

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

На правах рукописи

БЕРЕЗИН АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga
С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Надолинный Владимир Акимович

Новосибирск – 2018

Оглавление

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Влияние магнитного поля на синтез, строение и свойства соединений	12
1.2. Влияние давления и температуры на синтез, строение и свойства соединений	18
1.3. Влияние сольватации на строение и свойства соединений.....	25
1.4. Влияние света на строение и свойства соединений	31
1.5. Электронный парамагнитный резонанс	34
1.5.1. Общие сведения.....	34
1.5.2. Принципы ЭПР-спектроскопии	34
1.5.3. Теория ЭПР	35
1.5.4. Обменное взаимодействие.....	39
1.6. Люминесценция.....	41
1.6.1. Общие сведения.....	41
1.6.2. Фотолюминесценция.....	41
1.6.3. Термически активированная замедленная флуоресценция.....	43
1.6.4. Внутримолекулярный фотоперенос протона в возбужденном состоянии.....	44
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	45
2.1. Оборудование и методы исследования	45
2.2. Объекты исследования.....	46
2.2.1. Синтез комплекса бромида меди(II) с L^1	46
2.2.2. Синтез комплекса хлорида никеля(II) с L^1	47
2.2.3. Синтез комплекса нитрата меди(II) с L^2	47
2.2.4. Синтез комплекса хлорида цинка(II) с L^2	47
2.2.5. Синтез комплекса хлорида марганца(II) с L^3	48
2.2.6. Синтез комплекса хлорида цинка(II) с L^4	48
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	49
3.1. Исследование влияния внешних воздействий на комплексные соединения 3-амино-4-этокси-карбонил пиразола (L^1)	49
3.1.1. Влияние давления и температуры на комплекс бромида меди(II) с L^1	50
3.1.2. Влияние сольватации на комплекс бромида меди(II) с L^1	59
3.1.3. Влияние магнитного поля на комплекс бромида меди(II) с L^1	64
3.1.4. Влияние температуры и давления на хлорид никеля(II) с L^1	70

3.2.	Исследование влияния размерности образцов комплексных соединений меди(II) и цинка(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридином (L^2) на их магнитные и оптические свойства	73
3.2.1.	Магнитные свойства комплекса $[CuL^2_2(H_2O)](NO_3)_2$	74
3.2.2.	Оптические свойства комплекса $[ZnL^2Cl_2]$	77
3.3.	Исследование влияния температуры и света на оптические и магнитные свойства комплекса хлорида марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидина (L^3)	83
3.4.	Исследование влияния внутримолекулярного фотопереноса протона в возбужденном состоянии в 2-(6-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)феноле (L^4) и в комплексе хлорида цинка(II) на его основе	94
3.4.1.	Структуры лиганда L^4 и комплекса $[ZnL^4Cl_2]$	95
3.4.2.	Фотолюминесцентные свойства лиганда L^4	96
3.4.3.	Квантово-химические расчеты лиганда L^4	100
3.4.4.	Фотолюминесцентные свойства комплекса $[ZnL^4Cl_2]$	102
3.4.5.	Квантово-химические расчеты комплекса $[ZnL^4Cl_2]$	110
	РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	115
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
	БЛАГОДАРНОСТИ	118
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ВЛ – возбуждение фотолюминесценции

ВФПП – внутримолекулярный фотоперенос протона в возбужденном состоянии

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

СТС – сверхтонкая структура

ТАЗФ – термически активированная замедленная флуоресценция

ТКП – теория кристаллического поля

УФ – ультрафиолетовый

ФЛ – фотолюминесценция

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ADF – Amsterdam density functional

DFT – density functional theory (теория функционала плотности)

TDDFT – time-dependent DFT (теория функционала плотности с временной зависимостью)

TZP – triple zeta potential

ZORA – zeroth order a regular approximation

L¹ – 3-амино-4-этоксикарбонил пиразол

L² – 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридин

L³ – 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидин

L⁴ – 2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)фенол

CB[8] – кукурбит[8]урил

Pc – фталоцианин

@ – внедренный в полость

Переводные коэффициенты:

$$1 \text{ [Гс]} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ [Тл]} = 1.3996 \cdot g \text{ [МГц]} = 4.6686 \cdot 10^{-5} \cdot g \text{ [см}^{-1}\text{]} = 67.17 \cdot 10^{-6} \cdot g \text{ [К]}$$

$$1 \text{ [Эв]} = 8066.8 \text{ [см}^{-1}\text{]} = 23.06 \text{ [ккал/моль]} = 96.49 \text{ [кДж/моль]} = 1.160 \cdot 10^4 \text{ [К]}$$

$$E \text{ [эВ]} = 1240/\lambda \text{ [нм]}$$

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. На протяжении многих лет в научной литературе наблюдается повышенный интерес к исследованиям влияния внешних воздействий на свойства веществ. Одной из задач современной науки является создание новых материалов, свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий. Большое количество работ, опубликованных в последние десятилетия по созданию новых материалов, разработке методов и подходов их получения, подчеркивает увеличивающийся интерес исследователей к этой области физики, химии и материаловедения. Одна из причин этого интереса заключается в перспективных возможностях использования на практике материалов, свойствами которых можно управлять. К настоящему времени такие материалы используются в машиностроении и оборонной промышленности (ферромагнитные жидкости), фотодинамической терапии (фотосенсибилизаторы), в авиации (электрохромные стёкла), в качестве термопластических, светоизлучающих материалов и многое другое. Развитие данного направления связано и с миниатюризацией используемых компонент и получением наноматериалов, свойствами которых можно управлять, а также с поиском материалов более эффективных и дешёвых. Однако, развитие технологий невозможно без фундаментальных знаний о процессах, протекающих при воздействии внешних факторов на вещество, и механизмах, приводящих к изменению свойств. Недостаточность сведений и практическая значимость определяет актуальность темы исследований.

Степень разработанности темы. Научное направление исследований внешних воздействий на свойства комплексных соединений в настоящее время представляется на большинстве крупных международных конференций, школ и форумов, посвященных материаловедению. Результаты исследований в этой области публикуются в известных высокорейтинговых научных журналах по физике (Reviews of Modern Physics), химии (Chemical Reviews), медицине (Nature Medicine) и т.д. Несмотря на достаточно большое количество работ по данному направлению, значительная часть публикаций не описывает механизмы, протекающие в веществе при воздействии различных внешних факторов. Например, известно, что температуру димеризации комплексных соединений фталоцианинов можно уменьшить при нагреве в магнитном поле, однако механизмы данной реакции до сих пор не известны, что усложняет практическое применение такого подхода. В подавляющем большинстве работ, посвященных синтезу новых соединений, отсутствует информация о стабильности соединений, например, во влажной среде, под ультрафиолетовым светом, при охлаждении или нагреве и о процессах, протекающих при этом. Хотя эта информация является такой же фундаментальной характеристикой материала, как и его структура и свойства. Понимание процессов, протекающих при воздействии внешних факторов на вещество, и механизмов, приводящих к изме-

нению свойств, необходимо для возможности практического использования материалов и их дальнейшей модификации.

Цель работы заключалась в исследовании влияния условий кристаллизации и внешних факторов на свойства азотсодержащих гетероциклических комплексных соединений.

Для этого были поставлены следующие задачи:

- исследование влияния условий кристаллизации и внешних факторов на строение и свойства координационных соединений бромида меди(II) и хлорида никеля(II) с 3-амино-4-этокси-карбонил пиразолом (L^1) методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгеноструктурного анализа (РСА), и комбинационного рассеяния (КР);
- определение причины влияния магнитного поля на процесс образования μ -оксо-димеров из галогенидных комплексов фталоцианинов (Pc) [(tBu)₄PcAlCl], [ClAlPc] и [ClGaPc] в присутствии молекул воды;
- исследование влияния внедрения в SiO₂ мезопористые структуры наночастиц комплексов меди(II) и цинка(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридином (L^2) на их магнитные и оптические свойства;
- исследование влияния температуры и света на оптические и магнитные свойства комплекса хлорида марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином (L^3) методами ЭПР, фотолюминесценции (ФЛ) и квантово-химических расчётов;
- исследование особенностей процессов эмиссии при возбуждении люминесценции органического лиганда 2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)фенол (L^4) и комплекса хлорида цинка(II) на его основе методами ФЛ и квантово-химических расчётов.

Научная новизна.

- Впервые установлено влияние давления, температуры, сольватации и магнитного поля на кристаллизацию и свойства комплексных соединений бромида меди и хлорида никеля с L^1 .
- Впервые показано, что образование μ -оксо-димеров из галогенидных комплексов фталоцианинов [(tBu)₄PcAlCl], [ClAlPc] и [ClGaPc] происходит по радикальному механизму.
- Впервые показано, что при внедрении нового комплексного соединения нитрата меди с L^2 в мезопористые SiO₂ матрицы первым актом кристаллизации является образование димерных структур с электронным спином $S=1$.
- Установлено, что внедрение нового комплексного соединения хлорида цинка с L^2 в мезопористые SiO₂ матрицы приводит к увеличению квантового выхода люминесценции в 3.5 раза.

- Показано, что особенности температурной зависимости ФЛ нового комплексного соединения хлорида марганца с L^3 и сдвиг максимума ФЛ связаны с изменением конформации потенциальных кривых.
- Впервые показано одновременное наличие в комплексных соединениях (на примере нового комплекса хлорида цинка с L^4) двух процессов при фотовозбуждении (внутримолекулярного фотопереноса протона, термически активированной замедленной флуоресценции *time E* (ТАЗФ)), протекающих с нарушением правила Каши.

Теоретическая и практическая значимость работы. Знание о стабильности новых синтезированных комплексных соединений при воздействии внешних факторов является важной информацией, которая зачастую не рассматривается. Исследование стабильности и поведения комплексных соединений при воздействии внешних факторов является вкладом в фундаментальную физическую химию и представляет интерес с практической точки зрения, так как такая информация является существенной и необходимой при выборе областей и допустимого диапазона их использования.

В работе показана многофакторность задач кристаллизации полимерных комплексных соединений на примере полимерных комплексных соединений бромида меди и хлорида никеля с азотсодержащими гетероциклическими лигандами. Одним из таких факторов является наличие молекул воды в среде при кристаллизации. На примере галогенидных комплексов фталоцианинов галлия и алюминия показано, что молекулы воды взаимодействуют с галогенид-анионом по радикальному механизму с образованием μ -оксо-димеров. В среде полимерных комплексных соединений подобная реакция должна сшивать ближайшие полимерные цепи через кислородные мостики и приводить к появлению необычных магнитных свойств. С позиций теоретического анализа влияния слабых взаимодействий на процессы кристаллизации представляют интерес полученные результаты кристаллизации $[CuL^1_2Cl_2]$ в магнитном поле.

Практическую значимость представляют результаты по идентификации четырех образующихся фаз при кристаллизации полимерной структуры координационного соединения бромида меди(II) с L^1 из раствора смеси этанол-вода. Переход от объемных образцов к наноразмерным предполагает изменение свойств анализируемого объекта. На примере комплекса хлорида цинка с лигандом L^2 показан эффект увеличения квантового выхода люминесценции при внедрении в мезопористую SiO_2 матрицу. Это дает основание продолжить исследования взаимодействия наноразмерных образцов соединений с отрицательно заряженными атомами кислорода SiO_2 мезопористых структур. Практическую значимость имеют результаты исследования процессов, протекающих при электронном возбуждении лиганда L^4 и комплекса $[ZnL^4Cl_2]$ и связанных с процессом переноса протона и замедленной флуоресценцией.

Методология работы. В диссертационной работе в качестве основных методов исследования использованы спектроскопия электронного парамагнитного резонанса и фотолюминесцентная спектроскопия с привлечением данных рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов. Данные спектроскопические методы являются неразрушающими, высокочувствительными и позволяют изучать электронное состояние основного и возбужденных состояний.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты по исследованию влияния температуры, давления и сольватации на магнитные свойства комплексных соединений бромида меди(II) и хлорида никеля(II) с L^1 ;
- результаты по исследованию причин влияния магнитного поля на процесс образования μ -оксо-димеров комплексов фталоцианинов [(tBu)₄PcAlCl], [ClAlPc] и [ClGaPc];
- результаты по исследованию влияния размерности на магнитные свойства комплексного соединения нитрата меди(II) с L^2 и на оптические свойства комплексного соединения хлорида цинка(II) с L^2 ;
- результаты по исследованию влияния температуры и света на оптические и магнитные свойства комплекса хлорида марганца(II) с L^3 ;
- результаты по исследованию влияния внутримолекулярного фотопереноса протона в возбужденном состоянии в L^4 и в комплексе хлорида цинка(II) на его основе.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов обусловлена применением комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования (ФЛ, ЭПР-спектроскопия, РСА, рентгенофазовый анализ (РФА), КР-спектроскопия), согласованности экспериментальных и теоретических данных, полученных с помощью квантово-химических расчётов. Признание информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом основано на публикациях в рецензируемых отечественных и международных журналах.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих школах и конференциях: The School For Young Scientists «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» (Новосибирск, 2012), конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 110-летию со дня рождения академика Анатолия Васильевича Николаева (Новосибирск, 2012), 50-ая международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2012), 51-ая международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2013), школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2013), 2-ая Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных

материалов» (Новосибирск, 2013), «Modern Development of Magnetic Resonance» (Казань, 2013), «Modern Development of Magnetic Resonance» (Казань, 2014), III School for young scientist. Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics (Новосибирск, 2014), 52-ая международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2014), 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism (Анталия, 2014), International Conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology» (Санкт-Петербург, 2015), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая памяти чл.-к. АН СССР, профессора Георгия Борисовича Бокия (Новосибирск, 2015), «Modern Development of Magnetic Resonance» (Казань, 2015), Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 80-летию со дня рождения Евгения Владимировича Соболева (Новосибирск, 2016), 2017 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for Materials Integration Center and Materials Science Center (Сендай, 2017), IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (Новосибирск, 2017), XXIII Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Агой, 2017), XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Шепси, 2017).

Публикации. По материалам исследований было опубликовано 7 статей в рецензируемых российских и международных изданиях (все публикации относятся к журналам, входящим в перечень изданий, индексируемых в системе Web of Science, Scopus и РИНЦ) и 19 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в постановке и решении задач, представленных в диссертации, лично проводил эксперименты по регистрации спектров ЭПР на приборе Varian E-109 и спектров ФЛ на приборе Fluorolog 3, которые находятся в ИНХ СО РАН, эксперименты по синтезу и росту части монокристаллов исследованных соединений. Полученные спектроскопические результаты интерпретировались автором и обсуждались совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертация посвящена исследованию физических свойств комплексных соединений при различных внешних условиях и соответствует п. 1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия», п. 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и п. 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), основных результатов и выводов, заключения, благодарности и списка цитируемой литературы, содержащего 174 наименования. Работа изложена на 132 страницах и содержит 83 рисунка.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Исследование влияния внешних воздействий на состав, структуру и свойства веществ является актуальным направлением науки, что связано с внедрением этих научных знаний в промышленность и быт. Активное развитие данного направления пришлось на конец XIX века – 60-е годы XX века в связи с появлением новых методов исследования веществ и математических моделей. В то время появились компьютеры, лазеры и мазеры, мощные магниты, источники тока, генераторы. В итоге, это привело к появлению отдельного направления в науке – материаловедению – изучению взаимосвязи структуры и свойств веществ и их изменения под внешними воздействиями. В последнее время начался новый виток в изучении влияния внешних воздействий на материалы в связи с массовым появлением мощных вычислительных кластеров и программ теоретических расчетов, увеличением возможностей экспериментальных установок, и в связи с потребностью промышленности в новых материалах и более эффективных методах их получения. Существует целое направление науки и промышленности по разработке и внедрению, так называемых, умных материалов – класс материалов, которые проявляют значительное изменение физических или физико-химических характеристик (как обратимо, так и необратимо) под влиянием внешних воздействий: давления, температуры, влажности, pH-среды, электрического или магнитного поля. К таким материалам относятся широко известные пьезо- и термоэлектрики, мультиферроики, магнитокалорические материалы и материалы с эффектом гигантского магнетосопротивления, и не так широко распространённые материалы, как например, сплавы с эффектом памяти формы Cu—Zn—Al, никелид титана [1-3] и сплавы Гейслера [4, 5]; умные стекла на основе нанокристаллов оксида индия-олова в стеклах оксида ниобия [6] (переключение электричеством) и на основе тонких слоев Ni-Mg на стекле с тонким внешним слоем палладия [7] (переключение H₂). Поиск новых материалов и новых эффектов влияния внешних воздействий являлось и сейчас является одной из самых актуальных задач современного материаловедения, поэтому данное направление остаётся актуальным на протяжении долгого времени.

Влияние внешних воздействий можно разделить на множество классов: по природе внешнего воздействия (температура, давление, электрическое поле, магнитное поле, электромагнитное излучение и др.), по времени воздействия (во время синтеза или после), по величине воздействия (доминирующий вклад или поправочный, например, вклад магнитного поля в энергию Гиббса по отношению к температурному вкладу) и др. Нужно отметить, что влияние внешних воздействий лежит в основе большинства физико-химических методов исследования. Например, влияние магнитного поля – в основе метода измерения магнитной восприимчивости, в совокупности с СВЧ – в основе методов ЭПР и ЯМР; влияние света – в основе целого ряда методов, таких как люминесценция, эллипсометрия, инфракрасная (ИК-) и КР-спектроскопии и др. Таким образом, влияние внеш-

них воздействий на физические свойства соединений и материалов – это достаточно широкое направление в науке, поэтому в литературном обзоре будут представлены только воздействия, непосредственно связанные с результатами работы: влияния температуры, давления, магнитного поля, света дальнего ультрафиолета (УФ) – ближнего ИК диапазона и сольватации, как на ход синтеза соединений, так и на свойства полученных соединений. Влияние внешних воздействий на конкретные свойства синтезированных соединений, подробно описано в отдельных главах.

1.1. Влияние магнитного поля на синтез, строение и свойства соединений

Магнитное поле, наряду с температурой и давлением, является физическим параметром, которое определяет свойства материалов. Это связано с тем, что все вещества испытывают отклик на прикладываемое внешнее магнитное поле. Первое, на что стоит обратить внимание – это характерные величины магнитных полей. Так, магнитное поле Земли составляет примерно $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Тл; максимальное магнитное поле, достигнутое человеком без разрушения установки, составляет примерно 45 Тл для постоянного магнита и 100 Тл – для импульсного; магнитное поле в атомах лежит в диапазоне 10^3 - 10^4 Тл. Внешние магнитные поля напряженностью 0.01-0.1 Тл относятся к слабым полям, а напряженностью более >1 Тл – к сильным.

Внешнее магнитное поле может определять ход и кинетику протекания химической реакции, упорядоченность и морфологию образца, зарядовые состояния атомов в веществе. Мерой отклика образца на прикладываемое поле является магнитная восприимчивость (χ) – безразмерная тензорная физическая величина, которая определяется отношением магнитного момента вещества (M) к напряжённости намагничивающего поля (H):

$$\chi = M/H \quad (1)$$

Для диамагнетиков χ имеет отрицательный знак, что соответствует намагничиванию против направления внешнего магнитного поля и вытеснению диамагнетика в область более низких магнитных полей, для пара-, ферро-, антиферро-, ферримагнетиков, – положительный знак, что соответствует намагничиванию вдоль направления внешнего магнитного поля и втягиванию их в область более высоких магнитных полей. Помимо безразмерной χ , пользуются магнитная восприимчивость приведенной на грамм (χ_g) или на моль (χ_M) вещества.

Другой характеристикой вещества выступает магнитная проницаемость (μ) – тензорная физическая величина, характеризующий связь между магнитной индукцией (B) и напряжённости намагничивающего поля H в веществе:

$$B = \mu * H \quad (2)$$

Магнитная проницаемость связана с магнитной восприимчивостью следующим выражением:

$$\mu = \mu_0 * (1 + \chi) \quad (3)$$

где μ_0 – физическая константа, численно равная $4\pi * 10^{-7}$ Гн/м и соответствует магнитной проницаемости вакуума.

Рассмотрим влияние магнитного поля на основные термодинамические величины, такие как энтропия (S), энтальпия (H), энергия Гельмгольца (F) и энергия Гиббса (G). Работа, совершаемая магнитным полем над веществом равна:

$$\omega = H * B/2 \quad (4)$$

А энергия магнитного поля ($E_{МП}$) с индукцией B , передаваемая объему (V) образца с восприимчивостью χ составляет:

$$E_{МП} = -\frac{\chi * V * B^2}{2 * \mu_0} \quad (5)$$

В общем случае, когда магнитная восприимчивость является анизотропной, энергия является тензорной величиной и её изменение в пространстве определяется изменением χ . Таким образом, частицы ориентируются осью легкого намагничивания вдоль внешнего поля, при условии, что анизотропия $E_{МП}$ превышает термический вклад ($k*T$, где k – постоянная Больцмана) в энергию. Это приводит к тому, что вещества с $\chi > 0$ ориентируются таким образом, чтобы вдоль магнитного поля было максимальное χ , а у веществ с $\chi < 0$ – минимальное χ .

Таким образом, магнитное поле вносит вклад во внутреннюю энергию (U), энтальпию магнетика, энергии Гельмгольца и Гиббса:

$$dU = T * dS - P * dV + H * dM \quad (6)$$

$$dH = T * dS + V * dP - M * dH \quad (7)$$

$$dF = -S * dT - P * dV + H * dM \quad (8)$$

$$dG = -S * dT + V * dP - M * dH \quad (9)$$

Энтропия системы также является функцией состояния, включающей слагаемое, связанное с намагниченностью вещества:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{V,M} = \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{V,S}, \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{p,H}, \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,M}, \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} \quad (10)$$

Как показано, магнитное поле вносит вклад во все канонические термодинамические потенциалы. Это приводит, например, к наблюдению магнитокалорических эффектов. Действительно, квазистатическое изменение намагниченности вещества вдоль адиабаты, согласно 6-10, приводит к изменению температуры магнетика на величину:

$$dT = -\frac{T * H}{\mu_0 * c_H} \frac{d\chi}{dH} dH \quad (11)$$

где c_H – теплоёмкость магнетика при напряженности магнитного поля H . Если оценить величину ΔT для парамагнетика (с $\chi=10^{-6}$) при нормальных условиях (и выполнения закона Кюри) в поле 1 Тл, то $\Delta T \sim 10^{-3}$ К. Поэтому, такой вклад для парамагнетиков учитывают только при температурах близких к абсолютному нулю, когда теплоемкость стремится к нулю и ΔT становится более значительным. На основе магнитокалорических эффектов парамагнетиков получают сверхнизкие температуры менее 0.7К при предварительном охлаждении парамагнитных солей до 0.7К.

Согласно 6-9, магнитном поле также сдвигает равновесие химической реакции на величину:

$$\Delta G_M = -\frac{\mu_0}{2} * \Delta \chi_M * H^2 \quad (12)$$

где $\Delta \chi_M$ – разница магнитных восприимчивостей реагентов и продуктов, либо конкурирующих фаз продуктов. Одним из многочисленных примеров является влияние магнитного поля на образование наноструктур оксида железа(III). Авторы работы [8] показали на примере нанотрубок, что получение Fe_2O_3 из $Fe(NO_3)_3$ при $500^\circ C$ в отсутствие магнитного поля приводит к образованию гематита ($\alpha-Fe_2O_3$) [9], однако, если реакцию проводить в магнитном поле 12 Тл, то образуется маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$). Это объясняется различием магнитных свойств фаз оксида железа. Фаза $\alpha-Fe_2O_3$ является антиферромагнитной, в то время как $\gamma-Fe_2O_3$ – ферромагнитной, поэтому разница $\Delta \chi_M$ имеет большую величину и вклад ΔG_M определяет ход реакции (при этих условиях).

Особенно стоит отметить влияние магнитного поля при синтезе комплексных металлоорганических соединений, т.к. это является основным направлением диссертации. Интересный результат был получен в работе [10]. Авторы работы показали, что гидротермальный синтез сульфата меди и 4-(имидазол-1-ил) бензойной кислоты в присутствии азидата натрия без внешнего магнитного поля приводит к образованию полимерного соединения $[Cu_5(C_{10}H_7N_2O_2)_4(N_3)_2(SO_4)_2]_n$. В присутствии магнитного поля 200 мТл происходит кристаллизация как вышеуказанного соединения, так и новой фазы – $[Cu(C_{10}H_7N_2O_2)_2]_n$ (отношение продуктов 66 и 34%, соответственно). Авторы предполагают, что это связано с тем, что система в присутствии внешнего магнитного поля становится негетерогенной. Парамагнитные заряженные ионы Cu^{2+} , находясь в растворе, стремятся к упорядочению в область наибольшей напряженности магнитного поля. Это приводит к появлению нескомпенсированных зарядов, анионы азидата и органического лиганда за счёт электростатических сил притягиваются к ионам Cu^{2+} , но из-за размерных эффектов азид-анион не встраивается в комплекс. Влияние магнитного поля на гидротермальный синтез комплекса кобальта с изоникотиновой кислотой в присутствии азидата и гидроксида натрия показан этой же исследовательской группой 3^{мя} годами ранее в работе [11]. Синтез без магнитного поля приводит к появлению парамагнитной и антиферромагнитной фаз вещества (относительные выходы продуктов 95 и 5%, соответственно). В

данном случае, магнитное поле 200 мТл не повлияло на появление новых фаз, а лишь уменьшило энергию активации антиферромагнитной фазы, что привело к увеличению относительного выхода продукта с 5 до 25%. Похожее влияние наблюдалось и для комплексов никеля [12].

Если, как и в случае магнитокалорического эффекта, оценить вклад магнитного поля в величину ΔG_M при образовании парамагнитного соединения при условии $\Delta\chi_M=5*10^{-7}$ м³/моль в поле 1 Тл, то $\Delta G_M\sim 10^{-4}$ кДж/моль. При величинах энергии Гиббса комплексообразования $\Delta G_M\sim 1$ кДж/моль, вклад магнитного поля мал. Поэтому, данный вклад в энергию Гиббса обычно рассматривают, когда один из реагентов или продуктов имеет магнитную восприимчивость $\chi_M\gg 10^{-3}$ м³/моль.

Другим фактором влияния магнитного поля является возникновение движущей силы, действующей на атомы посредством этого поля. Возникновение движения за счёт поля особенно актуально при синтезе соединений из газовой или жидкой фаз, где отсутствуют затруднения перемещения частиц за счет кристаллической решетки. В работе [13, 14] приведено исследование подвижности различных переходных металлов при градиенте магнитного поля. Авторы работы показали, что с увеличением магнитной восприимчивости ионов в ряду ($Mn^{2+}>Co^{2+}>Cr^{3+}>Ni^{2+}>Cu^{2+}$) возрастает и подвижность ионов в градиенте поля при одинаковых параметрах магнитной системы. При этом подвижность диамагнитных ионов практически не зависит от приложенного поля, что было показано в работе [14] для ионов Zn^{2+} , Ag^+ и Cd^{2+} . Дрейфовую скорость $V_{др}$ частиц в среде можно оценить как отношение движущей силы $F(z)$ к гидродинамическому коэффициенту сопротивления частицы f :

$$V_{др}(z) = F(z)/f = \chi * n * H(z) \frac{\partial H(z)}{\partial z} / 6 * \pi * R * \eta \quad (13)$$

где R – гидродинамический радиус, η – вязкость среды, n – число молей. Скорость дрейфа в градиентном магнитном поле $\sim 2.6*10^9$ А²/м³ на силикогелевой подложке иона Cu^{2+} , полученного растворением $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в деионизированной воде, составляет 48 мм/14 ч [14]. Оценка авторами теоретической величины $V_{др}$ в приближении одиночных невзаимодействующих между собой ионов составила $\sim 10^{-5}$ мм/ч, что не соответствует полученной ими величине. Авторы связывают это с тем, что нужно рассматривать не отдельные частицы, а раствор как целое, состоящий из ионов и молекул растворителя, учитывая процессы конвекции.

Другой результат влияния магнитного поля связан с морфологией образца. Это частично можно заключить из ранее написанного: ионы выстраиваются определенным образом относительно внешнего поля. Таким образом, уменьшается «дендримерность» получаемых частиц вследствие выстраивания относительно магнитного поля. С другой стороны, нужно учитывать, что по мере самосборки частиц появляется анизотропия магнитной восприимчивости в совокупности с их несферичностью из-за наличия выделенного направления при росте, это приводит к изменению положения и вращению ча-

стиц при синтезе в магнитном поле [15]. Похожая ситуация может наблюдаться для молекул, имеющих большую разницу в продольном и поперечном размерах, как, например, в случае полимеров или фталоцианинов. Было показано в [16], что в процессе кристаллизации расплава низкомолекулярного полиэтилена, направлением его кристаллизации можно управлять магнитным полем. Авторы работы показали, что ось **b** элементарной ячейки становится сонаправлена вектору внешнего магнитного поля. Стоит отметить работу [17] о новом методе послойного получения из водного раствора в присутствии магнитного поля ферромагнитных наночастиц FePt, обладающих большой магнитной анизотропией. Как написали авторы статьи, это первый пример получения ультратонких пленок из раствора, состоящих из магнитных наночастиц с большой перпендикулярной магнитной анизотропией. В ходе получения монослоев наночастиц FePt в магнитном поле, все магнитные моменты частиц сонаправлены внешнему магнитному полю. Это связано с тем, что в используемом растворе все наночастицы изолированы друг от друга и происходит вращение наночастиц таким образом, что легкая ось намагничивания выстраивается вдоль вектора внешнего поля. Как результат значения коэрцитивной силы составляют 2.4 Т перпендикулярно подложке и 0.5 Т вдоль подложки.

Отдельно можно рассматривать влияние магнитного поля на радикалы и радикальные реакции. Это направление широко развито и до сих пор продолжает развиваться. Достаточно обширное исследование было проведено с полимеризацией мономеров акриламида в водном растворе в магнитном поле в зависимости от типа (фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид $\{C_{26}H_{27}O_3P\}$ и пероксодисульфат калия $\{K_2S_2O_6(O_2)\}$) и величины инициатора полимеризации, концентрации мономера и вязкости среды [18]. Эффективность инициатора при фотохимической полимеризации в магнитном поле возрастает на 60%, также значительно повышается и порядок реакции. (Стоит отметить, что при термической активации, магнитное поле никак не влияет на параметры полимеризации). Такие эффекты наблюдаются в вязких водных растворах, когда к эффекту молекулярной иммобилизации добавляется эффект замораживания спинов пар радикалов под действием внешнего магнитного поля. Эти факторы приводят к увеличению времени жизни радикалов из-за эффекта «клетки», образованного молекулами растворителя и инициатора, что увеличивает вероятность взаимодействия с «клеткой» с образованием мономера и выхода из «клетки». Рост эффективности инициатора в магнитном поле связан с подавлением радикалов в T_+ состоянии. Стоит рассмотреть данный механизм более детально. Радикальные пары могут находиться в S или одном из трёх T состояний. Радикальные пары в S состоянии с очень высокой вероятностью рекомбинируют, таким образом, остаются только пары в T состояниях. Однако за счёт интеркомбинационной конверсии T состояния также могут рекомбинировать. Магнитное поле расщепляет триплетное состояние за счёт эффекта Зеемана, что существенно снижает вероят-

ность интеркомбинационной конверсии. Это приводит к тому, что большее количество радикалов поступает в полимеризационную среду, увеличивая эффективность процесса.

Последнее, что стоит рассмотреть в данной теме – это влияние магнитного поля на димеризацию комплексных соединений фталоцианинов, т.к. это непосредственно относится к работе. Актуальность исследования порфиринов и их структурно родственных соединений обусловлена их практической значимостью в науке и в промышленности. Однако, несмотря на это, в литературе имеется не так много работ, относящихся к исследованию процессов, протекающих в магнитном поле в реакциях с участием комплексов фталоцианинов. В работе [19] было исследовано влияние магнитного поля на пленки фталоцианина меди. Авторы указывают, что рост пленок в магнитном поле приводит к существенным изменениям в спектрах РФА и оптической спектроскопии, связанным с образованием другой упаковки и ориентации кристаллитов, однако ничего не говорится о механизмах, приводящих к таким изменениям. В [20] авторы исследовали влияние магнитного поля (1.3 Т) на рост методом молекулярно-лучевой эпитаксии пленок фталоцианина ванадила. Это исследование показало, что при росте пленок в отсутствие магнитного угол наклона между подложкой и плоскостью молекулы фталоцианина составляет 24° . Магнитное поле, направленное перпендикулярно подложке, уменьшает угол наклона до 3° , что, как и в предыдущем случае, приводит к изменению структуры пленки и появлению большего количества зерен, ориентированных вдоль оси **b**. Как следствие, происходит изменение поляризуемости вещества за счёт изменения тензора диэлектрической проницаемости. Авторы работы предполагают следующий механизм влияния внешнего поля. При движении фталоцианина в магнитном поле возникает наведенный дипольный момент на ароматическом кольце по правилу Ленца за счёт наведенных токов (аналог токов Фуко), приводящий к повороту плоскости молекулы вдоль внешнего поля [15]. С другой стороны, фталоцианин ванадила обладает собственным постоянным дипольным моментом (направленным перпендикулярно плоскости кольца), который разворачивает плоскость молекулы поперёк внешнего поля. Эти вклады в энергию имеют разный знак (5), т.к. первый связан с диамагнитным вкладом, а второй с парамагнитным, однако парамагнитный вклад больше, из-за чего молекулы выстраиваются перпендикулярно полю.

Магнитное поле оказывает влияние не только в момент эпитаксии, но и на уже осажденные плёнки. В [21, 22] было показано, что отжиг фталоцианина хлорида алюминия при нормальных условиях (в присутствии паров воды) в магнитном поле 1 Т, во-первых, снижает температуру образования димера μ -оксо-бисфталоцианина алюминия с 300°C до 200°C ; во-вторых, приводит к изменению морфологии пленки. Образуются удлиненные кристаллиты с преимущественной ориентацией – длинная ось кристаллита ориентируется перпендикулярно линиям магнитного поля. Авторы работы рассматривают такие же механизмы, приводящие к изменению морфологии образца, как и авторы предыду-

щей работы. Разница состоит в том, что для диамагнитных фталоцианинов алюминия парамагнитный вклад в энергию отсутствует, поэтому в данном случае присутствует только вклад от наведенных токов, который и поворачивает молекулу. Однако отжиг при тех же условиях пленок димера μ -оксобисфталоцианина алюминия не приводит к изменению морфологии. Для фтор-замещенного фталоцианина ванадила в работе [23] показано уменьшение температуры фазового перехода в тонких пленках с 160°C до 100°C из-за присутствия магнитного поля ~ 1 Т без образования димеров. В результате воздействия внешнего поля наблюдалось не только уменьшение температуры фазового перехода, но и образование удлиненных кристаллитов с преимущественной ориентацией. Следствием является увеличение поперечной проводимости пленки при отжиге в магнитном поле в 150 раз.

Если за изменения ответственны наведенные токи, то влияние магнитного поля должно было бы наблюдаться у всех фталоцианинов. Таким образом, на данный момент не установлены точные механизмы, приводящие к таким изменениям, хотя работ в этом направлении проводится немало.

В заключении хочется отметить важность изучения эффектов влияния магнитного поля. С помощью магнитного поля можно: уменьшить температуру фазового перехода или химической реакции; получить новые фазы вещества; изменить морфологию вещества; изменить кинетику реакции и многое другое. Поэтому это направление не перестает развиваться и количество работ по данной тематике значительно увеличивается с каждым годом. Исследование этих эффектов актуально не только в химии и физике, но и в биологии, и медицине [24].

1.2. Влияние давления и температуры на синтез, строение и свойства соединений

Давление и температура, как и магнитное поле, играют ключевую роль в проявляемых свойствах материалов. По сравнению с магнитным полем, влияния давления и температуры интуитивно более понятны, более широко изучены и чаще используются. В термодинамике наиболее часто используются выражения для внутренней энергии, энтальпии и потенциалов системы с постоянным числом частиц (6)-(9) с равным нулю правым слагаемым. Это означает, что давление и температура вносят вклад в свойства соединений: в проводимость, в оптическую плотность, в температуру плавления и др.; давление определяет ход и скорость химической реакции и др. Можно выделить два типа воздействий, в зависимости от скорости его нарастания – быстрое (импульсное) и медленное. Четкой границы между двумя этими типами воздействий нет, так как это деление основано на отношении скорости протекающих процессов к скорости релаксации. К примерам быстрого воздействия можно отнести, например, закалку. Стоит помнить, что давление и температура не всегда являются независимыми величинами, характеризующими какой-либо процесс или состояние вещества. Например, для идеального газа по закону Менделеева-Клапейрона температура и

давление являются линейными функциями друг друга. Более наглядно зависимость между давлением и температурой протекания процесса иллюстрируют фазовые диаграммы. Такие диаграммы обычно показывают, как изменяется температура фазового перехода при изменении давления. Одни из самых известных и часто используемых в примерах фазовых диаграмм – это диаграммы для H_2O и He. Первая интересна из-за того, что вода является жизненно важным веществом с простой, но вместе с тем достаточно богатой диаграммой, типичной для большинства известных веществ. Для воды найдено несколько аморфных и 18 кристаллических модификаций твёрдой фазы (льда). Такие фазы получаются при различных методах кристаллизации в определенных диапазонах PT -параметров. Диаграмма для He интересна, так как является исключением. Согласно фазовой диаграмме, гелий ни при каких соотношениях температуры и давления не сублимируется, что связано с экзотическими свойствами гелия. Стоит отметить, что фазовые диаграммы одних и тех же веществ с различным изотопным составом различаются. Например, для гелия-3 температура кипения равна 3.19К (тройной точки – 3.35К), а для гелия-4 температура кипения равна 4.23К (тройной точки – 5.19К). Давление и температура могут не только менять агрегатное состояние (переход I рода), но и являться причиной фазовых переходов (например, переход HeI-HeII или переход между различными модификациями водяного льда), появления диссипативных структур и диссоциации соединений. Примеры диссоциации соединений будут представлены ниже.

В работе представлены результаты влияния давления и температуры на магнитные и оптические свойства веществ и их структуру. Поэтому в обзоре литературы целесообразно сосредоточиться на рассмотрении работ со схожей тематикой.

Рассмотрим некоторые общие теоретические основы. Магнитные свойства по своей сути определяются перекрытием волновых функций атомов или ионов. Согласно закону Кюри, магнитная восприимчивость парамагнетика зависит от температуры (в приближении высоких температур и слабых магнитных полей) следующим образом:

$$\chi = \frac{1}{T} * \frac{\beta^2 g^2 J(J + 1)}{3k} \quad (14)$$

где β – магнетон бора, g – g -фактор, J – квантовое число полного магнитного момента. Общий случай описывается уравнение Ланжевена для парамагнетиков, который не будет здесь рассмотрен. Для ферромагнетика в парамагнитной области, магнитная восприимчивость описывается законом Кюри-Вейсса, схожим на закон Кюри со сдвигом температуры на величину температуры Кюри (T_K): $T \rightarrow T - T_K$. Стоит отметить, что закона, описывающего зависимость магнитной восприимчивости от давления, в литературе не найдено. Но из литературных данных и общих соображений по аналогии с температурой ясно, что давление изменяет температуру Кюри за счёт изменения колебаний и взаи-

модействий в системе, нарушая или способствуя упорядочиванию магнитных моментов. Что касается оптических свойств, то здесь, как и в предыдущем случае, нет четких зависимостей между величиной и типом люминесценции от температуры и давления. Можно лишь указать на некоторые общие закономерности. Например, если люминесценция вызвана термической заселенностью или термической активацией уровней, то повышение температуры будет способствовать росту интенсивности люминесценции (как в случаях термически активированной люминесценции), а может приводить к тушению за счёт усиления безизлучательной релаксации. Поэтому, рассмотрение причин и природы поведения системы является зачастую отдельной самостоятельной задачей.

В первую очередь остановимся на эффекте диссоциации соединений, вызванной давлением, о котором упоминалось ранее. В работах [25, 26] показано, что соль бромидов одновалентной меди претерпевает множество фазовых превращений при достижении 7 ГПа гидростатического давления (при комнатной температуре). Особенно интересен тот факт, что при последующем снятии давления до 3.6 ГПа происходит образование фазы соли бромидов меди(II). Авторы предполагают, что это связано с диспропорционированием соли CuBr , с образованием металлической меди (которая не фиксируется методом РФА из-за малой концентрации и делокализации вещества по всему объему ячейки высокого давления) и CuBr_2 . Однако авторы никак не объясняют причину диспропорционирования именно при снятии высокого давления. Фазовые переходы наблюдаются не только для соли CuBr , но и для других солей галогенидов меди, работ в этом направлении огромное количество (помимо представленных выше работ – [27-31], и это очень малая часть работ, имеющих в литературе). Стоит отметить, что диспропорционирование, по мнению авторов работ, происходит и в солях CuCl [32], Fe_2SiO_4 [33]. Импульсное давление (вместо статического, использовавшегося в вышеописанных работах), приводит, в конечном счёте, к схожим результатам для солей галогенидов меди. В CuX ($X=\text{Cl}$ [34], I [35]), наблюдаются фазовые переходы и диспропорционирование типа $2\text{CuX} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuX}_2$. К сожалению, в данных работах авторы ничего не говорят о различиях получаемых результатов в случае статического и импульсного давления – понижении или повышении минимального давления, необходимого для начала процесса диспропорционирования и т.д. В кристаллической структуре положение атомов, межатомные расстояния и углы определяются силами притяжения и отталкивания, а прочность связи определяется глубиной потенциальной ямы. При воздействии давления атомы сближаются, что приводит к уменьшению прочности химических связей. В таком случае для, например, устойчивых бинарных систем АВ с энергией связи E_{A-B} при нормальных условиях, но при повышенном давлении (или температуре) образование связей с энергиями E_{A-A} и E_{B-B} может стать более выгодным. Тогда условия устойчивости соединения АВ нарушаются, и разложение вещества становится возможным. Может возни-

каль ситуация, когда более выгодной по энергии становится ситуация с образованием бинарной системы с другим стехиометрическим числом.

Отдельно стоит рассмотреть пример диссоциации соединений под воздействием температуры (отжиг). Например, оксид никеля при отжиге в атмосфере водорода восстанавливается до металлического никеля и воды [36, 37]. Схему реакции можно представить следующим образом: водород адсорбируется на ионах никеля, смежных с кислородными вакансиями (полученных при отжиге (250 и 350°C) при атмосферном давлении [38]); при температурах между 350 и 400°C происходит агломерация зародышей металлического никеля в более крупные домены, причем H_2 уже адсорбируется непосредственно на Ni с десорбцией H_2O ; домены Ni растут за счет изменения границы раздела фаз, формируются поры за счёт крупных частиц, в то время как маленькие частицы уменьшаются для компенсации потери объема, которая возникает в результате процесса восстановления; образовавшаяся вода начинает застаиваться вокруг частиц Ni, блокируя доступ H_2 к реактивным центрам; некоторые частицы NiO остаются внутри структуры металлического Ni, а H_2O предотвращает дальнейшую реакцию. Когда температура превышает 600°C, растут более крупные зерна Ni, в то время как меньшие зерна исчезают для минимизации поверхностной энергии.

В работе [39] показано, что при нормальных условиях AgO с $P21/c$ пространственной группой имеет два неэквивалентных иона серебра с разным зарядовым состоянием (координационные числа 2 и 4, образующие линейное и плоско-квадратное окружение), а при 75 ГПа ионы серебра становятся структурно эквивалентными с плоско-квадратным окружением. При 77 ГПа изменяется пространственная группа на $R\bar{3}m$ и ионы серебра становятся однозарядными, а выше 100 ГПа наблюдается ещё один фазовый переход, после которого ионы серебра имеют искаженно октаэдрическое окружение. Это связано с тем, что положения атомов кислорода зависят от внешнего давления, что приводит к значительному изменению расстояний Ag-O при изменении давления – наибольшие изменения составляют $\sim 1 \text{ \AA}$ (с ~ 3.1 до $\sim 2.1 \text{ \AA}$ при изменении давления с атмосферного до 200 ГПа).

Другим хорошо изученным оксидом, чувствительным к давлению, является оксид меди [40-43]. В работах показано, что в оксиде имеется не прямое суперобменное взаимодействие между парамагнитными центрами через немагнитные ионы и 3 суперсуперобменных взаимодействия через цепочку магнитных и немагнитных ионов. Температура очень сильно влияет на размерность соединения оксида меди: выше 550K – это одномерный антиферромагнетик, при понижении температуры до 230K (температура Нееля) – двумерный антиферромагнетик с ближним порядком, до 213K – несоизмерный трехмерный антиферромагнетик с дальним порядком, ниже 213K – соразмерный трехмерный антиферромагнетик с дальним порядком. Всё это связано с изменением обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Давление тоже оказывает влияние на обменные взаимо-

действия. В работе [41] показано, что изотермическое увеличение давления на CuO качественно аналогично изобарическому охлаждению. Это связано с изменением углов между ионами меди в $O_3Cu-O-CuO_3$ кластере. При этом изменение в 10° (с 146° до 156°) приводит к изменению энергии обменного взаимодействия с 80 до 120 мэВ (645 до 970 см^{-1}). Изменение угла может приводить не только к изменению величины, но и знака обменного взаимодействия, что наблюдается в CuO. Такая зависимость более подробно описана в [44], особенно для кластера $Cu_2Cl_6^{2-}$, для которого показано, что изменение величины угла между концевыми и терминальными хлорид-анионами приводит к изменению знака обменного взаимодействия вследствие изменения локализации орбиталей на ионах меди. Возможность изменения структуры и свойств, как с помощью температуры, так и давления наблюдается и для комплексов с другими $3d$ металлами. Например, в соединении $[Ni(en)_3][NO_3]_2$ (en=этилендиамин) происходит фазовый переход [45] при давлении 820-870 МПа с трёхкратным увеличением объёма элементарной ячейки, подобный переход наблюдался и при охлаждении образца ниже 109К при нормальном давлении. То есть один и тот же фазовый переход может происходить как при изменении давления, так и при изменении температуры.

Давление и температура могут изменять не только магнитные, но и оптические свойства, например, люминесцентные. В работах [46, 47] очень подробно описаны изменения люминесцентных свойств комплексов тиоцианата и селеноцианата платины и палладия. Показано, что при 5К кристаллы этих комплексов имеют широкую полосу люминесценции с хорошо разрешенной колебательной структурой, что, как пишут авторы, указывает на большие смещения минимума потенциальной энергии возбужденного состояния вдоль нормальных координат металл-лиганд. Показано сильное изменение интенсивности и времени жизни люминесценции при изменении температуры. Увеличение времени жизни достигает трёх порядков при понижении температуры с 250К до 5К для исследуемых комплексов (для $[Pt(SCN)_4](n-Bu_4N)_2$ – $\tau=0.3$ мкс при 200К и $\tau=320$ мкс при 5К), при этом более чем на порядок увеличивается интегральная интенсивность люминесценции. Для схожего комплекса $[Pt(SeCN)_4](n-Bu_4N)_2$ наблюдается значительное смещение максимума люминесценции с изменением температуры: при 225К максимум находится на 13690 см^{-1} (730 нм). При понижении до 50К происходит гипохромный сдвиг на 600 см^{-1} (30 нм), а дальнейшее понижение до 6К приводит к батохромному сдвигу на 150 см^{-1} (7 нм). Стоит особо обратить внимание, на сильное изменение интенсивности и времени жизни люминесценции при изменении давления при комнатной температуре (при увеличении давления от атмосферного до 35 кбар интенсивность увеличивается на три порядка, а время жизни на два). Для комплекса $[Pt(SCN)_4](n-Bu_4N)_2$ показано, что $\tau=0.75$ мкс при 5 кбар и $\tau=13$ мкс при 30 кбар; для комплекса $[Pd(SCN)_4](n-Bu_4N)_2$ показано, что $\tau=0.541$ мкс при 7 кбар и $\tau=48$ мкс при 30 кбар, причем для этих комплексов наблюдается гипохромный сдвиг равный $24\text{ см}^{-1}/\text{кбар}$ и $29\text{ см}^{-1}/\text{кбар}$, соот-

ветственно. Авторы объясняют увеличение интенсивности и времени жизни люминесценции усилением ножничных колебаний за счёт изменения межмолекулярных сил, действующих на SCN- и SeCN-лиганды, что приводит к изменению люминесценции, связанной с металлом, через сильно смещенные низкочастотные ножничные колебания в возбужденном состоянии.

