov A.G., Birin K.P. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 18. P. 9258.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01292>
50. Martynov A.G., Zubareva O.V., Gorbunova Y.G. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.01.008>
51. Martynov A.G., Zubareva O.V., Gorbunova Y.G. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. № 30. P. 4800.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200700489>
52. Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Горбунова Ю.Г. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 3. С. 389.
53. Цивадзе А.Ю., Мартынов А.Г., Половкова М.А. и др. // *Изв. АН. Сер. химическая.* 2011. № 11. P. 2216.
54. Holmberg R.J., Polovkova M.A., Martynov A.G. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 22. P. 9320.
<https://doi.org/10.1039/C6DT00777E>

55. *Martynov A.G., Polovkova M.A., Berezhnov G.S. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 13. P. 9424.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01346>
56. *Horii Y., Kishiue S., Damjanović M. et al.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 17. P. 4320.
<https://doi.org/10.1002/chem.201705378>
57. *Martynov A.G., Safonova E.A., Tsivadze A.Y. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 387. P. 325.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.004>
58. *Sakaue S., Fuyuhiko A., Fukuda T. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 43. P. 5337.
<https://doi.org/10.1039/c2cc31125a>
59. *Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 43. P. 11539.
<https://doi.org/10.1039/c1dt11141h>
60. *Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y.* // Dalton Trans. 2012. P. 23.
<https://doi.org/10.1039/c2dt30841j>
61. *Birin K.P., Poddubnaya A.I., Gorbunova Y.G. et al.* // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. P. 514.
<https://doi.org/10.6060/mhc171258b>
62. *Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2009. V. 13. № 2. P. 283.
<https://doi.org/10.1142/S1088424609000358>
63. *Birin K.P., Kamarova K.A., Gorbunova Y.G. et al.* // Prot. Met. 2013. V. 49. № 2. P. 173.
<https://doi.org/10.1134/S2070205113020032>
64. *Sun X., Li R., Wang D. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. № 19. P. 3806.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200400289>
65. *Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 38. P. 11440.
<https://doi.org/10.1021/ja027119n>
66. *Katoh K., Kajiwara T., Nakano M. et al.* // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 1. P. 117.
<https://doi.org/10.1002/chem.201002026>
67. *Katoh K., Breedlove B.K., Yamashita M.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 4329.
<https://doi.org/10.1039/C5SC04669F>
68. *Morita T., Damjanović M., Katoh K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 8. P. 2995.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12667>