Изменение интенсивности и сдвиг полос люминесценции при высоких давлениях наблюдался, например, в соли фторида европия(III) [48]. В работе показано, что увеличение интенсивности примерно в 2 раза при 5 ГПа связано с искажением решетки (что приводит к изменению вероятности переходов согласно правилу отбора); последующее уменьшение примерно в 2 раза при 9 ГПа связано с образованием дефектов и с последующим обратимым фазовым переходом при 9.8 ГПа из ромбической сингонии типа β -YF₃ в гексагональную типа LaF₃. Фазовый переход сопровождается появлением новых линий в спектре эмиссии: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Однако существуют вещества, люминесценция которых изменяется под действием внешнего воздействия и не восстанавливается со временем, после снятия воздействия. Такие вещества также представляют особый интерес. Например, в работе [49] проведены исследования соединений, содержащих две дендритные молекулы с длинными алкильными цепями, присоединенными к люминесцентным ядрам (пирен или антрацен). Механический сдвиг вызывает сильное изменение молекулярной сборки этих веществ с образование более линейной структуры за счёт водородных связей. Это приводит к тому, что люминесценция меняет цвет от желтого до сине-зеленого. Схожее изменение наблюдается для другого соединения – производного пирена с четырьмя гексиламидными группами в пара-положении фенильных групп. Воздействие давления приводило к изменению цвета вещества с белого на жёлтый и люминесценции – с синего на зелёный. Нагревание (ниже температуры плавления) приводит к восстановлению вещества в исходную форму.

Выше представлены работы, в которых применялось статическое давление на образцы. Но нужно иметь в виду, что между статическим и импульсным давлениями существует принципиальная разница. Общим является то, что любое давление приводит к изменению подвижности атомов и дефектов в структуре, причём зачастую по достаточно сложному механизму. Различия заключаются в процессах: если при статическом давлении температура вещества практически не изменяется за счёт обмена с окружающей средой (в то время как внутренняя энергия может изменяться), то при импульсном давлении (адиабатный процесс), происходит повышение температуры, которая не успевает рассеяться в среду. Это может приводить к протеканию процессов (таких как фазовые переходы), для которых требуются условия высокого давления и высокой температуры. С другой стороны, при высокой температуре может происходить разрушение молекулярных связей, и даже кристаллической решётки с переводом вещества в пластическое состояние (для этого необходимо преодолеть

предел пластичности вещества). При этом физические и химические процессы резко ускоряются при импульсном давлении [50]. Единого мнения, почему это происходит, нет. С одной стороны можно предположить, что это связано с увеличением диффузионных процессов, но они могут как ускоряться, так и замедляться, поэтому данное предположение остается спорным. С другой стороны, рассматриваются вообще бездиффузионные процессы, т.е. изменения происходят во всем веществе, и не требуется наличие зародышей и диффузии вещества [51]. Некоторые превращения, такие как полимеризация и полиморфные превращения, протекают преимущественно во фронте импульса, так как время превращений сопоставимо со временем действия высокого давления ударного сжатия. Было показано на бромиде и хлориде калия, что время полиморфного превращения меньше 10^{-11} с [52].

При воздействии импульсного давления немаловажным параметром является период импульса, скважность, амплитуда, количество импульсов в последовательности. В работе [53] на примере хорошо изученной [54, 55] керамики алюмината кальция $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, обладающего ФЛ с $\lambda_{\text{эм}}=448$ нм, показано, что импульсное давление с амплитудой 15 МПа приводит к люминесценции керамики, причем импульс люминесценции повторяет импульс приложенного давления. Это так называемая механо- или пьезолюминесценция. Авторами показано, что последовательность импульсов (0.7 Гц) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции с увеличением номера импульса ($2^{\text{й}}$ импульс – 50%, $3^{\text{й}}$ – 12%, а затем интенсивность уменьшается медленно). Интересен тот факт, что интенсивность можно восстановить облучением УФ, что показывает неструктурный характер причины возникновения люминесценции (не триболюминесценция). Такое поведение связано с кислородными вакансиями, расположенными близко ко дну зоны проводимости – электроны мигрируют из одной ловушки в другую, отдавая и приобретая тепловую энергию. Приложенное напряжение создает пьезоэлектрическое поле в нецентросимметричном веществе, что уменьшает глубину ловушки и приводит к переходу электронов от ловушек в зону проводимости. Затем происходит переход к $5d$ уровням, которые частично находятся в зоне проводимости, а самый нижний из уровней на ~ 0.3 эВ ниже зоны проводимости. Происходит безизлучательная релаксация в это нижнее по энергии состояние с последующим испусканием света с $\lambda_{\text{эм}}=448$ нм при переходе в основное $4f$ состояние.

В конце данного раздела отмечу, что на основе соединений, обратимо меняющих свои свойства при воздействии давления и температуры (трибо-, пьезо-, механо-, термоэффектов и т.д.), появляются новые типы устройств и приборов, которые обладают уникальными характеристиками. Это, например, магнитные элементы памяти [56], механолюминесцентные датчики давления [57], органические термоэлектрики [58, 59] и многое другое. Данное направление исследований – влияние давления и температуры – интенсивно развивается, происходит поиск новых материалов, структурой и свойствами которых можно управлять под действием внешних воздействий.

1.3. Влияние сольватации на строение и свойства соединений

Ещё одно воздействие, которое будет рассмотрено в литературном обзоре – это влияние молекул растворителя или сольватация. Сольватация может происходить не только в жидком растворителе, как обычно рассматривается, но и при сорбции паров из газовой среды. Сольватация приводит к изменению свойств молекул, влияет на все физические и физико-химические процессы: определяет скорость реакций, положение равновесия и механизм реакций, определяет относительную устойчивость таутомеров, конформеров, изомеров и др. Молекулы сольваты играют ключевую роль и в проявляемых свойствах кристаллических образцов.

Одна из основных частей работы будет посвящена частному случаю сольватации, а именно гидратации. Будет затронута тема вхождения молекул воды в структуру кристаллических веществ и, как следствие, изменение их свойств. Вода относится к протонным полярным растворителям (из-за наличия неколлинеарных дипольных моментов связей О-Н в молекуле) с высокой константой диэлектрической проницаемости $\epsilon \approx 80$.

В предыдущей части литературного обзора рассматривались соли галогенидов одновалентной меди. Поскольку часть диссертационной работы посвящена исследованию влияния воды на структуру и свойства комплексов галогенидов меди, следует более подробно остановиться на работах в этом направлении. Безводная соль CuCl_2 представляет собой полимерные цепочки вдоль направления $\text{Cu}-\text{Cu}$ с плоскоквадратным окружением меди ($-\text{Cl}_2\text{CuCl}_2-$) с ковалентными связями $\text{Cu}-\text{Cl}$. Предполагается квазиодномерное поведение такой системы при сравнении с кристаллическими структурами других купратов, что подтверждается также данными о магнитной восприимчивости [60]. Безводная соль имеет антиферромагнитное упорядочение с температурой Кюри-Вейса $\theta = +107\text{K}$ и магнитным фазовым переходом при $T = 24\text{K}$ [61], ниже которой происходит дальнейшее антиферромагнитное упорядочение. С другой стороны, угол $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$ равен 93.6° , что, как в случае описанного ранее купрата CuO , должно приводить к ферромагнитному упорядочению. Это приводит к тому, что между соседними ионами меди в цепочке возникает ферромагнитное упорядочение (суперобменное взаимодействие), а между ионами меди, находящимися через ещё один ион меди – антиферромагнитное упорядочение (суперсуперобменное взаимодействие) [60]. Возникает так называемая фрустрация в безводной соли CuCl_2 . Тогда как $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой практически изотропным трехмерным антиферромагнетиком с температурой перехода $T = 4.3\text{K}$ [62] со значительно меньшей температурой Кюри-Вейса $\theta = +5.3\text{K}$, указывающей на значительно более слабое обменное взаимодействие. В работе [60] показано, что кристаллическая вода может иметь решающее влияние на электронные и магнитные свойства низкоразмерных магнитов. Также показано, что использование параметров теоре-

тической модели даже к схожей по структуре системе является неправильным, пренебрежение этим фактом приводит к неточному описанию физических свойств.

В более сложных структурах, например в комплексных соединениях, также может наблюдаться переключение структуры и свойств. Например, в координационном каркасе $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})]$ (PDC – пиридин-2,5-дикарбоновой кислоты, $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ – диол ди-2-пиридил кетона $(\text{py})_2\text{CO}$) [63] молекула воды координирована к металлу и образует квадратно-пирамидальное окружение. Удаление воды индуцирует локальные искажения в координационной сфере меди, которые распространяются по всему каркасу, влияя на водородные связи и на упаковку. Волнообразный характер плоскостей каркаса становится более резким (угол между звеньями уменьшается с 170° до 152°), уменьшается расстояния между ионами меди (с 6.473 \AA до 5.042 \AA). При этом преобразование типа кристалл-кристалл с температурой происходит обратимо. В комплексе $[\text{ZnCu}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]$ (DOTA – 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота), например, показано переключение структуры с помощью молекул воды [64]. Комплекс образует двумерный каркас вдоль одной из плоскостей. В этих слоях ионы $\text{Cu}(\text{II})$ размещаются внутри макроциклической полости, образуя искаженную октаэдрическую геометрию за счёт макроцикла и двух ацетатных плеч. Эти две группы связывают ионы $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ как бидентатные мостики. $\text{Zn}(\text{II})$ имеет квадратно пирамидальное окружение за счёт карбоксильных групп и молекулы воды в апикальной позиции. Авторы указывают, что кристаллы являются термодинамически неустойчивыми в своей реакционной среде, подвергаясь спонтанному переходу монокристалл-монокристалл в течение нескольких недель, а добавление чистой дистиллированной воды без добавления внешних источников металла значительно ускоряет процесс до 72 часов. В итоге получается двумерный каркас с формулой $[\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из-за занятости 1:1 $\text{Cu}(\text{II})$: $\text{Zn}(\text{II})$ в двух квадратно-пирамидальных фрагментах, образованных общими четырьмя карбоксильными группами и молекулами воды в апикальных позициях, а структура $\text{Cu}(\text{II})$ с октаэдрической геометрией остаётся идентичной и в структуре из-за этого появляются полости. Схожую ситуацию авторы работы получили с гетерометаллическим комплексом $\text{Cu}(\text{II})$ - $\text{Ni}(\text{II})$. Таким образом, наблюдается индуцированный водой фазовый переход монокристалл-монокристалл из компактного гетеробиметаллического каркаса, образованного Cu -DOTA через изолированные ионы металлов, в более открытый каркас с полостями, построенный из идентичных единиц Cu -DOTA через гетеробиметаллические два связанных квадратно-пирамидальных фрагмента.

Далеко не всегда удаление молекул сольватов приводит к переходу типа монокристалл-монокристалл. В комплексах кобальта авторами работ [65-67] показан переход монокристалл-аморфное тело. Например, в [65] показано, что в $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{pro})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (4,4'-bipy –

4,4'-бипиридин, про – пропионат) наблюдается переход монокристалл-аморфное тело при удалении воды, при этом изменяется цвет соединения с оранжевого на розовый. Комплекс представляет собой двумерную слоистую структуру с водородными связями между слоями, при этом молекула воды связана с металлом и участвует в водородных связях как внутри слоя, так и между слоями. При нагреве молекула воды удаляется с разрушением водородных связей в слое, что, следовательно, разрушает и сильные водородные связи между слоями с «аморфизацией» вещества. Однако такой переход обратим при нахождении образца в парах воды. Для комплексов Co(II) изменение цвета может быть как раз связано с изменением окружения. В таком случае это должно приводить к значительным изменениям в магнитных свойствах. В работе [68] представлено исследование влияния молекул сольватов на свойства комплекса $[\text{Co}(\text{Piv})_2(4\text{-ptz})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_n$ (Piv⁻ – пивалат анион, 4-ptz – 2,4,6-трис(3-пиридил)-1,3,5-триазин), получаемого из раствора с этанолом. Получаемый комплекс представляет собой одномерный координационный полимер, в котором ионы Co(II) связаны между собой молекулами 4-ptz, остальные четыре позиции октаэдрического окружения занимают атомы кислорода двух карбоксильных групп и молекул этанола. Параметры координационного полиэдра типичны для высоко-спинового комплекса Co(II), что подтверждается данными магнитной восприимчивости. Удаление молекул сольватов приводит к изменению цвета с оранжевого на коричневый, что в спектрах поглощения проявляется в виде новой линии на 570 нм и связывается с изменением координационного полиэдра Co(II). Магнитная восприимчивость примерно в два раза меньше (при 300К $\chi^*T=1.74 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$), чем у сольвата (при 300К $\chi^*T=3.88 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$). Такое малое значение, не характерное для чисто спинового значения с $S=3/2$, не может быть объяснено наличием спин-орбитального взаимодействия, не соответствует появлению антиферромагнитного взаимодействия, а, как пишут авторы, связано, скорее всего, со спиновым переходом. Стоит отметить, что повторное насыщение этанолом приводит к восстановлению свойств (не полному, около 3% остается в несольватированном виде). Насыщение водой приводит к полному переходу вещества в дигидрат и восстановлению высокоспинового состояния Co(II), но с меньшим значением χ^*T (при 300К $\chi^*T=3.51 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$).

В литературе имеется большое количество работ, посвященных комплексам железа и влиянию молекул воды на их структуры и магнитные свойства [69-71]. Это связано с тем, что ионы железа рассматриваются как одни из основных ионов при создании, например, молекулярных магнетиков, которые обладают целым рядом интересных свойств, таких как спиновый переход, переворот спина и многое другое, с управляемыми параметрами с помощью сорбции/десорбции воды. Отдельно стоит остановиться на наиболее интересных работах. В работе [72] представлены результаты исследования влияния внешнесферных молекул воды метамгнитного биметаллического комплекса

$\{[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($x=3,2,0$) (с $x=2$ также в [73, 74]) на редко встречающиеся переходы антиферро-ферро-парамагнетик. Обезвоживание приводит к уменьшению значения критического поля для перехода антиферро-ферро- и ферро-парамагнетик и уменьшению температуры Кюри-Вейсса. Другими интересными объектами исследования являются комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом и его производным – 4-амино-1,2,4-триазолом (ATrz) [75-77]. В комплексе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n=1.25-1.6$ [78] наблюдается узкий двухступенчатый фазовый переход с достаточно узким гистерезисом перехода $S=2 \leftrightarrow 0$ ($\sim 1-4\text{K}$) и кинетика перехода $S=2 \leftrightarrow 0$, обусловленная низкокооперативным характером взаимодействия Fe. В то время как, при $n=3.6-16.6$ имеет место широкий гистерезис перехода $S=2 \leftrightarrow 0$ ($\sim 5-20\text{K}$), центр которого смещается в низкотемпературную область (на $\sim 10-15\text{K}$), и более быстрая кинетика перехода $S=2 \leftrightarrow 0$, за счёт появления кооперативного характера взаимодействия. Безводный комплекс обладает наибольшей шириной гистерезиса из описанных гидратов с $n=1.25-1.6$. Стоит понимать, что количество молекул воды можно варьировать в широких пределах и вещество остаётся стабильным только в закрытой системе, а в открытой системе происходит сорбция/десорбция воды с образованием моногидрата. Таким образом, в комплексе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n=0-16.6$ наблюдается зависимость магнитных свойств, кинетики и термодинамики спинового перехода от количества молекул воды, входящей в состав вещества и объясняется энтальпийно-энтропийным компенсационным эффектом: связью энтальпии с энтропией активации и логарифма предэкспоненциального множителя с энергией активации перехода. Показано, что параметры переходов не изменяются при многократном циклировании процессов спинового-перехода.

Есть ряд работ, посвященных исследованию влияния воды на фотолюминесцентные свойства. Как уже отмечалось выше, молекулы воды могут тушить люминесценцию, что хорошо показано в работе [79] для кристаллов биядерного комплекса меди(I) с трифенилфосфоном и метоксипиразином состава $\{[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{O})](\mu\text{-MeOpyz})\}_2\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})\}_2(\text{BF}_4)_2$. Хотя, несмотря на наличие молекулы воды (часто встречаемое тушение через O-H колебания) во внутренней сфере одного иона меди(I) квантовый выход люминесценции равен 70% с максимумом эмиссии при $\lambda=550\text{ nm}$ $T=300\text{ K}$ и $\lambda=580\text{ nm}$ $T=78\text{ K}$. Замещение молекулы CH_3CN на H_2O приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции до 5%; батохромному сдвигу на $\Delta\lambda=30\text{ nm}$ при $T=300\text{ K}$ и $\Delta\lambda=20\text{ nm}$ при $T=78\text{ K}$; уменьшению времени жизни люминесценции с 10.2 мкс до 0.93 мкс (среднее значение) при $T=300\text{ K}$ и с 68.4 мкс до 7.8 мкс (среднее значение) при $T=78\text{ K}$. Авторы объясняют такое поведение системы наличием двух близко расположенных триплетных состояний (250 cm^{-1} в комплексе с CH_3CN), которые связаны с переносом заряда металл-лиганд ($\text{H}_2\text{O-Cu}$ и $\text{CH}_3\text{CN-Cu}$ на π^* (метоксипиразин)) и первым синглетным уровнем на расстоянии 1160 cm^{-1} от первого триплета. В случае двухводного комплекса, авторы указывают на появлении на одном из триплетных состояний дырки, локализованной на ионе Cu(I) с менее

объемным окружением, что приводит к безизлучательной релаксации через структурные искажения тетраэдрической на квазиквадратную геометрию. Это показывает, что важно учитывать структурную жесткость вокруг иона при создании эмиттеров. С другой стороны, вода может и способствовать появлению или значительному усилению люминесценции. Вода, согласно [80], способствует появлению люминесценции в ряде комплексов хлорида Pt(II) с солью дисульфида натрия 4,7-дифенил-1,10-фенантролина и 2-(2,4-дифлуорофенил)пиридином; 2-фенилпиридином или бензохинолином. Эти комплексы не люминесцируют в растворе ДМСО из-за безизлучательной дезактивации термически заселённых *d-d* состояний. Комплексы «разгораются» в водном растворе с максимумом эмиссии в диапазоне 656-700 нм. Авторы связывают это с появлением переноса заряда металл-металл-лиганд, возникающего из-за самосборки, которая в конечном счете зависит от тонкого баланса между гидрофобностью расширенных π -систем и заряженных сульфоно-групп. В случае комплексов Eu(III) – Eu(btfa)₃ (Hbtfa – бензилтрифторацетат) обнаружено аномальное увеличение интенсивности люминесценции в водных растворах. В безводном комплексе (раствор в толуоле) квантовый выход равен 2.7%, константа скорости излучательного перехода равна 640 с⁻¹, а безизлучательного перехода – 23000 с⁻¹. В случае добавления H₂O параметры изменяются – квантовый выход и константа скорости излучательного перехода увеличиваются до 21% и 2000 с⁻¹, а безизлучательного перехода уменьшается до 7700 с⁻¹. Авторы работы показали, что добавление тяжелой D₂O воды приводит к ещё более сильному изменению параметров – 32%, 2700 с⁻¹ и 5400 с⁻¹. Количество молекул воды имеет важное значение в таком поведении: в первую координационную сферу Eu(III) может войти максимум три молекулы воды, избыток начинает образовывать ассоциаты во внешней сфере. Наблюдаемый изотопный эффект показывает, что в системе, существуют два противоположных эффекта. Первый – тушение люминесценции редкоземельных ионов молекулами воды, координированными во внутренней сфере Eu(III); а второй – увеличение интенсивности люминесценции из-за образования внешнесферных водородных связей между водой и хелатным лигандом (с атомами фтора или арильным заместителем). Стоит отметить, что исследование влияния внешних воздействий достаточно непростая задача, т.к. зачастую сопряжена с большим числом трудностей (например, малой величиной взаимодействия; наложением образования внутрисферных комплексов, степень которого сильно зависит от прочности гидратной оболочки и природы внешнесферных лигандов и многое другое [81]). Вообще исследование увеличения интенсивности люминесценции за счёт эффектов самосборки является актуальной задачей. Здесь стоит немного рассмотреть эффекты, связанные с агрегацией. Увеличение интенсивности эмиссии, вызванное агрегацией атомов и молекул, является необычным (аномальным) явлением, связанным со свободным вращением различных групп молекулы в растворах. Уменьшение подвижности молекул при кристаллизации или агрегации приводит к уменьшению безизлучательных потерь, что и способствует

увеличению интенсивности люминесценции. Наиболее часто встречается обратное явление – например, концентрационное тушение, которое связано как с самопоглощением, так и с образованием нефлуоресцирующих ассоциатов. Однако направление, связанное с исследованиями эффектов усиления люминесценции при агрегации атомов и молекул, сейчас интенсивно развивается благодаря востребованности в различных практических приложениях. В данной главе будет рассмотрено ещё несколько примеров – воздействие молекул воды и связанных с этим эффектов размерности. Тема размерности соединений в литературном обзоре не выделена в виде отдельной главы, но обсуждается в результатах работы, поэтому, стоит процитировать ряд работ, посвященных этому вопросу. Размерность вещества или активных центров, подвергающихся гидратации, может являться исключительно важным параметром при рассмотрении влияния гидратации. Например, в работе [82] показано, что нанокластеры меди могут быть стабилизированы молекулами глутатиона, с образованием агрегатов с длительным временем жизни люминесценцией ($\lambda_{эм}=627$ нм; $\tau \approx 15$ мкс; квантовый выход 1.9%). Однако добавление даже незначительного количества молекул воды в дисперсию нанокластеров в ДМСО приводит к значительному тушению люминесценции (при $4 \cdot 10^{-4}$ объёмных процента воды к ДМСО приводит к уменьшению интенсивности в почти два раза, а $15 \cdot 10^{-4}$ - к уменьшению на порядок) за счёт дезагрегации кластеров. Добавление дициклогексилкарбодиимида (равный объём добавленной ранее воды) приводит к полному восстановлению интенсивности люминесценции за счёт эффекта повторной агрегации наночастиц. Процесс дезагрегации-агрегации кластеров может быть повторён неоднократно. Как утверждают авторы, такое специфическое поведение системы способствует обнаружению следовых количеств воды (на уровне 10^{-6}) в апротонных растворителях, что обеспечивает появление чрезвычайно чувствительного метода обнаружения воды, за счёт «включения» и «выключения» люминесценции. Вообще, исследований эффектов самосборки и гидратации кластеров меди представлено в литературе достаточно много [83, 84]. Стоит, однако, заострить внимание, что кластеры меди могут диспропорционировать и окисляться молекулами воды. Так, в теоретической работе [85] показано, что кластеры меди, осажденные на подложку из ZnO, с нечетным числом атомов (один или три) окисляются (тример сначала окисляется, а затем диссоциирует на димер и мономер) при адсорбции воды, тогда как четные кластеры (состоящие из двух и четырёх атомов) остаются неокисленными даже при адсорбции молекулы воды. Такой эффект наблюдается и в более сложных органических молекулах. Например, в работе [86] показано, что производное соединение дигидроциклопентандена обладает люминесценцией в кристаллической фазе, а в безводных растворах дихлорметана и тетрагидрофурана люминесценции практически не наблюдается (слабая интенсивность с квантовым выходом 0.16%), а в смеси 1:9 тетрагидрофуран:вода люминесценция разгорается (слабая интенсивность с квантовым выходом 11.7%) за счёт агрегации молекул в наночастицы с диаметром 10-30 нм. Более подробно про

эффекты, связанные с агрегацией атомов и влияния молекул сольватов представлено в обзорных статьях группы авторов [87, 88]. Таким образом, молекулы воды могут как тушить люминесценцию за счёт появления дополнительных каналов безизлучательной дезактивации, так и усиливать, например, за счёт способствованию самосборке молекул в агрегаты.

1.4. Влияние света на строение и свойства соединений

Ещё одно воздействие, которое будет рассмотрено в литературном обзоре – это влияние света на соединения (например, фотодиссоциация, фотополимеризация, фотосублимация, фотоокисление-фотовосстановление, фотоперенос протона и многое другое). В этой главе кратко представлен именно внутримолекулярный фотоперенос протона, который представлен также в результатах работы, где будет исследован методом ФЛ. Фотоперенос протона является актуальным направлением, в связи с появлением новых методов и подходов исследований, как экспериментальных (пикосекундные лазеры), так и теоретических (квантово-химические расчёты). Практическое применение таких систем, например, в качестве флорестабилизаторов, сенсоров ионов металлов, оптических переключателей, в качестве флуоресцентных зондов для измерения трансмембранного потенциала в клеточных мембранах [89] обеспечивает актуальность данного направления. Выделяют два типа внутримолекулярного фотопереноса протона – по системе водородных связей и без таковых [90]. В данной работе будет рассмотрен именно первый тип, отмечу лишь, что механизмы этих реакций существенно различаются. За счёт поглощения света органической молекулой и, как следствие, перехода в возбужденное состояние, в ней происходит перераспределение электронной плотности. Например, в молекулах с N и O гетероатомами происходит изменение плотности неподеленной электронной пары у гетероатома, вследствие чего может происходить перенос протона. При этом константы скорости фотопереноса протона первого типа в комплексах составляют порядка 10^{14} - 10^{11} с⁻¹, что примерно соответствует времени колебаний протона. Очень хорошо изученным объектом фотопереноса протона является 3-гидрофлаван (производная хромона) [91]. Это соединение изучено статическими и время-разрешенными методами: зависимость кинетики фотопереноса протона от растворителя, температуры, изотопов и заместителей. В работе показано, что фотоперенос протона в метиловом спирте проявляется в виде двух полос люминесценции (исходная форма ($\lambda=413$ нм) и оптический таутомер ($\lambda=530$ нм)). Для полосы оптического таутомера в время-разрешенном спектре эмиссии наблюдается вначале рост интенсивности люминесценции с максимумом на $\tau \approx 100$ пс (для исходной формы $\tau \approx 10$ пс), что говорит о процессах «накачки» оптического таутомера. В работе [92] прямыми методами показано, что в 3-гидроксифлавоне существует дополнительный канал фотопереноса протона в S_2 состоянии со скоростью $k=1/\tau=0.8 \cdot 10^{12}$ с⁻¹. Эта работа является важным примером, показывающим, что различные фотопрцессы могут протекать

со скоростями, сравнимыми с релаксацией из $S_{n \geq 2}$ на S_1 состояние. Это, отчасти, показывает, что ФЛ не всегда происходит из первых возбужденных состояний (синглетного и/или триплетного), как обычно считается, за счёт быстрой скорости безызлучательной релаксации с высоких ($n \geq 2$) энергетических уровней. Это эмпирическое правило фотохимии, не имеющего теоретического обоснования, называется правилом Каши. Из этого правила существуют исключения, такие как азулен, овален, циклазин [93, 94]. Так, для азулена показано наличие люминесценции при переходе не только между уровнями $S_2 \rightarrow S_0$, но и между уровнями $S_2 \rightarrow S_1$. Такое поведение часто в литературе обозначают как нарушение правил Каши. В соединении 5-(3-гидрокси-4-оксо-4H-хромен-2-ил)тиофен-2-карбальдегиде [95] имеет место как фотоперенос протона, так и нарушение правил Каши, но авторы работы показали, что прототипное соединение (без карбонильной группы), имеет практически незначительное отклонение от правила Каши, показывая, что структура флуорофора чрезвычайно важна для наблюдения таких эффектов. Авторы работы сформулировали несколько критериев для наблюдения такого рода эффектов исходя из теоретических соображений. Эти критерии являются некими тривиальными общими соображениями, основанными на скоростях реакций, и поэтому здесь приведены не будут.

Стоит отдельно обратить внимание, что частично данное направление пересекается с предыдущей главой, что частично упомянуто выше. Дело в том, что процесс и механизм внутримолекулярного фотопереноса протона сильно зависит от окружения, т.е. от молекул растворителя, но фотоперенос протона наблюдается, в том числе, и в твердых телах. В работах [96, 97] показано, как изменяется поведение системы с фотопереносом протона в различных растворителях. Например, в [98] показано, что для 2,5-дигидроксифенил нафталина в растворе MeCN наблюдается фотоперенос протона, причем, добавление молекул воды приводит к батохромному сдвигу и уменьшению интенсивности полосы люминесценции. В случае схожей молекулы 2,5-дигидроксифенил фенантрена в растворе MeCN наблюдается фотоперенос протона, но добавление воды приводит к двукратному увеличению интенсивности люминесценции (авторы связывают это с «блокировкой» водой безызлучательной дезактивации) и батохромному сдвигу, а большая концентрация – к значительному ослаблению люминесценции. Тушение люминесценции носит нелинейный характер, указывая на тушение синглетного возбужденного состояния органических молекул кластерами воды. В работах [99, 100] показано, что чувствительные к окружению метки представляют собой новый привлекательный инструмент для мониторинга биомолекулярных взаимодействий. Для N-(2-фуран-2-ил-3-гидрокси-хромон-6-ил) янтарной кислоты показано, что отношение интенсивностей и положение максимумов ФЛ исходной формы (N^*) и оптического таутомера (T^*) зависит от типа растворителя. В неполярном апротонном растворителе в этилацетате, например, наблюдается эмиссия преимущественно из таутомерной формы и, соответственно, отношение интенсивностей ФЛ I_{N^*}/I_{T^*} очень мало. В более полярном апротонном растворителе (ДМФ) проис-

ходит значительное увеличение I_{N^*}/I_{T^*} , батохромный сдвиг полос (4-11 нм) и уменьшение квантового выхода с 13 до 6.9%. В протонном растворителе ещё сильнее увеличивается отношение I_{N^*}/I_{T^*} . Это показывает, что донорная способность протонного растворителя ингибирует реакцию фотопереноса протона и уменьшает эмиссию T^* . Авторы отмечают, ещё несколько особенностей: отношение I_{N^*}/I_{T^*} увеличивается с полярностью растворителя (на примере спиртов); добавление воды в раствор метанола приводит к ещё большему увеличению отношения I_{N^*}/I_{T^*} и приближает это значение к величине, полученной в натрий-фосфатном буферном растворе (такой натрий-фосфатный буферный раствор используется в биологических исследованиях). Также авторы работы исследовали изменение фотолюминесцентных свойств вышепредставленного соединения в натрий-фосфатном буферном растворе при присоединении его к различным пептидам и показали, что комплекс чувствителен к окружению (различного рода пептидам и их концентрациям), а не к молекулярной массе комплекса пептид-олигонуклеотид, и авторы предлагают использовать такую простую методику для качественного и количественного наблюдения взаимодействий между пептидами и олигонуклеотидами.

Однако не всегда, хотя нередко, фотоперенос сопровождается ФЛ. В работе [101] показано для 1-гидроксипирен-2-карбальдегида оптическим поглощением и квантово-химическими расчётами наличие внутримолекулярного фотопереноса протона ($\tau=158$ фс) (между атомами кислорода карбальдегида и гидроксигруппы) без люминесценции в циклогексане за счет наличия интеркомбинационной конверсии ($\tau\approx 11$ пс) с последующей безизлучательной дезактивацией. Согласно квантово-химическим расчетам, потенциальные кривые состояния S_1 и T_2 пересекаются при изменении положения протона, обеспечивая интеркомбинационную конверсию и безизлучательную дезактивацию. В геометрически близком соединении с замещением гидроксильной группы на метильную отсутствует фотоперенос протона, но люминесценция наблюдается, что объясняется авторами отсутствием интеркомбинационной конверсии.

В конце данного раздела стоит указать, что данное направление ещё слабо изучено, несмотря на большое количество работ в этой области. К проблемам можно отнести, во-первых, прогнозирование веществ с фотопереносом протона с последующей люминесценцией, во-вторых, наличие общих закономерностей поведения в растворах и твердых телах, в-третьих, наличие такого поведения, как (квази-)пересечение энергетических уровней и многое другое.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных металл-органическим комплексным соединениям, работы по получению новых комплексов и исследованию влияния внешних воздействий на их свойства остаются актуальными. Так, например, нерешенными проблемами остаются вопросы о влиянии старения и размерности соединений при изучении влияния внешних воздействий на их оптические и магнитные свойства.

1.5. Электронный парамагнитный резонанс

1.5.1. Общие сведения

Парамагнитный резонанс – физическое явление резонансного поглощения электромагнитного излучения парамагнитными частицами, помещенными в магнитное поле. Явление открыто Евгением Константиновичем Завойским в Казанском государственном университете.

Парамагнитным называется вещество, не имеющее макроскопического магнитного момента в отсутствие внешнего магнитного поля, но приобретающее его после приложения поля. Величина момента зависит от поля, а сам момент направлен в ту же сторону, что и поле. Это связано с тем, что частицы в веществе, в отсутствие магнитного поля, обладают, случайным по направлению, относительно друг друга, магнитным моментом. Из-за случайного направления, суммарный момент равен нулю. В магнитном поле же происходит упорядочение магнитных моментов, что приводит к появлению суммарного магнитного момента, отличного от нуля.

Известно, что при помещении парамагнетиков в магнитное поле, парамагнетик втягивается в это магнитное поле. Это происходит из-за наличия у парамагнетиков магнитных моментов, которые создаются неспаренными электронами. Принципиально электронным парамагнетизмом обладают [102]:

- все атомы, ионы и молекулы с нечётным числом электронов (H, Na, NO, NO₂);
- фтомы, молекулы с чётным числом электронов, обладающих отличным от нуля результирующим моментом количества движения либо в основном состоянии (например, O₂), либо в возбуждённом состоянии (например, ароматические соединения);
- ионы, имеющие частично заполненные внутренние оболочки (Cu²⁺, Fe³⁺ и т.д.);
- свободные радикалы, являющиеся химическими соединениями с неспаренными электронами на молекулярной орбите (CH₃ и др.);
- свободные электроны в вакууме, металлах, полупроводниках;
- радиационные дефекты в кристаллах полупроводников, диэлектриков.

1.5.2. Принципы ЭПР-спектроскопии

У электрона имеется собственный магнитный момент, связанный с тем, что электрон, являясь заряженной частицей с собственным моментом импульса, создает направленное магнитное поле. Если поместить электрон во внешнее магнитное поле, то его магнитный момент начинает прецессировать вокруг вектора магнитного поля. В соответствии с принципами квантовой механики магнитный момент квантовой частицы J квантуется на какое-либо выделенное направление, т.е. имеет дискретные значения от $+J$ до $-J$. В отсутствие магнитного поля, частица, при наличии проекций магнитного момента $+J \dots -J$, энергетические уровни вырождены. Магнитное поле приводит к снятию вырожде-

ния и появлению $2J + 1$ уровней за счет взаимодействия проекций магнитного момента с магнитным полем $(+J \dots -J) g\beta H$. Расстояние между подуровнями с $\Delta M = 1$ определяется выражением:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = g * \beta * H = h * \vartheta \quad (15)$$

где h – постоянная Планка, ϑ – частота перехода между уровнями.

Если подвести к системе высокочастотное излучение, возникнут вынужденные электронные переходы. При тепловом равновесии распределение электронов по подуровням подчиняется закону Больцмана, согласно которому отношение заселенностей подуровней определяется выражением:

$$\frac{n_-}{n_+} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{g * \beta * H}{kT}\right) \quad (16)$$

где n_+ и n_- – заселенности верхнего и нижнего уровней, T – абсолютная температура. Таким образом, число переходов с нижнего уровня на верхний уровень будет больше, т.е. будет наблюдаться поглощение излучения. Разрешенными переходами в ЭПР-спектроскопии называются переходы с изменением проекции спина электрона на $\Delta m_s = \pm 1$ без изменения проекции спина ядра $\Delta m_I = 0$. В некоторых случаях возможно наблюдение «запрещенных» переходов, о которых говорится ниже.

1.5.3. Теория ЭПР

Гамильтониан

Гамильтониан – это оператор, который, действуя на волновую функцию конкретной системы, даёт допустимые значения уровней энергии этой системы. Спиновым гамильтонианом называют гамильтониан, содержащий только спиновые операторы (метод спинового гамильтониана, играющий важную роль в теории парамагнитных центров, был предложен А. Абрагамом совместно с М. Прайсом [103]). Общий гамильтониан иона, находящегося в кристаллической решетке, с приложенным внешним магнитным полем может быть записан следующим простым образом (Табл. 1):

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_V + \hat{H}_{LF} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{ED} + \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_{NZ} + \hat{H}_Q \quad (17)$$

Электронное спин-спиновое диполь-дипольное взаимодействие

Электрон обладает собственным магнитным дипольным моментом, обусловленным наличием собственного ненулевого спина, который создаёт магнитное поле вокруг себя. Это поле воздействует на соседние электроны системы, также обладающие магнитным дипольным моментом, причём остальные электроны аналогичным образом действуют и на первый электрон. Такое взаимодействие называется электронным спин-спиновым диполь-дипольным взаимодействием (обычно в ЭПР-спектроскопии уточнение электронное спин-спиновое опускается и взаимодействие обозначается просто диполь-дипольное).

Операторы гамильтониана с характерными величинами взаимодействия

Гамильтониан	Взаимодействие	Величина (см ⁻¹)	Общая формула
\hat{H}_V	Электрон-электронное	10 ⁵	$\sum_{k>j=1}^n \frac{e^2}{r_{kj}}$
\hat{H}_{LF}	Поле лигандов	10 ⁴	$\sum_k -eV(x_k, y_k, z_k)$
\hat{H}_{LS}	Спин-орбитальное	10 ² -10 ³	$\lambda \hat{L} * \hat{S}$
\hat{H}_{ED}	Электронное спин-спиновое взаимодействие	10 ⁻¹ -1	$\beta_e^2 r_{12}^{-3} \left[\hat{s}_1 \hat{s}_2 - \frac{3(\hat{s}_1 \hat{r}_{12})(\hat{s}_2 \hat{r}_{12})}{r_{12}^2} \right]$
\hat{H}_{EZ}	Электронное Зеемановское	10 ⁻¹	$\beta_e (\hat{L} + g_e \hat{S}) H$
\hat{H}_{HF}	Электрон-ядерное	10 ⁻² -10 ⁻⁴	
\hat{H}_{HFA}	Анизотропная часть		$\hat{S} \hat{A} \hat{I}$
\hat{H}_{HFI}	Изотропная часть		$\frac{8\pi}{3} g \beta_e g_N \beta_N \psi_0 ^2$
\hat{H}_{NZ}	Ядерное Зеемановское	10 ⁻² -10 ⁻³	$-\beta_N \hat{H} g_N \hat{I}$
\hat{H}_Q	Ядерное квадрупольное	10 ⁻³	$\frac{3eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]$

r_{kj} – расстояние между k^m и j^m электронами; V – потенциал электрического поля; x_k, y_k, z_k – координаты k^{200} электрона; λ – константа спин-орбитального взаимодействия; \hat{L} – оператор суммарного орбитального момента; \hat{S} – оператор суммарного спинового момента; \hat{s}_i – оператор спина i^{20} электрона; Q – квадрупольный момент; $|\psi_0|^2$ – плотность электронной волновой функции на ядре

Если рассматривать двухэлектронную систему со спинами электронов s_1 и s_2 , параллельных друг другу (триплетное состояние), то можно перейти от члена спин-гамильтониана вида \hat{H}_{ED} (Табл. 1) к спиновому гамильтониану, выраженному полностью через общий спин S системы. В таком случае, эффективный спиновый гамильтониан можно представить в виде $\hat{H}_D = \hat{S} D \hat{S}$, где D – симметричный бесследовый тензор, называемый тензором расщепления в нулевом поле. В системе главных осей, тензор D можно представить с помощью двух независимых констант D и E : $\hat{H}_D = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$. Наличие в системе двух взаимодействующих спинов по диполь-дипольному механизму приводит к снятию вырождения уровней даже в отсутствии внешнего магнитного поля.

При высоких значениях магнитного поля, когда спин полностью квантуется вдоль направления поля, уровни энергии можно классифицировать согласно проекциям спина m_s и выполняется классическое правило отбора $\Delta m_s = \pm 1$. При низких полях оператор \hat{S}_z имеет ненулевые матричные элементы между состояниями ψ_x и ψ_y , поэтому если переменное магнитное поле направлено вдоль H_z , то будут возможны переходы с $\Delta m_s = \pm 2$. Такие переходы называют запрещёнными переходами (такие переходы не нарушают обычные правила отбора, поскольку справедливо только для собственных значений

функции \hat{S}_z), а линии в спектрах ЭПР называют линиями половинного поля. Положение линии половинного поля зависит от значений D и E и определяется $(h\nu)^2 = 4(g\beta H_{\text{мин}})^2 - \frac{4}{3}(D^2 + 3E^2)$.

Анализ диполь-дипольного взаимодействия в рамках модели точечных диполей позволяет определить расстояние между парамагнитными центрами (в СГС): $r^3[\text{см}^3] = \beta^2 \frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{2|D|}$.

Электронное Зеемановское взаимодействие

Вклад электронного Зеемановского взаимодействия в гамильтониан из-за квантования вектора намагниченности имеет вид, указанный в Табл. 1. В первом порядке теории возмущения спиновый и орбитальный момент можно объединить в угловой момент, тогда $\hat{H}_{EZ} = \beta_e(\hat{L} + g_e\hat{S})H = \beta_e g H \hat{J}_z$ при $z \parallel H$, где g – фактор Ланде: $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$, где J – полный момент, L – орбитальный момент, S – спиновый момент системы.

Таким образом, в магнитном поле произойдет расщепление основного состояния на $2J+1$ эквидистантных подуровня с соответствующими значениями J_z . Простейший случай: $S=1/2$, $L=0$, описывает базовые принципы ЭПР. Такое приближение справедливо, в случае малости спиновых взаимодействий по отношению к орбитальным. Для парамагнитного центра в кристаллическом поле такое приближение не выполняется, т.к. $L \approx 0$, расщепление становится анизотропным, g -фактор становится тензором второго ранга. Значения g -тензора дают информацию о расположении, окружении и локальной симметрии парамагнитного центра.

Электрон-ядерное взаимодействие

Электрон-ядерное взаимодействие (сверхтонкое взаимодействие (СТВ)) обусловлено взаимодействием магнитного момента электрона с магнитным моментом ядра. Такое взаимодействие приводит к расщеплению уровней энергии и спектроскопических линий (Сверхтонкая структура (СТС)).

При наличии сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром, со спином I , линия поглощения ЭПР расщепляется на $(2I+1)$ компонент СТС равной интенсивности. В том случае, когда взаимодействие происходит между n эквивалентными ядрами, в спектре возникают $2 * I * n + 1$ линий, между неэквивалентными ядрами максимально возможно количество линий $\prod_k(2 * I_k + 1)$ [104]. s -орбиталь вносит независимый от направления вклад в волновую функцию (изотропное или Ферми контактное взаимодействие), другие орбитали – зависящий от направления орбитали и приложенного поля. Таким образом, анизотропная часть отражает радиальное поведение волновой функции. На основании этих данных величина спиновой плотности на ядре может быть вычислена на основании экспериментально полученных констант СТВ (A) и значений констант СТВ свободных атомов (A^*), которые рассчитаны и являются табличными данными [105, 106], согласно:

$$\rho_{\text{на ионе}} = \frac{A_{\text{iso}}}{A_{\text{iso}}^*} + \frac{A_{\text{aniso}}}{A_{\text{aniso}}^*}, \quad A_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2 * A_{\perp}), \quad A_{\text{aniso}} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} - A_{\perp}) \quad (18)$$

Если взаимодействие электрона происходит с ядрами окружения парамагнитного центра, то говорят о суперсверхтонком взаимодействии, связанном с локальной симметрией парамагнитного центра.

Ядерное Зеемановское и ядерное квадрупольное взаимодействия

Ядро атома, обладающее ядерным спином $I \neq 0$, в присутствии внешнего магнитного поля ведёт себя таким же образом, как и электрон. Вклад в спиновый гамильтониан см. Табл. 1. Такое взаимодействие характеризуется ядерным g -фактором и является различным для разных магнитных ядер. Причём, для разных изотопов величина и знак ядерного g -фактора различны. Поэтому, необходимо учитывать не только величину ядерного g -фактора для элемента, но и естественную распространенность каждого изотопа в природе и электрический квадрупольный момент каждого ядра.

Ядра со спином $I > 1/2$, находящиеся в градиенте электрического поля от электронных оболочек локального окружения, взаимодействуют с полем, что приводит к расщеплению уровней энергии, даже в отсутствии внешнего магнитного поля (по аналогии с диполь-дипольным взаимодействием). Такое взаимодействие называется ядерное квадрупольное взаимодействие. Вклад в спиновый гамильтониан см. Табл. 1. Исследование ядерных квадрупольных взаимодействий позволяет получить сведения о природе химической связи.

В ЭПР-спектроскопии два вышеописанных взаимодействия обычно можно рассматривать в рамках теории возмущения относительно электронного Зеемановского взаимодействия. При этом энергия ядерного Зеемановского и ядерного квадрупольного взаимодействий может быть сопоставима с энергией электрон-ядерного взаимодействия (см. Табл. 1), что приводит к невозможности корректного использования теории возмущения из-за наличия близких по величине энергии вкладов. В спектрах ЭПР наличие ядерного Зеемановского взаимодействие может приводить к увеличению числа линий спектра, за счёт появления «запрещённых» по ядерному спину переходов с $\Delta m_I = \pm 1$, в случае ядерного квадрупольного взаимодействия – в том числе, за счёт переходов с $\Delta m_I = \pm 2$.

Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля (ТКП) — квантово-химическая модель, в которой электронная конфигурация соединений переходных металлов описывается как состояния иона либо атома, находящегося в электростатическом поле, создаваемые окружающими ионами, атомами или молекулами.

Общие положения ТКП: рассматриваются соединения, состоящие из катиона переходного металла и лигандов, связанных электростатическим взаимодействием; лиганды рассматриваются как точечные заряды, являющиеся источником электростатического поля; взаимодействие цен-

трального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей орбиталей центрального атома и распределения электронов на них.

ТКП позволяет предсказать или интерпретировать оптические спектры поглощения и спектры электронного парамагнитного резонанса кристаллов и комплексных соединений, а также эн- тальпий гидратации и устойчивости в растворах комплексов переходных металлов.

Для ионов переходных элементов (с неполностью заполненными d -, f -оболочками) в полу- проводниках и диэлектриках характерно малое отличие в волновых функциях d - или f - состояний в кристалле от таковых для свободных ионов. При этом энергетические уровни d - или f - состояний оказываются глубоко внутри запрещённой зоны кристалла, а волновые функции оказываются сла- бо возмущёнными действующим на них кристаллическим окружением. Это объясняется сильной локализацией электронной плотности d - и f -состояний, часто в пределах первой и второй коорди- национных сфер [102], поэтому зачастую для расчетов используют метод теории возмущения, но вычисления оказываются громоздкими, поэтому, когда необходимо качественно понять характер расщепления, используют знание симметрии кристалла. Если не брать в расчет спин-орбитальное взаимодействие, то состояние любого d электрона 5-кратно вырождено. Представляя волновые функции для d электрона в действительной форме, получаем:

$$\begin{aligned} \varphi_{d,z^2} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} * \frac{3z^2 - r^2}{\sqrt{3} * r^2}, \varphi_{d,x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} * \frac{x^2 - y^2}{r^2} (e - \text{состояния}) \\ \varphi_{d,xy} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} * \frac{2xy}{r^2}, \varphi_{d,yz} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} * \frac{2yz}{r^2}, \varphi_{d,xz} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} * \frac{2xz}{r^2} (t_2 - \text{состояния}) \end{aligned} \quad (19)$$

Симметрия окружения парамагнитного центра позволяет качественно понять, как расщепля- ются d -уровни парамагнитного центра в присутствии того или иного поля лигандов. При этом по структурным данным окружения парамагнитного центра можно прогнозировать вид спектров ЭПР. Можно выполнять и обратную задачу, т.к. по величине и симметрии g -тензора в спектрах ЭПР можно определить симметрию ближайшего окружения парамагнитного центра [107].

1.5.4. Обменное взаимодействие

Помимо взаимодействий электрона с ядром, внешним магнитным полем и кристаллической решеткой, в системе может существовать и взаимодействие между магнитными ионами путем обме- на энергией между ними из-за перекрывания электронных орбиталей ионов с учетом спина. Обмен- ное взаимодействие представляет собой чисто квантовый эффект и приводит к зависимости значения энергии системы частиц от полного спина системы. Согласно принципу Паули два фермиона не мо-

гут находиться в тождественных состояниях, поэтому электроны с параллельными спинами не существуют в перекрывающихся областях, в связи с чем такие электроны испытывают дополнительное отталкивание. В то же время в случае антипараллельных спинов возникает дополнительное притяжение, которое играет ключевую роль при образовании химической связи. Обменное взаимодействие существует между всеми фермионами и не зависит от существования других типов взаимодействия. Обменный интеграл в двухэлектронной системе представляет собой полуразность энергий триплетного и синглетного состояний. Если интеграл больше 0, то основное состояние – триплетное, и системе энергетически выгодно находиться в состоянии с параллельными спинами; если меньше 0, то основное состояние – синглетное, и системе энергетически выгодно находиться в состоянии с антипараллельными спинами. Первый случай является основной причиной ферромагнетизма в материалах, второй – может приводить к образованию антиферромагнитного упорядочения. Как правило, прямое обменное взаимодействие является близкодействующим и ограничивается взаимодействием между электронами на одном атоме или на ближайших соседях.

Если расстояние между магнитными ионами большое для прямого обмена, в системе может существовать и другой канал обмена: косвенное обменное взаимодействие, обусловленное перекрыванием волновых функций взаимодействующих частиц с волновыми функциями частиц-посредников. Посредниками могут выступать электроны проводимости. Такое взаимодействие называется взаимодействием Рудермана — Киттеля — Касуя — Иосиды (РККИ-обменное взаимодействие). Другими посредниками могут выступать немагнитные ионы (в случае диэлектрика, называется суперобменным взаимодействием). Наблюдается преимущественно в металлах переходной группы за счёт перекрывания *d*-орбиталей катионов и *p*-орбитали анионов. Интегралы перекрывания орбиталей и геометрия взаимного расположения связей определяют косвенное обменное взаимодействие, приводя к гибридизации орбиталей. При этом возникает система уровней энергии, соответствующая суммарному спину взаимодействующих парамагнитных ионов. И в зависимости от знака обменного взаимодействия реализуется либо ферромагнитное, либо антиферромагнитное взаимодействие.

В спектрах ЭПР обменное взаимодействие проявляется в виде уширения линий. Это связано с тем, что парамагнитные центры находятся в эффективном магнитном поле, равном сумме внешнего и внутреннего полей. Причем внутреннее поле из-за обменного механизма является локально изменяющимся, что и приводит чаще всего к уширению. Однако может происходить и так называемое обменное сужение линии, если в системе идентичных ионов имеется изотропный обмен, связанное с усреднением влияния локального поля и с уменьшением времени спин-спиновой релаксации T_2 , которое зависит от расстояния между парамагнитными центрами и конфигурации обменного механизма [103].

1.6. Люминесценция

1.6.1. Общие сведения

Люминесценция как явление известна не одно столетие, однако одним из учёных, способствующих становлению люминесценции в качестве мощного метода изучения вещества, является Сергей Иванович Вавилов. Он сформулировал основные понятия данного раздела науки, установил ряд закономерностей, провел большое количество экспериментов и, по сути, определил само понятие люминесценции. Согласно С. И. Вавилову, люминесценция является избытком над температурным испусканием тела, если это избыточное излучение обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний. Обычно под такими временами понимаются величины более 10^{-15} с, чтобы отделить люминесценцию от таких явлений, как рассеяние и отражение света, комбинационное рассеяние и других типов неравновесного испускания [108]. Сам процесс люминесценции кратко можно представить как переход молекулы на возбужденный электронный уровень с последующей колебательной релаксацией в возбужденном состоянии и переход на основной электронный уровень либо с испусканием света. В зависимости от источника возбуждения можно выделить различные типы люминесценции: ФЛ (под действием света); хемилюминесценцию (под действием энергии химических реакций); сонолюминесценцию (под действием звука высокой частоты); рентгенолюминесценцию (под действием рентгеновского излучения); пьезолюминесценцию (под действием давления); электролюминесценцию (при прохождении электрического тока); катодолюминесценцию (под действием электронного пучка) и другие. В данной работе будет освещена только фотолюминесценция.

1.6.2. Фотолюминесценция

Фотолюминесценция – это люминесценция, возникающая при поглощении инфракрасного, видимого или ультрафиолетового света. Фотолюминесценцию можно разделить на два вида – флуоресценция и фосфоресценция. Флуоресценция соответствует релаксации с испусканием квантов света между уровнями одинаковой мультиплетности, а фосфоресценция – между уровнями разной мультиплетности (энергия кванта флуоресценции больше энергии кванта фосфоресценции). Переходы с изменением мультиплетности являются «запрещёнными» переходами по спину, согласно правилам отбора, однако, например, спин-орбитальное взаимодействие может снимать такой запрет и переход с изменением мультиплетности становится возможным. Безызлучательные переходы с изменением мультиплетности называются интеркомбинационной конверсией, в то время как переходы без изменения мультиплетности ($S_i \rightarrow S_j$ и $T_i \rightarrow T_j$) называются внутренней конверсией (в отличие от фосфоресценции и флуоресценции, соответственно). Вероятность интеркомбинацион-

ной конверсии зависит от природы электронных состояний, между которыми происходит переход. Стоит отметить, что наличие «тяжелых» атомов с большой константой спин-орбитального взаимодействия увеличивает вероятность интеркомбинационной конверсии.

Различие в механизме переходов приводит к различиям во временах жизни возбужденного состояния. Одним из основных параметров фотолюминесценции является время затухания или высвечивания люминесценции, соответствующее уменьшению интенсивности люминесценции в e раз после снятия возбуждения и описывается экспоненциальным законом с учетом всех каналов снятия возбуждения:

$$I = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i} \quad (20)$$

где A_i – предэкспоненциальный множитель, характеризующий интенсивность люминесценции, τ_i – среднее время затухания i -го канала люминесценции. Эти параметры характеризуют относительный вклад каждой из компонент в общий спектр ФЛ. Времена высвечивания τ классической флуоресценции лежат обычно в диапазоне десятков пикосекунд – сотен наносекунд, а для фосфоресценции от микросекунд до тысяч секунд. Длительные τ для фосфоресценции обусловлены квантово-механическим запретом переходов, но эти запреты могут сниматься за счёт спин-орбитального взаимодействия (смещению уровней с разной спиновой мультиплетностью). Представленные границы времён высвечивания являются достаточно условными и зависят от процессов, протекающих при фотовозбуждении. Например, для ТАЗФ, о которой будет подробнее описано ниже, времена жизни могут соответствовать временам фосфоресценции, т.е. быть достаточно длительными. Другим параметром ФЛ является выход люминесценции. В фотолюминесценции выделяют два типа: квантовый выход и энергетический выход. Квантовый выход $\varphi(E)$ определяется отношением числа излучённых квантов к числу поглощенных квантов определенной энергии E , а энергетический выход $\eta(E)$ определяется отношением энергии излучённых квантов к энергии поглощённых:

$$\varphi(E) = \frac{\int I_{\text{люм}} dE}{\int I_{\text{поглощение}} dE} = \frac{N_{\text{эмиссия}}(E)}{N_{\text{поглощение}}(E)}, \eta(E) = \varphi(E) * \frac{E_{\text{эмиссия}}}{E_{\text{поглощение}}} \quad (21)$$

Квантовый выход люминесценции лежит в пределах от 0 до 1, а энергетический выход не ограничен «сверху». Отличие φ от 1 обусловлено процессами тушения, например, внутренним (внутренняя конверсия и колебательная релаксация); концентрационным (самопоглощение люминесценции); статическим и динамическим (взаимодействие с образованием неизлучающего продукта) тушением. Квантовый выход люминесценции, согласно закону Вавилова, в целом не зависит от длины волны возбуждающего света [109]. Этот закон является следствием эмпирического правила Каши (см. ниже). Энергетический выход может быть больше 1 в, так называемых, анти-стоксовых

люминофорах [110, 111]. Действительно, согласно правилу Стокса-Ломмеля, для спектров ФЛ наблюдается стоксов сдвиг относительно линии возбуждения люминесценции (ВЛ). Однако, за счёт двухфотонных процессов, ап-конверсии или термической заселённости колебательных и/или вращательных уровней основного состояния («горячие» полосы) будет наблюдаться анти-стоксов сдвиг, и энергия излученного кванта будет больше, чем энергия поглощенного кванта [112]. Правило Каши – это эмпирическое правило, согласно которому, многоатомные молекулярные объекты люминесцируют с заметным выходом только из нижнего возбужденного состояния данной мультиплетности (т.е. S_1 или T_1) [109]. Таким образом, даже если при поглощении происходит переход $S_0 \rightarrow S_{n>1}$ на любой колебательный подуровень, то затем первично следует релаксация $S_{n>1} \rightarrow S_1$ на основной колебательный подуровень, и только после этого реализуются дальнейшие механизмы, такие как люминесценция, интекомбинационная конверсия, фотопереносы, фотохимические реакции и др. [113]. Однако из этого эмпирического правила существуют исключения (например, азулен, циклазин, овален и др.) [94]. Таким образом, фотолюминесценция является достаточно сложным методом исследования, но вместе с этим получаемая информация этим методом (выход, времена жизни, поляризация, соотношение интенсивностей полос люминесценции и др.) позволяет охарактеризовать вещество и понять механизмы, протекающие при его фотовозбуждении, например, природу перехода (флуоресценция или фосфоресценция), наличие процессов переноса возбуждения и каналов релаксации. Фотолюминесцентный метод используется для анализа и контроля протекания химических и биохимических реакций, для исследования быстро протекающих реакций в молекулах. Высокая чувствительность метода применяется для обнаружения следовых количеств фотолюминесцирующих примесей и дефектов. В медицине метод используется для определения антител, гормонов, лекарственных препаратов.

1.6.3. Термически активированная замедленная флуоресценция

Кроме вышеописанных типов фотолюминесценции – флуоресценции и фосфоресценции – можно отдельно выделить замедленную флуоресценцию, которая спектрально расположена в области флуоресценции, но имеет характерное для фосфоресценции время затухания. Большие времена затухания флуоресценции связаны с тем, что перед испусканием кванта система находится сначала в состоянии T_1 , из которого затем переходит в состояние S_1 , с последующей эмиссией кванта. Различают два вида замедленной флуоресценции – *типа Р* и *типа Е*. Здесь будет рассмотрена только замедленная флуоресценция второго типа. Она возникает за счет термической активации молекул в триплетном состоянии $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$. Для замедленной флуоресценции этого типа характерны следующие признаки [114]:

- спектры быстрой и замедленной флуоресценции совпадают;
- время жизни замедленной флуоресценции равно времени жизни фосфоресценции;
- интенсивность замедленной флуоресценции пропорциональна первой степени интенсивности источника возбуждения;
- отношение интенсивности замедленной флуоресценции к интенсивности фосфоресценции уменьшается экспоненциально с понижением температуры.

ТАЗФ в основном характерна для соединений, у которых синглет-триплетное расщепление менее 40 кДж/моль. Явление замедленной флуоресценции служит мощным средством для исследования свойств веществ.

1.6.4. Внутримолекулярный фотоперенос протона в возбужденном состоянии

Отдельно стоит обратить внимание и более подробно описать использование метода ФЛ для изучения одной из элементарных фотохимических реакций – фотопереноса протона. За время жизни электронно-возбужденных состояний может происходить быстрый перенос атома водорода между кислотными и основными группами молекулы, соединенными, помимо прочего, сильной водородной связью. В качестве координаты реакции потенциальных кривых рассматривается перемещение (расстояние) атома водорода от одной группы к другой. Быстрота процесса обусловлена небольшой высотой барьера на потенциальной поверхности [115]. После фотопереноса происходит релаксация, которая может протекать безызлучательно или с испусканием кванта света с последующим переносом протона в основном состоянии. Таким образом, фотолюминесценция является одним из ключевых методов исследования таких реакций. Фотоперенос протона носит статистический характер и имеет конечное время, поэтому одновременно могут сосуществовать оба возбужденных таутомера, которые могут люминесцировать по-разному, что часто проявляется в растворах, причем тип растворителя [116] (полярность, «протонность») влияет на концентрацию таутомеров и их люминесцентные свойства. Время фотопереноса сравнимо со временем колебаний протона в молекулах, т.е. порядка 10^{-13} с, например, в ОН-кислотах время составляет десятки фемтосекунд [89]. По отношению интенсивностей полос можно судить о концентрации таутомеров, что используется в биологии и медицине для количественного анализа. В кристаллической структуре фотоперенос протона усложнен большим количеством взаимодействий молекулы с окружением, например, с соседними молекулами и кристаллической решёткой.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и методы исследования

Спектры ЭПР записывались на автоматизированном спектрометре фирмы Varian E-109, работающем в X- и Q-диапазонах частот, оборудованном температурной приставкой, работающей в диапазоне 77-450К (ИНХ СО РАН). Программа передачи данных разработана к.х.н. Богуславским Е. Г. (ИНХ СО РАН). В качестве эталона использовались 1,1-дифенил-2-пикрил-гидразил (ДФПГ) и MgO: Mn²⁺. Часть спектров ЭПР была снята на спектрометре Bruker Elexsys E580 совместно с д.ф.-м.н. Фединым М. В., к.ф.-м.н. Вебером С. Л. (МТЦ СО РАН). Часть спектров ЭПР была снята на спектрометре Bruker ELEXSYS 500 в X-диапазоне частот в интервале температур 130-420К в диапазоне магнитных полей от -60 мТл до +60 мТл (ИК СО РАН) совместно с к.ф.-м.н. Якушкиным С. С.

Для обработки спектров ЭПР использовались пакеты программ Bruker WinEPR и Simfonia [117, 118], а также программный комплекс для Matlab – EasySpin [119].

Спектры ФЛ записывались на спектрометре Fluorolog 3 фирмы Horiba Jobin Yvon (ИНХ СО РАН), оборудованном безозоновой ксеноновой лампой 450 W непрерывного излучения, импульсной безозоновой ксеноновой лампой 50 W, охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010 с ФЭУ R2658, двойными монохроматорами источника и детектора выполненными по схеме Черни-Тернера. Абсолютные значения квантового выхода фотолюминесценции получены с помощью приставки к прибору – интегрирующей сферы Quanta-φ фирмы Horiba Jobin Yvon (ИНХ СО РАН). Температурные измерения проводились с помощью приставки OptistatDN фирмы Oxford Instruments (ИНХ СО РАН). Времена жизни возбужденного состояния в диапазоне наносекунды-десятки микросекунд записывались по принципу «старт-стоп» методики (Time-correlated single photon counting, TCSPC) на спектрометре Fluorolog 3, оборудованном NanoLED источниками возбуждения с NanoLED-C2 контроллером.

Структуры соединений получены методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker Nonius X8Apeх (ИНХ СО РАН) с графитовым монохроматором излучения (MoK_α и CuK_α), оборудованном 4k CCD детектором, с использованием метод φ- и ω-вращения.

Спектры комбинационного рассеяния получены Кожемяченко С. И. на спектрометре SPEX Triplemate (ИНХ СО РАН) с возбуждением аргоновым лазером ($\lambda = 488 \text{ nm}$) и спектральным разрешением 5 cm^{-1} .

Данные по магнитной восприимчивости были получены к.х.н. Богомяковым А. С на SQUID-магнетометре MPMSXL Quantum Design в температурном диапазоне 5-300К (МТЦ СО РАН).

2.2. Объекты исследования

Были исследованы следующие вещества:

- органический лиганд 3-амино-4-этокси-карбонил пиразол (L^1) и комплексные соединения бромид меди(II) и хлориды меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), кадмия(II), марганца(II) на его основе;
- органический лиганд 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридин (L^2) и комплексные соединения хлорида цинка(II) и нитрата меди(II) на его основе;
- органический лиганд 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидин (L^3) и комплексное соединение хлорида марганца(II) на его основе;
- органический лиганд 2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)фенол (L^4) и комплексное соединение хлорида цинка(II) на его основе.

2.2.1. Синтез комплекса бромид меди(II) с L^1

1:2 молярное соотношение $CuBr_2:L^1$

Навески соли $CuBr_2$ 0.22 г (1 ммоль) и 0.32 г (2 ммоль) лиганда L^1 растворялись в 5 и 7 мл этанола, соответственно. Растворы смешивались, затем смесь упаривалась до 1/3 объёма. Коричневый поликристаллический осадок выпадал при постепенном охлаждении до комнатной температуры. Полученный осадок отфильтровывался, промывался этанолом несколько раз и сушился на воздухе. [120, 121].

1:4 молярное соотношение $CuBr_2:L^1$

Навески соли $CuBr_2$ 0.22 г (1 ммоль) и лиганда L^1 0.64 г (4 ммоль) растворяли отдельно в 5 мл этанола при небольшом нагревании. Растворы смешивались. При естественном упаривании на стенках бюкса выпадал коричневый осадок. При добавлении к раствору ~5 мл воды на стенках бюкса образовывалось вещество зелёного цвета. Коричневый осадок отфильтровывали, промывали 2 раза этанолом и высушивали на воздухе. Из маточного раствора выпадал зелёный осадок, который затем отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе.

Навески соли $CuBr_2$ 0.04 г (0.2 ммоль) и лиганда L^1 0.13 г (0.8 ммоль) растворяли отдельно в 6 мл 50% смеси этанол-вода при небольшом нагревании. Из раствора выпадала смесь зелёных и коричневых кристаллов.

1:6 молярное соотношение $CuBr_2:L^1$

Навески соли $CuBr_2$ 0.11 г (0.5 ммоль) и лиганда L^1 0.47 г (3 ммоль) растворяли отдельно в 5 мл 50% смеси этанол/вода при небольшом нагревании. Раствор лиганда быстро приливали к раствору соли. Из образовавшегося тёмно-зелёного раствора после небольшого упаривания выпадал

зелёный осадок. Раствор охлаждали в кристаллизаторе со льдом, зелёный осадок отфильтровывали, промывали этанолом и оставляли сушиться на воздухе.

Навески соли CuBr_2 0.11 г (0.5 ммоль) и лиганда L^1 0.47 г (3 ммоль) растворяли отдельно в 5 мл воды при небольшом нагревании. Раствор соли быстро добавлялся к раствору лиганда. Смесь растворов приобретала светло-зелёный цвет, при упаривании выпадал осадок светло-зелёного цвета. Осадок отфильтровывали, промывали 2 раза водой и оставляли сушиться на воздухе.

Навески соли CuBr_2 0.11 г (0.5 ммоль) и лиганда L^1 0.47 г (3 ммоль) растворяли отдельно в 5 мл этанола при небольшом нагревании. Добавление раствора лиганда к раствору соли не приводило к видимым изменениям. При упаривании образовывается сначала коричневый осадок, а спустя некоторое время ещё и зелёный осадок. Полученную смесь отфильтровывали, промывали 2 раза этанолом и сушили на воздухе. После сушки, осадок представлял собой смесь фаз.

2.2.2. Синтез комплекса хлорида никеля(II) с L^1

Навески соли $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.24 г (1 ммоль) и лиганда L^1 0.32 г (2 ммоль) растворялись при небольшом нагревании в 1 мл и 5-7 мл этанола, соответственно. Растворы смешивались, затем смесь упаривалась до 1/3 объёма. Светло-зелёный поликристаллический осадок выпадал при постепенном охлаждении до комнатной температуры. Полученный осадок отфильтровывался, промывался этанолом несколько раз и сушился на воздухе [122].

2.2.3. Синтез комплекса нитрата меди(II) с L^2

Навески соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.60 г (4 ммоль) и лиганда L^2 0.48 г (2 ммоль) растворялись в 7 мл и 5 мл горячего этанола, соответственно. Растворы смешивались, затем излишек растворителя упаривался, и смесь охлаждалась до комнатной температуры на воздухе. Затем выпадали зеленые пластинчатые кристаллы. Полученный образец отфильтровывался, промывался этанолом и сушился на воздухе [123].

2.2.4. Синтез комплекса хлорида цинка(II) с L^2

Навески соли ZnCl_2 0.27 г (2 ммоль) и лиганда L^2 0.30 г (2 ммоль) растворялись отдельно в 5 мл этанола. Растворы смешивались, затем излишек растворителя медленно упаривался. Затем выпадали прозрачные кристаллы. Полученный образец отфильтровывался, дважды промывался этанолом и сушился на воздухе [124].

2.2.5. Синтез комплекса хлорида марганца(II) с L^3

При добавлении горячего раствора навески соли $MnCl_2$ 9.9 мг (0.079 ммоль) в 1 мл EtOH к горячему раствору навески лиганда L^4 60.0 мг (0.157 ммоль) выпадает белый порошок. Порошок из упаренного до 2 мл маточного раствора отфильтровывался, дважды промывался горячим EtOH и сушился на воздухе. Выпавший порошок имеет состав $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O$. При медленной кристаллизации из раствора EtOH выпадают кристаллы состава $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$, которые охарактеризованы методом рентгеновской дифракции. При медленной кристаллизации из раствора Me_2CO выпадают кристаллы состава $[MnL^3_2Cl_2] \cdot Me_2CO$, которые охарактеризованы методом рентгеновской дифракции. На воздухе монокристаллы $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$ и $[MnL^3_2Cl_2] \cdot Me_2CO$ трескаются из-за потери молекул EtOH и Me_2CO .

2.2.6. Синтез комплекса хлорида цинка(II) с L^4

Раствор L^4 (20 мг, 0.075 ммоль) в $CHCl_3$ (2 мл) по каплям добавлялся к горячему раствору $ZnCl_2$ (10 мг, 0.075 ммоль) в Me_2CO (1 мл) при перемешивании. Раствор становился светло-жёлтым и выпадал жёлтый осадок. Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут при нагревании. Полученный жёлтый осадок (комплекс $[ZnL^4Cl_2]$) промывался 2 мл теплого $CHCl_3$ и сушился на воздухе.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование влияния внешних воздействий на комплексные соединения 3-амино-4-этокси-карбонил пиразола (L^1)

Комплексные соединения переходных металлов с гетероциклическими азотсодержащими лигандами привлекают огромное внимание исследователей. Это связано с тем, что такие соединения склонны к проявлению отклика на различные внешние факторы. Это, например, термо-, механо- и фотохромизм, изменение магнитных свойств и изомеризация, полимеризация под действием температуры, давления, света, и многое другое. Комплексные соединения меди и никеля, относятся к одним из перспективных обменно-связанных систем, что связано как с доступностью этих металлов и получением большого разнообразия структур и свойств комплексов, так и с безопасностью их использования. В координационной химии, особое внимание уделяется направленному синтезу соединений с заданными свойствами и отдельно синтезу молекулярных магнетиков на основе переходных металлов и органических пара-/диамагнитных лигандов. Для усиления магнитных свойств (образования обменных взаимодействий между ионами металлов и появлению антиферро- или ферромагнитного упорядочения в веществе) необходимо образовывать структурно-связанные ассоциаты, такие как димеры, тримеры, тетрамеры и в конечном итоге – полимеры и каркасы. К последним, например, относятся простые соли, такие как галогениды меди(II) и никеля(II). Причем, фторид, хлорид и бромид меди(II) образуют сложную фрустрированную систему обменных взаимодействий. Поэтому использование галогенидов меди(II) и органических лигандов при создании различных магнитных систем представляется актуальным и перспективным. Использование галогенидов никеля(II) способствует увеличению магнитного момента каждой молекулы за счёт большего числа неспаренных электронов (случай $S=1$).

Использование гетероциклических лигандов, содержащих более одного гетероатома в цикле, является в настоящее время перспективным для синтеза магнитоактивных соединений, что подтверждается исследованием большого числа соединений с триазолами и тетразолами и их производных. А использование монодентантных лигандов может позволить сохранить структурные особенности солей галогенидов меди и никеля и получить полимерные соединения через мостиковые галогенид-анионы.

Магнитные свойства таких комплексных полимерных соединений зависят от большого числа параметров, среди которых можно особенно выделить следующие: тип мостикового лиганда; угол между магнитными ионами через мостиковые лиганды и расстояния между ними; угол между терминальными лигандами и плоскостью полимера; типом и величиной взаимодействия полимера с соседними полимерами, молекулами и ионами. Углы и длины связей в системе определяются, помимо всего, различными внешними факторами. Наиболее часто используемыми внешними воз-

действиями, которые способны вызвать изменения углов и длин связей, являются давление и температура. Внешнее магнитное поле в качестве воздействия используется в основном при синтезе соединений из растворов, для искусственного изменения распределения вещества в системе и для упорядочения вещества вдоль выделенного направления. Более радикальным методом изменения магнитных свойств является удаление или внедрение молекул сольватов, так как это может приводить к значительным изменениям состава и структуры комплексов. Тем не менее, исследование влияния представленных типов внешних воздействий открывает новые возможности использования материалов.

3.1.1. Влияние давления и температуры на комплекс бромид меди(II) с L¹

Комплекс бромид меди(II) с 3-амино-4-этокси-карбонил пиразолом получен согласно пункту 2.2.1 из раствора ректифицированного спирта при молярном соотношении компонент CuBr₂:L¹ 1:2. По данным рентгеноструктурного анализа, в комплексе [CuL¹₂Br₂]_∞ ион меди имеет искаженное октаэдрическое окружение, образованное четырьмя бромид-анионами, которые координируются по бидентатно-мостиковому типу к соседним ионам меди(II) ($R(\text{Cu}-\text{Br}^1)=2.49 \text{ \AA}$; $R(\text{Cu}-\text{Br}^2)=3.04 \text{ \AA}$; $\varphi(\text{Br}^1-\text{Cu}-\text{Br}^2)=89.4^\circ$) и двумя атомами азота пиразольных колец монодентантного лиганда L¹ в 5 и 6 позициях с $R(\text{Cu}-\text{N})=1.96 \text{ \AA}$ (Рис. 1). Кристаллическая структура [CuL¹₂Br₂]_∞ имеет триклинную сингонию (Табл. 2) и представляет собой одномерные полимерные цепочки, направление которых совпадает с кристаллографическим направлением **a** и расстоянием Cu-Cu $R(\text{Cu}-\text{Cu})=3.95 \text{ \AA}$. Стоит обратить внимание на наличие водородных связей между бромид-анионом и водородами соседней молекулы той же цепочки ($R(\text{Br} \dots \text{NH}_{\text{пиразол}})=2.82 \text{ \AA}$ и $R(\text{Br} \dots \text{CH}_{\text{пиразол}})=3.00 \text{ \AA}$) и водородами соседней цепочки ($R(\text{Br} \dots \text{H}_{\text{амин}})=2.71 \text{ \AA}$ и $R(\text{Br} \dots \text{NH}_{\text{пиразол}})=2.84 \text{ \AA}$) (Рис. 1), которые обеспечивают взаимодействие между полимерными цепочками.

Спектр ЭПР (Рис. 2) замороженного раствора комплекса [CuL¹₂Br₂]_∞ в этаноле имеет аксиальную симметрию и описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + A_{\perp} (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) + A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z$ с параметрами $S=1/2$, $g_{\perp}=2.067(1)$, $g_{\parallel}=2.343(3)$ и константами СТВ от иона меди(II) $A_{\parallel}(\text{Cu})=13.5(2) \text{ мТл}$, от двух эквивалентных атомов азота $A_{\perp}(\text{N})=1.6(1) \text{ мТл}$ и двух эквивалентных атомов брома $A_{\perp}(\text{Br})=1.6(1) \text{ мТл}$. Наличие разрешенной СТВ может указывать, во-первых, на отсутствие обменных взаимодействий между парамагнитными центрами (вероятно происходит разрыв полимерных цепей на мономерные фрагменты), во-вторых, на то, что не происходит диссоциации молекулы комплекса. Согласно полученным данным, парамагнитный центр Cu(II), с неспа-

ренным электроном на $d_{x^2-y^2}$ орбитали [102, 104], имеет либо ромбически искаженное октаэдрическое окружение, либо искаженное плоскочватратное окружение [107, 125, 126].

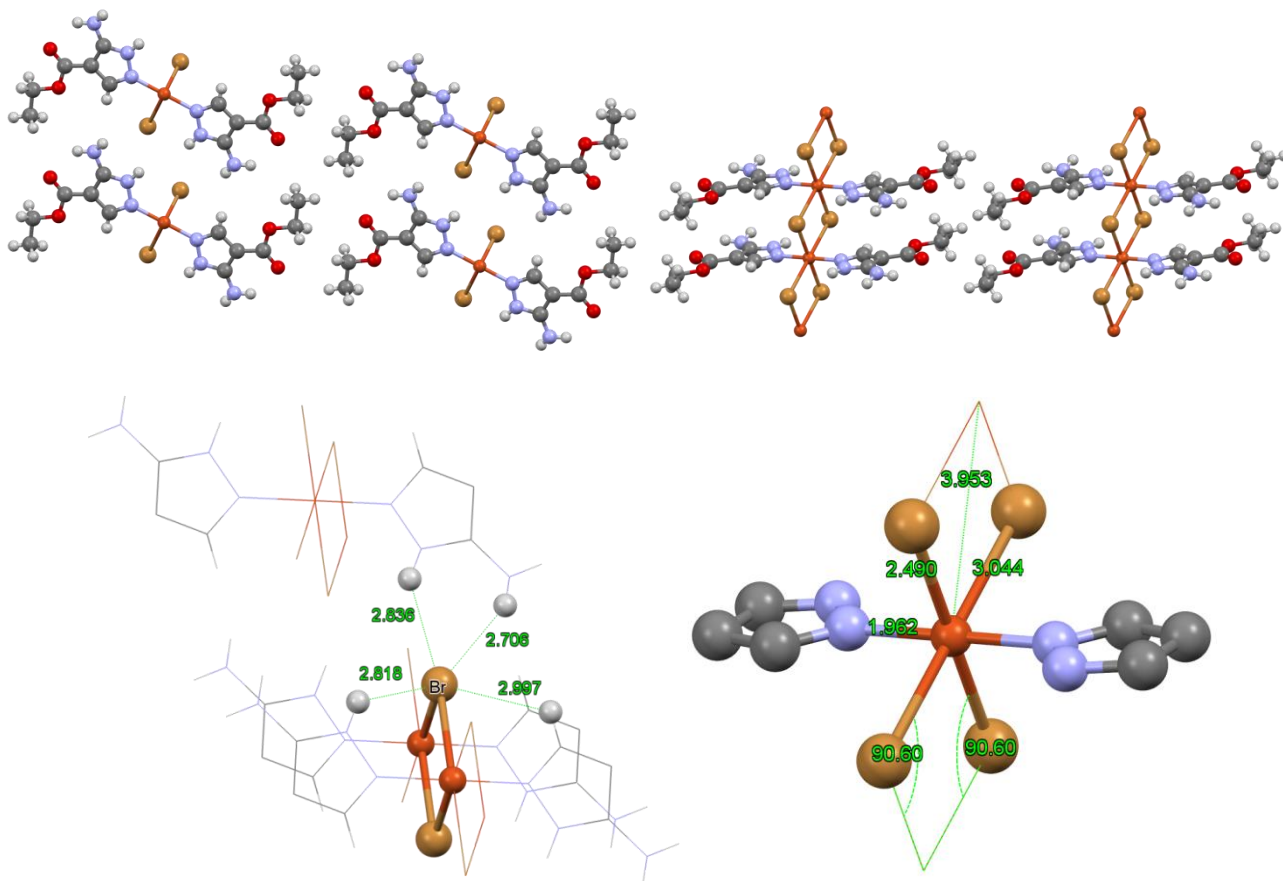


Рис. 1. Кристаллическая упаковка и строение молекулы комплекса $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]_\infty$

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные для соединения $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]_\infty$

Формула соединения	$\text{C}_{12} \text{H}_{18} \text{Br}_2 \text{Cu} \text{N}_6 \text{O}_4$
Молярная масса	533.68 г/моль
Температура	293 К
Сингония	триклинная
Группа симметрии	$P-1$
Параметры элементарной ячейки	$a=3.95(1) \text{ \AA} \quad b=6.85(1) \text{ \AA} \quad c=17.03(2) \text{ \AA}$
	$\alpha=97.2(1)^\circ \quad \beta=96.0(1)^\circ \quad \gamma=95.3(1)^\circ$
Объем ячейки	$452.6(1) \text{ \AA}^3$
Z	1
Плотность	1.958 г/см^3

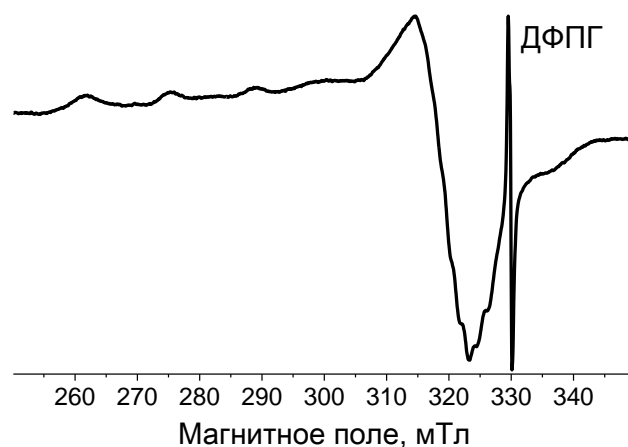


Рис. 2. Спектр ЭПР замороженного раствора $\text{CuL}^{1/2}\text{Br}_2$ в этаноле при 77К

Спектр ЭПР (Рис. 3) исходного поликристаллического комплекса $[\text{CuL}^{1/2}\text{Br}_2]_\infty$ при $T=300\text{K}$ представляет собой одиночную линию, которая может быть описана спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g H \hat{S}$ с параметрами $S=1/2$, $g=2.155(5)$, формой линии Лоренца ($\Delta H_{\text{мик-мик}}=83(3)$ мТл), что указывает на наличие обменных взаимодействий. Из Рис. 3 точно установить спиновое состояние системы не представляется возможным. Но в совокупности с магнетохимическими данными (см. ниже) можно предположить, что наиболее вероятным является $S=1/2$. При понижении температуры до 77К, полуширина линии в спектре ЭПР плавно уменьшается до $\Delta H_{\text{мик-мик}}=72(3)$ мТл с $\Delta(\Delta H)/\Delta T=0.05$ мТл/К. С понижением температуры изменяется цвет образца, т.е. он проявляет термохромные свойства [127]. Такую большую ширину линий можно, например, объяснить наличием несимметричных обменных взаимодействий между цепочками [128]; наличием нескольких каналов обменных взаимодействий; наличием внутрицепочечной или межцепочечной фрустраций обменных взаимодействий. Несмотря на большое расстояние между ионами меди соседних цепочек в $[\text{CuL}^{1/2}\text{Br}_2]_\infty$ (6.9 Å и 17.0 Å), между ними могут возникать взаимодействия за счёт, например, водородных связей в кристалле.

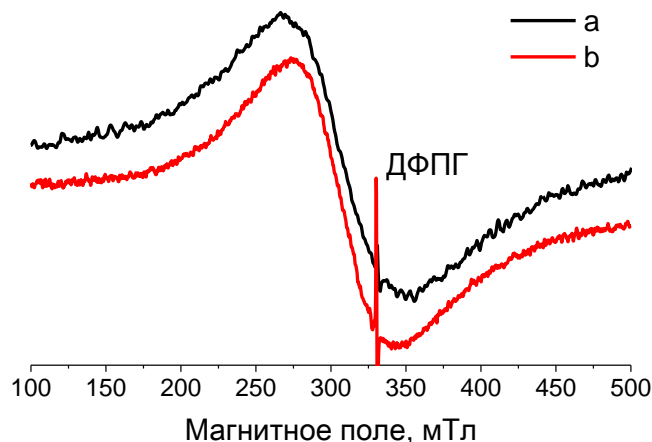


Рис. 3. Спектры ЭПР поликристаллического образца $[\text{CuL}^{1/2}\text{Br}_2]_\infty$ при 300К (a) и 77К (b)

Согласно литературным данным [129], расстояние между ионами меди в солях CuCl_2 и CuBr_2 с β -аланином $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{CuX}_4$ составляет 12.1 \AA и показано наличие антисимметричных и ассиметричных обменных взаимодействий между полимерными слоями, что приводит к дополнительному уширению линий в спектрах ЭПР, причем ширина линии линейно уменьшается с понижением температуры ($d(\Delta H)/dT=20 \text{ мТл/К}$ для бромида), что связано с влиянием спин-орбитального взаимодействия лигандов. Однако такие взаимодействия могут возникать только в системах, не связанных центром инверсии. Подобные взаимодействия встречаются и в других комплексах меди(II), например, CuBr_4 с 2,3-диметилпиридином [130, 131]. Независимость g -тензора от температуры в этом соединении, связывается авторами работы [132] с наличием фрустрации.

Поскольку ширина линии спектра ЭПР поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ обусловлена обменным взаимодействием между ионами меди, то её уменьшение с температурой и изменение оптических характеристик означает изменение параметров ближайшего окружения иона меди(II) и параметров решетки. Это, в итоге, приводит к изменению расстояний и углов между ионами меди и лигандами в полимерной цепочке и, вероятно, к изменению расстояния между полимерными цепочками.

При многократном повторении циклов заморозки ($T=77\text{К}$) – нагрева ($T=300\text{К}$) поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ в спектрах ЭПР (Рис. 4) появляются и увеличиваются по интенсивности линии в слабых магнитных полях. Одновременно с этим происходит уменьшение интенсивности линии в спектрах ЭПР от исходного поликристаллического образца, что указывает на участие ионов меди во всех линиях наблюдаемых спектров ЭПР. При переходе из X- в Q-диапазон частот, в спектре ЭПР линия в слабых магнитных полях разрешилась: часть линии не сместилась, что может указывать на нерезонансный характер поглощения. В литературе одним из объяснений наличия нерезонансного поглощения является появление фрустраций в системе, например, состояния спинового стекла [133]. Для исследования такого состояния, как правило, требуется проведение измерений ниже и выше температуры перехода системы в спин-стекольное состояние (T_ϕ). Однако в комплексе $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ нерезонансное поглощение наблюдается вплоть до температуры разложения соединения ($T \approx 470\text{К}$), поэтому, вероятно T_ϕ больше температуры разложения, из-за чего нет возможности использовать стандартные методы обнаружения состояния спинового стекла [134, 135]. Вероятно, помимо нерезонансного поглощения СВЧ энергии в системе присутствует и ферромагнитное резонансное поглощение за счёт наличия магнитных доменов с нескомпенсированным магнитным моментом (см. ниже). По данным ЭПР-спектроскопии только X- и Q-диапазона для данной системы точно определить природу поглощения не представляется возможным. Вышеописанное поведение наблюдается и для поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$, подвергнутому импульсному давлению ($\approx 3000 \text{ атм}$).

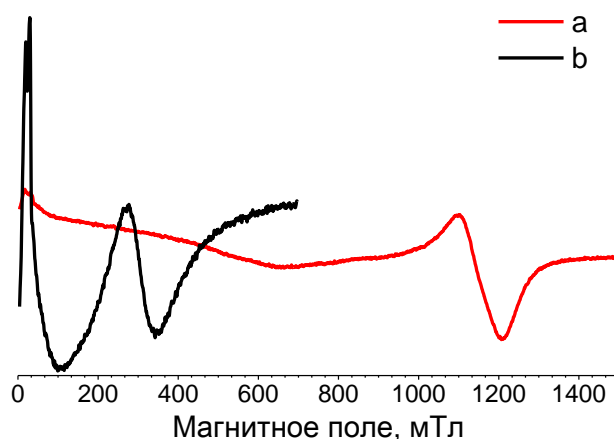


Рис. 4. Спектры ЭПР поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ с нерезонансным поглощением СВЧ в X- (a) и Q- диапазонах частот (b)

Появление линий ЭПР в слабых магнитных полях связано с изменениями в структуре $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$. Это подтверждается рентгеновской дифракцией (Рис. 5) образцов, подвергшихся воздействию импульсного давления и термической тренировки. Вместе с тем, последующее диспергирование образца ультразвуком возвращает структуру соединения в исходное состояние (Рис. 5с). При этом исчезают спектры ЭПР в нулевых магнитных полях, и восстанавливается спектр ЭПР от исходного поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$. Такое поведение может говорить об образовании напряженных фрагментов структуры или аморфизации вещества.

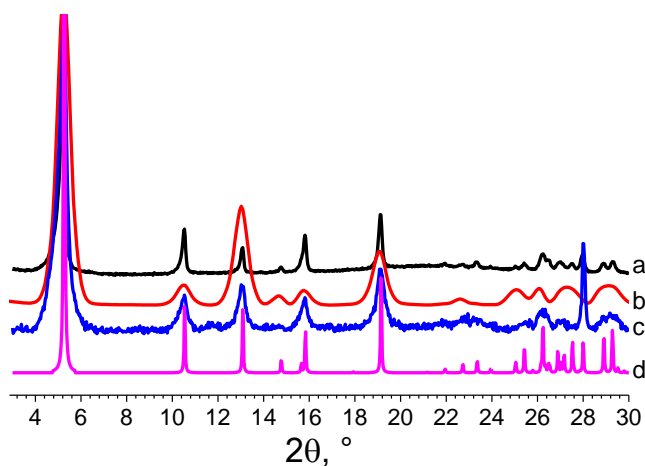


Рис. 5. Дифрактограммы поликристаллического образца CuL_2Br_2 : исходного (a); с сигналом нерезонансного поглощения (b); диспергированный (c); теоретическая дифрактограмма, построенная на основе данных монокристаллической дифракции (d)

После температурной тренировки поликристаллического комплекса $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ в спектрах комбинационного рассеяния (Рис. 6) практически исчезают полосы в диапазоне $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям пиразольных групп [136, 137].

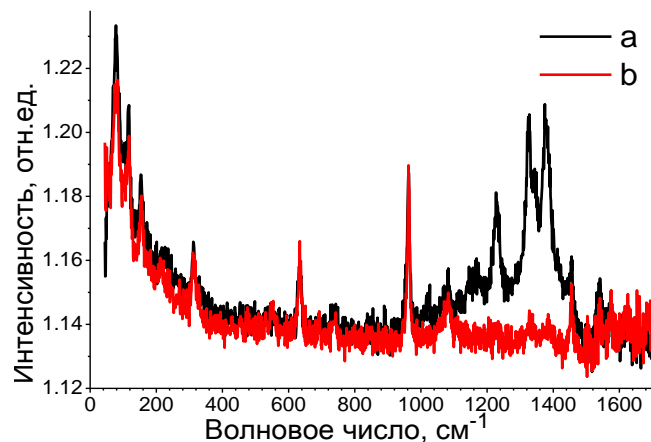


Рис. 6. Спектры КР исходного (а) и тренированного (б) поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости (Рис. 7) поликристаллического $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ описывается моделью Фишера $\left(\chi_\perp = \frac{N_A g^2 \beta^2}{8J} \left(\tanh\left(\frac{J}{kT}\right) + \left(\frac{J}{kT}\right) \text{sech}^2\left(\frac{J}{kT}\right) \right)\right)$ $\chi_\parallel = \frac{N_A g^2 \beta^2}{4kT} e^{\frac{2J}{kT}}$ с константой спин-спинового взаимодействия равной $J = -16(1) \text{ см}^{-1}$, температурой Нееля равной $T_N = 26(1) \text{ К}$ и средним g -фактором $\langle g \rangle = 2.14(2)$. Таким образом, между ионами меди результирующим и основным является антиферромагнитный тип взаимодействия. Значение магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} = 1.95 \text{ мБ}$ при 300К является типичным для соединений, содержащих один ион Cu^{2+} , однако немного выше чисто спинового значения, что указывает на влияние спин-орбитального взаимодействия. Температурная зависимость магнитной восприимчивости тренированного образца содержит слагаемое спонтанной намагниченности σ_0 , что указывает на появления в антиферромагнитной системе ферромагнитных взаимодействий. Аппроксимировав полученные данные моделью Фишера, с учетом полевой зависимости намагниченности $\sigma = \chi_0 H + \sigma_0$, получается $\langle \sigma_0 \rangle_{T=150} \rho^* M^1 \approx 0.55 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Наличие ферромагнитной фазы подтверждается также отклонением полевой зависимости намагниченности при $T = 5 \text{ К}$ для тренированного образца от линейного закона. Как можно было бы предположить, ферромагнетизм может быть обусловлен наличием ферромагнитных примесей, например, железа, кобальта и никеля. Но химический анализ образца, проявляющего ферромагнитные свойства, показал отсутствие примеси данных металлов. Поэтому, ферромагнетизм обусловлен именно ионами меди. В последнее время активно идёт изучение ферромагнетизма меди при комнатной температуре в неорганических системах, например, в оксидах [138, 139]. Большой интерес представляет ферромагнетизм меди в органических молекулах, например, во фталоцианине меди [140], в котором наблюдалось схожее с $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ поведение. Авторы называют определяющими факторами проявления ферромагнетизма в комплексах меди поляризацию $3d$ состояния меди и $2s2p$ состояния азота; $p-d$ и $\pi-\pi$ взаимодействия.

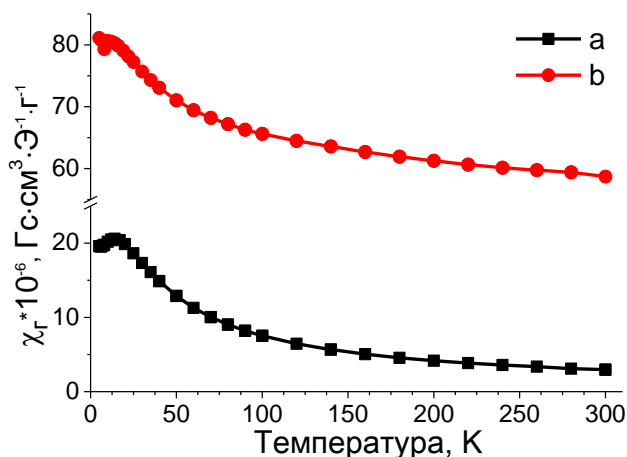


Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости исходного (а) и тренированного (b) образцов $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$

Для исследования магнитных свойств образцов $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$, подвергшихся внешним воздействиям давления и температуры, были проведены эксперименты при прохождении магнитного поля в интервале $-600 \leftrightarrow +600$ мТл в температурном диапазоне 130-420К. В спектрах ЭПР (Рис. 8) наблюдается ассиметричный гистерезис. Такое поведение указывает на наличие в образце магнитных доменов с нескомпенсированным магнитным моментом [141].

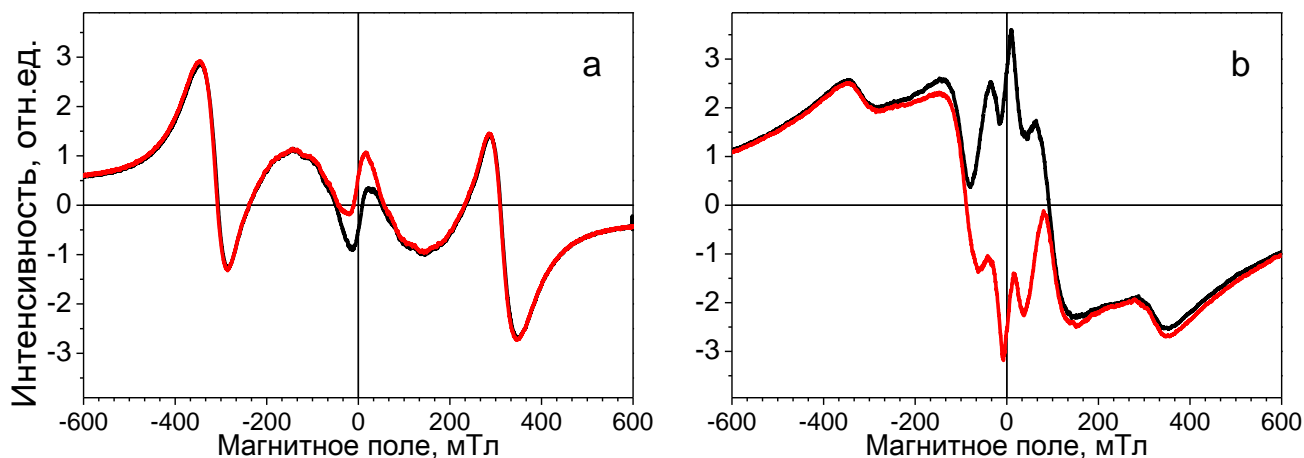


Рис. 8. Спектр ЭПР в X-диапазоне тренированного поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ при прохождении магнитного поля $-600 \leftrightarrow +600$ мТл при 130К (а) и 300К (b)

Ширина линии ЭПР нерезонансного поглощения увеличивается с ростом температуры (Рис. 9), и хорошо описывается законом $\Delta H_{\text{пик-пик}} = \Delta H_0 + A \left(\frac{T_\phi}{T - T_\phi} \right)^\alpha$ с параметрами: $A=3.5(1)$ мТл, $\Delta H_0=255(3)$ мТл, $T_\phi=550(50)$ К, $\alpha=1.9(0.3)$, где ΔH_0 – независимая от температуры часть ширины линии, α – показатель степени, A – константа. При этом линия нерезонансного поглощения наблюдается вплоть до разложения комплекса ($T \approx 470\text{К}$), что согласуется с экспериментальными данными.

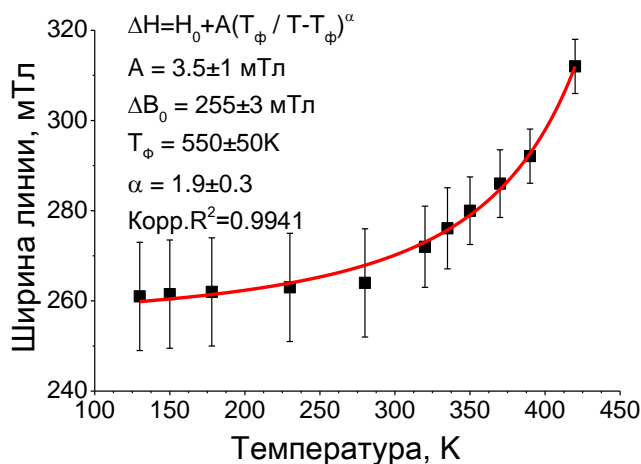


Рис. 9. Температурная зависимость ширины линии ЭПР нерезонансного поглощения тренированного поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$

Температурные зависимости интенсивностей линий ЭПР (Рис. 10) резонансного поглощения в отрицательных и положительных полях ведут себя идентично и подчиняются закону Кюри. Температурные зависимости линии в нулевых полях не подчиняются закону Кюри-Вейсса, что характерно для спиновых стекол при температуре ниже T_ϕ :

$$\frac{dP}{dH} = \frac{\chi_0}{2} \left[\frac{(\Delta H_{\text{пик-пик}})^2 - H(H_0 + H) + \alpha H_0 \Delta H_{\text{пик-пик}}}{(\Delta H_{\text{пик-пик}})^2 + (H_0 + H)^2} + \frac{(\Delta H_{\text{пик-пик}})^2 + H(H_0 - H) + \alpha H_0 \Delta H_{\text{пик-пик}}}{(\Delta H_{\text{пик-пик}})^2 + (H_0 - H)^2} \right].$$

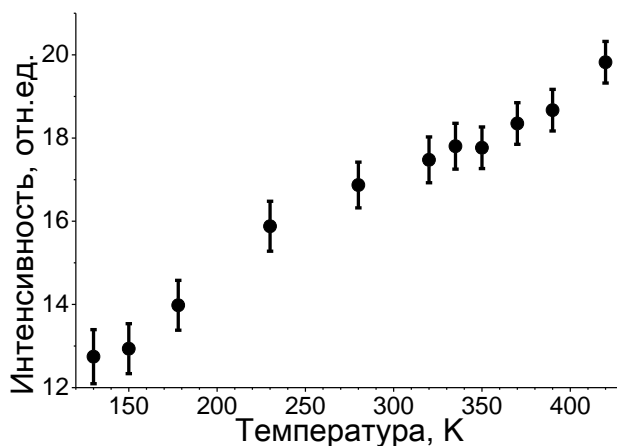


Рис. 10. Температурная зависимость интенсивности линии ЭПР в нулевых полях тренированного поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$

Наиболее интересным с точки зрения практического применения является исследование пленочных структур, нанесенных на гибкие поверхности. Были получены плёнки $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ методом нанесения комплекса из раствора с этанолом на вращающуюся гибкую силиконовую подложку. Спектр ЭПР (Рис. 11) плёнки представляет собой одиночную линию с шириной $\Delta H_{\text{пик-пик}} = 300(15) \text{ Гс}$, что существенно меньше ширины линии поликристаллического образца. После воздействия давления в спектре ЭПР наблюдалась полоса нерезонансного поглощения. В плёночных структурах

наблюдалась сильная угловая зависимость линии в нулевых полях. Пиковая интенсивность производной поглощения меняется от минимальной (при параллельных направлениях вектора магнитного поля к нормали плёнки) до максимального (при перпендикулярных направлениях вектора поля к нормали). Такое поведение указывает на анизотропию магнитных свойств, которая может быть вызвана одноосным сжатием. Поэтому можно предположить, что одноосное сжатие приводит не только к образованию состояния со случайным распределением в пространстве ферро- / антиферромагнитных взаимодействий, но и к упорядочению магнитной структуры, предположительно в направлении прикладываемой силы при воздействии давления.

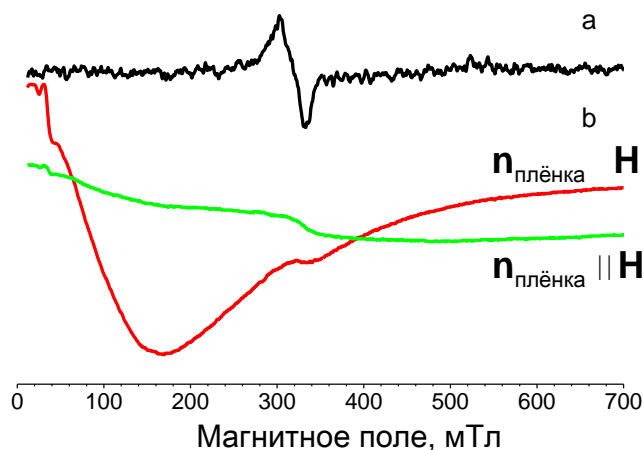


Рис. 11. Спектры ЭПР при $T=300\text{K}$ плёнки $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$, осажденной из этанола: исходной (а) и с нерезонансным поглощением (b) при разных ориентациях плёнки по отношению к магнитному полю

Таким образом, в комплексном полимерном соединении $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ было обнаружено нерезонансное поглощение СВЧ после термического воздействия и воздействия импульсного давления. Такое поглощение может быть вызвано появлением металлических кластеров меди(0), но, в таком случае, растворение комплекса с нерезонансным поглощением не должно приводить к исчезновению линии, что происходит на практике. Другое объяснение связано с образованием дополнительных каналов обменного взаимодействия, напряженностей в структуре соединения или дефектов в полимерной структуре.

Стоит отметить, что отклик комплекса $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ на температуру и давление отличаются для синтезированных в разное время комплексов, вплоть до отсутствия нерезонансного поглощения. Такая зависимость может возникать, например, со временем, при «старении» полимеров. Однако облучение электронным пучком (10^{16} e/cm^2 , 3 МэВ) инертного к внешним воздействиям образца не приводит к стимуляции проявления нерезонансного поглощения при дальнейших воздействиях температуры и давления. Другим фактором, который может играть важную роль при кристаллизации комплекса, является наличие молекул воды в кристаллизационном растворе. Дей-

ствительно, плохая кристаллизация комплекса $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ указывает на обрыв цепи при полимеризации, а инициатором обрыва могут выступать молекулы воды. С целью проверки предположения о влиянии воды на структуру и свойства комплексного соединения, получаемого в ходе взаимодействия раствора соли CuBr_2 и раствора лиганда L^1 , проводился ряд синтезов с дополнительным введением в кристаллизационный раствор молекул воды (см. раздел 3.1.2).

Полученные результаты опубликованы в работе [120].

3.1.2. Влияние сольватации на комплекс бромида меди(II) с L^1

Для рассмотрения влияния воды на свойства комплексного соединения $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$, была проведена перекристаллизация комплекса в смеси $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ с разным соотношением EtOH и H_2O . Навеска 5 мг поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ растворялась в смеси $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.5 мл/2.5 мл). После медленного испарения на стенках химического стакана образовывались зелёные игольчатые кристаллы. Полученные кристаллы, по данным рентгеновской дифракции, являются новым полимерным комплексом $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 12, Табл. 3). При нахождении этих кристаллов в маточном растворе, они раскалываются с образованием коричневого порошка, который, согласно РФА, соответствует фазе $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$. Удаление маточного раствора препятствует фазовому переходу $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$. Идентичные результаты получаются при различном соотношении $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$: 25, 75, и 100% частей воды. Для ректификационного этанола ($\approx 4\%$ воды) медленная кристаллизация приводит к осаждению исходного порошка $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$. В последнем случае, при длительной кристаллизации (6 месяцев) удаётся получить малое количество фазы $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Медленное испарение (кристаллизация) раствора 5 мг комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в ректификационном этаноле (5 мл) приводит к образованию игольчатых зелёных кристаллов $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, игольчатых коричневых кристаллов $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ и желтой поликристаллической фазы $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$.

При синтезе комплексов при молярном соотношении $\text{CuBr}_2:\text{L}^1$ 1:6 в присутствии молекул воды (см. 2.2.1) выпадают зелёные кристаллы двух типов: игольчатые $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и пластинчатые $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ (Рис. 13 и Рис. 14, Табл. 4); и две поликристаллические фазы: коричневая $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ и желтая $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (Рис. 13 и Рис. 14, Табл. 4).

Исходя из вышеперечисленного, можно заключить, что в ходе синтеза комплексного соединения из соли бромида меди(II) CuBr_2 и 3-амино-4-этокси-карбонил пиразола L^1 получается 3 комплексных соединения: два полимерных $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ комплекса и один мо-

номерный $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ комплекс, который образует две полиморфные модификации – $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$.

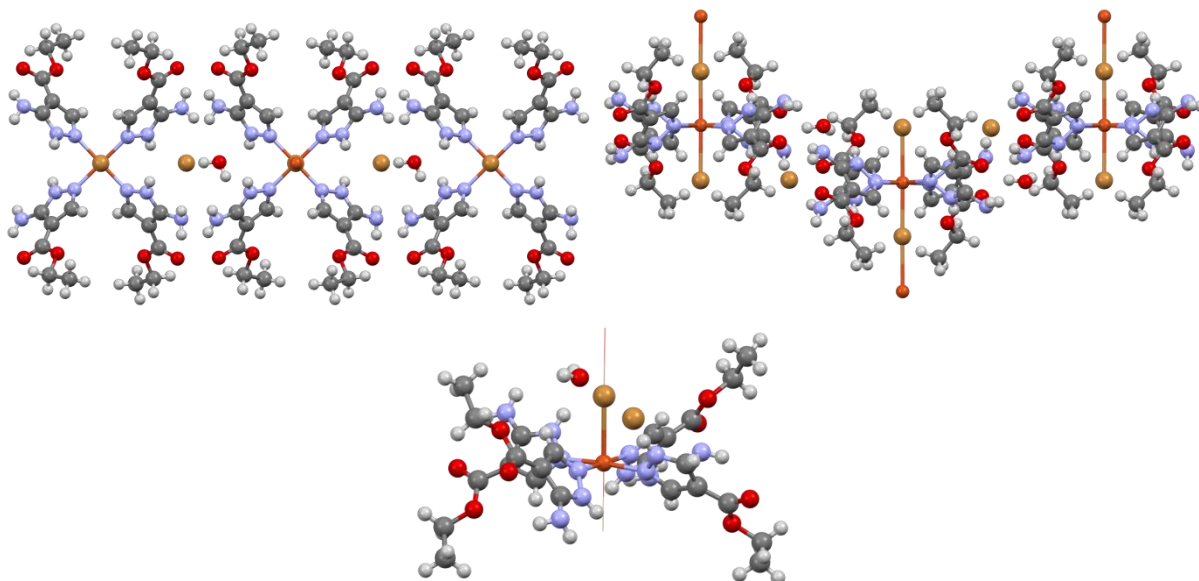


Рис. 12. Фрагменты структуры комплекса и строение молекулы комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 3

Кристаллографические данные для соединения $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Формула соединения	$\text{C}_{24} \text{H}_{38} \text{Br}_2 \text{Cu} \text{N}_{12} \text{O}_9$
Молярная масса	862.02 г/моль
Температура	150 К
Сингония	моноклинная
Группа симметрии	$C 1 c 1$
Параметры элементарной ячейки	$a=30.78(1) \text{ \AA} \quad b=5.63(1) \text{ \AA} \quad c=20.90(1) \text{ \AA}$
	$\alpha=90.0^\circ \quad \beta=100.1(1)^\circ \quad \gamma=90.0^\circ$
Объем ячейки	$3567.2(1) \text{ \AA}^3$
Z, Z'	4 / 1
Плотность	1.605 г/см^3

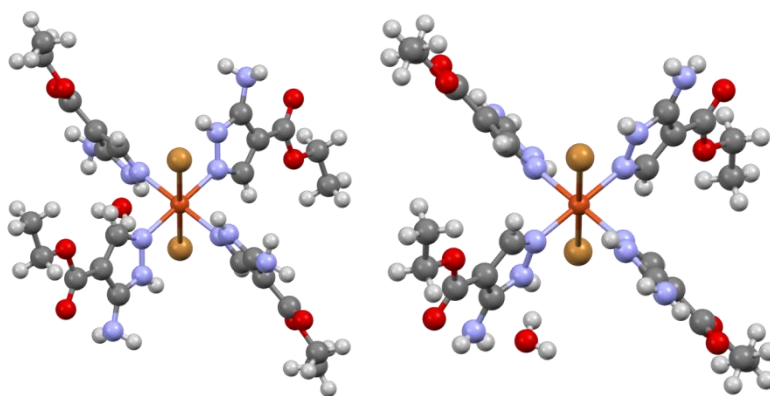


Рис. 13. Строение молекул комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ (слева) и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ (справа)

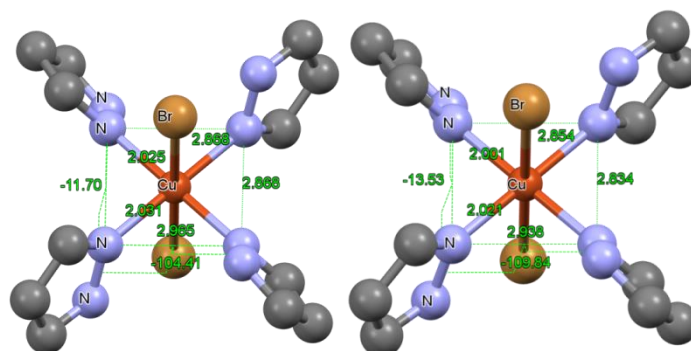


Рис. 14. Строение фрагментов молекул комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (слева) и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ (справа)

Т а б л и ц а 4

Кристаллографические данные для соединения $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (слева) и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ (справа)

Формула соединения	$\text{C}_{24} \text{H}_{40} \text{Br}_2 \text{Cu} \text{N}_{12} \text{O}_{10}$	$\text{C}_{24} \text{H}_{40} \text{Br}_2 \text{Cu} \text{N}_{12} \text{O}_{10}$
Молярная масса	880.04 г/моль	880.04 г/моль
Температура	296 К	150 К
Сингония	триклинная	моноклинная
Группа симметрии	$P-1$	$P12_1/n1$
Параметры элементарной ячейки	$a=7.59(1) \text{ \AA} \quad b=9.51(1) \text{ \AA} \quad c=13.18(1) \text{ \AA}$	$a=11.26(1) \text{ \AA} \quad b=7.59(1) \text{ \AA} \quad c=21.56(1) \text{ \AA}$
	$\alpha=103.0(1)^\circ \quad \beta=106.6(1)^\circ \quad \gamma=94.8(1)^\circ$	$\alpha=90.0^\circ \quad \beta=94.8(1)^\circ \quad \gamma=90.0^\circ$
Объем ячейки	$876.7(1) \text{ \AA}^3$	$1836(1) \text{ \AA}^3$
Z, Z'	$1 / \frac{1}{2}$	$2 / \frac{1}{2}$
Плотность	1.667 г/см^3	1.592 г/см^3

Для полимерного комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ожидалось, что спектр ЭПР будет близок к спектру $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ или представлять собой одиночную обменную линию. Однако при 300К комплекс $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет разрешенный по g-тензору ЭПР спектр (Рис. 15), который описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_\perp (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_\parallel H_z \hat{S}_z$ с параметрами $S=1/2$, $g_\parallel=2.29(1)$, $g_\perp=2.067(2)$ и неразрешенной сверхтонкой структурой $A_{\parallel}(\text{Cu})$ из-за слабых обменных взаимодействий ($\ll 1 \text{ см}^{-1}$) между ионами меди. При этом ширина линии равна $\Delta H_{\text{ник-ник}}=7.1(5) \text{ мТл}$. При понижении температуры до 77К (Рис. 15) происходит уширение компоненты g_\parallel и сужение g_\perp ($\Delta H_{\text{ник-ник}}=4.7(3) \text{ мТл}$), что указывает на изменения в ближайшем окружении.

По данным калориметрии, моногидрат $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ начинает терять воду при температуре 380К, что меньше температуры разложения комплекса. Выдерживание образца при 380К в течение 120 минут приводит к значительному изменению спектра ЭПР. Согласно данным РФА, в таком случае происходит переход типа кристаллическая фаза – кристаллическая фаза. Спектр ЭПР (Рис. 16) дегидратированного комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 300К описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_\perp (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_\parallel H_z \hat{S}_z + \sum A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z$ с параметрами $S=1/2$, аксиальным g-тензором

$g_{\parallel}=2.315(5)$, $g_{\perp}=2.060(2)$ и разрешённой СТС от одного ядра меди ($A_{\parallel}(\text{Cu})=13.5(5)$ мТл) и супер СТС от двух неэквивалентных ядер бромид-ионов ($A_{\parallel}(\text{Br}_1)=13.5(5)$ мТл и $A_{\parallel}(\text{Br}_2)=5.2(5)$ мТл). Полученные данные показывают, что между ионами меди отсутствуют какие-либо обменные взаимодействия.

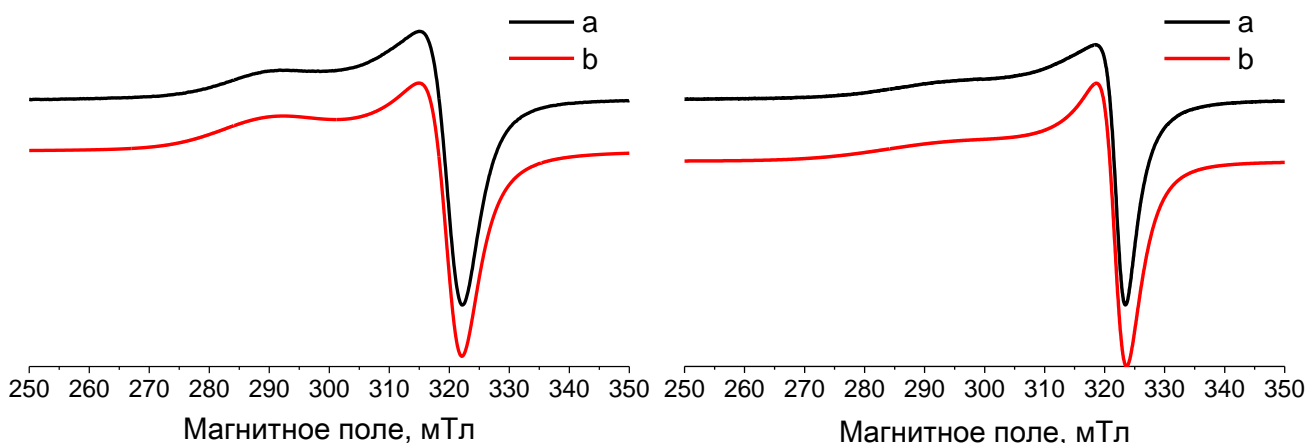


Рис. 15. Спектры ЭПР в X-диапазоне поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 300К (слева) и при 77К (справа): экспериментальный (a); моделированный (b)

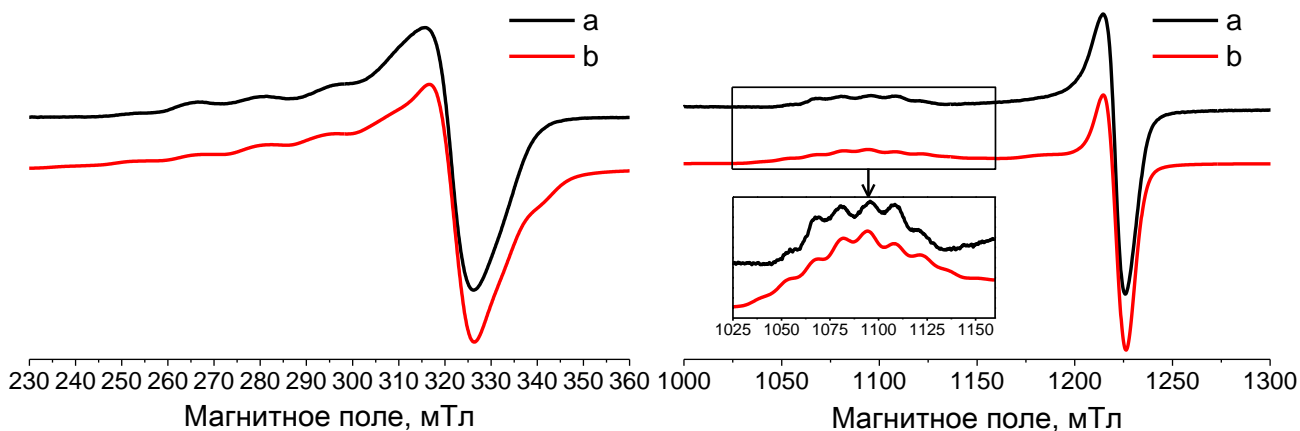


Рис. 16. Спектры ЭПР при 300К в X-диапазоне (слева) и в Q-диапазоне (справа) поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отожжённого при 380К: экспериментальный (a); моделированный (b)

Таким образом, при отжиге полимерного комплекса моногидрата $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со слабыми обменными взаимодействиями между ионами меди, происходит удаление молекулы воды и, как следствие, исчезновение слабых обменных взаимодействий, увеличение величины компоненты g_{\parallel} на $\Delta g_{\parallel}=0.025(15)$ и уменьшение величины компоненты g_{\perp} на $\Delta g_{\perp}=0.007(4)$. Вероятно, при удалении молекулы воды из структуры соединения происходит увеличение расстояния между молекулами в полимерной цепи (за счёт увеличения связи Cu-Br), что приводит к её «разрыву» на отдельные изолированные молекулы и, вероятно, изменению положения внешнесферного бромид-аниона. Молекула воды в исходном комплексе участвует в «удержании» бромид-аниона во внеш-

ней сфере за счёт силы Ван-дер-Ваальса, а удаление молекулы H_2O может способствовать повышению лабильности внешнесферного бромида. Наблюдаемая СТС обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с ближайшим к меди и «внешнесферным» бромид-анионами ($A_{//}(\text{Br}_1)=13.5(5)$ мТл и $A_{//}(\text{Br}_2)=5.2(5)$ мТл, соответственно). Нахождение отождённого образца в парах воды при комнатной температуре приводит к частичному изменению вещества, с образованием фазы $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_{\infty}$. Вероятно, это связано с тем, что происходит частичное диспропорционирование отождённого комплекса в присутствии паров воды, аналогично диспропорционированию комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в маточном растворе (см. выше).

Спектр ЭПР (Рис. 17) поликристаллического комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ при 300К описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_{\perp}(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z$ с параметрами $S=1/2$, аксиальным g -тензором $g_{\parallel}=2.296(2)$, $g_{\perp}=2.058(2)$ и разрешённой СТС с $A_{//}(\text{Cu})=16(1)$ мТл. Полученное значение константы СТВ является типичным для изолированных ионов меди(II) и показывает отсутствие каких-либо обменных взаимодействий между ионами меди.

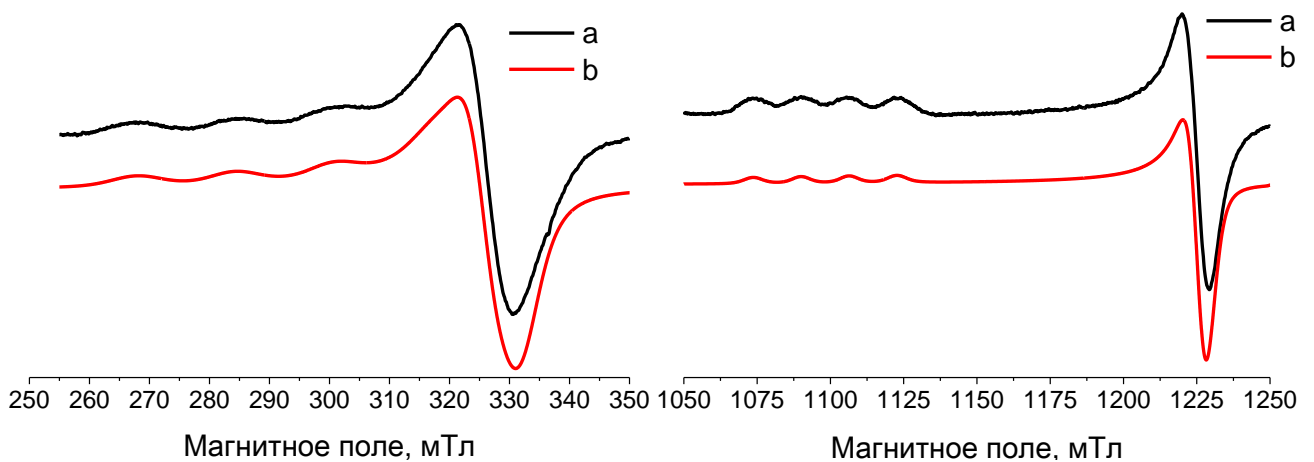


Рис. 17. Спектры ЭПР поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ при 300К в X-диапазоне (слева) и в Q-диапазоне (справа): экспериментальный (a); моделированный (b)

Спектр ЭПР (Рис. 18) поликристаллического комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_{\perp}(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z$ с параметрами $S=1/2$, аксиальным g -тензором $g_{\parallel}=2.295(3)$, $g_{\perp}=2.064(2)$ и разрешённой СТС от иона меди $A_{//}(\text{Cu})=16(1)$ мТл. Фазы $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ отличаются кристаллической упаковкой и строением молекул в кристалле. Это приводит к изменениям в перпендикулярной компоненте g -тензора $\Delta g_{\perp}=0.006(4)$, а компоненты g_{\parallel} и $A_{//}(\text{Cu})$ одинаковы для обоих полиморфов. Так, компонента g_{\parallel} направлена вдоль связи Cu-Br, а g_{\perp} лежит в плоскости CuN_4 и перпендикулярна связи Cu-Br. При переходе от координационного узла в $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ к $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ связь Cu-Br уменьшается с $R(\text{Cu-Br})^{\text{ж}}=2.97(1)$ Å до $R(\text{Cu-Br})^3=2.94(1)$ Å ($\approx 1\%$), что, по-видимому, не сказывается на g_{\parallel} (в пре-

делах погрешности). Расстояние $R(\text{Cu-N})$ увеличивается на $\approx 1.5\%$ и изменяются величины двугранных углов между лигандом и связью Cu-Br , что и приводит к изменению величины g_{\perp} .

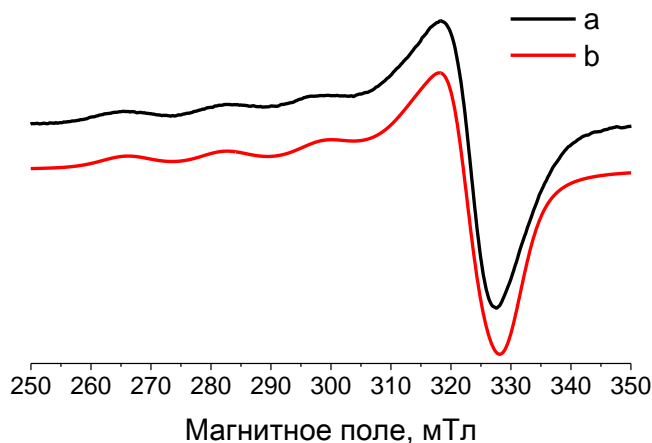


Рис. 18. Спектры ЭПР в X-диапазоне поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ при 300К: экспериментальный (a); моделированный (b)

В ходе исследования влияния молекул воды было показано, что наличие H_2O в растворе при комплексообразовании приводит к появлению четырёх фаз вещества: полимерные комплексы $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_{\infty}$ и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с обменными взаимодействиями между ионами меди; два полиморфных дигидратных комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$, в которых обменное взаимодействие между ионами меди отсутствует. Отжиг при температуре 380К комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к удалению молекулы воды из структуры и изменению обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Таким образом, за возникновение наблюдаемых свойств, описанных в 3.1.1, могут быть ответственны молекулы воды, которые встраиваются в структуру при комплексообразовании и/или при нахождении комплекса в присутствии паров воды.

3.1.3. Влияние магнитного поля на комплекс бромид меди(II) с L^1

Магнитное поле, наряду с давлением и температурой, играет ключевую роль при комплексообразовании. Несмотря на малую энергию магнитного поля стандартных постоянных магнитов ($1.2 \text{ T} \approx 0.13 \text{ мЭВ} \approx 1.5\text{K}$) по сравнению с тепловой энергией ($25.9 \text{ мЭВ} \approx 300\text{K}$), внешнее магнитное поле приводит к появлению пространственного распределения частиц в объёме раствора, связанного с отличием магнитных восприимчивостей частиц. Однородное магнитное поле также имеет выделенное направление, что приводит к появлению дополнительного направления при кристаллизации.

Навеска 2 мг поликристаллической фазы $[\text{CuL}^1_2\text{Br}]_{\infty}$ растворялась в 2 мл смеси этанол/вода (3/2, по объёму). Раствор помещался в кварцевую ампулу, находящуюся в неоднородном магнитном поле

напряженностью 1.2 Тл от постоянных магнитов Nd-Fe-B. Спустя несколько дней образовался красно-коричневый осадок, который отфильтровывался и сушился на воздухе при комнатной температуре.

Угловая зависимость спектра ЭПР в Q-диапазоне при 300К полученного образца представлена на Рис. 19 и характерна для немонотонного кристаллического образца с преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль одного из направлений. Спектр ЭПР не описывается спин-гамильтонианом для изолированного комплекса меди – линия с $g_{эфф}=1.83$ указывает на наличие нечетного числа обменно связанных парамагнитных центров [142, 143]. Для тримера с обменными взаимодействиями спин-гамильтониан может быть представлен в виде $\hat{H} = \beta g_{эфф} H \hat{S} + \sum_k \hat{I}^k A_S^k \hat{S} + \hat{S} D_S \hat{S}$, где $g_{эфф} = c_1 g_1 + c_2 g_2 + c_3 g_3$ ($c_1 + c_2 + c_3 = 1$), $A_S^k = c_1 A_1^k + c_2 A_2^k + c_3 A_3^k$, $D_S = d_1 D_1 + d_2 D_2 + d_3 D_3 + d_{12} D_{12} + d_{13} D_{13} + d_{23} D_{23}$ (для случая, когда суммарный спин системы равен $S=1/2$, коэффициенты D -тензора равны нулю $d_i = d_{ij} = 0$) [44]. Для симметричного тримера, образованного центрами с $S_i=1/2$ и суммарным спином $S=1/2$, в котором два центра имеют ферромагнитное взаимодействие, коэффициенты g - и A -тензоров равны $c_1 = 2/3$; $c_2 = 2/3$ и $c_3 = -1/3$. В случае более сложных тримеров, коэффициенты рассчитываются по формуле $c_1 = 2/3 - 2/3 \sin^2 \lambda + 2/\sqrt{3} \sin \lambda \cos \lambda$, $c_2 = 2/3 - 2/3 \sin^2 \lambda - 2/\sqrt{3} \sin \lambda \cos \lambda$, $c_3 = -1/3 + 4/3 \sin^2 \lambda$, где $\lambda = 1/2 \tan^{-1}[\sqrt{3}(J_{23} - J_{13})/(2J_{12} - J_{13} - J_{23})]$ (J_{ij} – величина изотропного обменного взаимодействия между центрами i и j).

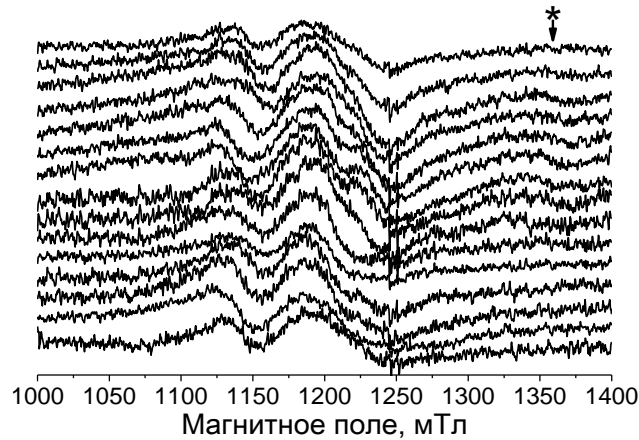


Рис. 19. Угловая зависимость спектра ЭПР в Q-диапазоне при 300К поликристаллического образца, полученного в неоднородном магнитном поле. Звёздочкой отмечена линия с $g_{эфф}=1.83$

Однозначно решить обратную задачу, чтобы найти все параметры спин-гамильтониана, не представляется возможным, поэтому предлагается модель тримера (по совокупности данных магнитной восприимчивости и ЭПР-спектроскопии), в котором имеется ферромагнитное взаимодействие между двумя центрами (1-3) и антиферромагнитное – между центрами 1-2 и 2-3. В таком случае, угловые зависимости спектров ЭПР (перпендикулярные плоскости) суммировались для получения спектра, ха-

ракторного для поликристаллического образца (Рис. 20). Суммарный спектр ЭПР описывается спин-гамильтонианом с параметрами $\hat{H} = \sum_{i=1}^3 (\beta g_x^i H_x \hat{S}_x^i + \beta g_y^i H_y \hat{S}_y^i + \beta g_z^i H_z \hat{S}_z^i) + \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}^i \hat{S}^j$ с параметрами $s_1=1/2, s_2=1/2, s_3=1/2$ ($S=1/2$); $g_x^1=2.02(1), g_y^1=2.01(1), g_z^1=2.14(2)$; $g_x^2=2.20(2), g_y^2=2.01(1), g_z^2=2.01(1)$; $g_x^3=2.02(1), g_y^3=2.01(1), g_z^3=2.22(2)$; $J_{12}=-4200$ МГц, $J_{23}=-840$ МГц, $J_{13}=280$ МГц. В таком случае, $\lambda=7^\circ$ и $c_1=0.796, c_2=0.518, c_3=-0.314$.

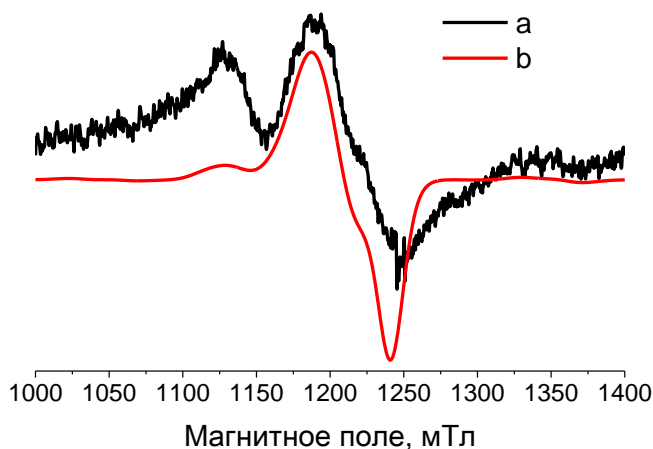


Рис. 20. Спектры ЭПР в Q-диапазоне при 300К поликристаллического образца, полученного в неоднородном магнитном поле: экспериментальный, полученный суммированием спектров из угловой зависимости (а); моделированный (b)

Исходя из полученных данных, можно заключить, что кристаллизация комплекса в неоднородном магнитном поле приводит к появлению ориентированных кристаллитов, в структуре которых реализуются тримеры. Парамагнитные центры тримера связаны обменными взаимодействиями: первые два центра связаны наиболее сильным антиферромагнитным взаимодействием, два крайних центра связаны слабым ферромагнитным взаимодействием, реализуя систему с суммарным спином $S=1/2$. Геометрически три парамагнитных центра меди(II) образуют нецентросимметричную линейную структуру (Рис. 21) или разносторонний треугольник, причем ионы меди связаны неэквивалентными бромидными мостиками. Соседние триады образуют полимерную цепочечную структуру через бромидный мостик аналогично комплексу $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см. 3.1.2), причем обменное взаимодействие между триадами мало и приводит лишь к тому, что СТС от ионов меди(II) не разрешается в спектрах ЭПР.

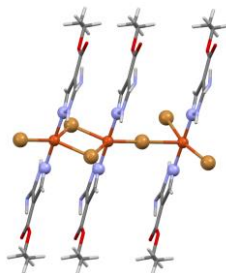


Рис. 21. Предполагаемое строение тримерной молекулы комплекса $\text{CuL}^1_2\text{Br}_2$ (полученного в неоднородном магнитном поле)

Воздействие давления (по аналогии с пунктом 3.1.1) приводит к исчезновению спектра ЭПР, представленному на рисунке Рис. 19, и наблюдается спектр ЭПР от исходной фазы $[\text{CuL}^1_2\text{Br}]_\infty$ (Рис. 3). Такое поведение системы можно объяснить разрушением, по-видимому, метастабильных триад и образованию стабильных полимерных структур $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$. Превращение линейной триады в полимерную структуру $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ может происходить за счёт уменьшения расстояния между парамагнитными центрами.

Неоднородное магнитное поле создаёт не одно выделенное направление при кристаллизации комплекса, что связано с неоднородностью вектора магнитной индукции. Чтобы устранить дополнительный параметр, усложняющий синтез комплекса и исследование его свойств, был проведён синтез в однородном магнитном поле. Навеска 2 мг поликристаллической фазы $[\text{CuL}^1_2\text{Br}]_\infty$ растворялась в 2 мл смеси этанол/вода (3/2, по объёму). Раствор помещался в кварцевую ампулу, находящуюся в однородном магнитном поле напряженностью 1.2 Тл от плоскопараллельных постоянных магнитов Nd-Fe-B. Для уменьшения влияния конвекционных потоков, система помещалась в холодильную камеру с температурой 250К. Спустя 3 месяца в ампуле образовался красно-коричневый осадок, который отфильтровывался и сушился на воздухе при комнатной температуре.

Спектр ЭПР полученного поликристаллического образца представлял собой суперпозицию двух одиночных линий (Рис. 22). Обе линии описываются спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g H \hat{S}$ с параметрами $S_1=1/2$, $g_1=2.155(5)$ и $\Delta H_{\text{пик-пик}}=72(3)$ мТл; $S_2=1/2$, $g_2=2.095(2)$ и $\Delta H_{\text{пик-пик}}=18(3)$ мТл. Первая линия соответствует ранее описанному спектру комплекса $[\text{CuL}^1_2\text{Br}]_\infty$ (Рис. 3); вторая линия соответствует системе спинов, связанных сильным обменным взаимодействием. Сильные обменные взаимодействия могут возникать за счёт изменения углов и длин связей в координационном полиэдре ионов меди(II) $(\text{Br}_2\{\text{CuL}^1_2\}\text{Br}_2\{\text{CuL}^1_2\}\text{Br}_2)$ в связи с влиянием магнитного поля при кристаллизации комплекса.

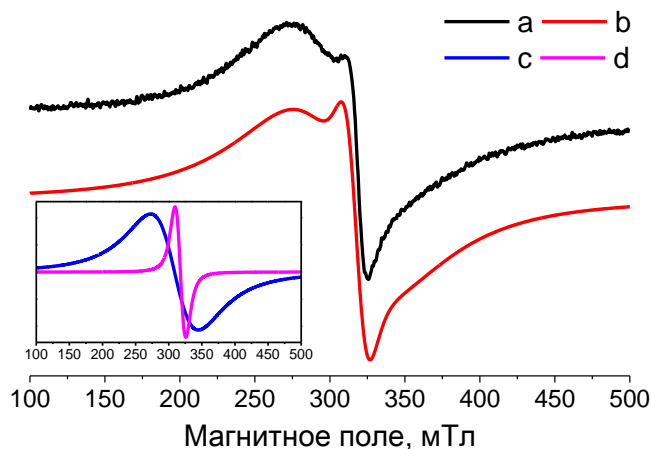


Рис. 22. Спектры ЭПР в X-диапазоне при 300К поликристаллического образца, полученного в однородном магнитном поле: экспериментальный (a); моделированный (b). На вставке компоненты моделированного спектра (c, d)

Таким образом, можно заключить, что наличие внешнего магнитного поля при кристаллизации комплекса $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ влияет на его структуру и магнитные свойства. Причем конфигурация магнитного поля (однородность) играет важную роль и определяет магнитные свойства получаемого комплекса. В случае неоднородного магнитного поля образуются обменно-связанные триады, в то время как в однородном поле реализуются структуры с сильными кооперативными обменными взаимодействиями. Однако, вопрос о механизмах влияния магнитного поля на кристаллизацию комплекса $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ остаётся изученным не полностью, что связано, например, с получением неоднородных систем; со сложностью получения монокристаллов, пригодных для РСА и т.д.

Исследование причин влияния магнитного поля на димеризацию комплексов фталоцианинов алюминия(III) хлорида и галлия(III) хлорида

Для определения механизмов, протекающих при димеризации и полимеризации, и влияния магнитного поля на эти процессы были изучены плёночные структуры комплексов незамещённых фталоцианинов хлорида алюминия(III) и галлия(III) ($[\text{ClAlPc}]$, $[\text{ClGaPc}]$) и фталоцианин хлорида алюминия(III) с трет-бутильным заместителем $[(\text{tBu})_4\text{PcAlCl}]$. Было установлено, что отжиг представленных соединений в атмосфере воздуха приводит к образованию μ -оксо-димеров соответствующих фталоцианинов металлов. Так, в случае $[(\text{tBu})_4\text{PcAlCl}]$ отжиг в магнитном поле 1 Т, параллельном поверхности подложки, увеличивает (по сравнению с отжигом без магнитного поля) азимутальное упорядочение кристаллических доменов с молекулами фталоцианина, которые ориентируются перпендикулярно поверхности подложки и, соответственно, перпендикулярно магнитному полю.

Для установления причин влияния магнитного поля на процесс димеризации был применён метод ЭПР с использованием спиновых ловушек. Поликристаллический образец $[(\text{tBu})_4\text{PcAlCl}]$ смешивался с фенил-*N*-tert-бутил нитроном (ФБН) в молярном соотношении 1:1. Смесь нагревалась до температуры 351К в вакууме с давлением 13.3 мПа и на атмосфере воздуха. Затем смеси охлаждались до комнатной температуры и растворялись в ацетоне. Растворы продувались гелием для удаления остаточного газообразного кислорода. Для образца, нагретого в вакууме, спектр ЭПР отсутствует, в то время как, для второго образца спектр ЭПР представляет собой триплет дублетов линий, характерных для стабильного $\text{OH}\cdot$ радикала с ФБН. Спектр ЭПР описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g H \hat{S} + \sum A \hat{S} \hat{I}$ с параметрами $S=1/2$, $g=2.0052(1)$ и разрешённой СТС от атома азота $A(\text{N})=1.45(3)$ мТл и водорода $A(\text{H})=0.24(2)$ мТл. Идентичные результаты были получены для $[\text{ClAlPc}]$ и $[\text{ClGaPc}]$.

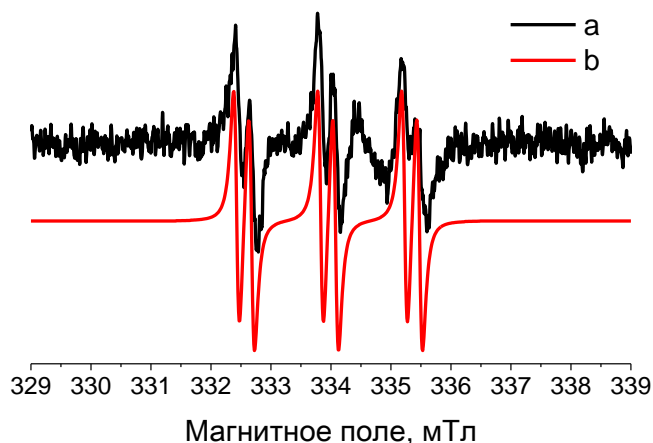


Рис. 23. Спектры ЭПР аддуктов $\text{OH}\cdot$ с ФБН: экспериментальный (а); моделированный (b)

Таким образом, можно заключить, что при отжиге фталоцианинов $[(\text{tBu})_4\text{PcAlCl}]$, $[\text{ClAlPc}]$ и $[\text{ClGaPc}]$ в присутствии молекул воды происходит димеризация, с образованием μ -оксо-димеров по радикальному механизму за счёт взаимодействия молекулы воды и хлорид-анионов молекул фталоцианинов, с образованием на начальном этапе HCl , MPc^+ и $\text{OH}\cdot$. Следующим актом является быстрый перенос электрона с $\text{OH}\cdot$ на MPc^+ с образованием радикалов $\text{OH}\cdot$ и $\text{MPc}\cdot$. Взаимодействие этих радикалов приводит к образованию молекулы MPcOH , которая взаимодействует с соседней молекулой MPcCl с образованием HCl и μ -оксо-димера PcMOMPc (взаимодействие между MPcCl и MPcOH может происходить либо по ионному или радикальному механизму).

Полученные результаты опубликованы в работах [144, 145].

Исследование методом ЭПР с использованием спиновых ловушек проливает некоторый свет на роль магнитного поля при димеризации диамагнитных молекул комплексов фталоцианинов и показывает, что причиной влияния магнитного поля является образование парамагнитных радикалов комплексов в процессе димеризации. Как показано в литературном обзоре, магнитное поле может влиять на протекание химических процессов и их скорость, выход и пространственно-временное распределение продукта, особенно для радикальных реакций. Хотя энергия магнитного поля не велика ($1 \text{ Тл} \approx 1.34\text{К}$ при $g=2.0023$).

Однако остаётся ещё довольно большое количество вопросов, не позволяющих точно понять причины наблюдаемого поведения фталоцианинов в магнитном поле. К таким вопросам можно отнести, например, вопросы о структуре получаемого радикала $\text{MPc}\cdot$, распределении электронной плотности в нём, зарядовом состоянии алюминия и многое другое. Действительно, комплекс ClAlPc относится к непланарным фталоцианинам, но удаление хлорид-аниона может смещать ион алюминия в плоскость органической молекулы, что приведёт к перераспределению электронной плотности.

Таким образом, на примере комплексов $[(tBu)_4PcAlCl]$, $[ClAlPc]$ и $[ClGaPc]$ показано влияние магнитного поля на трансформацию соединений в присутствии и за счёт молекул воды. Полученные результаты позволяют более детально понять процессы, приводящие к наблюдаемым эффектам в комплексах $[CuL^1_2Br_2]_\infty$ (см. раздел 3.1.1) и $NiL^1_2Cl_2$ (см. раздел 3.1.4). Результаты дают основание предположить, что молекулы воды ответственны за образование коротких полимерных цепей при синтезе $[CuL^1_2Br_2]_\infty$ и $NiL^1_2Cl_2$ (см. раздел 3.1.4). При этом молекулы воды могут встраиваться в полости между цепочками соединения, как при синтезе, так и при его хранении на атмосфере воздуха. При термической обработке и импульсном давлении молекулы воды могут замыкать полимерные цепочки по радикальному механизму, что может определять наблюдаемые необычные магнитные свойства полимерных соединений.

3.1.4. Влияние температуры и давления на хлорид никеля(II) с L^1

Комплекс хлорида никеля(II) с 3-амино-4-этокси-карбонил пиразолом получен согласно пункту 2.2.2 из раствора ректифицированного спирта. Монокристаллы комплекса $NiL^1_2Cl_2$, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получить не удалось. По косвенным данным можно заключить, что комплекс $NiL^1_2Cl_2$ изоструктурен комплексу $[CuL^1_2Br_2]_\infty$, т.е. ион никеля имеет искаженное октаэдрическое окружение, образованное четырьмя хлорид-анионами, которые координируются по бидентатно-мостиковому типу к соседним ионам никеля(II) и двумя атомами азота пиразольных колец монодентантного лиганда L^1 в 5 и 6 позициях, образуя одномерные полимерные цепочки.

Ион никеля в комплексном соединении $NiL^1_2Cl_2$ имеет $3d^8$ электронную конфигурацию со значением спина в основном состоянии $S=1$. Несмотря на наличие неспаренных электронов, спектр ЭПР для электронной конфигурации $3d^8$ в X- и Q-диапазонах удаётся записать только при гелиевых температурах из-за больших начальных расщеплений. В случае комплекса $NiL^1_2Cl_2$ при комнатной температуре спектр ЭПР зафиксировать не удалось. При температуре 5К спектр ЭПР (Рис. 24) в Q-диапазоне описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_\perp (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_\parallel H_z \hat{S}_z$ с параметрами $S=1/2$ и аксиальным g-тензором $g_\parallel=2.300(3)$, $g_\perp=2.055(2)$. Такие параметры характерны для иона никеля с электронной конфигурацией $3d^9$. Такие состояния могут быть связаны с координацией ионов Ni молекулами воды (вместо атомов хлора) при кристаллизации комплекса, что приводит к изменению состояния ионов Ni и обрыву полимеризации.

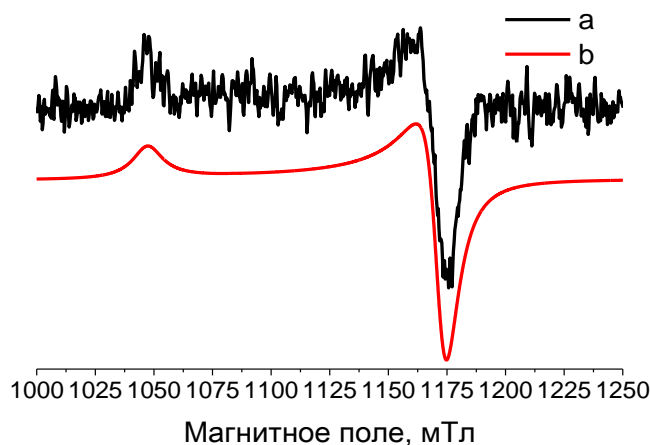


Рис. 24. Спектры ЭПР в Q-диапазоне при 5К поликристаллического образца $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$: экспериментальный (а); моделированный (b)

Воздействие импульсного давления на комплекс $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$ приводит к исчезновению спектра ЭПР, наблюдаемого при 5К, и появлению нового при комнатной температуре. Спектр ЭПР (Рис. 25) в Q-диапазоне описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_{\perp}(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right)$ с параметрами $S=1$, аксиальным g -тензором $g_{\parallel}=2.18(1)$, $g_{\perp}=2.17(2)$ и величиной тонкой структуры $|D|=125(10)$ мТл ($E=0$). Такое поведение, вероятно, связано с образованием взаимодействий между вышеописанными центрами с $S=1/2$ по диполь-дипольному механизму.

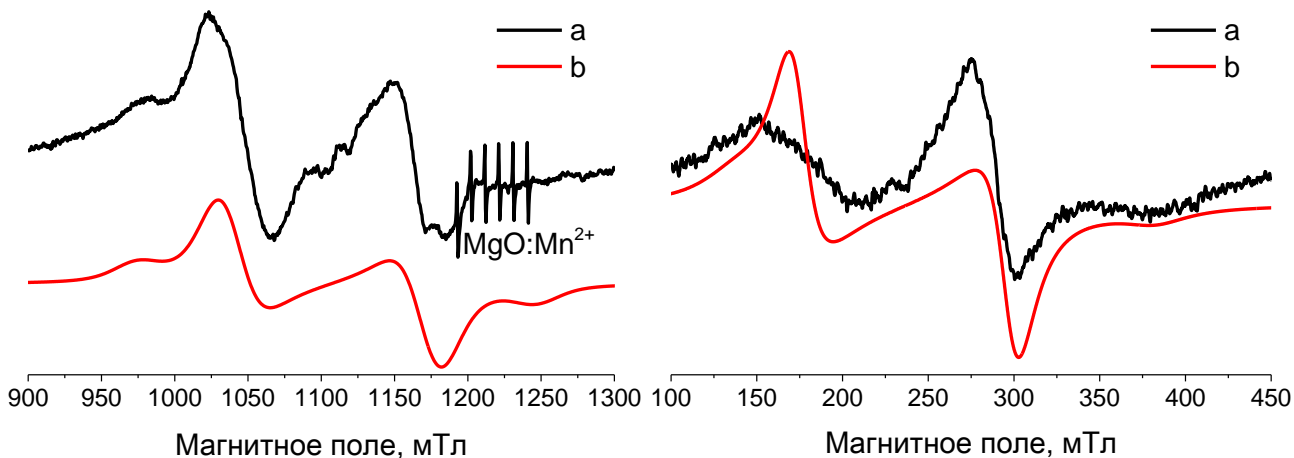


Рис. 25. Спектры ЭПР при 293К поликристаллического образца $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$, после воздействия давления, в Q-диапазоне (слева) и в X-диапазоне (справа): экспериментальный (а); моделированный (b)

По соотношению интенсивностей высокополевой и низкополевой компонент I_{H+}/I_{H-} спектра ЭПР в X-диапазоне (Рис. 25) удаётся определить знак параметра тонкой структуры. Если отношение I_{H+}/I_{H-} больше 1, то знак параметра положительный, иначе – отрицательный. Исходя из экспериментальных данных, по полученным значениям спин-гамильтониана $\frac{I_{H+}}{I_{H-}} \sim \frac{n_{M_S} - n_{M_S'}}{n_{M_S'} - n_{M_S''}} = 1.22$ и

непосредственно из интенсивностей компонент спектра $\frac{I_{H+}}{I_{H-}} = 1.3$, удалось определить, что параметр тонкой структуры имеет положительный знак.

Понижение температуры до 77К приводит к исчезновению спектра ЭПР с $S=1$, нагрев до 427К, напротив, приводит к росту интенсивности спектра. Такое поведение характерно для системы с основным синглетным и возбужденным триплетным состоянием. Температурная зависимость интенсивности спектра ЭПР (Рис. 26), полученная в диапазоне 77К-427К, описывается следующим уравнением

$$I \approx \frac{1 - \exp(-2\frac{h\nu}{kT})}{1 + \exp(-\frac{h\nu}{kT}) + \exp(-2\frac{h\nu}{kT}) + \exp(\frac{\Delta E}{kT})} I_0 \quad [146],$$

где ΔE – разница энергий между основным синглетным и возбужденным триплетным уровнями (в качестве эталона сравнения использовался стандарт $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Из полученных данных следует, что $\Delta E = 145 \text{ см}^{-1}$ с начальным расщеплением возбужденного триплетного уровня с $D = +125(10) \text{ мТл}$ ($E=0$). Таким образом, наблюдаемый спектр ЭПР связан с температурным заселением возбужденного триплетного состояния, согласно распределению Больцмана. Изменение температуры приводит к обратимому линейному изменению параметра тонкой структуры (Рис. 26) с $\Delta D/\Delta T = -0.16 \text{ мТл/К}$. Величина тонкой структуры состоит из вклада двух компонент – диполь-дипольного взаимодействия и спин-орбитального взаимодействия. Если основной вклад в тонкую структуру обусловлен диполь-дипольным взаимодействием между двумя парамагнитными центрами с $S=1/2$, то можно оценить расстояние между центрами $D \sim r^{-3}$, которое при $D = 125(10) \text{ мТл}$ составляет $r = 2.87 \text{ \AA}$ (293К), а при $D = 105(10) \text{ мТл}$ $r = 3.08 \text{ \AA}$ (427К). Полученные данные указывают на наличие напряженностей в структуре комплексного соединения после воздействия давления.

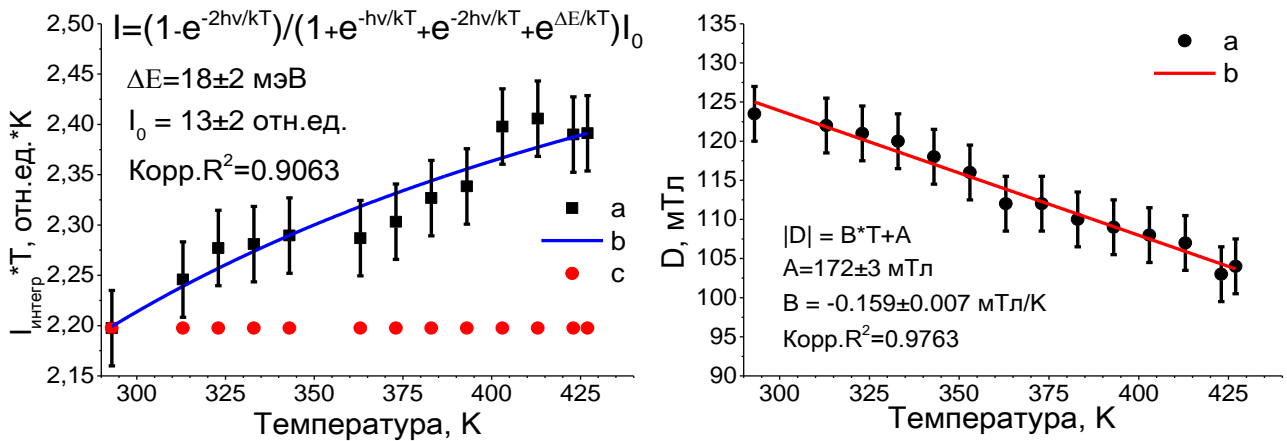


Рис. 26. Температурные зависимости интегральной интенсивности (слева) спектра ЭПР в X-диапазоне NiL_2Cl_2 , после воздействия давления: экспериментальная (a); моделированная (b); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (c) и параметра тонкой структуры (справа): экспериментальная (a); моделированная (b)

Магнитная восприимчивость комплексного соединения NiL_2Cl_2 , измеренная в диапазоне 77-430К, не изменяется (в пределах погрешности) после воздействия давления. Эффективный маг-

нитный момент при 300К равен $\mu_{эфф}=3.55$ μ_B , что превышает чисто спиновое значение $\mu_{эфф}=2.83$ μ_B и может быть связано наличием обменных взаимодействий и $g>2$. Спектр комбинационного рассеяния также не изменяется, в отличие от случая с комплексом $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ (см. 3.1.1). С целью определения изменений фазы, был проведен РФА образцов до и после воздействия давления, однако, позиции всех пиков остались неизменны, как и не появилось новых пиков, следовательно, не происходит появления новых кристаллических фаз (с учётом чувствительности метода). Поданным РФА, происходит увеличение интенсивности широкой компоненты в дифракционной картине с максимумом на $21^\circ 2\theta$ и шириной $\sim 10^\circ 2\theta$. Такое поведение может быть связано с ограничениями метода (такая широкая компонента соответствует, например, дифракции за счёт наличия кварцевого стекла) или с появлением аморфной фазы в веществе. Для определения концентрации центров с $S=1$ использовался метод ЭПР, где в качестве эталона сравнения использовался $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Исходя из полученных данных, с учётом представленных выше результатов, концентрация центров не превышала 3% для всей серии экспериментов. Такая концентрация является достаточно низкой, возможно, поэтому не удалось зафиксировать изменений с помощью представленных выше методов.

Таким образом, для комплексного соединения $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$ было обнаружено наличие центров с электронной конфигурацией ионов никеля $3d^7/3d^9$, как предполагается, на концах полимерных цепей возникает дополнительная координация Ni-O(H) и образование из этих центров димерных структур после воздействия импульсного давления, из-за возникновения напряженностей в структуре. Влияние молекул воды на комплексные соединения Cu(II) с L^1 представлены в разделе 3.1.2. Представленные в этих разделах исследования косвенно подтверждают возможность влияния молекул воды на комплексное соединение $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$. Димеры имеют основное синглетное состояние с расстоянием между уровнями синглет-триплет $\Delta E=145$ cm^{-1} , вследствие чего при комнатной температуре происходит заселение возбужденного триплетного состояния. Величина параметра тонкой структуры обратимо линейно уменьшается с ростом температуры, что указывает на изменение в расстоянии между парамагнитными центрами (при 293К – $r=2.87$ Å, при 427К – $r=3.08$ Å). Концентрация димеров не превышает 3%.

Полученные результаты опубликованы в работе [147].

3.2. Исследование влияния размерности образцов комплексных соединений меди(II) и цинка(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридином (L^2) на их магнитные и оптические свойства

Как было показано ранее, размерность соединений и стерические затруднения кардинальным образом могут менять свойства веществ. С целью установления влияния размерности были иссле-

дованы комплексные соединения нитрата меди(II) методом ЭПР и хлорида цинка(II) методом ФЛ с L^2 при их внедрении в мезопористую SiO_2 матрицу с различным диаметром пор. Полученные результаты опубликованы в работах [123, 124].

3.2.1. Магнитные свойства комплекса $[CuL^2_2(H_2O)](NO_3)_2$

Комплекс $[CuL^2_2(H_2O)](NO_3)_2$ получен согласно пункту 2.2.3. Координационный полиэдр CuN_2O_3 представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (Рис. 27), образованную атомом азота пиридинового фрагмента ($R(Cu-N)=2.05(1) \text{ \AA}$) и атомом кислорода ацетиламино-группы ($R(Cu-O)=2.02(1) \text{ \AA}$) от двух бидентантных лигандов L^2 , а пятую позицию занимает атом кислорода молекулы воды ($R(Cu-O)=1.98(1) \text{ \AA}$). Кристаллическая структура комплекса $[CuL^2_2(H_2O)](NO_3)_2$ имеет ромбическую сингонию с пространственной группой $Pbcn$ и параметрами $a=13.30(1) \text{ \AA}$, $b=8.44(1) \text{ \AA}$, $c=18.53(1) \text{ \AA}$.

Спектр ЭПР замороженного раствора комплекса $[CuL^2_2(H_2O)](NO_3)_2$ в этаноле при 77К описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_x H_x \hat{S}_x + \beta g_y H_y \hat{S}_y + \beta g_z H_z \hat{S}_z + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z$ с параметрами $S=1/2$, ромбическим g -тензором $g_z=2.345(5)$, $g_y=2.073(3)$, $g_x=2.068(3)$ и разрешённой СТС от иона меди $A_z(Cu)=14.2(4) \text{ мТл}$. Такие параметры характерны для парамагнитных центров меди(II) в квадратно-пирамидальном или искаженно тригонально-бипирамидальном окружении. Таким образом, переход от кристаллического образца к изолированным комплексам не приводит к изменению координационного числа парамагнитного центра.

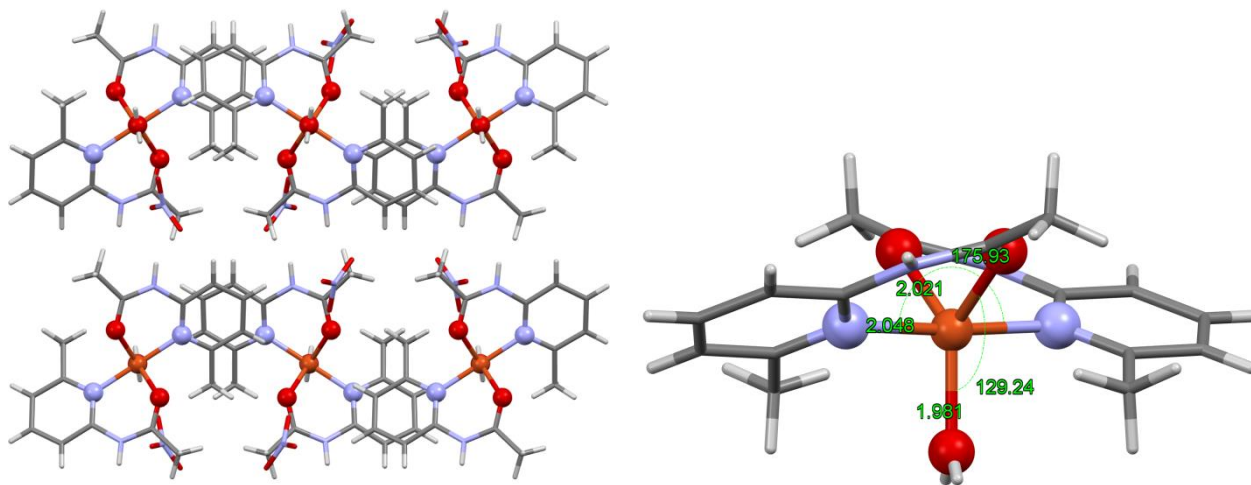


Рис. 27. Фрагменты структуры комплекса $[CuL^2_2(H_2O)](NO_3)_2$ и строение катиона $[CuL^2_2(H_2O)]^{2+}$

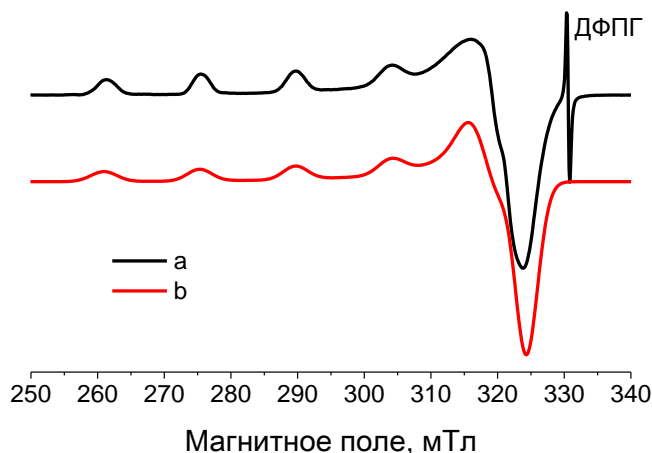


Рис. 28. Спектры ЭПР замороженного раствора комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ в этаноле при 77К в X-диапазоне: экспериментальный (а); моделированный (б)

Спектр ЭПР (Рис. 29) поликристаллического образца $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре представляет собой одиночную линию, которая описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g H \hat{S}$ с параметрами $S=1/2$, $g=2.170(2)$ и полушириной линии $\Delta H_{\text{ник-ник}}=16(1)$ мТл. Среднее значение g -фактора замороженного раствора в этаноле при 77К составляет $g_{\text{сред}}=2.163(3)$, что меньше g -фактора поликристаллического образца. Это указывает на изменение углов и длин связей в координационном полиэдре при переходе от кристаллического образца к изолированной молекуле.

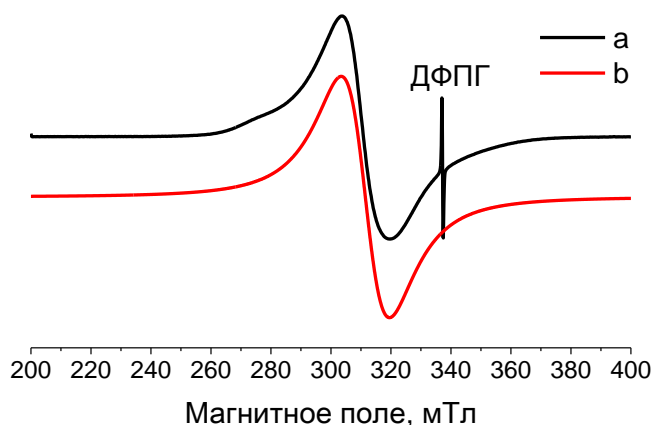


Рис. 29. Спектры ЭПР поликристаллического комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ при 300К в X-диапазоне: экспериментальный (а); моделированный (б)

При внедрении комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ в ориентированную мезопористую матрицу SiO_2 с размером пор 4 нм, спектр ЭПР изменяется (Рис. 30) и описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_x H_x \hat{S}_x + \beta g_y H_y \hat{S}_y + \beta g_z H_z \hat{S}_z + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right)$ с параметрами $S=1$, $g'_x=g'_y=2.252(3)$, $g'_z=2.07(1)$; СТС от двух эквивалентных атомов меди с $A_x(\text{Cu})=A_y(\text{Cu})=3.2$ мТл и $A_z(\text{Cu})=0.5$ мТл; $D=5.0(5)$ мТл. Соотношение $g'_x=g'_y>g'_z$ является необычным для мономерных

комплексов меди(II). В соответствии с теорией кристаллического поля и теорией ЭПР такое соотношение наблюдается для ионов меди в тетраэдрическом окружении и для димеров меди, у которых компоненты g - и A -тензоров повернуты друг относительно друга. По полученным косвенным данным можно предположить, что именно образование димерных структур обуславливает спектр ЭПР внедренного в SiO_2 комплекса. В таком случае, получаемые значения g -тензора являются «эффективными» за счёт «сложения» компонент мономеров. Расчёт величин g -тензора мономеров, повернутых на 90° , приводит к значениям $g'_x=g'_y=\frac{1}{2}(g''_z+g''_y)$ и $g'_z=g''_x$ (g' – g -тензор димер и g'' – g -тензор мономеров в димере). Исходя из полученных данных ЭПР-спектроскопии, получаются следующие значения g -тензора мономеров: $g''_x=2.07(1)$, $g''_y=2.154(8)$, $g''_z=2.350(8)$ с поворотом g''_z мономеров на 92° относительно друг друга. Оценка расстояния между парамагнитными центрами в димере по параметру тонкой структуры в рамках диполь-дипольного взаимодействия даёт величину $R=8.5 \text{ \AA}$. В кристаллах комплекса реализуется похожая структура с расстоянием между ионами меди $R=8 \text{ \AA}$ и торсионным углом между $\text{N-Cu}_1\text{-N}$ и $\text{N-Cu}_2\text{-N}$ равным 69° .

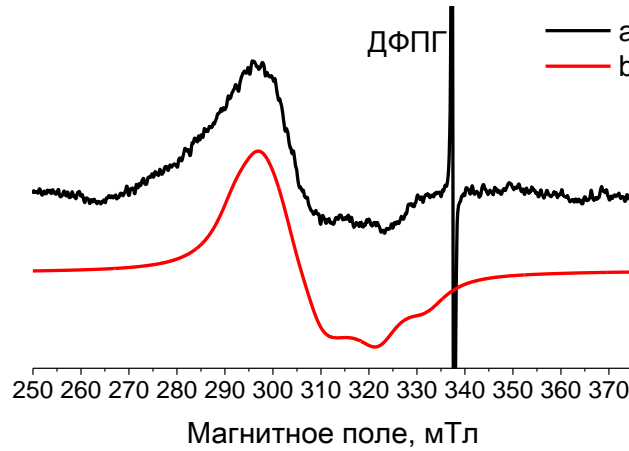


Рис. 30. Спектры ЭПР в X-диапазоне при 300К комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, внедрённого в мезопористую SiO_2 матрицу с диаметром пор 4 нм: экспериментальный (а); моделированный (б)

При внедрении комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ в ориентированную мезопористую матрицу SiO_2 с размером пор 9 нм, спектр ЭПР представляет собой суперпозицию двух спектров, которые описываются спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g_x H_x \hat{S}_x + \beta g_y H_y \hat{S}_y + \beta g_z H_z \hat{S}_z + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right)$ с параметрами $S=1$, $g'_x=g'_y=2.252(3)$, $g'_z=2.07(1)$; СТС от двух эквивалентных атомов меди с $A_x(\text{Cu})=A_y(\text{Cu})=3.2 \text{ мТл}$ и $A_z(\text{Cu})=0.5 \text{ мТл}$; $D=5.0(5) \text{ мТл}$ ($E=0$) и $S=1/2$, $g_x=g_y=g_z=2.17(1)$. Это связано с тем, что внутри мезопористой матрицы с размером пор 9 нм начинается зародышеобразование кристаллов и спектр ЭПР является суперпозицией спектров димеров и разори-

ентированных кристаллитов. Подобный результат получен при нанесении комплекса $[\text{CuL}^2_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ из раствора с этанолом на кварцевую пластину при вращении подложки.

Таким образом, установлено, что первым шагом при кристаллизации комплекса $[\text{CuL}^2_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ является образование димеров с $S=1$. Расстояние между парамагнитными центрами составляет $R=8.5 \text{ \AA}$ с торсионным углом между компонентами g_z мономеров равным 92° . Предложены структуры димеров (Рис. 31), которые близки к структурам, реализуемым в кристалле.

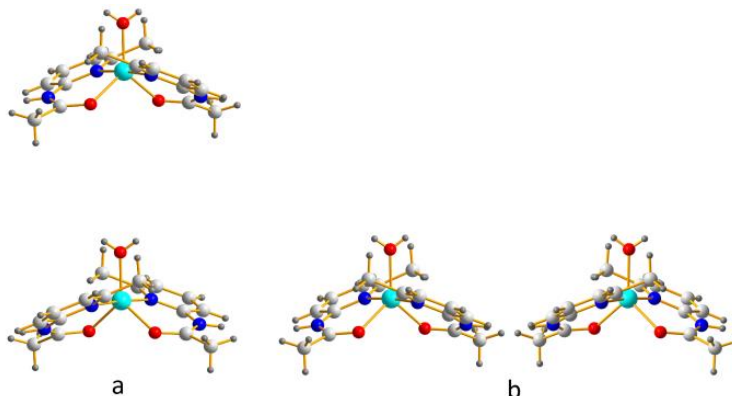


Рис. 31. Предполагаемые структуры димера $\{[\text{CuL}^2_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2\}_2$

3.2.2. Оптические свойства комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$

Комплекс $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$ получен согласно пункту 2.2.4. Катион $\text{Zn}(\text{II})$ имеет искаженное тетраэдрическое окружение (Рис. 32), образованное атомом азота пиридинового фрагмента ($R(\text{Cu-N})=2.04(1) \text{ \AA}$) и атомом кислорода ацетиламино-группы бидентатного лиганда ($R(\text{Cu-O})=1.99(1) \text{ \AA}$) и двумя хлорид-анионами ($R(\text{Cu-Cl})=2.22(1) \text{ \AA}$ и $R(\text{Cu-Cl})=2.24(1) \text{ \AA}$). Кристаллическая структура комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$ имеет ромбическую сингонию с пространственной группой $P2_12_12_1$ и параметрами $\mathbf{a}=7.63(1) \text{ \AA}$, $\mathbf{b}=10.15(1) \text{ \AA}$, $\mathbf{c}=13.78(1) \text{ \AA}$ и $Z=4$. Каждая молекула комплекса ZnL^2Cl_2 связана водородной связью с двумя соседними молекулами через взаимодействие атома водорода вторичного амина и хлорид-аниона ($R(\text{H-Cl})=3.34(1) \text{ \AA}$ и углом $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ равным $156.7(1)^\circ$). Образуется бесконечная одномерная цепочка вдоль кристаллографической оси \mathbf{a} (Рис. 33).

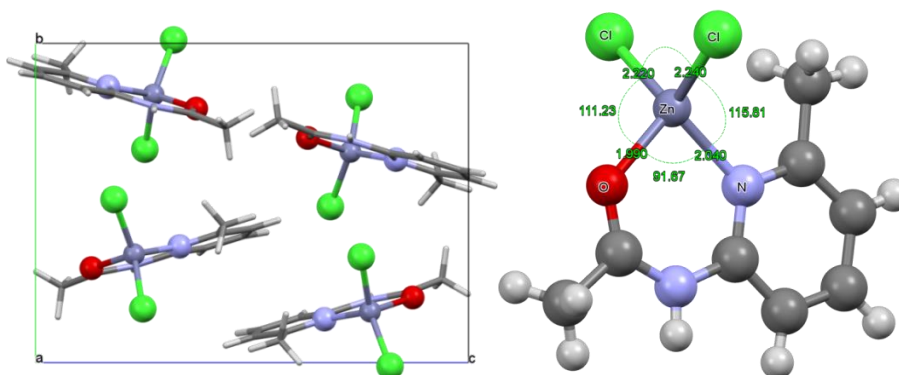


Рис. 32. Фрагменты структуры комплекса и строение молекулы комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$

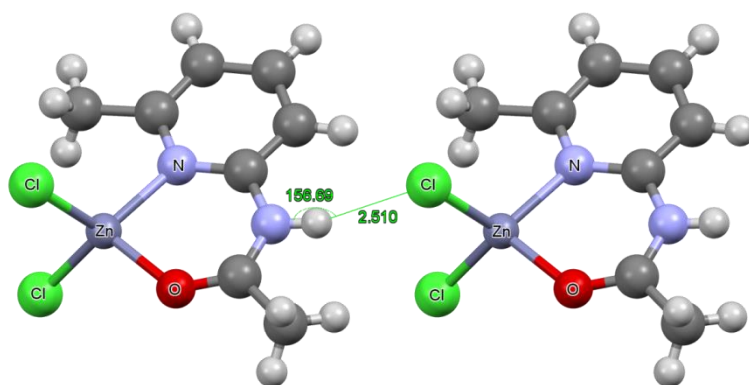


Рис. 33. Фрагменты структуры комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ с межмолекулярной водородной связью N-H...Cl

Спектр ФЛ (Рис. 34) поликристаллического лиганда L^2 представляет собой суперпозицию двух линий с максимумами на $\lambda_{эм}=321$ нм и $\lambda_{эм}=435$ нм, причём спектр зависит от длины волны возбуждения. Спектр возбуждения компоненты $\lambda_{эм}=321$ нм имеет максимум на $\lambda_{возб}=300$ нм, а компоненты $\lambda_{эм}=435$ нм – на $\lambda_{возб}=319$ нм. При возбуждении лиганда длиной волны $\lambda_{эм}=319$ нм в спектре ФЛ наблюдается широкая линия с разрешённой колебательной структурой в виде квинтета линий с волновым числом $\Delta k_{ср}=1470(80)$ $см^{-1}$, типичным для колебаний пиридинового кольца, согласно данным ИК-спектроскопии [148]. Стоит отметить, что элементарная ячейка содержит 4 молекулы лиганда, причем, у двух молекул пиридиновые кольца параллельны друг другу с расстоянием $\Delta h \approx 3.6$ Å и сдвигом центров колец на $\Delta d \approx 1.2$ Å (Рис. 35). Таким образом, происходит перекрытие π -орбиталей колец и возникает, так называемое, π - π взаимодействие. Две другие молекулы не связаны таким взаимодействием. Кинетика затухания ФЛ компоненты $\lambda_{эм}=321$ нм при возбуждении $\lambda_{возб}=300$ нм имеет 2^x экспоненциальную зависимость с характерными временами жизни $\tau_1=0.026(3)$ нс и $\tau_2=1.796(7)$ нс (с интегральными интенсивностями 76% и 24%, соответственно). Это указывает на наличие 2^x разных центров эмиссии – одиночные молекулы и молекулы, связанных π - π взаимодействием.

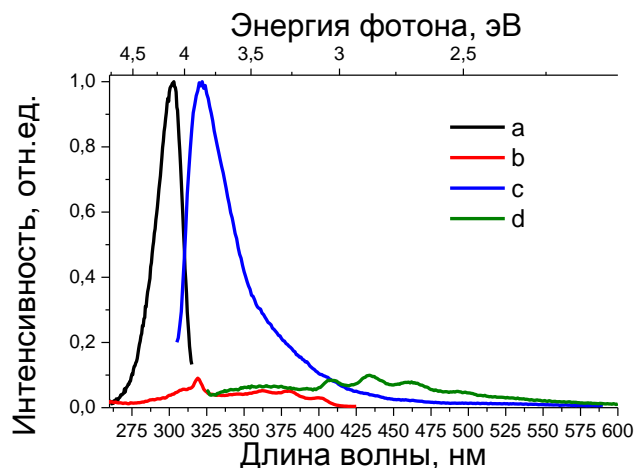


Рис. 34. Спектры ВЛ ($\lambda_{эм}=321$ нм (а) ; $\lambda_{эм}=435$ нм (b)) и ФЛ ($\lambda_{возб}=300$ нм (c); $\lambda_{возб}=319$ нм (d)) поликристаллического лиганда L^2 при 300К

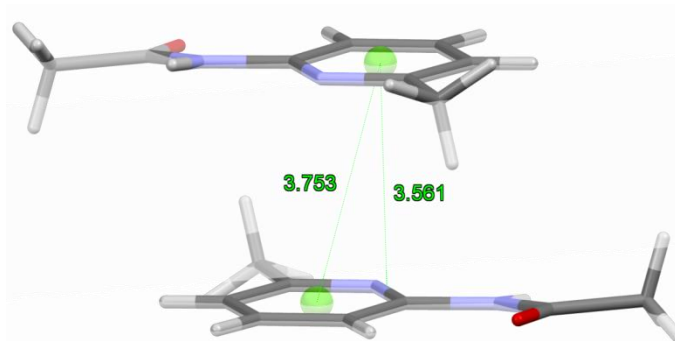


Рис. 35. Фрагмент структуры лиганда L^2 с π - π взаимодействием

Спектр ФЛ (Рис. 36) поликристаллического комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ представляет собой суперпозицию двух наборов линий с максимумами на $\lambda_{эм}=330$ нм и дублетом на $\lambda_{эм}=508$ нм и $\lambda_{эм}=543$ нм и спектр ФЛ не зависит от длины волны возбуждения. Спектр возбуждения компоненты $\lambda_{эм}=330$ нм представляет собой интенсивную линию с максимумом на $\lambda_{возб}=313$ нм и слабым плечом на $\lambda_{возб}=300$ нм. Спектр возбуждения дублета состоит из двух линий с максимумом на $\lambda_{возб}=306$ нм и широкой линией в диапазоне $\lambda=275$ -450 нм. Кинетика затухания ФЛ компоненты $\lambda_{эм}=330$ нм при возбуждении $\lambda_{возб}=300$ нм имеет 2^x экспоненциальную зависимость с характерными временами жизни $\tau_1=0.282(1)$ нс и $\tau_2=2.34(4)$ нс (с интегральными интенсивностями 97% и 3%, соответственно). Кинетика затухания ФЛ компоненты $\lambda_{эм}=508$ нм при возбуждении $\lambda_{возб}=300$ нм имеет 3^x экспоненциальную зависимость с характерными временами жизни $\tau_1=0.69(2)$ нс, $\tau_2=3.82(5)$ нс и $\tau_3=20.7(5)$ нс (с интегральными интенсивностями 19%, 52% и 29%, соответственно). Исходя из полученных данных, можно предположить, что компонента ФЛ $\lambda_{эм}=330$ нм связана с внутримолекулярными переходами, а дублет связан с наличием механизмов переноса возбуждения.

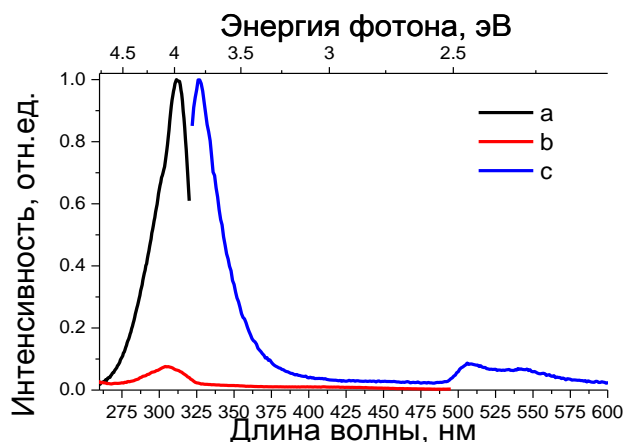


Рис. 36. Спектры ВЛ (330 нм (а) ; 508 нм (б)) и ФЛ 315 нм (с) поликристаллического комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ при 300К

Были получены пленочные структуры лиганда L^2 и комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ из раствора с ацетонитрилом на кварцевой пластине. Спектр ВЛ (Рис. 37) пленки лиганда L^2 состоит из двух линий с

максимумами на $\lambda_{возб}=268$ нм и $\lambda_{возб}=288$ нм; ФЛ представляет собой одиночную линию с максимумом на 320 нм при возбуждении длиной волны $\lambda_{возб}=268$ нм, что указывает на конформационные изменения молекул лиганда L^2 и отсутствию молекул, связанных π - π взаимодействием. Спектр ВЛ (Рис. 38) пленки комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ состоит из двух линий с максимумами на $\lambda_{возб}=270$ нм и $\lambda_{возб}=310$ нм; ФЛ представляет собой суперпозицию двух наборов линий с максимумами на $\lambda_{эм}=322$ нм и дублетом на $\lambda_{эм}=508$ нм и $\lambda_{эм}=543$ нм, аналогично ФЛ поликристаллического комплекса. Эмиссия длинноволновой компоненты растет по мере увеличения концентрации комплекса в растворе или по мере увеличения наложения вещества на плёнку.

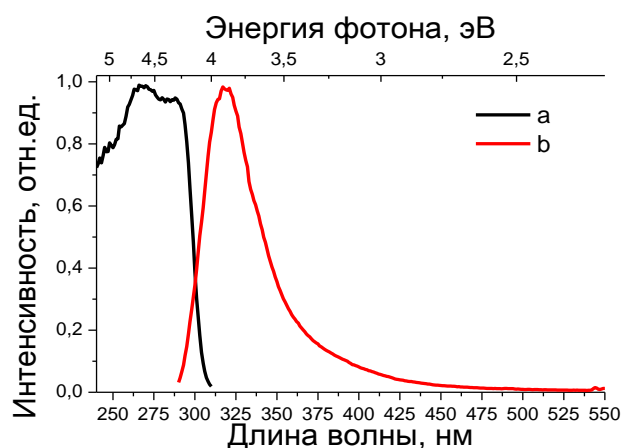


Рис. 37. Спектры ВЛ $\lambda_{эм}=320$ нм (а) и ФЛ $\lambda_{возб}=280$ нм (б) при 300К пленочной структуры лиганда L^2 , нанесённой из раствора с ацетонитрилом

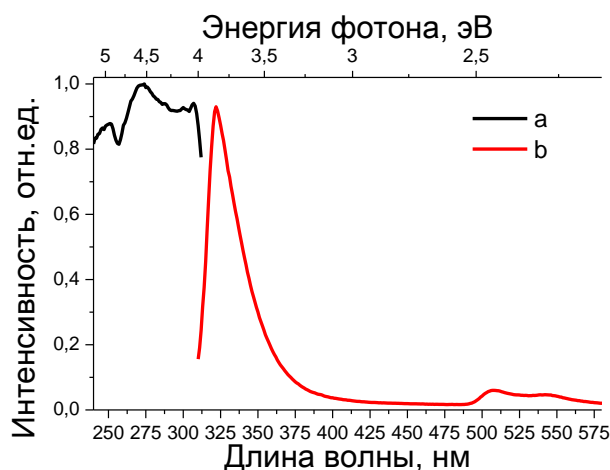


Рис. 38. Спектры ВЛ $\lambda_{эм}=322$ нм (а) и ФЛ $\lambda_{возб}=300$ нм (б) при 300К пленочной структуры комплекса $[ZnL^2Cl_2]$, нанесённой из раствора с ацетонитрилом

Стоит отметить, что длительное воздействие ультрафиолетового света на пленки лиганда L^2 и комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ приводит к значительному уменьшению интенсивности в спектре ФЛ. Одной из возможных причин такого поведения может являться процесс фотополимеризации или фотосублимации. Для проверки гипотезы о фотосублимации лиганда L^2 , поликристаллический лиганд

помещался в запаянные кварцевые ампулы (в одной из ампул создавался вакуум с давлением ~ 2 мПа для уменьшения влияния газов на протекающие процессы), которые облучались УФ-светом лампы ДРШ500. В результате в ампуле образовывались полые игольчатые монокристаллы (Рис. 39), структура которых идентична исходному лиганду L^2 .

Для экспериментов по внедрению исследуемых соединений использовались мезопористые структуры на основе SiO_2 в виде отдельных мезопор с диаметром пор от 3 до 12 нм. Спектр ВЛ (Рис. 40) лиганда L^2 , внедренного в SiO_2 мезопористые структуры, имеет две компоненты с максимумами на $\lambda_{возб}=279$ нм и $\lambda_{возб}=320$ нм и близок спектру раствора лиганда L^2 в ацетонитриле, что, по-видимому, соответствует мономолекулярной форме лиганда, сорбированного на внутренних стенках мезопор. Спектр ФЛ лиганда L^2 , внедренного в SiO_2 мезопористую матрицу, отличается от спектров ФЛ раствора и поликристаллической фазы и зависит от длины волны возбуждения. Это может быть связано с распределением молекул лиганда L^2 внутри мезопористой матрицы – молекулы лиганда, расположенные в центре матрицы и вблизи стенок матрицы имеют различную энергетику из-за поляризации электронного состояния лиганда L^2 благодаря отрицательному заряду на атомах кислорода SiO_2 . При этом, из-за частичного перекрытия спектров ВЛ и ФЛ двух форм лиганда, происходит частичное самопоглощение люминесценции.

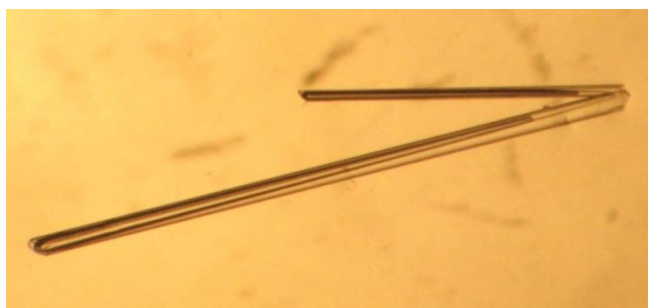


Рис. 39. Фотография монокристаллов лиганда L^2 после фотосублимации под УФ-светом, полученная с помощью оптического микроскопа

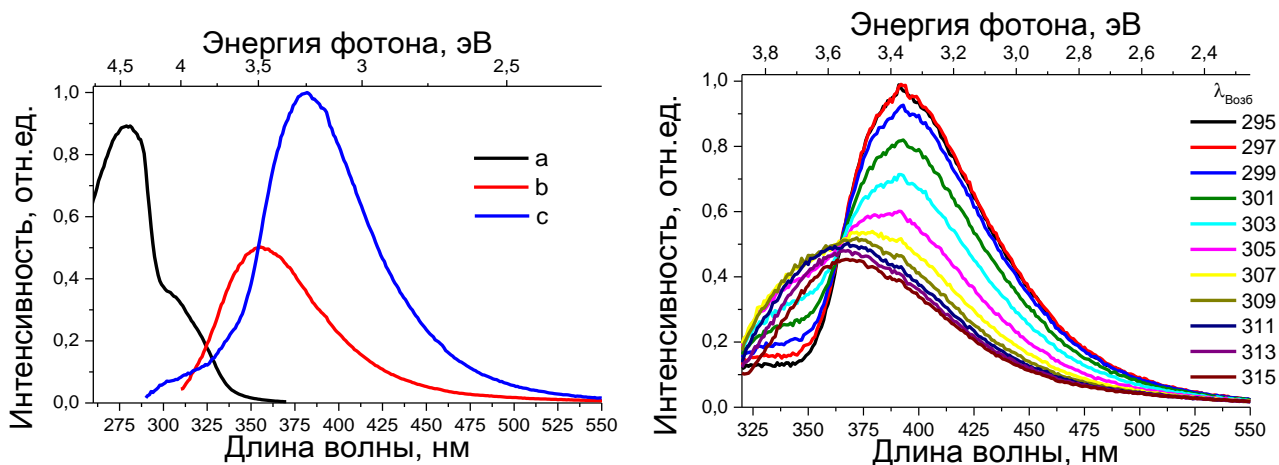


Рис. 40. Спектры при 300К ВЛ с $\lambda_{эм}=391$ нм (а) и ФЛ ($\lambda_{возб}=308$ нм (б); $\lambda_{возб}=279$ нм (с) (слева) и зависимость спектра ФЛ от длины волны возбуждения (справа) лиганда L^2 , внедренного в SiO_2 мезопористые структуры с размером пор 12 нм

Спектр ФЛ (Рис. 41) комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$, внедренного в SiO_2 мезопористые структуры с размером пор 12 нм, при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{возб}}=300$ нм представляет собой суперпозицию полос с максимумами на $\lambda_{\text{эм}}=336$ нм и $\lambda_{\text{эм}}=369$ нм (с интегральным соотношением интенсивностей $I_{369}/I_{336}\approx 2.57$ расщепление этих линий видно при возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=280$ нм). Первая полоса совпадает с линией, наблюдаемой в пленках, вероятно, она относится к молекулам $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$, осажденным на поверхности мезопор, другая относится к молекулам, внедренным внутрь полости мезопор. Однако, как и в случае лиганда L^2 , может происходить распределением молекул комплекса внутри мезопористой матрицы и две компоненты соответствуют молекулам, расположенными вблизи стенок мезопор и вблизи центра полости. Комплекс $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$, внедренный в SiO_2 мезопористую матрицу, имеет более высокий квантовый выход люминесценции при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{возб}}=313$ нм по сравнению с поликристаллическим образцом (квантовый выход составляет 14% и 4%, соответственно). Это, вероятно, связано с уменьшением влияния концентрационного тушения при внедрении в мезопористую матрицу и изменением конформации молекул (и как следствие изменение в переносе возбуждения (металл- и галогенид-ион)-лиганд, что проявляется в виде отсутствия дублета линий $\lambda_{\text{эм}}=508$ нм и $\lambda_{\text{эм}}=543$ нм в спектре ФЛ комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$, внедренного в SiO_2 мезопористую матрицу). Действительно, в пленочных структурах по мере увеличения концентрации комплекса на поверхности происходит постепенное уменьшение квантового выхода с 8% до 4%, что также может быть связано с концентрационным тушением и изменением конформации молекул за счёт постепенного зародышеобразования кристаллов.

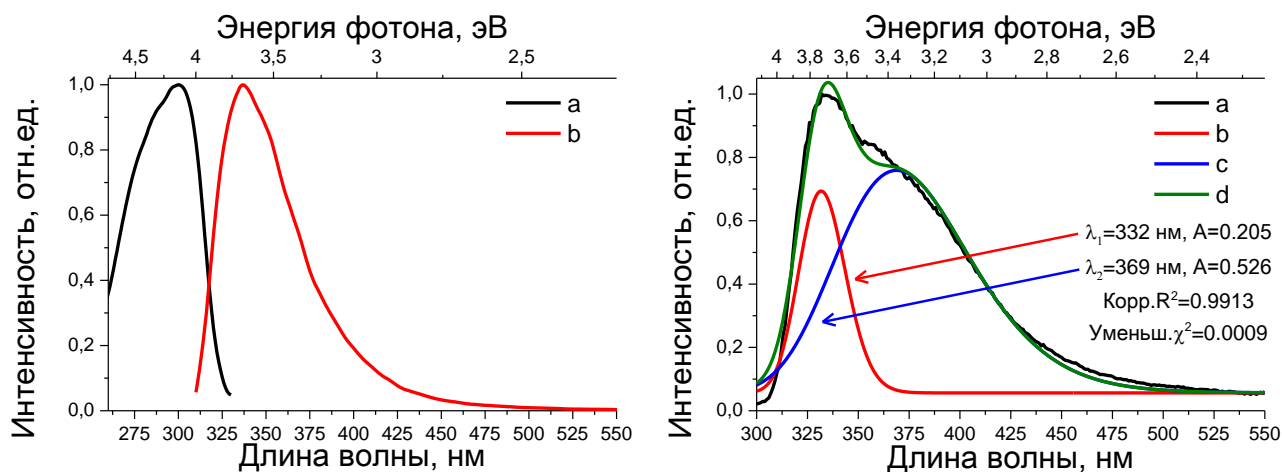


Рис. 41. Спектры при 300К ВЛ $\lambda_{\text{эм}}=340$ нм (а) и ФЛ $\lambda_{\text{возб}}=300$ нм (б) (слева) и спектр ФЛ $\lambda_{\text{возб}}=280$ нм: экспериментальный (а); разложение на функции Гаусса (б, с, d) (справа) комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$, внедренного в SiO_2 мезопористые структуры с размером пор 12 нм

Таким образом, установлено, что лиганд L^2 обладает ФЛ, обусловленной внутримолекулярными переходами и переходами за счёт π - π взаимодействия. Кинетика спада люминесценции ли-

лиганд L^2 соответствует двум формам упаковки пиразольных групп в кристаллической структуре. Комплекс $[ZnL^2Cl_2]$ обладает ФЛ, обусловленной внутримолекулярными переходами и переносом возбуждения типа (металл- и галогенид-ион)-лиганд. При уменьшении размерности образцов лиганда L^2 и комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ путём внедрения их в мезопористые SiO_2 матрицы, происходят значительные изменения в спектрах ФЛ из-за сорбции молекул на поверхности мезопор, что приводит к изменению положения энергетических уровней сорбированных частиц. Для комплекса $[ZnL^2Cl_2]$, внедренного в SiO_2 мезопористую матрицу, обнаружено увеличение квантового выхода до 14%, по сравнению с 4% для поликристаллического комплексом $[ZnL^2Cl_2]$. Показано, что под действием УФ-излучения происходит фотосублимация лиганда L^2 и, по-видимому, фотополимеризация комплекса $[ZnL^2Cl_2]$.

Проведенные исследования показывают, что магнитные и оптические свойства соединений сильно изменяются при переходе от кристаллической структуры к наноразмерным образцам. Полученные результаты опубликованы в работах [123, 124].

3.3. Исследование влияния температуры и света на оптические и магнитные свойства комплекса хлорида марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидина (L^3)

Ионы цинка(II) являются хорошими комплексообразователями для получения люминесцирующих веществ, но такие комплексы являются диамагнитными (диамагнитные лиганды), что не позволяет использовать возможности метода ЭПР для исследования их магнитных свойств. С другой стороны, комплексные соединения на основе меди(II) являются парамагнитными, но они не проявляют люминесцентных свойств. С целью получения парамагнитных комплексных соединений, которые проявляют люминесцентные свойства, в качестве металла при комплексообразовании был использован ион марганца. Ион марганца(II), например, обладает полуцелым спином независимо от симметрии ближайшего окружения и величины кристаллического поля, поэтому проявляет парамагнитные свойства. В качестве органического лиганда при комплексообразовании был выбран 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидин. Синтез комплекса проводился согласно пункту 2.2.5.

Согласно данным рентгеновской дифракции, в сольватоморфах комплекса $MnL^3_2Cl_2$ ион марганца(II) имеет октаэдрическое окружение (Рис. 42), образованное двумя хлорид-анионами в цис-положении и атомами азота пиразольного и пиримидинового колец двух хелатных лигандов L^3 . Хелатные циклы сильно искажены: расстояние $R(Mn-N_{\text{пиразол}})$ больше на 0.25 Å, чем расстояние $R(Mn-N_{\text{пиримидин}})$; торсионный угол фрагментов CN_3 составляет 16.7° и 28.4° для двух лигандов в

молекуле. Молекулы комплекса связаны межмолекулярной водородной связью (Рис. 43) $H_{\text{фенил}} \dots Cl$ с расстояниями $R(H_{\text{фенил}}-Cl)=3.74 \text{ \AA}$ и $R(H_{\text{фенил}}-Cl)=3.79 \text{ \AA}$ для двух разных лигандов, а дополнительная межмолекулярная связь $H_{\text{пипиридин}} \dots Cl$ ($R(H_{\text{пипиридин}}-Cl)=3.62 \text{ \AA}$ для комплекса $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$ и $R(H_{\text{пипиридин}}-Cl)=3.73 \text{ \AA}$ для $[MnL^3_2Cl_2] \cdot Me_2CO$) связывает молекулы в одномерную цепочку. Однако для двух сольватоморфов цепочки имеют разную упаковку: в комплексе $[MnL^3_2Cl_2] \cdot Me_2CO$ цепочки упакованы параллельно друг другу, в то время как в $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$, параллельные цепочки чередуются с цепями, повернутыми на угол 65.9° .

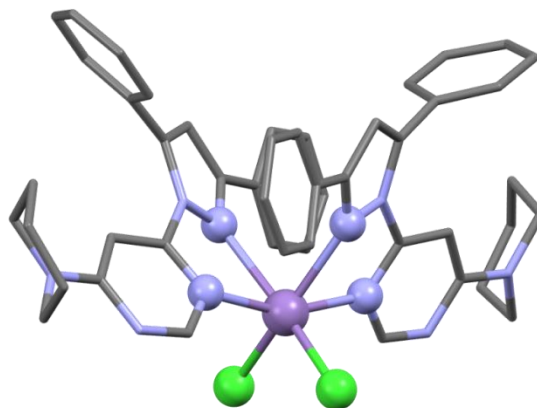


Рис. 42. Структура молекулы $[MnL^3_2Cl_2]$ (из $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$). Атомы водорода не показаны

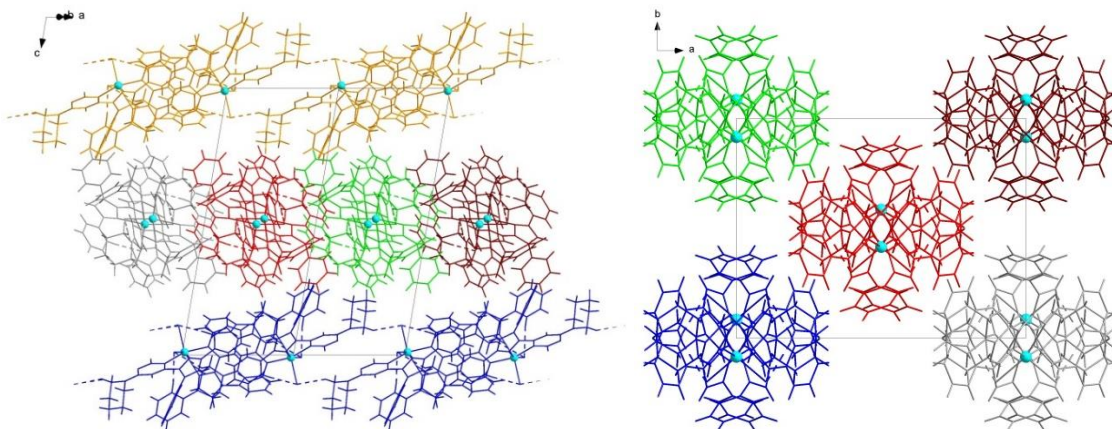


Рис. 43. Кристаллическая упаковка комплексов $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$ (слева) и $[MnL^3_2Cl_2] \cdot Me_2CO$ (справа) с относительным расположением цепей, обозначенных разными цветами. Молекулы растворителя не показаны

Спектры ЭПР в Q- (Рис. 44) и X-диапазонах частот (Рис. 45) были записаны для поликристаллического комплекса $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O$ при комнатной температуре. Одним из ключевых моментов решения обратной задачи, является использование общего набора параметров для двух частот. Спектры ЭПР в двух диапазона описываются спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta g H \hat{S} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$ с общим набором параметров – $S=5/2$, изотропный g -тензор близкий к $g=2.00$, величина

тонкой структуры $|D|=3980(50)$ МГц (142(2) мТл) с ромбическим искажением $|E|=780(30)$ МГц (28(1) мТл). Расстояния между ионами Mn(II) в комплексе составляют не менее 10 \AA , что в рамках модели точечных диполей приводит к величине $|D|\approx 86$ МГц (3 мТл). Поэтому, отсутствие в спектрах ЭПР СТС от ионов марганца (изотоп ^{55}Mn с естественной распространенностью 100% ядерный магнитный момент $I=5/2$) может быть обусловлено уширением линий за счет диполь-дипольных взаимодействий или неоднородности параметра тонкой структуры. Величина параметра тонкой структуры близка к энергии кванта СВЧ в X-диапазоне частот ($|D|/h\nu_X\approx 0.4$), поэтому параметры были первоначально получены для спектра ЭПР записанного в Q-диапазоне ($|D|/h\nu_Q\ll 1$). Согласно полученным данным, ион марганца находится в высокоспиновом состоянии и кристаллическое поле не снимает вырождение орбитальных уровней энергии (т.е. основное состояние является орбитальным синглетом ${}^6S_{5/2}$). Иона марганца имеет октаэдрическое окружение с ромбическим искажением с параметром ромбичности $\eta=|E|/|D|=0.19(1)$. Понижение температуры до 77К приводит к уширению спектров ЭПР без изменения параметров спин-гамильтониана. Спектры ЭПР можно отнести к практически изолированным (обменное взаимодействие $\ll 1 \text{ см}^{-1}$) ионам марганца в интервале температур 77-300К.

Магнитный момент поликристаллического комплекса $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре составляет $\mu_{\text{эфф}}=5.7\text{-}5.8 \mu_B$, что является типичным значением для октаэдрических комплексов марганца(II). Температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается законом Кюри-Вейсса с температурой Нееля $T_N=-6.8\pm 2.4\text{K}$, что указывает на антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Mn(II).

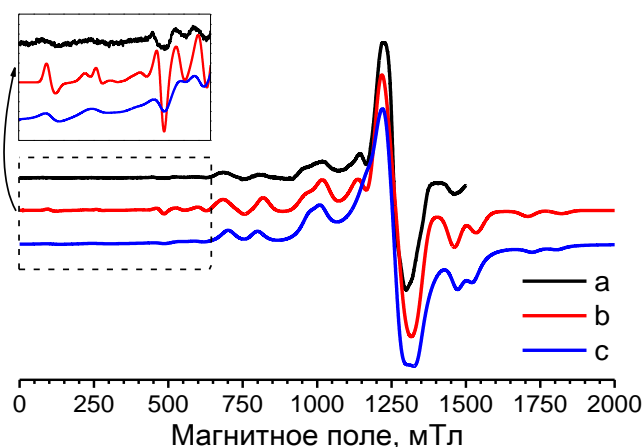


Рис. 44. Спектры ЭПР в Q-диапазоне поликристаллического образца $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ при 300К: экспериментальный (а); моделированный из решения обратной задачи (b); моделированный по параметрам квантово-химических расчётов (с)

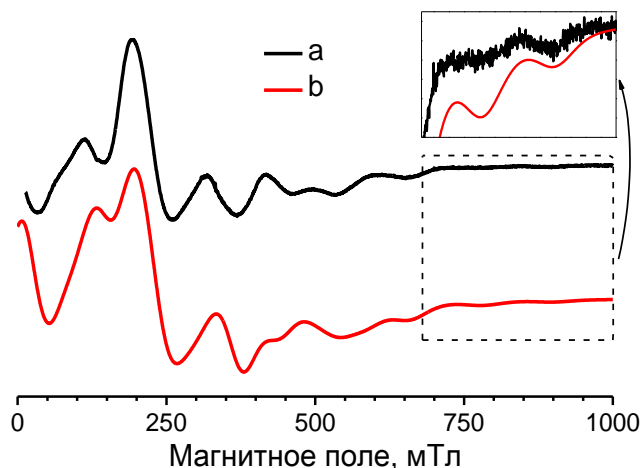


Рис. 45. Спектр ЭПР в X-диапазоне поликристаллического образца $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 300К: экспериментальный (а); моделированный из решения обратной задачи (b)

Спектры ФЛ (Рис. 46) были получены для поликристаллического комплекса $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=250$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=380$ нм и $\lambda_{\text{возб}}=410$ нм. Эти возбуждения приводят к проявлению трёх полос ФЛ с $\lambda_{\text{эм}}=380$ нм, $\lambda_{\text{эм}}=440$ нм и $\lambda_{\text{эм}}=495$ нм. При возбуждении длинами волн в диапазоне 400-450 нм, возникает слабая ФЛ с максимумом на $\lambda_{\text{эм}}=495$ нм. При уменьшении длины волны возбуждения (менее 400 нм) появляется дополнительная слабая полоса ФЛ с максимумом на $\lambda_{\text{эм}}=440$ нм. При дальнейшем уменьшении длины волны возбуждения (менее 350 нм) появляется интенсивная полоса ФЛ с максимумом на $\lambda_{\text{эм}}=380$ нм. Перекрывание спектров ФЛ полосы 380 нм и ВЛ двух других полос приводит к эффекту реабсорбции излучения. Такая же ситуация возникает для пары полос 440 нм и 495 нм. Квантовый выход ФЛ при $\lambda_{\text{возб}}=310$ нм составляет 3%; при $\lambda_{\text{возб}}=380$ нм – 0.1%, при $\lambda_{\text{возб}}=400$ нм – 0.6%.

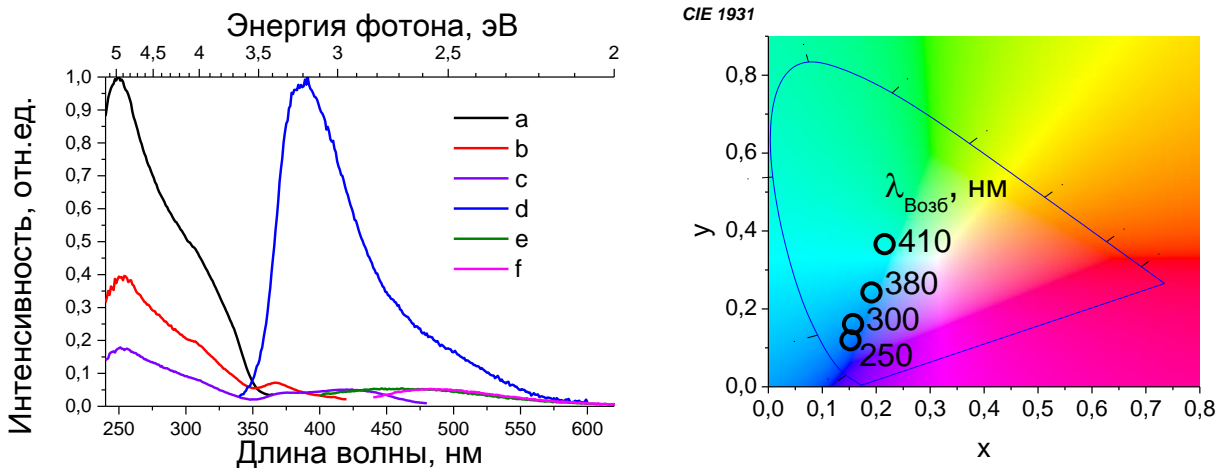


Рис. 46. Спектры ВЛ ($\lambda_{\text{эм}}=380$ нм (а); $\lambda_{\text{эм}}=440$ нм (b); $\lambda_{\text{эм}}=500$ нм (с)) и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}}=250$ нм (d); $\lambda_{\text{возб}}=380$ нм (e); $\lambda_{\text{возб}}=410$ нм (f)) (слева) и зависимость цветности (CIE 1931) ФЛ от длины волны возбуждения (справа) для поликристаллического комплекса $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 300К

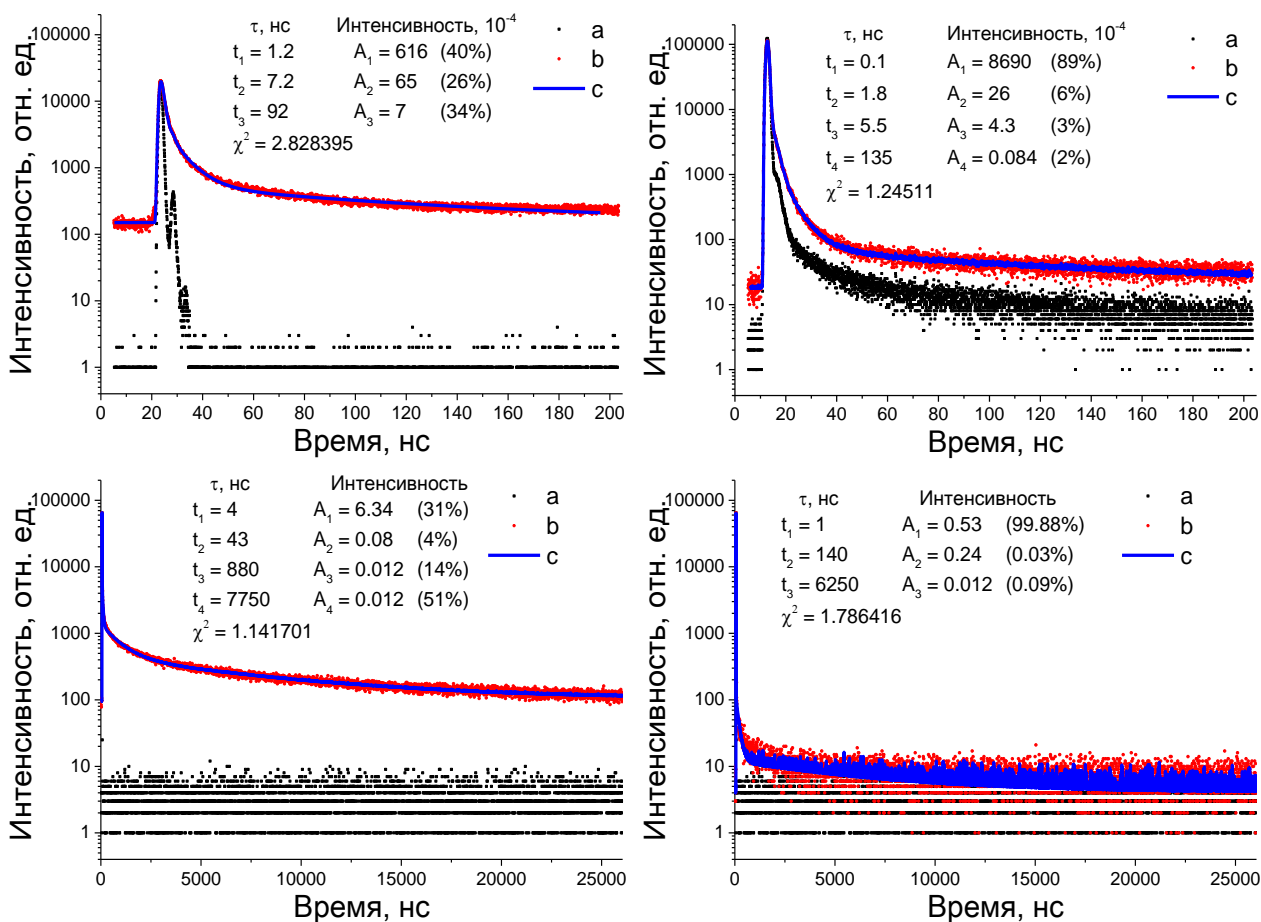


Рис. 47. Кинетики затухания люминесценции комплекса $[MnL^3_2Cl_2]$ при возбуждении $\lambda_{exc}=300$ нм при 295K на $\lambda_{em}=500$ нм (слева) и $\lambda_{em}=380$ нм (справа): аппаратная (a); экспериментальная (b) и решение обратной задачи (c)

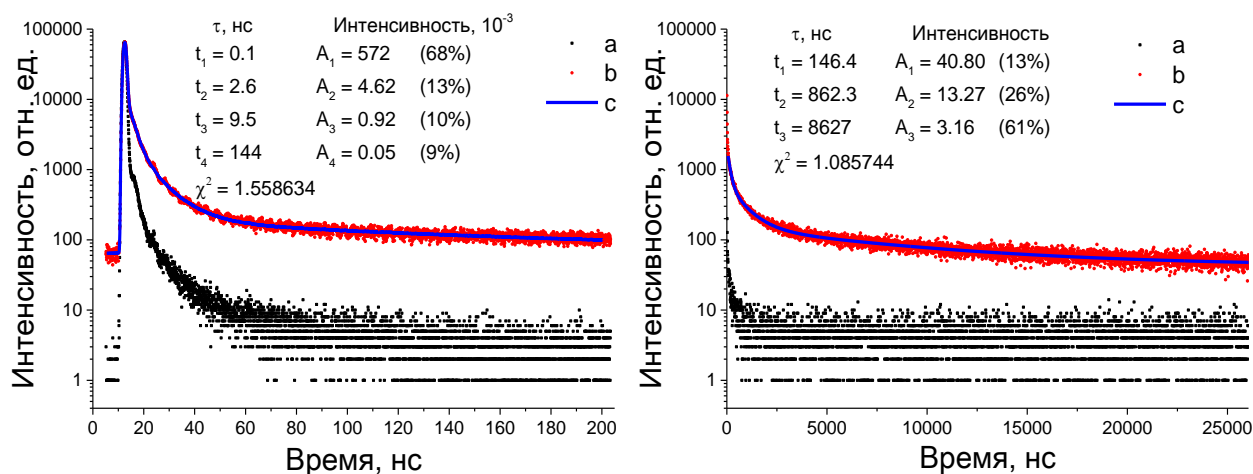


Рис. 48. Кинетики затухания люминесценции комплекса $[MnL^3_2Cl_2]$ при возбуждении $\lambda_{exc}=390$ нм при 295K на $\lambda_{em}=500$ нм: аппаратная (a); экспериментальная (b) и решение обратной задачи (c)

Кинетики затухания люминесценции комплекса $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O$ при возбуждении $\lambda_{exc}=300$ нм представлены на Рис. 47. Согласно полученным данным, характерное время жизни возбужденного состояния на $\lambda_{em}=380$ нм составляет $\tau=0.1$ нс (89% квантов), что соответствует флуоресценции. Для

$\lambda_{эм}=500$ нм характерное время жизни лежит в диапазоне единиц наносекунд-десятков микросекунд, что соответствует флуоресценции и фосфоресценции. Время жизни люминесценции комплекса $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2]$ при возбуждении $\lambda_{возб}=390$ нм на $\lambda_{эм}=500$ нм также лежит в диапазоне единиц наносекунд-десятков микросекунд, что соответствует флуоресценции и фосфоресценции.

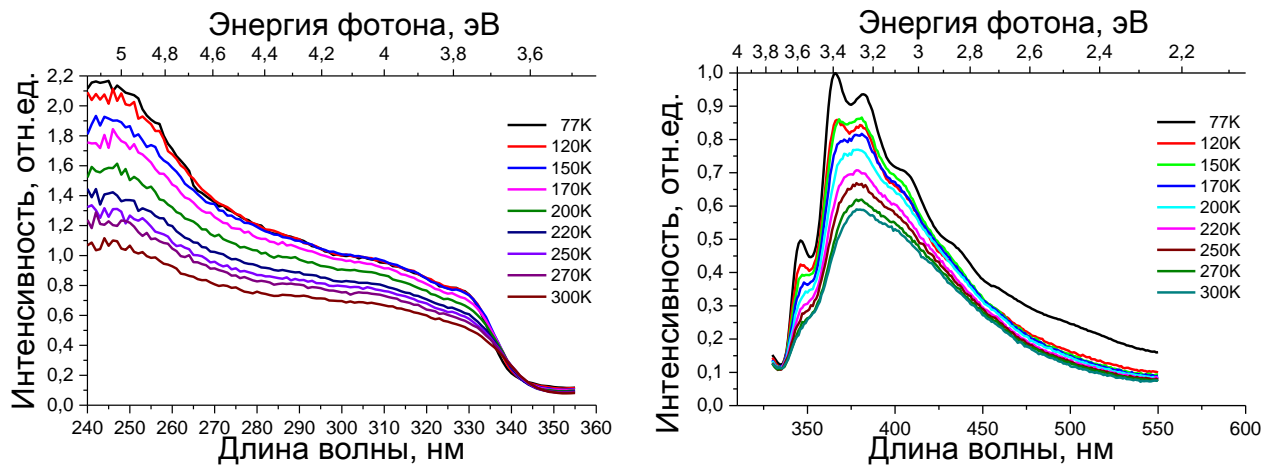


Рис. 49. Температурные зависимости спектров ВЛ для $\lambda_{эм}=380$ нм (слева) и ФЛ при $\lambda_{возб}=300$ нм (справа) поликристаллического комплекса $[\text{MnL}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

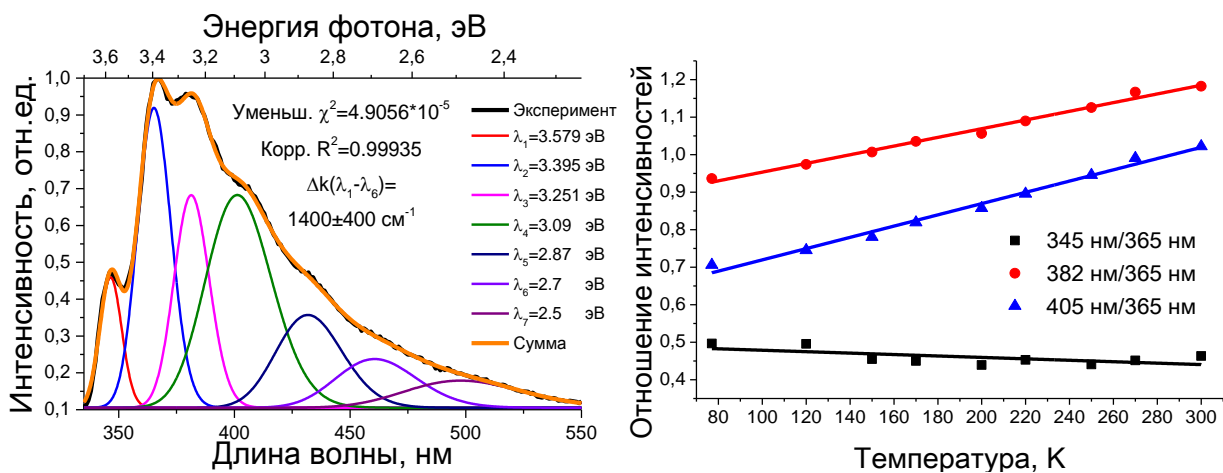


Рис. 50. Спектры ФЛ при возбуждении длиной волны 300 нм (слева) поликристаллического комплекса $[\text{MnL}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77К с разложениями на функции Гаусса и температурная зависимость отношения интенсивностей полос ФЛ (справа)

Понижение температуры приводит к увеличению интенсивности спектра ФЛ (Рис. 49) и к проявлению колебательной структуры полосы 380 нм за счёт уменьшения ширины линии. Спектр ФЛ при $\lambda_{возб}=300$ нм поликристаллического комплекса $[\text{MnL}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77К представляет собой наложение септета линий, которые описываются функциями Гаусса (Рис. 50). Секстет линий соответствует колебательной структуре с волновым числом $\Delta k=1400(400)$ см^{-1} (175 мэВ). Ещё одна компонента спектра относится к переходу с максимумом на $\lambda_{эм}=495$ нм при 300К. Следует обратить внимание на температурную зависимость (Рис. 50) отношения интенсивностей линий 365 нм

и 382 нм. При 77К компонента 365 нм является наиболее интенсивной, а при температуре выше 150К – компонента 382 нм. Это указывает на температурный сдвиг минимума потенциальной ямы возбужденного состояния по отношению к потенциалу основного состояния.

Для определения природы ФЛ комплекса и установления причин поведения, описанного выше, были изучены фотолюминесцентные свойства лиганда L^3 . Спектр ФЛ (Рис. 51) поликристаллического лиганда L^3 при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{возб}}=300$ нм состоит из набора линий с максимумом $\lambda_{\text{эм}}=360$ нм; причем в спектре ВЛ имеется слабая широкая полоса вплоть до 370 нм. Возбуждение лиганда L^3 в этом диапазоне приводит к проявлению спектра ФЛ с максимумом $\lambda_{\text{эм}}=395$ нм. Зависимость ФЛ комплекса $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2]$ близка к таковой у лиганда L^3 , однако, у лиганда L^3 при возбуждении длиной волны 410 нм спектр ФЛ отсутствует.

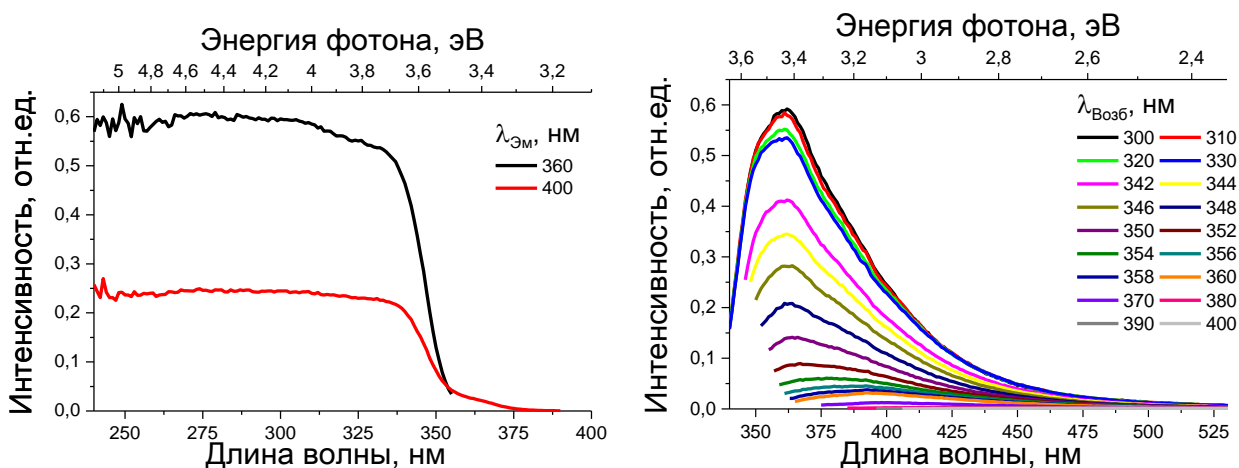


Рис. 51. Спектры ВЛ $\lambda_{\text{эм}}=360$ нм и $\lambda_{\text{эм}}=400$ нм (слева) и зависимость спектров ФЛ от длины волны возбуждения при 295К (справа) поликристаллического лиганда L^3

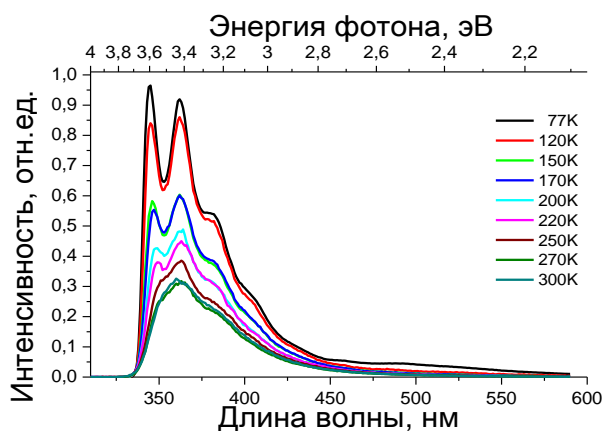


Рис. 52. Температурная зависимость спектров ФЛ при $\lambda_{\text{возб}}=300$ нм поликристаллического лиганда L^3

Понижение температуры до 77К (Рис. 52) приводит к увеличению интенсивности спектра, уменьшению ширины линий и проявлению колебательной структуры (Рис. 53) в виде квинтета ли-

ний с волновым числом $\Delta k=1300(300) \text{ см}^{-1}$ (160 мэВ). При 77К проявляется ещё одна широкая линия с максимумом на 477 нм.

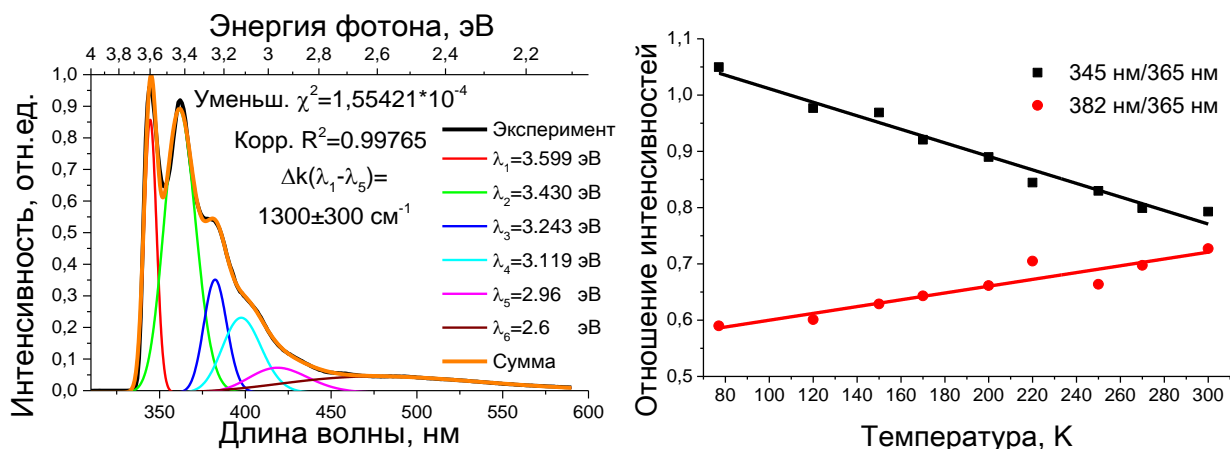


Рис. 53. Спектр ФЛ при возбуждении длиной волны 300 нм поликристаллического лиганда L^3 при 77К и разложение на функции Гаусса (слева) и температурная зависимость отношения интенсивностей линий ФЛ (справа)

Колебательная структура ФЛ в поликристаллическом лиганде L^3 и комплексе $MnL^3_2Cl_2$ связана с колебанием пиримидинового и пиразольного колец. Наблюдаемые волновые числа являются типичными для соединений, содержащих эти гетероциклические фрагменты. Основная компонента ФЛ и компонента с максимумом $\lambda=395 \text{ нм}$ в лиганде L^3 обусловлены внутрелигандными переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, соответственно), а низкоэнергетическая компонента, вероятно, обусловлена π - π взаимодействием, которое реализуется в структуре лиганда [149]. Действительно, для азинов в электронных спектрах поглощения наблюдается две полосы: интенсивная $\pi \rightarrow \pi^*$ полоса и слабая батохромно сдвинутая $n \rightarrow \pi^*$ полоса. В случае комплекса $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O$, интенсивная полоса ФЛ 380 нм обусловлена внутрелигандными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, слабая полоса ФЛ 440 нм обусловлена внутрелигандными $n \rightarrow \pi^*$ переходами. Полоса ФЛ 495 нм, вероятно, обусловлена «запрещёнными» $d-d$ переходами и/или переносами возбуждения (металл- и галогенид-ион)-лиганд. ФЛ в диапазоне 495 нм с микросекундными временами жизни (такие времена являются типичными для «запрещённых» $d-d$ переходов в комплексах Mn(II)). Однако, на основании квантово-химических расчётов не исключается наличие процессов переноса возбуждения по типу (металл- и галогенид-ион)-лиганд.

Стоит отметить, что спектры ФЛ комплекса $[MnL^3_2Cl_2] \cdot Me_2CO$ при 300К качественно совпадают со спектрами комплекса $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O$.

Для более детального изучения магнитных и оптических свойств комплексного соединения $MnL^3_2Cl_2$ были проведены квантово-химические расчёты в программе Amsterdam

density functional (**ADF**) [150, 151]. Структура молекулы $\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2$, оптимизировалась методом теории функционала плотности (**DFT**) spin-unrestricted DFT со спиновой поляризацией равной 5 для мономеров и 10 для димеров; функционалами метода обобщённого градиентного приближения (GGA) (BP86 – Becke [152] and Perdew [153]; PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof [154]; BLYP – Becke [152] and Lee-Yang-Parr [155], [156, 157]). Triple zeta potential (**TZP**) [158, 159] базисный набор и приближение замороженных ядер использовался во всех расчётах. Исходные позиции атомов взяты из рентгеноструктурных данных комплекса $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$. Оптимизации геометрий (Рис. 54) проводились для мономера $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2]$ и димера $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2]_2$ (с центром инверсии C_i) с межмолекулярной водородной связью C-H...Cl (Рис. 55) (все дальнейшие расчёты димера проводились для одной молекулы $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2]$). Расчёт колебаний атомов [160, 161] показал наличие «ложной» мнимой частоты, соответствующей вращению группы пиперидина с очень низкой (почти нулевой) частотой. После численного перерасчёта вдоль нормальных мод, мнимая частота исчезает (Рис. 56).

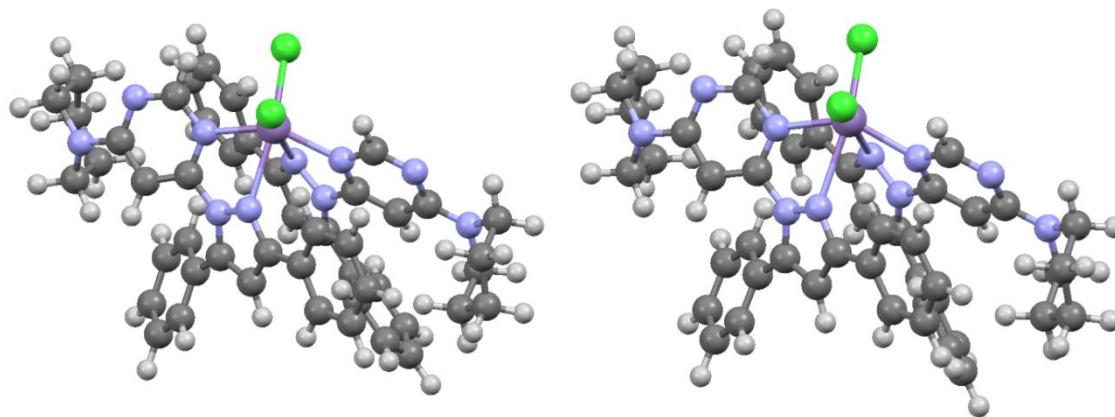


Рис. 54. Экспериментальная (слева) и рассчитанная с помощью программы ADF с BP86 функционалом (справа) геометрии молекулы $\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2$

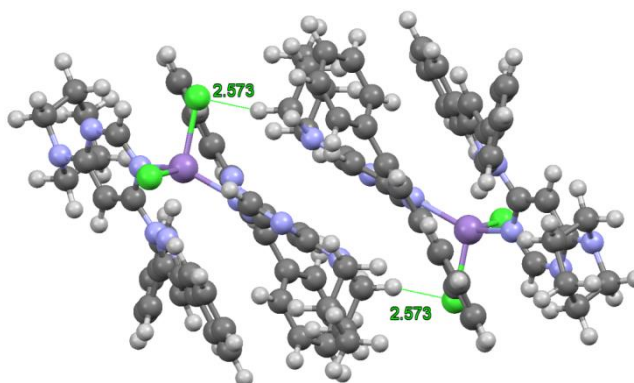


Рис. 55. Геометрия димера $\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2$ с межмолекулярными водородными связями C-H...Cl, рассчитанная с помощью программы ADF с BP86 функционалом

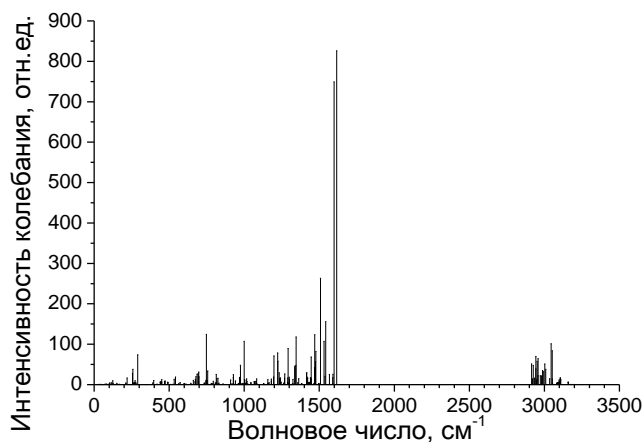


Рис. 56. ИК спектр молекулы $MnL_3_2Cl_2$, полученный после численного перерасчёта вдоль нормальных мод, рассчитанный с помощью программы ADF с BP86 функционалом.

Параметры тонкой структуры вычислены с использованием приближения скалярного zeroth order a regular approximation (**ZORA**) [162, 163]. Величины параметров D и E (Табл. 5) во всех расчётах имеют отрицательный знак. Наиболее близкий к эксперименту результат получен при оптимизации димера с BP86 функционалом ($D=-3888$ МГц; $E=-886$ МГц), поэтому все дальнейшие расчёты проводились для этой геометрии. Различие между значениями, полученными для мономера и димера, связаны с изменением электронной плотности вблизи парамагнитного центра при учёте водородной связи $C-H...Cl$, так как начальное расщепление уровней энергии является очень чувствительным к таким изменениям.

Т а б л и ц а 5

Параметры тензора начальных расщеплений комплекса $MnL_3_2Cl_2$

Геометрия	Димер			Мономер			Эксперимент
	BP86	BLYP	PBE	BP86	BLYP	PBE	
D , МГц	-3888	-4571	-4514	-4303	-5019	-4489	$\pm 3980(50)$
E , МГц	-886	-1143	-950	-1192	-774	-783	$\pm 780(30)$

Вычисления g -тензора [164] выполнены с использованием приближения спин-орбитального ZORA. Полученное значение g -тензора ($g_{изотрон}=2.003676$) хорошо согласуется с экспериментальными данными и имеет главные значения g -тензора $g_x=2.002593$, $g_y=2.002900$, $g_z=2.005534$. Как и ожидалось, $g_{изотрон}$ близко к значению для свободного электрона (2.0023) из-за слабого спин-орбитального взаимодействия в Mn^{2+} .

Энергии электронных переходов получены с помощью time-dependent DFT (**TDDFT**) по процедуре Davidson [165, 166] для открытых систем с использованием приближения скалярного ZORA (Рис. 57). Полученные переходы могут быть разделены на две группы.

Первая группа состоит преимущественно из переходов (металл- и галогенид-ион)-лиганд (~350-1300 нм или ~3.54-0.95 эВ). Другая группа состоит преимущественно из внутрелигандных $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходов (~200-350 нм или ~6.2-3.54 эВ) (преимущественно на атомные орбитали пиримидина и пиразола). Расчётные и экспериментальные данные согласуются и дополняют друг друга.

Согласно квантово-химическим расчётам колебаний молекулы $\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2$, в диапазоне 1100-1500 cm^{-1} наблюдаются преимущественно колебания пиразольных и пиридиновых колец.

Анализ полученных экспериментальных данных указывает на участие, по меньшей мере, пяти электронных уровней в процессе возбуждения и ФЛ комплекса $\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2$. Спектр ВЛ комплекса $\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2$ можно разделить на три области: I) ~240-350 нм; II) 350-400 нм и III) ~400-470 нм, которые приводят к появлению трёх полос в спектрах ФЛ I) $\lambda_{эм}=380$ нм; II) $\lambda_{эм}=440$ нм и III) $\lambda_{эм}=495$ нм, соответственно. Различия в природе вышеописанных переходов, спектры ВЛ и ФЛ показывают, что полосы испускания являются независимыми, но может происходить перенос возбуждения по механизму абсорбция-эмиссия-реабсорбция-реэмиссия. Схематическое изображение потенциалов с учетом ангармонизма колебаний в приближении потенциала Морзе и электронно-колебательные переходы в $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены на Рис. 58. Так же показан сдвиг потенциала $L(\pi^*)$ при понижении температуры, который приводит к изменению интенсивностей полос ФЛ.

Полученные результаты опубликованы в работе [167].

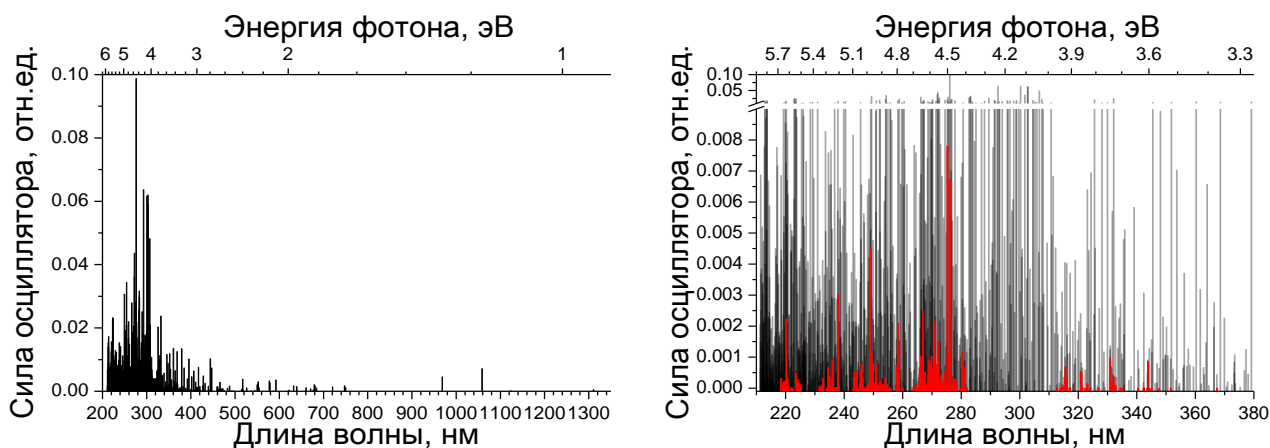


Рис. 57. Спектр электронных переходов в молекуле $\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2$, рассчитанный с помощью программы ADF с VP86 функционалом. Справа красным цветом показан вклад $n \rightarrow \pi^*$ электронных переходов

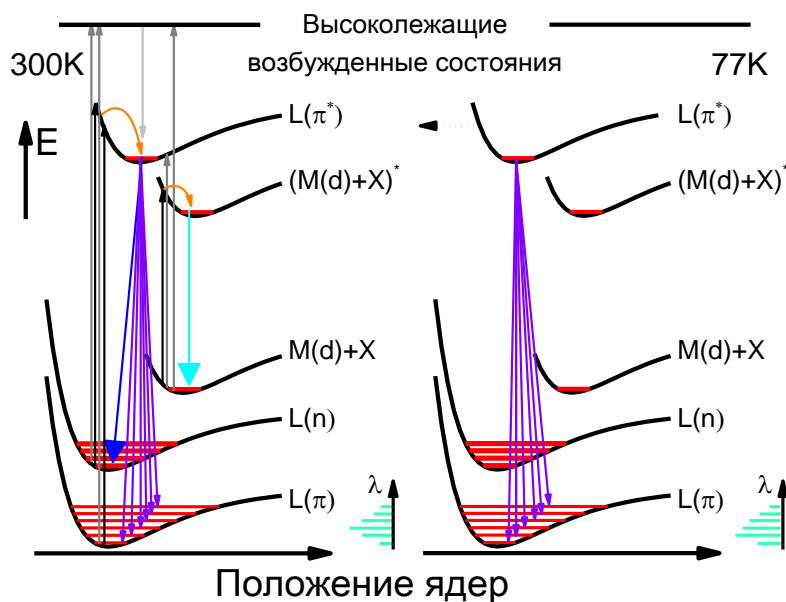


Рис. 58. Схематическое изображение потенциалов с учетом ангармонизма колебаний (потенциал Морзе) и электронно-колебательных переходов в $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (→ – поглощение, связанное с разрешённым переходом на ближайший уровень, → – поглощение, связанное с разрешённым переходом на более высокоэнергетические уровни, → – колебательная релаксация, → – безызлучательная внутренняя конверсия, → – излучение 380 нм, → – излучение 440 нм, → – излучение 495 нм, — – колебательные уровни. Показан сдвиг потенциала $L(\pi^*)$ при понижении температуры, который приводит к изменению интенсивностей полос ФЛ (→), связанных с $\pi\text{-}\pi^*$ переходами)

3.4. Исследование влияния внутримолекулярного фотопереноса протона в возбужденном состоянии в 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)феноле (L^4) и в комплексе хлорида цинка(II) на его основе

Ещё одним результатом внешнего воздействия света на соединения, помимо ФЛ, фотополимеризации и фотосублимации, является фотоперенос протона в возбуждённом состоянии. Фотоперенос протона является одной из элементарных химических реакций и носит как обратимый, так и необратимый характер. В данном разделе представлены результаты обратимого внутримолекулярного фотопереноса протона в возбуждённом состоянии (**ВФПП**). Интерес к изучению такого явления связан с широким спектром возможного практического использования систем с ВФПП (в компьютерной технике, в биомедицине, в аналитической химии). Системы с ВФПП являются интересными и с точки зрения фундаментальной науки (физики, химии и материаловедении) как системы с динамически изменяющимися параметрами. В качестве модельных объектов исследования ВФПП были выбраны системы с сильными внутримолекулярными водородными связями O-H...N - органический лиганд L^4 и комплекс хлорида цинка(II) на его основе. С помощью метода КР-спектроскопии для ряда комплексов меди(I) с L^4 экспериментально обнаружена сильная внутримолекулярная водородная связь O-H...N. Наличие такой связи может способствовать ВФПП.

3.4.1. Структуры лиганда L⁴ и комплекса [ZnL⁴Cl₂]

Лиганд 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)фенол

По данным рентгеноструктурного анализа (Табл. 6), кристаллическая структура лиганда L⁴ имеет моноклинную сингонию и представляет собой одиночные молекулы, связанные короткими контактами, с образованием трёхмерного каркаса (Рис. 59). Стоит обратить внимание на наличие водородной связи между атомом азота пиримидинового кольца и гидроксигруппой фенола ($R(O-H...N)=2.58 \text{ \AA}$).

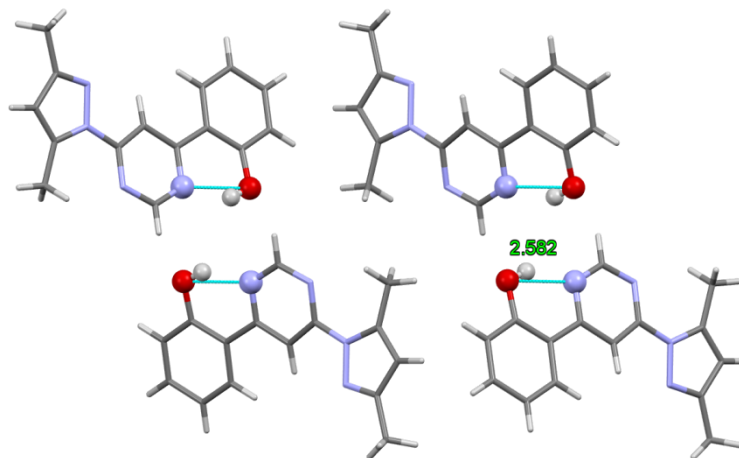


Рис. 59. Кристаллическая упаковка лиганда L⁴ вдоль b

Т а б л и ц а 6

Кристаллографические данные для соединения L⁴ (слева) и [ZnL⁴Cl₂] (справа)

Формула соединения	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O Cl ₂ Zn
Молярная масса	266.3 г/моль	402.6 г/моль
Температура	150 К	150 К
Сингония	моноклинная	моноклинная
Группа симметрии	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Параметры элементарной ячейки	a=14.66(1) Å b=4.24(1) Å c=21.21(1) Å	a=6.63(1) Å b=17.32(1) Å c=14.43(1) Å
	α=90.0° β=100.7(1)° γ=90.0°	α=90.0° β=101.5(1)° γ=90.0°
Объем ячейки	1297.1(1) Å ³	1624.5(1) Å ³
Z	4	4
Плотность	1.369 г/см ³	1.646 г/см ³

Хлорид цинка(II) с 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)фенолом

По данным рентгеноструктурного анализа (Табл. 6), кристаллическая структура комплекса [ZnL⁴Cl₂] имеет моноклинную сингонию и представляет собой одиночные молекулы, связанные короткими контактами, с образованием трёхмерного каркаса. Стоит обратить внимание на наличие водородной связи между атомом азота пиримидинового кольца и гидроксигруппой фенола ($R(O-H...N)=2.57 \text{ \AA}$).

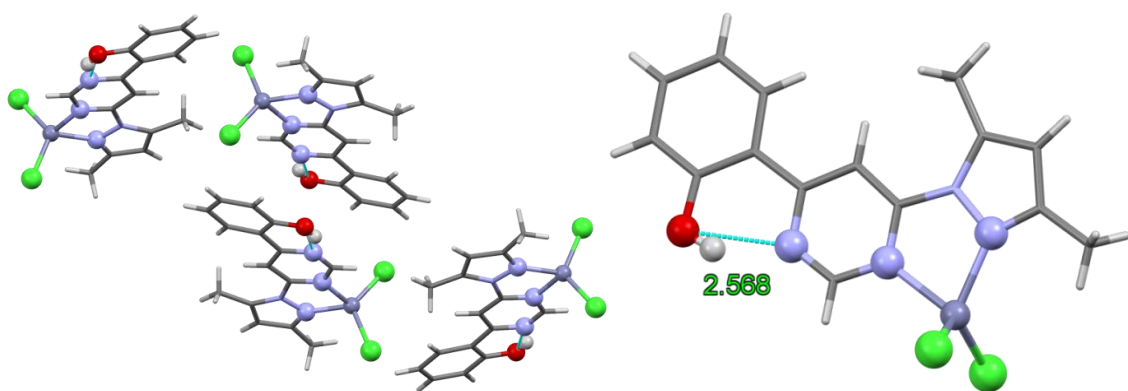


Рис. 60. Кристаллическая упаковка вдоль *a* (слева) и структура молекулы (справа) комплекса $[ZnL^4Cl_2]$

3.4.2. Фотолюминесцентные свойства лиганда L^4

Спектр ФЛ лиганда L^4 представляет собой одиночную широкую линию с максимумом эмиссии на $\lambda_{эм}=555$ нм (Рис. 61), не зависящую от длины волны возбуждения в диапазоне ВЛ 240–440 нм (Рис. 62). Абсолютные значения квантовых выходов ФЛ при возбуждении длинами волн $\lambda_{возб}=320$ нм, 370 нм и 400 нм составляют 15.5%, 17.6% и 23.6%, соответственно. Понижение температуры с 300К до 77К приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции (в 2 раза) и сужению спектральных линий и при 77К спектр слабо разрешается, и наблюдаются две линии с максимума на $\lambda_{эм}=540$ нм и $\lambda_{эм}=570$ нм (Рис. 61). Разложение спектров при более высоких температурах показывает наличие уширенных линий $\lambda_{эм}=540$ нм и $\lambda_{эм}=570$ нм компонент, таким образом, что наблюдается только одна линия с усредненным максимумом $\lambda_{эм}=555$ нм.

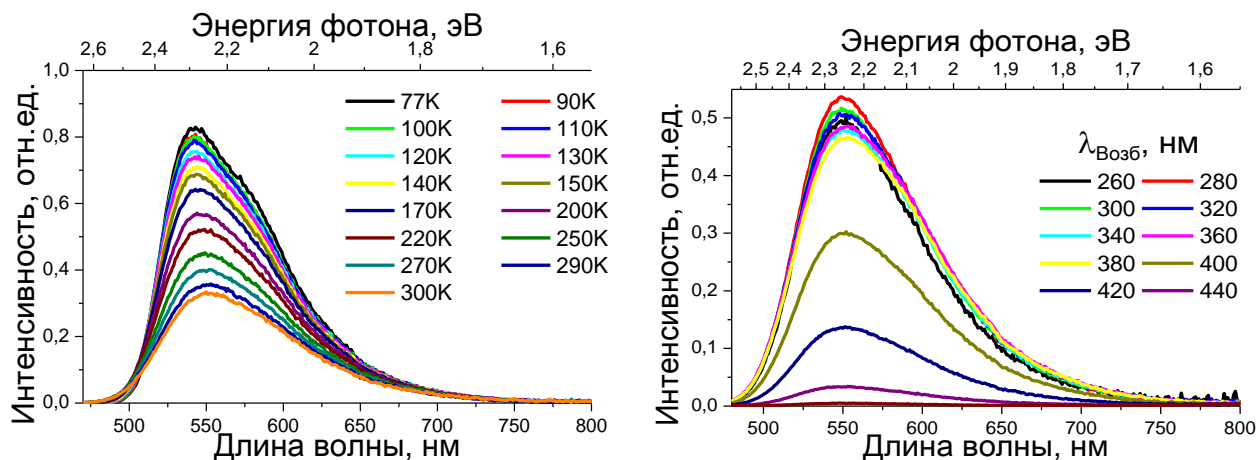


Рис. 61. Температурная зависимость спектров ФЛ при $\lambda_{возб}=370$ нм (слева) и зависимость спектра ФЛ от длины волны возбуждения при 300К (справа) лиганда L^4

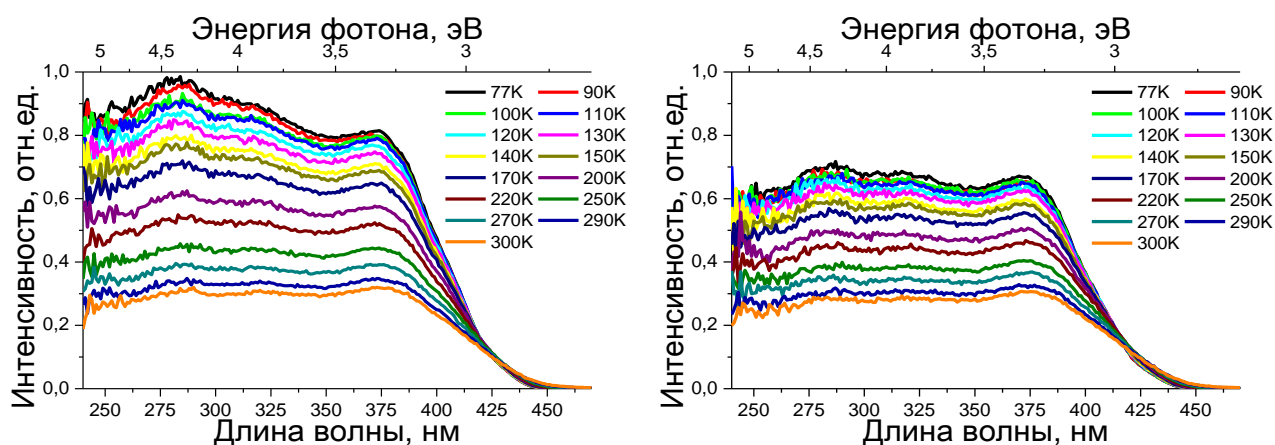


Рис. 62. Температурные зависимости спектров ВЛ $\lambda_{эм}=540$ нм (слева) и $\lambda_{эм}=570$ нм (справа) лиганда L^4

Анализ кинетик затухания времен жизни возбужденного состояния лиганда L^4 был проведен с целью установления природы и механизмов ФЛ. При возбуждении $\lambda_{возб}=350$ нм (Рис. 63) полосы $\lambda_{эм}=540$ нм и $\lambda_{эм}=570$ нм характеризуются общим временем жизни $\tau_1=1.9$ нс и наблюдается длительная кинетика со временем жизни $\tau_2 > 10000$ нс. Анализ длительной кинетики затухания люминесценции лиганда при возбуждении $\lambda_{возб}=370$ нм на $\lambda_{эм}=555$ нм показал наличие времени послесвечения люминесценции $\tau_2=890$ мкс при 300К, которое увеличивается до 1500 мкс при 220К (Рис. 64).

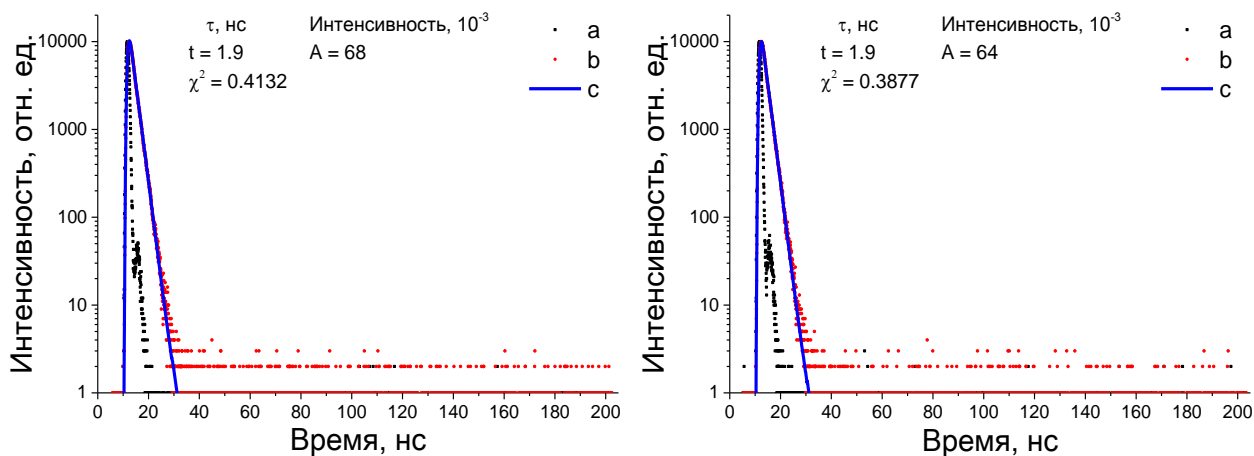


Рис. 63. Кинетики затухания ФЛ лиганда L^4 при возбуждении 350 нм (при 295К) на $\lambda_{эм}=540$ нм (слева) и $\lambda_{эм}=570$ нм (справа): аппаратная (а); экспериментальная (b) и решение обратной задачи (с)

Запись спектров люминесценции при возбуждении $\lambda_{возб}=370$ нм и задержке 100 мкс после импульса источника возбуждения показала (Рис. 65), что спектр послесвечения совпадает со спектром, записанным в режиме непрерывного возбуждения, и описывается двумя функциями Гаусса с максимума $\lambda_{эм}=540$ нм (вклад до 20%) и $\lambda_{эм}=570$ нм (вклад более 80%). Понижение температуры приводит к уменьшению интенсивности спектра и при температурах ниже 200К спектры исчезают, и записать их не удаётся. Это указывает на отсутствие излучательной компоненты (фосфоресценции), а дли-

тельное излучение связано с каким-то другим процессом. Температурная зависимость интегральной интенсивности спектра, записанного с задержкой 100 мкс, описывается экспоненциальным законом (Рис. 65), как и в случае комплекса (в предположении независимости концентрации триплетных состояний от температуры см. раздел 3.4.4): $I_{df} = A * e^{-\Delta E/RT}$, $A = \varphi_{\text{флуор}} * k_{\text{оикк}} * [T]$, где $[T]$ – концентрация триплетных состояний с $\Delta E = 21 \pm 3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. При этом интегральная интенсивности послесвечения линейно зависит от интенсивности источника возбуждения (Рис. 66).

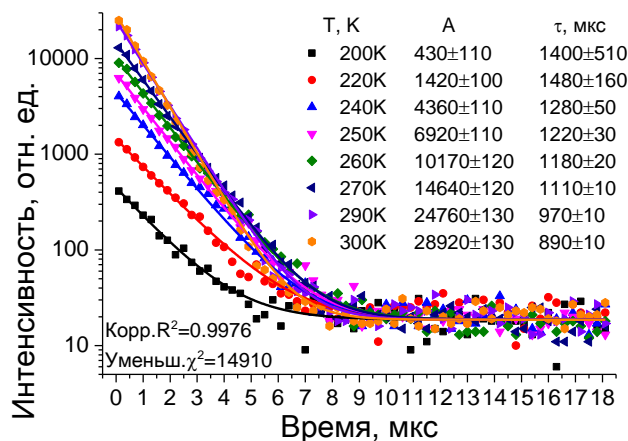


Рис. 64. Температурная зависимость кинетики затухания ФЛ лиганда L⁴ при λ_{Em}=555 нм и возбуждении 370 нм

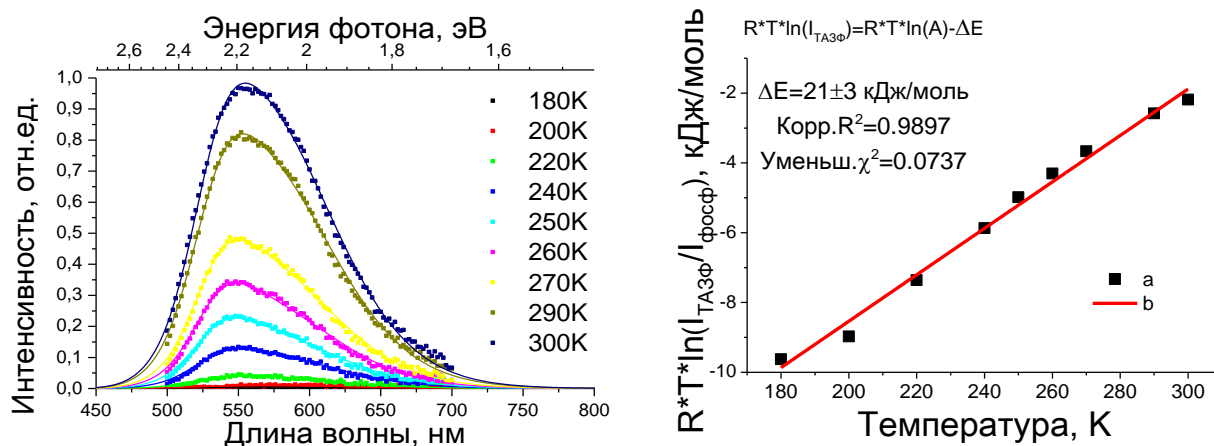


Рис. 65. Температурные зависимости спектров послесвечения (100 мкс) ФЛ (слева) лиганда L⁴ при λ_{возб}=370 нм и интегральной интенсивности спектров послесвечения ФЛ (справа)

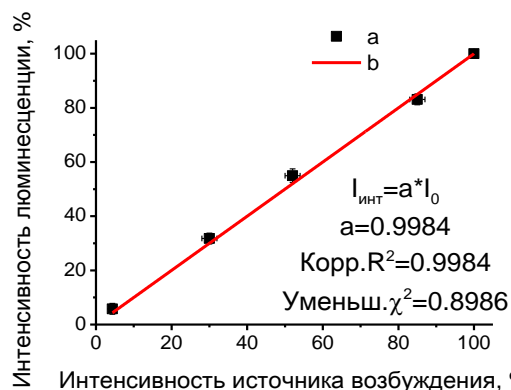
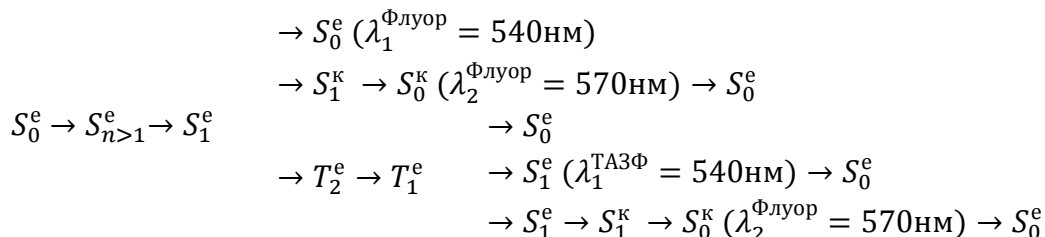


Рис. 66. Зависимость интегральной интенсивности послесвечения ФЛ лиганда L⁴ при $\lambda_{\text{возб}}=370$ нм от интенсивности источника возбуждения после 100 мкс

Экспериментальные данные указывают на наличие процесса ТАЗФ типа E в L⁴, для которого характерны признаки, указанные в разделе 1.6.3. Первые два признака явно выражены в лиганде, третий признак наблюдается с незначительными допущениями, а четвертый признак, к сожалению, проверить не представляется возможным из-за невозможности детектирования спектра фосфоресценции. Отсутствие фосфоресценции можно объяснить малой константой скорости фосфоресценции, как таковой (в таком случае время жизни фосфоресценции становится очень большим при ненулевой концентрации возбужденных триплетных состояний, и отсутствие спектра определяется чувствительностью прибора), или по сравнению с константой безызлучательной релаксации ($k_{\text{безыз}}$) (в таком случае фосфоресценция отсутствует). Наиболее вероятным представляется последнее соотношение. Однако, в таком случае, скорость обратной интеркомбинационной должна быть значительно больше двух вышеуказанных констант $k_{\text{оикк}} \gg k_{\text{безыз}} \gg k_{\text{фосф}}$.

С другой стороны, при 77K происходит расщепление линий на две, но при этом обе они связаны с синглет-синглетными переходами, причём оба этих перехода задействованы в ТАЗФ. Кинетика послесвечения имеет одноэкспоненциальный характер, что указывает на то, что термическая активация обеих компонент происходит с одного и того же триплетного состояния, так как именно триплетное состояние определяет время жизни ТАЗФ. Температурная зависимость интегральных интенсивностей обеих компонент спектра послесвечения описывается экспоненциальным законом (представленным выше) с общим значением ΔE , указывая на то, что происходит термическая активация одного и того же или очень близко расположенных уровней. Поэтому можно предположить следующую природу расщепления, т.е. появления двух компонент в спектрах ФЛ. Расщепление может быть связано с колебательной структурой, однако, в таком случае энергия колебательного кванта составляет 121 мэВ (970 см⁻¹), что не типично мало для органических молекул такого типа. Другим возможным объяснением является отнесение линий люминесценции к переходам из разных возбуж-

денных синглетных состояний на основное ($S_2 \rightarrow S_0$ и $S_I \rightarrow S_0$), но в таком случае энергия активации должна быть разной для этих компонент. Ещё одним возможным объяснением является люминесценция из енольной и кето форм состояния S_I и термическая активация енольной формы, которая затем частично переходит в кето форму. Для более детального объяснения возможных механизмов переходов проведены квантово-химические расчеты по аналогии с комплексом (см. ниже).



3.4.3. Квантово-химические расчеты лиганда L^4

Квантово-химические расчёты проводились с помощью пакета программ ADF [150, 151] с V3LYP [168, 169] гибридным функционалом и TZP [158, 159] базисным набором с использованием скалярного ZORA [162, 163]. Для расчёта основного состояния проводилась оптимизация структуры без фиксирования расстояния $R(\text{O-H})$. В рассчитанном ИК-спектре [170, 171] оптимизированной структуры отсутствуют отрицательные частоты колебаний. Расчёт зависимости уровня энергии S_0 от расстояния $R(\text{O-H})$ проводился оптимизацией геометрии при фиксированном расстоянии $R(\text{O-H})$ (Рис. 67). Зависимость уровней энергии S_1 , S_2 , S_3 и T_{FM} (см. ниже), T_1 , T_2 от расстояния $R(\text{O-H})$ проводилось методом расчета переходов TDDFT по процедуре Davidson [165, 166, 172, 173] для каждой оптимизированной на предыдущем шаге геометрии (Рис. 67).

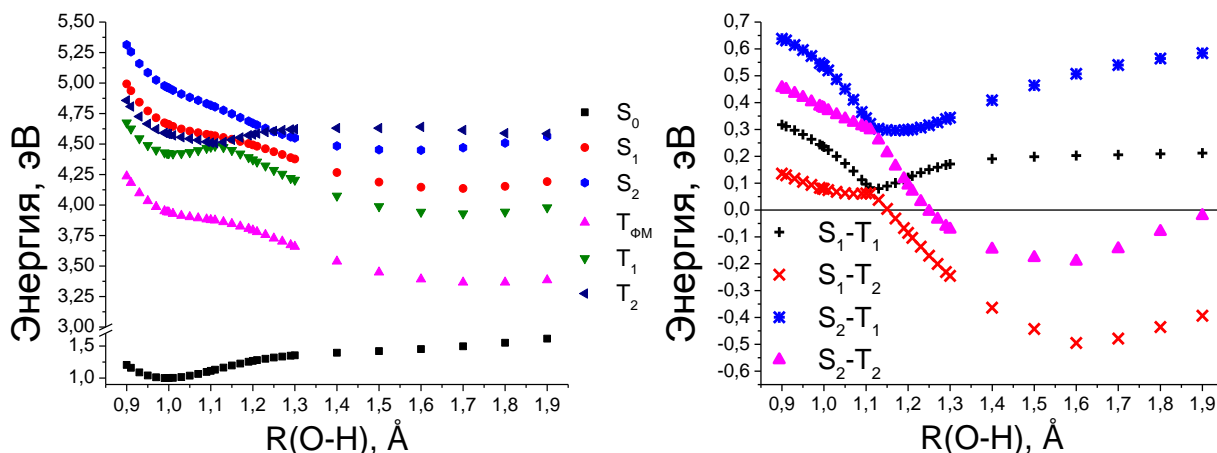


Рис. 67. Зависимость уровней энергии S_0 , S_1 , S_2 и T_{FM} , T_1 , T_2 от расстояния $R(\text{O-H})$, рассчитанная в ADF для лиганда L^4 .

Уровни S_0 получены оптимизацией геометрии с фиксированным расстоянием $R(\text{O-H})$, остальные уровни получены TDDFT методом (слева). Зависимость разницы уровней энергии S_1-T_1 , S_1-T_2 , S_2-T_1 и S_2-T_2 от расстояния $R(\text{O-H})$ (справа)

Согласно расчётам основное состояние молекулы соответствует енольной форме, а при возбуждении может происходить фотоперенос протона $\text{O-H} \dots \text{N} \leftrightarrow \text{O} \dots \text{H-N}$ за счёт водородной связи.

При $R(\text{O-H})$ близком к 1 \AA (енольная форма) имеется локальный минимум состояния T_1 , тогда как у состояния S_1 локальный минимум отсутствует; глобальный минимум обоих состояний достигается при $R(\text{O-H}) \approx 1.7 \text{ \AA}$ (кетонная форма). Состояние S_2 имеет схожее поведение с S_1 , но глобальный минимум достигается при $R(\text{O-H}) \approx 1.5 \text{ \AA}$. Состояние T_2 имеет глобальный минимум при $R(\text{O-H}) \approx 1.1 \text{ \AA}$. Таким образом, молекула переходит из енольной формы в кето-форму, находясь в S_1 , S_2 и T_1 состояниях, причем переходы $S_1^e \rightarrow S_1^k$ и $S_2^e \rightarrow S_2^k$ носят безбарьерный характер (в отличие от $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$, см. раздел 3.4.5).

Вначале стоит обратить внимание на нижний возбуждённый триплетный уровень, обозначенный $T_{\text{ФМ}}$. Данный уровень, скорее всего, не учувствует в ФЛ, что связано с достаточно низкой амплитудой вероятности переходов. Поэтому, чтобы не путаться в порядке обозначений уровней энергии, уровень $T_{\text{ФМ}}$ выделен отдельно.

Посчитаны матричные элементы $\langle S_i | \hat{H}_{SO} | T_j \rangle$ переходов, но, как и ожидалось для органической молекулы, содержащей только атомы С, N, O, H, матричные элементы не превышают 30 см^{-1} , что усложняет интеркомбинационную конверсию. С другой стороны, в области $R(\text{O-H}) = 1.1 \dots 1.3 \text{ \AA}$ наблюдается квазипересечение уровней S_1-T_2 и S_2-T_2 , что может облегчить интеркомбинационную конверсию, несмотря на отсутствие «тяжелого» атома.

Минимум разницы энергий $\Delta E(S_1-T_1)$ равен 80.1 мэВ (930К или 7.7 кДж/моль) и соответствует енольной форме $R(\text{O-H}) \approx 1.13 \text{ \AA}$. Это показывает, что находясь в состоянии T_1 , вполне возможно термически заселить S_1 . Согласно распределению Больцмана, для $\Delta E(S_1-T_1) = 80.1 \text{ мэВ}$ концентрация термически активированных состояний составляет 4.5% , 1% и 0.2% для 300К , 200К и 150К , соответственно.

Таким образом, на основании экспериментальных и теоретических данных можно заключить, что схема переходов выглядит следующим образом (Рис. 68):

при фотовозбуждении происходит переход на $S_{n \geq 1}^e$ в енольной форме с быстрой внутренней конверсией на S_1^e . Далее происходит переход на S_0^e с излучением ($\lambda_{\text{эм}} = 540 \text{ нм}$) и перенос протона в возбужденном состоянии на S_1^k с последующей релаксацией на S_0^k ($\lambda_{\text{эм}} = 570 \text{ нм}$). При переносе протона из-за (квази)пересечения уровней S_1 и T_2 происходит интеркомбинационная конверсия на T_2^e . Происходит внутренняя конверсия с T_2 на T_1 , а затем T_1^e термически активизирует состояние S_1^e . При термической активации состояния S_1^e происходят те же процессы, что и при внутренней конверсии на S_1^e , но с временами жизни возбужденных состояний, соответствующих константе скорости обратной интеркомбинационной конверсии за счёт термической активации (ТАЗФ $\lambda_{\text{эм}} = 540 \text{ нм}$ и

$\lambda_{эм}=570$ нм). Во всех случаях, система из состояния S_0^k безизлучательно переходит на S_0^e (внутри-молекулярный перенос протона в основном состоянии).

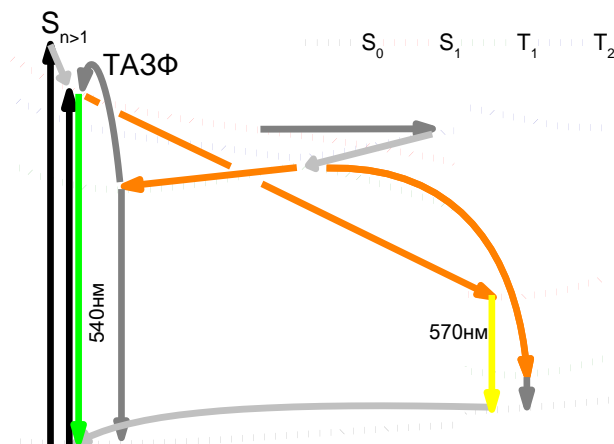


Рис. 68. Предполагаемые схемы переходов в лиганде L⁴ (↗ — поглощение, ↘ — безизлучательная внутренняя конверсия, ↙ — безизлучательная интеркомбинационная конверсия, ↠ — безизлучательный фотоперенос протона, ↖ — излучение с $\lambda_{эм}=540$ нм, ↗ — излучение с $\lambda_{эм}=570$ нм)

3.4.4. Фотолюминесцентные свойства комплекса [ZnL⁴Cl₂]

Спектр люминесценции комплекса [ZnL⁴Cl₂] представляет собой суперпозицию двух линий с максимума на $\lambda_{эм}=565$ нм и $\lambda_{эм}=640$ нм, причём спектр зависит от длины волны возбуждения (Рис. 69). При возбуждении в диапазоне $\lambda_{возб}=240-415$ нм происходит эмиссия с максимумом на $\lambda_{эм}=640$ нм и наблюдается слабая полоса с максимумом на $\lambda_{эм}=565$ нм. По мере увеличения длины волны возбуждения в диапазоне $\lambda_{возб}=420-480$ нм происходит значительный рост интенсивности компоненты $\lambda_{эм}=565$ нм (~40 раз), так, что она становится наиболее интенсивной. Для наглядности была построена диаграмма цветности (CIE 1931) ФЛ комплекса [ZnL⁴Cl₂] от длины волны возбуждения (Рис. 70). Абсолютное значение квантового выхода люминесценции при возбуждении длинной волны $\lambda_{возб}=480$ нм составляет 7.1%, при возбуждении длиной волны $\lambda_{возб}=380$ нм – 0.02%.

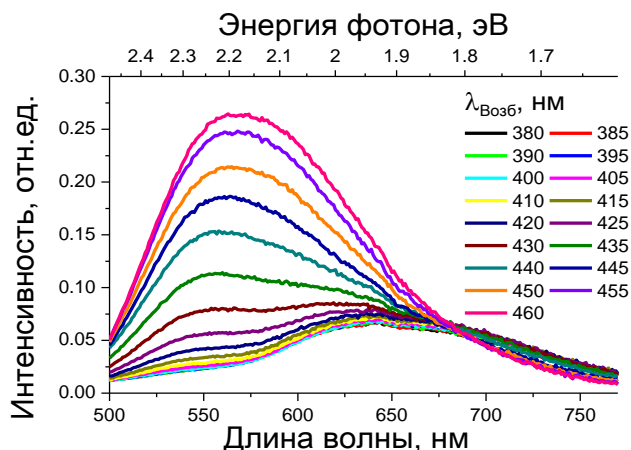


Рис. 69. Зависимость спектров ФЛ комплекса [ZnL⁴Cl₂] от длины волны возбуждения при 295K

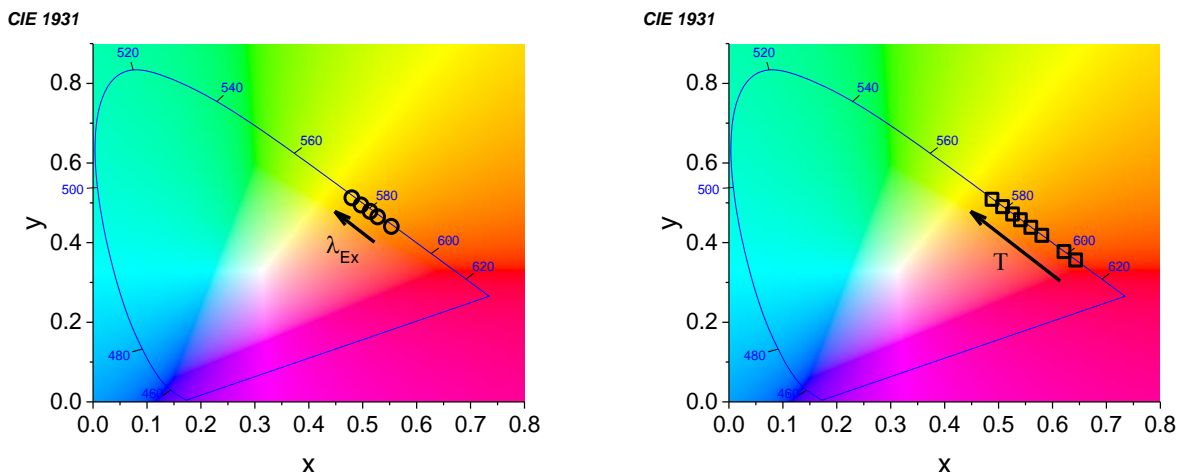


Рис. 70. Зависимость цветности (CIE 1931) ФЛ от длины волны возбуждения (слева) и температурная зависимость цветности (CIE 1931) послесвечения ФЛ (после 100 мкс) при $\lambda_{\text{возб}}=470$ нм (справа) комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$

Анализ кинетик затухания времен жизни возбужденного состояния комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$ был проведен с целью установления природы и механизмов ФЛ. При возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=455$ нм (Рис. 71) полоса $\lambda_{\text{эм}}=565$ нм характеризуется временами жизни $\tau_1=0.1$ нс (93%) и $\tau_2=5.5$ нс (7%) и наблюдается кинетика со временем жизни $\tau_3>10000$ нс. При возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=390$ нм (Рис. 72), полоса $\lambda_{\text{эм}}=565$ нм характеризуется временами жизни $\tau_1=4$ нс (18%), $\tau_2=145$ нс (7%), $\tau_3=1170$ нс (16%) и $\tau_4>10000$ нс (58%); полоса $\lambda_{\text{эм}}=640$ нм характеризуется временами жизни $\tau_1=220$ нс (11%), $\tau_2=1110$ нс (20%) и $\tau_4>10000$ нс (69%). Таким образом, при возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=455$ нм наблюдаются преимущественно кванты с $\lambda_{\text{эм}}=565$ нм, соответствующие переходам без изменения мультиплетности (флуоресценция); в то же время, при возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=390$ нм, полоса $\lambda_{\text{эм}}=565$ нм соответствует флуоресценции и фосфоресценции (основной вклад), а $\lambda_{\text{эм}}=640$ нм соответствует фосфоресценции.

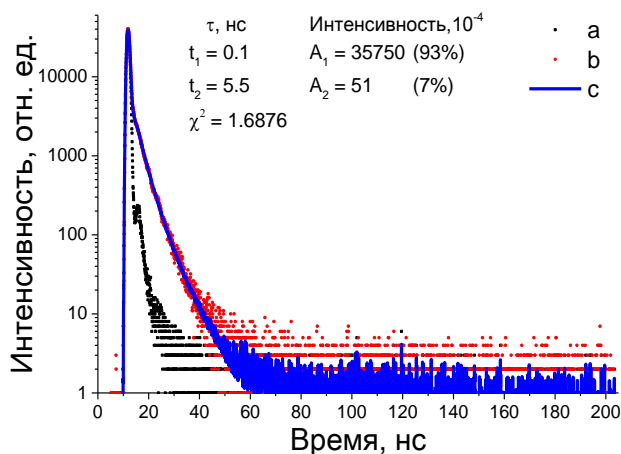


Рис. 71. Кинетика затухания люминесценции комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$ при возбуждении 455 нм (при 295K) на $\lambda_{\text{эм}}=565$ нм: аппаратная (a); экспериментальная (b) и решение обратной задачи (c)

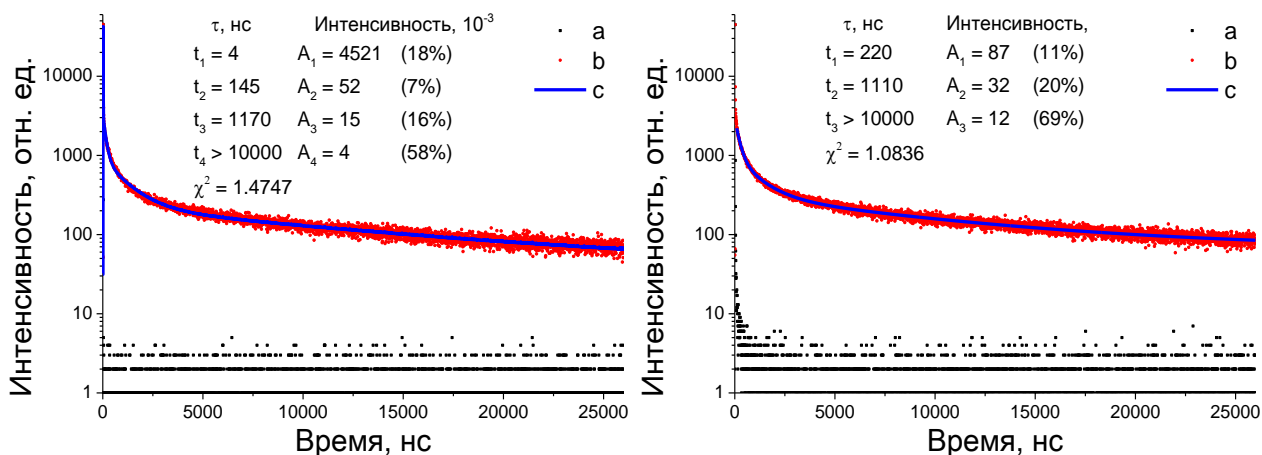


Рис. 72. Кинетики затухания люминесценции комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$ при возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=390$ нм (при 295К) на $\lambda_{\text{эм}}=565$ нм (слева) и $\lambda_{\text{эм}}=640$ нм (справа): аппаратная (a); экспериментальная (b) и решение обратной задачи (c)

Как упоминалось ранее, комплекс $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$ обладает длительными временами затухания ФЛ. Наблюдается 3^x экспоненциальная кинетика затухания длительной компоненты люминесценции $\lambda_{\text{эм}}=565$ нм с одинаковыми временами жизни с учётом погрешности при возбуждении длинами волн $\lambda_{\text{возб}}=410$ нм и $\lambda_{\text{возб}}=470$ нм (Рис. 73). Характерные времена жизни равны $\tau_1=45$ мкс, $\tau_2=190$ мкс, $\tau_3=740$ мкс (с равными интегральными интенсивностями) при разложении с общим набором времён жизни.

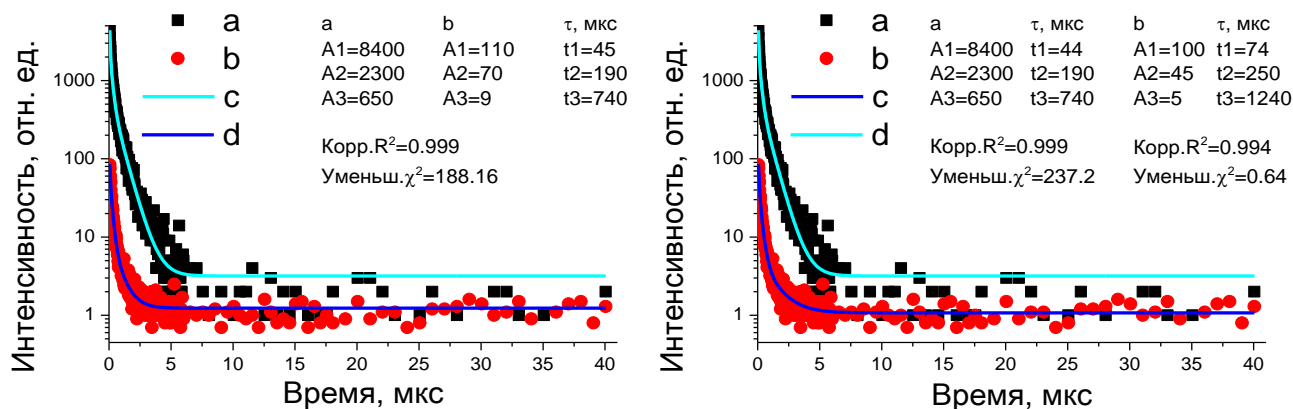


Рис. 73. Кинетики затухания люминесценции комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$ на $\lambda_{\text{эм}}=565$ нм при возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=470$ нм (a) и b) $\lambda_{\text{возб}}=410$ нм при 295К, их разложение на три экспоненциальные функции ((c) и (d), соответственно) с общим набором времён жизни (слева) и независимым набором времён жизни (справа)

Запись спектров люминесценции при возбуждении длинами волн $\lambda_{\text{возб}}=410$ нм и $\lambda_{\text{возб}}=470$ нм при задержке 200 мкс после импульса источника возбуждения (Рис. 74) показала, что спектры совпадают друг с другом и не отличаются от спектра, записанного в режиме непрерывного облучения при возбуждении 470 нм.

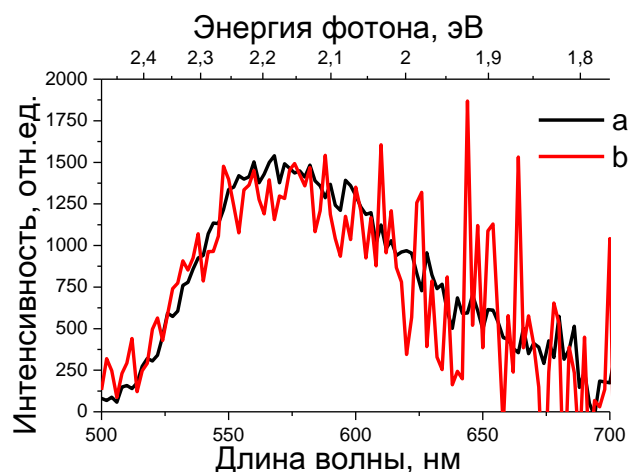


Рис. 74. Спектры послесвечения ФЛ (200 мкс) при $\lambda_{\text{возб}}=470$ нм (а) и $\lambda_{\text{возб}}=410$ нм (б)

Используя различные нейтральные светофильтры, было установлено, что интегральная интенсивность люминесценции, записанной с задержкой, пропорциональна первой степени интенсивности источника возбуждения (Рис. 75).

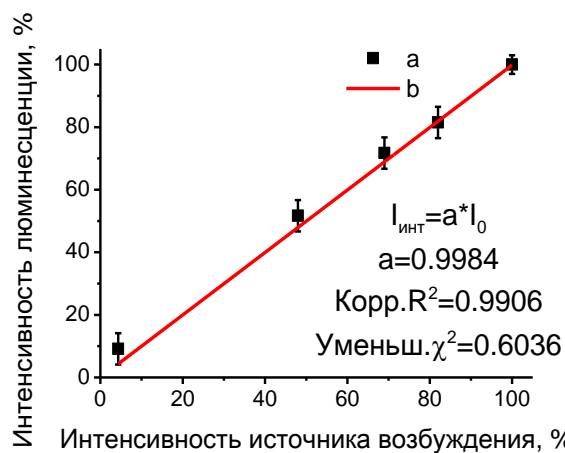


Рис. 75. Зависимость интегральной интенсивности послесвечения ФЛ комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$ $\lambda_{\text{возб}}=470$ нм от интенсивности источника возбуждения

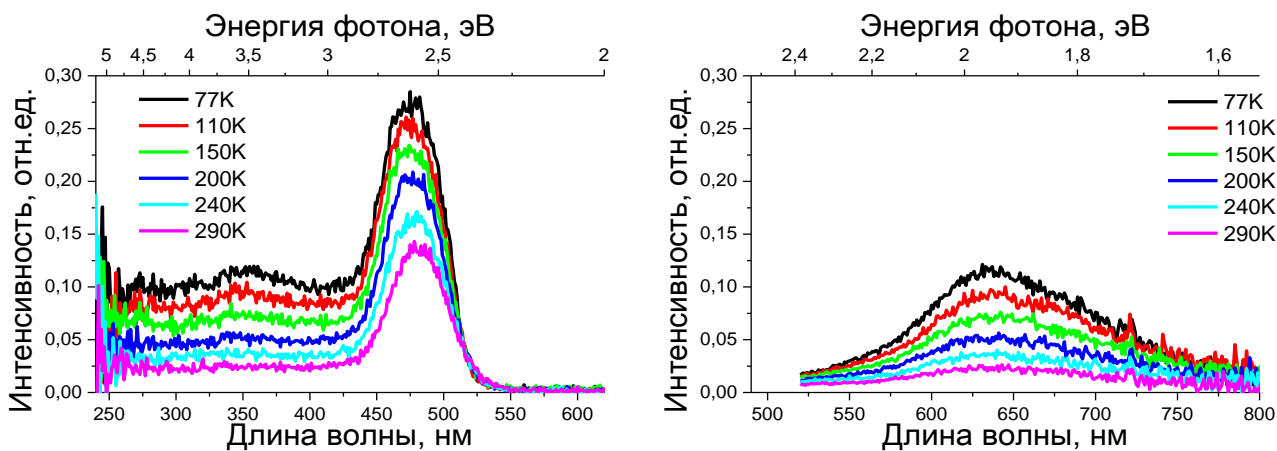


Рис. 76. Температурные зависимости спектров ВЛ $\lambda_{\text{эм}}=640$ нм (слева) и ФЛ при $\lambda_{\text{возб}}=360$ нм (справа) комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$

При понижении температуры до 77К интенсивность спектра в диапазоне длин волн возбуждения $\lambda_{возб}=240-400$ нм возрастает в ~ 4.5 раза, а $\lambda_{возб}=400-520$ нм – в ~ 2.9 раза (полоса $\lambda_{эм}=565$ нм увеличивается в ~ 3.3 раза, а полоса $\lambda_{эм}=640$ нм увеличивается в ~ 2.5 раза) (Рис. 76 и Рис. 77). В тоже время, с понижением температуры происходит значительное изменение спектров люминесценции, записанных с задержкой (Рис. 78): до 190К наблюдается преимущественно полоса с максимумом на $\sim \lambda_{эм}=565$ нм, ниже 110К наблюдается только полоса $\lambda_{эм}=640$ нм, в интервале 170-130К наблюдаются обе полосы. Температурные зависимости послесвечения люминесценции и люминесценции, записанные в режиме непрерывного возбуждения при $\lambda_{возб}=470$ нм, показывают, что полоса $\lambda_{эм}=565$ нм имеет два типа дезактивации: первый тип имеет наносекундные времена жизни (причем с понижением температуры интенсивность люминесценции растет), а второй тип имеет микро- и миллисекундные времена жизни (интенсивность которого падает с уменьшением температуры).

Спектры послесвечения люминесценции (задержка 100 мкс) описываются функциями Гаусса, причем максимумы функций находились одновременно для всех спектров, а ширины и амплитуды оставались независимыми параметрами (Рис. 78). Температурная зависимость отношения интегральной интенсивности полосы $\lambda_{эм}=565$ нм к интегральной интенсивности полосы $\lambda_{эм}=640$ нм описывается экспоненциальным законом (Рис. 79) $\frac{I_{df}}{I_p} = A * e^{-\Delta E/RT}$, $A = \varphi_{флуор} \frac{k_{оикк}}{k_{фосф}}$, где Δ – триплет-синглетный барьер, $\varphi_{флуор}$ – квантовый выход флуоресценции, $k_{оикк}$ – константа скорости обратной интеркомбинационной конверсии, $k_{фосф}$ – константа скорости фосфоресценции; с параметрами $\Delta E = 10 \pm 2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $A = 520 \pm 200$. С учетом величины квантового выхода (разложение спектра даёт разбиение квантового выхода по типу свечения: $\sim 5.3\%$ для флуоресценции и замедленной флуоресценции; $\sim 1.8\%$ для фосфоресценции) и времени жизни триплетного состояния ($\tau_3=740$ мкс) при комнатной температуре, константа скорости обратной интеркомбинационной конверсии составляет величину не менее $k_{оикк} > 10^7 \text{ с}^{-1}$.

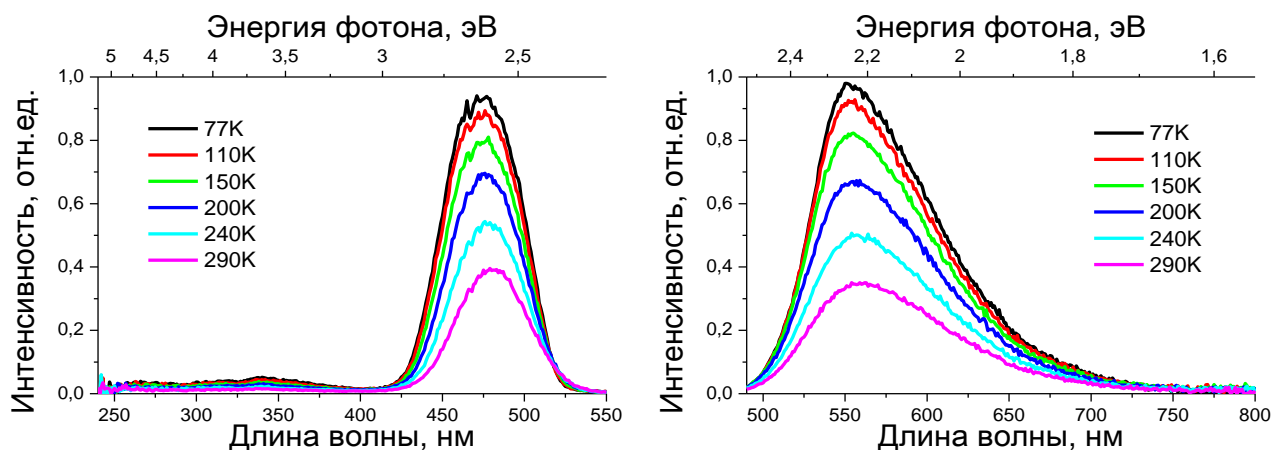


Рис. 77. Температурные зависимости спектров ВЛ $\lambda_{эм}=565$ нм (слева) и ФЛ при $\lambda_{возб}=470$ нм (справа) комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$

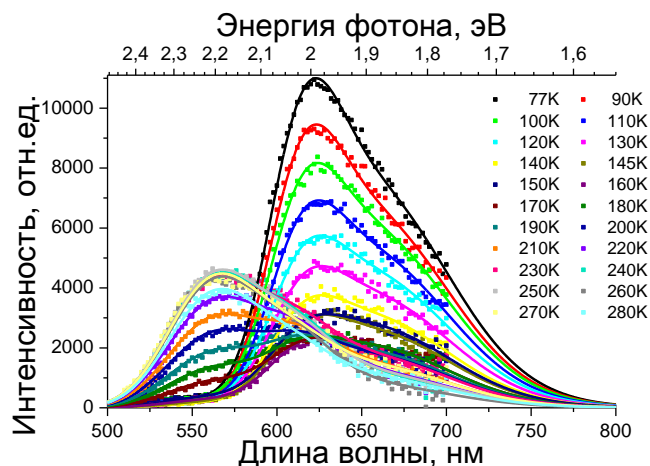


Рис. 78. Температурная зависимость спектров послесвечения (100 мкс) ФЛ комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$ при $\lambda_{\text{возб}}=470$ нм

С уменьшением температуры характерные времена жизни τ_2 и τ_3 увеличиваются (Рис. 80), а τ_1 , по-видимому, уменьшается и при 170К $\tau_2 \rightarrow 700$ мкс, $\tau_3 \rightarrow 6000$ мкс, а время τ_1 становится слишком маленьким с малым вкладом, поэтому приборный фактор и большая получаемая погрешность не дают возможность его определить. При 170К и ниже, как было указано ранее, в спектрах послесвечения люминесценции наблюдается полоса $\lambda_{\text{эм}}=640$ нм. Времена затухания люминесценции полос $\lambda_{\text{эм}}=565$ нм и $\lambda_{\text{эм}}=640$ нм совпадают (Рис. 80).

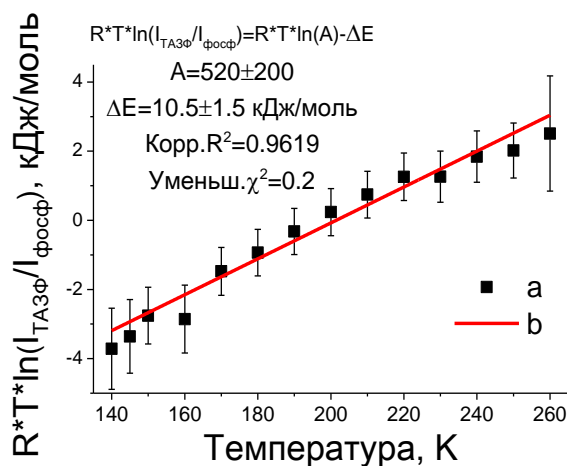


Рис. 79. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей ТАЗФ и фосфоресценции ($\lambda_{\text{эм}}=565\text{нм}/\lambda_{\text{эм}}=640\text{нм}$) комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$

Учитывая вышеописанный характер поведения комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$ можно предположить, что в комплексе наблюдается ТАЗФ типа E, для которого характерны признаки, указанные в разделе 1.6.3.

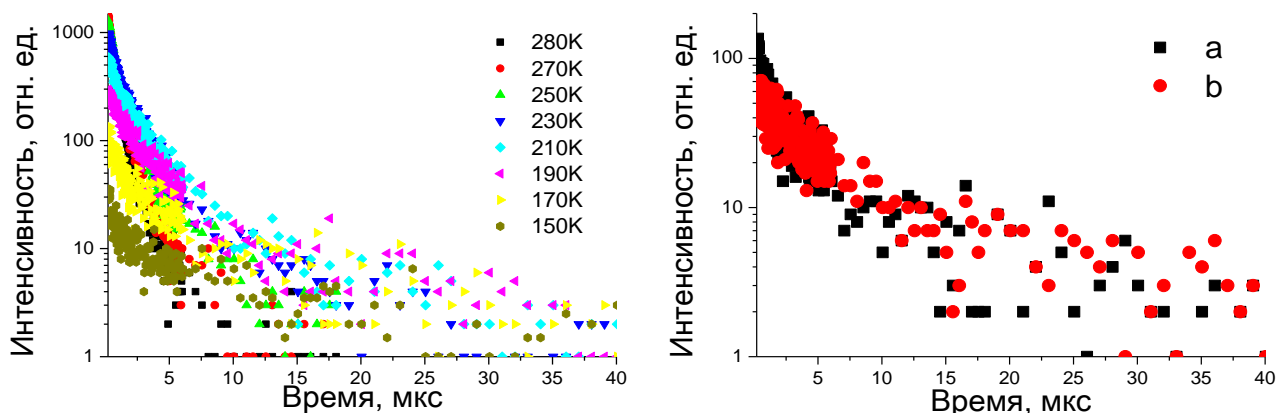


Рис. 80. Температурная зависимость кинетики затухания ФЛ с $\lambda_{\text{Em}}=565\text{nm}$ при $\lambda_{\text{возб}}=470\text{ nm}$ (слева) и кинетики затухания ФЛ при 170K для компонент $\lambda_{\text{эм}}=565\text{nm}$ и $\lambda_{\text{эм}}=610\text{nm}$ при $\lambda_{\text{возб}}=470\text{ nm}$ (справа) комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$

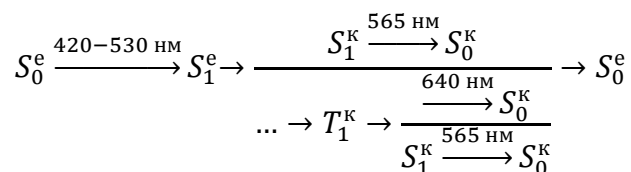
Таким образом, полоса $\lambda_{\text{эм}}=565\text{ nm}$ является полосой испускания кванта при переходе синглет-синглет $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \leftrightarrow S_1 \rightarrow S_0$ (два типа флуоресценции – быстрая и замедленная), а полоса $\lambda_{\text{эм}}=640\text{ nm}$ - полосой испускания кванта при переходе триплет-синглет $T_1 \rightarrow S_0$ (фосфоресценция). В таком случае, синглет-триплетный барьер в комплексе, согласно температурной зависимости отношения полос, составляет 10 кДж/моль ($\sim 100\text{ мэВ}$ или $\sim 800\text{ см}^{-1}$).

ТАЗФ наблюдается в широком диапазоне длин волн возбуждения ($\lambda_{\text{возб}}=240\text{-}530\text{ nm}$), в то время как переход $S_1\text{-}S_0$ только в узком диапазоне ($\lambda_{\text{возб}}=420\text{-}530\text{ nm}$). Это может быть вызвано тем, что в люминесценции при возбуждении высокоэнергитическими квантами учувствует не только первое синглетное S_1 состояние, но и состояния S_2 , S_3 и более высокие. Однако во всем диапазоне возбуждения ТАЗФ в спектр люминесценции наблюдаются всегда линии с одними и теми же длинами волн с $\lambda_{\text{эм}}=565$ и $\lambda_{\text{эм}}=640\text{ nm}$. Это указывает, на то фосфоресценция происходит с одного и того же триплетного уровня и термически активируется один и тот же синглетный уровень, с которого практически не происходит флуоресценции при возбуждении в диапазоне $\lambda_{\text{возб}}=240\text{-}420\text{ nm}$.

Так же стоит особо отметить наличие сильной водородной связи $\text{O}\text{-H}\dots\text{N}$ в лиганде L^4 и $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$. Наличие такой связи показано с помощью метода комбинационного рассеяния света и косвенно - локализацией атома водорода в структуре методом рентгеновской дифракции вблизи атома кислорода. Такая сильная водородная связь может приводить к тому, что при облучении светом может происходить фотоперенос протона $\text{O}\text{-H}\dots\text{N} \leftrightarrow \text{O}\dots\text{H}\text{-N}$ и молекула переходит из формы енола в кетонную форму. В таких случаях люминесценция может наблюдаться как при переходе между соответствующими уровнями енольной и кетонной форм, либо только при переходе между уровнями кетонной формы. После испускания кванта кето-форма безызлучательно переходит обратно в форму енола.

Таким образом, можно предположить следующий механизм ФЛ для комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$:

1. при облучении комплекса длинами волн $\lambda_{\text{возб}}=420\text{-}530$ нм происходит возбуждение молекулы в енольной форме из S^e_0 в S^e_1 . После этого происходит перенос протона с образованием кето-формы $S^e_1 \rightarrow S^k_1$ и $S^e_1 \rightarrow \dots \rightarrow T^k_1$ за счёт интеркомбинационной конверсии. Далее происходит переход с S^k_1 на S^k_0 с высвечиванием квантов (флуоресценция); переход с T^k_1 на S^k_0 с высвечиванием квантов (фосфоресценция); происходит термическая активация состояния S^k_1 , которое быстро переходит в S^k_0 с высвечиванием квантов (ТАЗФ). Переход $S^k_0 \rightarrow S^e_0$ происходит безызлучательно. В данном случае, наблюдается люминесценция только из кето-формы при фотопереносе протона.



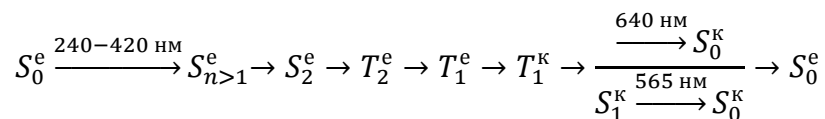
2. при облучении комплекса длинами волн $\lambda_{\text{возб}}=240\text{-}420$ нм происходит возбуждение молекулы в енольной форме из S^e_0 в более высокие состояния S^e_2, S^e_3 и так далее. После чего происходит релаксация с переходом системы в состояние S^e_2 . Далее есть несколько предполагаемых механизмов релаксации:

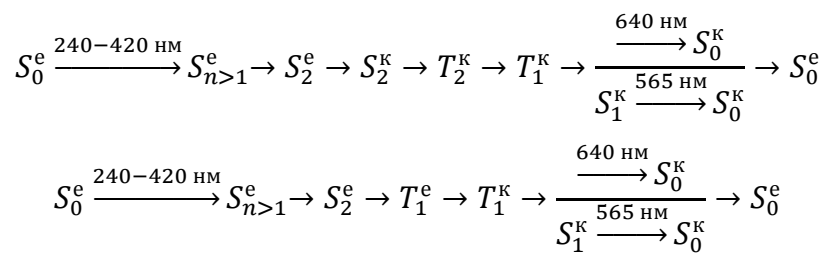
2.1. первый механизм основан на интеркомбинационной конверсии с безызлучательным переходом $S^e_2 \rightarrow T^e_2$. После этого происходит переход $T^e_2 \rightarrow T^e_1$, вслед за которым переход с переносом протона $T^e_1 \rightarrow T^k_1$;

2.2. второй механизм заключается в переходе из состояния S^e_2 в S^k_2 . Далее за счёт интеркомбинационной конверсии происходит безызлучательный переход $S^k_2 \rightarrow T^k_2$ с последующей конверсией $T^k_2 \rightarrow T^k_1$;

2.3. третий механизм заключается в прямом переходе из состояния S^e_2 в T^e_1 за счёт интеркомбинационной конверсии, далее следует фотоперенос протона $T^e_1 \rightarrow T^k_1$.

Следующий путь общий для вышеописанных механизмов 2.1-2.3. Частично происходит релаксация $T^k_1 \rightarrow S^k_0$ с испусканием квантов (фосфоресценция), а частично, за счёт термической активации, происходит переход $T^k_1 \rightarrow S^k_1$ с последующим переходом в S^k_0 состояние с высвечиванием квантов (ТАЗФ). В таком случае, состояние S^k_1 появляется только за счёт термической активации, поэтому быстрой флуоресценции не наблюдается. Переход $S^k_0 \rightarrow S^e_0$ происходит безызлучательно. В данном случае, наблюдается люминесценция только из кето-формы при фотопереносе протона.





3.4.5. Квантово-химические расчеты комплекса [ZnL⁴Cl₂]

Квантово-химические расчёты проводились с помощью пакета программ ADF [150, 151] с V3LYP [168, 169] гибридным функционалом и TZP [158, 159] базисным набором с использованием приближения скалярного ZORA [162, 163]. Для расчёта основного состояния проводилась оптимизация структуры без фиксирования расстояния $R(\text{O-H})$. В рассчитанном ИК-спектре [170, 171] оптимизированной структуры отсутствуют отрицательные частоты колебаний. Расчёт зависимости уровня энергии S_0 от расстояния $R(\text{O-H})$ проводился оптимизацией геометрии при фиксированном расстоянии $R(\text{O-H})$ (Рис. 81). Зависимость уровней энергии S_1 , S_2 , S_3 и $T_{\text{ФМ}}$ (см. ниже), T_1 , T_2 от расстояния $R(\text{O-H})$ проводилось методом расчёта переходов TDDFT по процедуре Davidson [165, 166, 172, 173] для каждой оптимизированной на предыдущем шаге геометрии (Рис. 81).

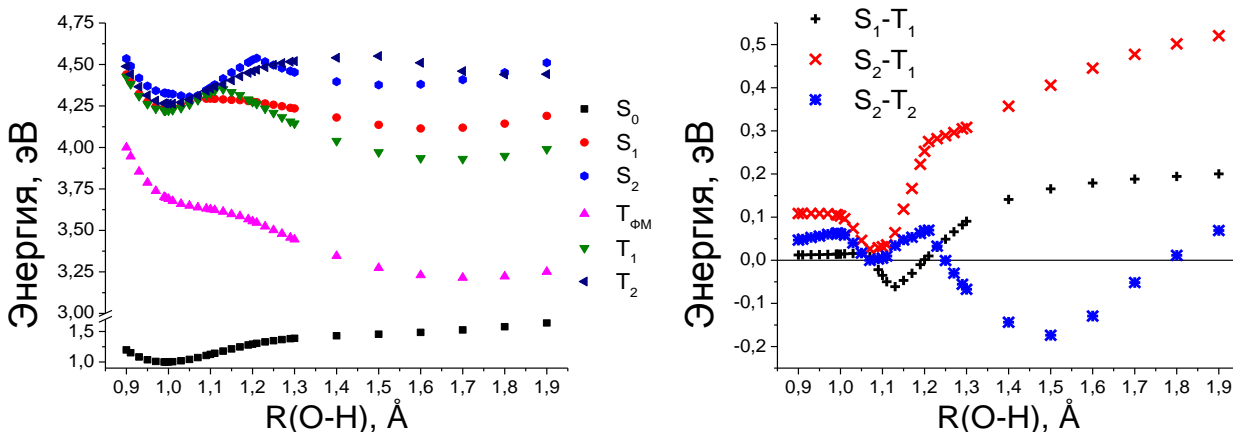


Рис. 81. Зависимость уровней энергии S_0 , S_1 , S_2 и $T_{\text{ФМ}}$, T_1 , T_2 от расстояния $R(\text{O-H})$, рассчитанная в ADF для комплекса [ZnL⁴Cl₂]. Уровни S_0 получены оптимизацией геометрии с фиксированным расстоянием $R(\text{O-H})$, остальные уровни получены TDDFT методом (слева). Зависимость разницы уровней энергии S_1-T_1 , S_2-T_1 и S_2-T_2 от расстояния $R(\text{O-H})$ (справа)

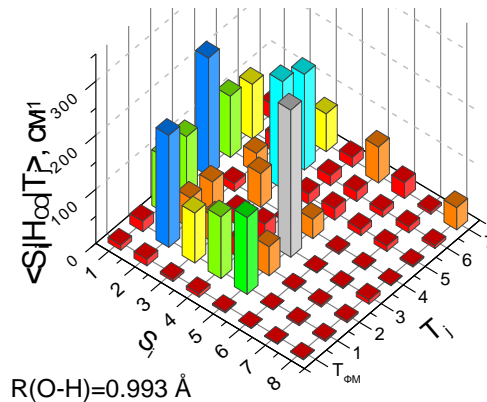
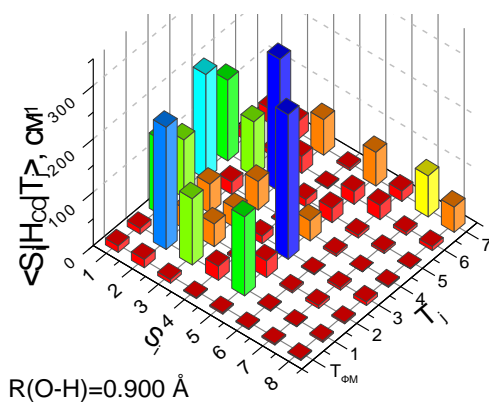
Согласно расчётам основное состояние молекулы соответствует енольной форме, а при возбуждении может происходить фотоперенос протона $\text{O-H} \dots \text{N} \leftrightarrow \text{O} \dots \text{H-N}$ за счёт водородной связи. При $R(\text{O-H}) \approx 1.0 \text{ \AA}$ (енольная форма) имеется только локальный минимум состояний S_1 и T_1 , тогда как глобальный минимум этих состояний достигается при $R(\text{O-H}) \approx 1.6 \text{ \AA}$ (кетонная форма). Для остальных более высоких состояний глобальный минимум соответствует $R(\text{O-H}) \approx 1.0 \text{ \AA}$, т.е. еноль-

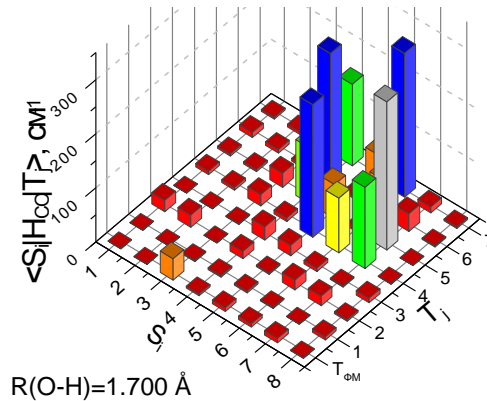
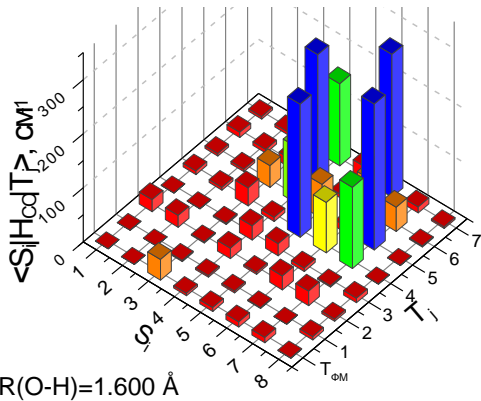
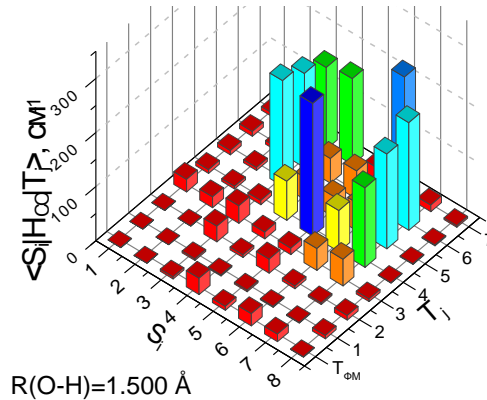
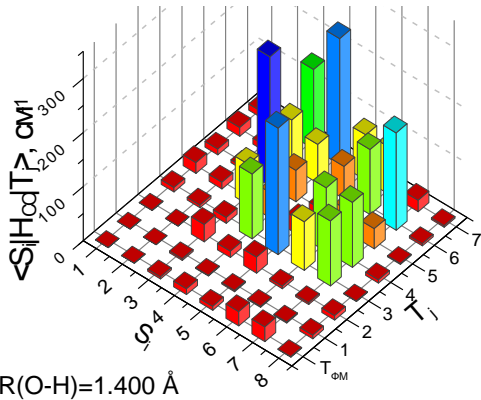
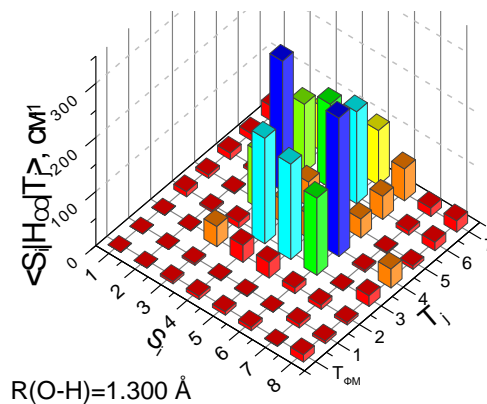
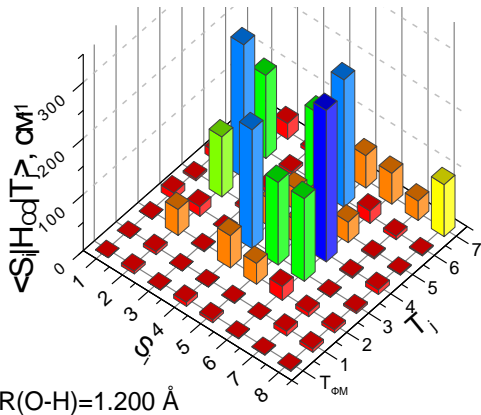
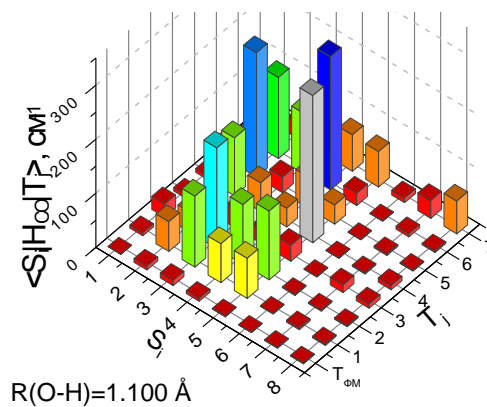
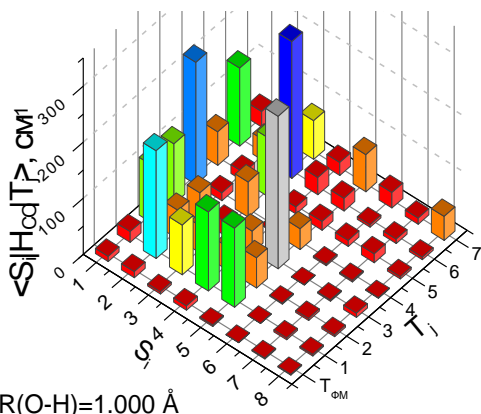
ной форме комплекса. Таким образом, молекула переходит из енольной формы в кето-форму при фотовозбуждении на первый синглетный (S_1) и триплетный (T_1) уровни.

Вначале стоит обратить внимание на нижний возбуждённый триплетный уровень, обозначенный $T_{\Phi M}$. Данный уровень, скорее всего, не учувствует в ФЛ, что связано с достаточно низкой амплитудой вероятности переходов (величиной матричных элементов) $\langle S_i | \hat{H}_{SO} | T_{\Phi M} \rangle$ (см. ниже) и малыми константами скорости триплет-триплетных переходов $k(T_j \rightarrow T_{\Phi M}) \ll 100 \text{ c}^{-1}$. Поэтому, чтобы не путаться в порядке уровней энергии переход $T_{\Phi M}$ в порядке обозначений триплетных уровней выделен отдельно. Однако, стоит отметить, что в отличие от лиганда L^4 , расстояние $\Delta E(T_1 - T_{\Phi M})$ равно 0.71 эВ, что на 0.15 эВ больше, чем в L^4 , что может приводить к уменьшению вероятности безызлучательной конверсии через уровень $T_{\Phi M}$.

В области $R(\text{O-H}) = 1.0 \dots 1.2 \text{ \AA}$ наблюдается дважды квазипересечение уровней S_1 и T_1 (Рис. 81), что может облегчить интеркомбинационную конверсию $S_1 \rightarrow T_1$ при наличии «тяжелого» атома (цинк и хлорид-анионы). Для подтверждения возможности такого перехода, а также для оценки константы скорости перехода были посчитаны матричные элементы $\langle S_i | \hat{H}_{SO} | T_j \rangle$ первых 8-ми синглетных и 8-ми триплетных уровней для разных расстояний $R(\text{O-H})$ (Рис. 82). Константа скорости перехода $T_1 \rightarrow S_0$ имеет малую величину ($k_{\text{спед}}(T_1 \rightarrow S_0) \approx 10^5 \text{ c}^{-1}$ в енольной форме и $k_{\text{спед}}(T_1 \rightarrow S_0) \approx 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ в кето-форме), а значит, состояние T_1 обладает длительным временем жизни. За это время T_1 может активировать состояние S_1 . Стоит понимать, что реальные значения $k_{\text{спед}}(T_1 \rightarrow S_0)$ будут выше, за счёт, например, взаимодействия с кристаллической решеткой.

Таким образом, при возбуждении $S^e_0 \rightarrow S^e_1$ может происходить перенос протона с образованием кетонной формы в S^k_1 состоянии и высвечиванием кванта при переходе на S^k_0 ; интеркомбинационная конверсия $S^k_1 \rightarrow T^k_1$ с последующим высвечиванием кванта при переходе на S^k_0 ; термическая активация состояния S^k_1 , с последующим высвечиванием кванта при переходе на S^k_0 . Во всех случаях происходит безызлучательный переход $S^k_0 \rightarrow S^e_0$.





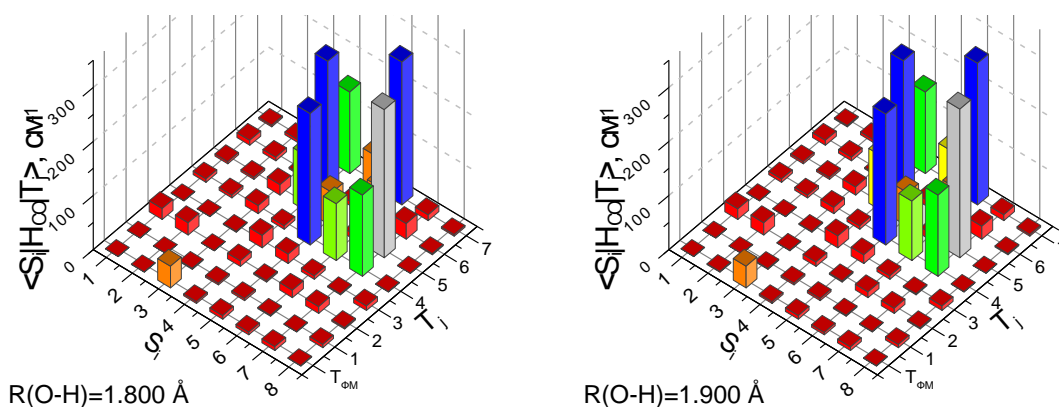


Рис. 82. Интегралы спин-орбитального взаимодействия между синглетными S_i ($i=8$) и триплетными T_j ($j=8$) возбужденными состояниями при различных расстояниях $R(\text{O-H})$ для комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$

При возбуждении системы $S_0 \rightarrow S_2$ за счет интеркомбинационной конверсии из-за наличия «тяжелого» атома цинка и хлорид-анионов и «квази»пересечения уровней, может происходить переход $S_2 \rightarrow T_2$ с последующей быстрой релаксацией $T_2 \rightarrow T_1$. Далее, аналогично предыдущему случаю, T_1 может активировать состояние S_1 . Таким образом, при возбуждении $S^e_0 \rightarrow S^e_{n>1}$ перенос протона с образованием кетонной формы не происходит; возможна интеркомбинационная конверсия $S^e_2 \rightarrow T^e_2$; безызлучательная конверсия $T^e_2 \rightarrow T^e_1$; фотоперенос протона $T^e_1 \rightarrow T^k_1$ с последующим высвечиванием кванта при переходе на S^k_0 ; термическая активация состояния S^k_1 , с последующим высвечиванием кванта при переходе на S^k_0 . Во всех случаях происходит безызлучательный переход $S^k_0 \rightarrow S^e_0$. Однако оценка констант скоростей переходов $S^e_2 \rightarrow T^e_2$ и $S^e_2 \rightarrow T^e_1$ показала, что наиболее вероятно происходит переход $S^e_2 \rightarrow T^e_1$. Оценка константы скорости производилась по золотому правилу Ферми с учётом принципа Франка-Кондона: $k = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \langle S_i | \hat{H}_{SO} | T_j \rangle^2 \cdot (4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T)^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{(E-\lambda)^2}{4 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T}\right)$, где E – разница энергий $S_i - T_j$, λ – энергия реорганизации (Маркуса), которые равны $\lambda_1(S_2 \rightarrow T_1) \approx 612 \cdot 10^{-23}$ Дж и $\lambda_2(S_2 \rightarrow T_2) \approx 428 \cdot 10^{-23}$ Дж. Рассчитанные константы $k_1(S_2 \rightarrow T_1) \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ и $k_2(S_2 \rightarrow T_2) \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ относятся к переходам в енольной форме. В кетонной форме λ становится малым и значение экспоненты стремится к 0. Как видно из значений k_1 и k_2 , наиболее вероятен переход $S_2 \rightarrow T_1$ напрямую без перехода на T_2 , причем время перехода составляет $\tau_1(S_2 \rightarrow T_1) = 1/k_1 \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ c}$, что сопоставимо с временами фотопереноса протона в возбужденном состоянии.

Таким образом, на основании экспериментальных и теоретических данных можно заключить, что схема переходов выглядит следующим образом (Рис. 83):

при облучении комплекса длинами волн $\lambda_{\text{возб}} = 420\text{-}530 \text{ нм}$ происходит переход на S^e_1 . После этого происходит перенос протона с образованием кето-формы $S^e_1 \rightarrow S^k_1$, частично в процессе фотопереноса протона происходит переход на T_1 за счёт интеркомбинационной конверсии, облегченной из-за квазипересечения уровней S_1 и T_1 , с дальнейшим переходом на T^k_1 состояние. Релаксация с S^k_1

на S_0^k и с T_1^k на S_0^k происходит с высвечиванием квантов (флуоресценция и фосфоресценция, соответственно); за счёт термической активации происходит переход с T_1^k на S_1^k , с последующим ТАЗФ;

при облучении комплекса длинами волн $\lambda_{возб}=240-420$ нм происходит возбуждение высоколежащих синглетных состояний с безызлучательной релаксацией на S_2^e . Затем следует интеркомбинационная конверсия на T_2^e (а затем на T_1^e) и на T_1^e напрямую. Затем следует перенос протона в триплетном состоянии T_1^k и релаксация на S_0^k (фосфоресценция), а за счёт термической активации происходит переход с T_1^k на S_1^k , с последующим ТАЗФ.

Полученные результаты опубликованы в работе [174].

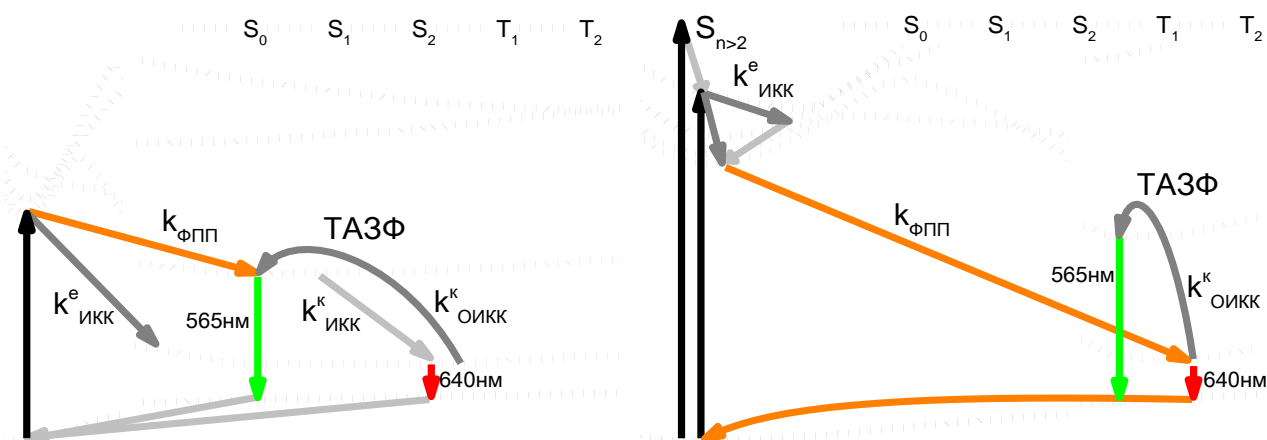


Рис. 83. Предполагаемые схемы переходов в $[ZnL^4Cl_2]$ при $\lambda_{возб}=420-530$ нм (слева) и 240-420 нм (справа) (→ – поглощение, ⇨ – безызлучательная внутренняя конверсия, ⇨ – безызлучательная интеркомбинационная конверсия, ⇨ – безызлучательный фотоперенос протона, → – излучение с $\lambda_{эм}=565$ нм, → – излучение с $\lambda_{эм}=640$ нм)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании данных ЭПР и магнитной восприимчивости установлено, что между ионами меди в полимерном комплексном соединении $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$ ($L^1=3\text{-амино-4-этоксикарбонил пиразол}$) наблюдается антиферромагнитное взаимодействие. Обнаружено, что воздействие температуры или импульсного давления на это соединение приводит к появлению поглощения СВЧ в нулевых полях. Установлено, что кристаллизация $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]$ из раствора смеси этанол-вода приводит к образованию трех новых фаз $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$; $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ (наряду с $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_\infty$). Комплекс $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]_n \cdot n\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является полимерным цепочечным соединением через один мостиковый бромид-анион с обменными взаимодействиями между парамагнитными центрами. Дегидратация комплекса происходит при 380К и приводит к исчезновению обменных взаимодействий в системе. Комплексы $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ являются мономерными соединениями без обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

2. Кристаллизация в магнитном поле комплекса $\text{CuL}^1_2\text{Br}_2$ из раствора в этаноле приводит к образованию сростка игольчатых кристаллов. Исследование методами ЭПР и магнитной восприимчивости кристаллического образования показало, что наблюдаемая анизотропия спектра ЭПР и наличие дополнительной линии с $g_{\text{эфф}}=1.83$ соответствуют наличию обменного взаимодействия между нечётным числом ионов меди.

3. Обнаружено, что при кристаллизации полимерной структуры $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$ из раствора в этаноле образуются фрагменты с электронным состоянием ионов никеля $3d^9$. Предполагается, что присутствие в этаноле молекул воды прерывает рост полимерных цепей и приводит к появлению ионов Ni в состоянии $3d^9$ на концах полимера. Взаимодействие концевых молекул оборванных полимерных цепей с соседними полимерными цепями при импульсном давлении приводит к образованию димерных структур, находящихся в основном синглетном состоянии.

4. Установлено, что при нагреве фталоцианинов $[(\text{tBu})_4\text{PcAlCl}]$, $[\text{ClAlPc}]$ и $[\text{ClGaPc}]$ в присутствии молекул воды происходит образование μ -оксо-димеров по радикальному механизму за счёт взаимодействия молекул воды и хлорид-анионов молекул фталоцианинов. Предполагается, что понижение температуры образования μ -оксо-димеров фталоцианинов в магнитном поле обусловлено взаимодействием магнитных моментов радикальных состояний с внешним магнитным полем.

5. Показано, что первой стадией кристаллизации комплекса $[\text{CuL}^2_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ ($L^2=2\text{-(N-ацетиламино)-6-метил пиридин}$) является образование димеров в основном триплетном состоянии с $S=1$ (при внедрении в мезопористую SiO_2 матрицу с диаметром пор 4 нм) с расстоянием между парамагнитными центрами $R=8.5 \text{ \AA}$ и предложены структуры димеров в мезопористых матрицах.

6. Установлено, что:

- фотолюминесценция лиганда L^2 обусловлена внутримолекулярными переходами и переходами за счёт π - π взаимодействий;
- фотолюминесценция комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ обусловлена внутрiligандными переходами и переносом возбуждения между металлом и лигандом. Внедрение комплекса ZnL^2Cl_2 в силикатные SiO_2 мезопористые матрицы приводит к увеличению квантового выхода фотолюминесценция с 4 до 14%.

7. Установлено, что:

- комплекс $MnL^3_2Cl_2$ ($L^3=4$ -(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидин) обладает многополосной фотолюминесценцией, обусловленной внутрiligандными (π - π^* и n - π^*) переходами в пиримидиновом и пиразольном кольцах; «запрещёнными» d - d переходами и переносами возбуждения. Понижение температуры приводит к росту интенсивности люминесценции и к проявлению колебательной структуры ($\Delta k=1300\pm 200$ см⁻¹) для полосы, связанной с π - π^* переходами;
- парамагнетизм комплекса $MnL^3_2Cl_2$ обусловлен наличием иона марганца(II) в состоянии $3d^5$ ($^6S_{5/2}$) в искаженно октаэдрическом окружении.

Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами квантово-химических расчётов.

8. Обнаружены внутримолекулярный фотоперенос протона в возбужденном состоянии и термическая активация замедленной флуоресценции *типа E* в лиганде L^4 (2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)фенол) и в комплексе $[ZnL^4Cl_2]$, с нарушением правила Каши. На основании экспериментальных данных и квантово-химических расчётов предположены механизмы релаксации возбужденного состояния комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что внешние воздействия, такие как температура, давление, сольватация, магнитное поле и свет, не только влияют на стабильность комплексных соединений, но и приводят к появлению новых комплексных соединений с необычными физико-химическими свойствами. Благодаря внешним воздействиям можно не только получать новые соединения и новые фазы, но и изменять свойства уже полученных комплексов. Это приводит к получению новых соединений, свойствами которых можно управлять.

Полученные результаты носят фундаментальный интерес, связанный с достаточно редко наблюдаемыми процессами и явлениями. Так, например, впервые показано одновременное протекание внутримолекулярного фотопереноса протона и термически активированной замедленной люминесценции *triplet energy transfer*, при нарушении правила Каши. Дальнейшее более детальное исследование и поиск соединений со схожим поведением представляет несомненный интерес в связи с возможностью создания полупроводниковых оптических устройств нового поколения на их основе. Показано, что воздействие магнитного поля приводит к появлению новых фаз веществ. Дальнейшее исследование в этой области позволит более детально определить механизмы, протекающие при таком воздействии, что, в свою очередь, позволит целенаправленно получать соединения с управляемыми свойствами, используемые, например, в электронике.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Владимиру Акимовичу Надолинному за знания, опыт и наставления, полученные в ходе работы и бесед; за терпение и за возможность проведения самостоятельных исследований.

Отдельную благодарность за ценные советы, помощь в работе автор выражает к.ф.-м.н. Ольге Викторовне Антоновой, к.ф.-м.н. Марианне Ивановне Рахмановой, к.ф.-м.н. Андрею Юрьевичу Комаровских, к.ф.-м.н. Алексею Андреевичу Рядуну, Устину Петровичу Болоболову, к.х.н. Андрею Михайловичу Даниленко, к.ф.-м.н. Дмитрию Григорьевичу Шевень, Ирине Борисовне Киреенко, Ольге Петровне Юрьевой, Галине Александровне Мардежовой, Надежде Васильевне Синегубовой, Дмитрию Петровичу Ковалеву, Илье Владимировичу Исаеву, к.т.н. Юрию Николаевичу Коломиенцу.

Автор благодарит коллег ИНХ СО РАН – к.х.н. К. А. Виноградову, к.х.н. М. Б. Бушуева, д.х.н. Л. Г. Лавренову, к.х.н. Е. В. Лидер, д.х.н. Т. В. Басову за синтез комплексных соединений; сотрудников НИОХ СО РАН В. П. Кривопалова, Е. Б. Николаенкову за синтез части органических лигандов.

За проведение экспериментов по характеристике исследуемых соединений автор благодарит сотрудников ИНХ СО РАН – С. И. Кожемяченко, к.ф.-м.н. Е. В. Коротаева, к.х.н. В. Ю. Комарова, к.х.н. Т. С. Сухих, к.х.н. П. Е. Плюснина, к.х.н. И. В. Королькова; ИК СО РАН – к.ф.-м.н. С. С. Якушкина, к.х.н. М. С. Мельгунова, МТЦ СО РАН – к.ф.-м.н. С. Л. Вебера, д.ф.-м.н. М. В. Федина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buehler W.J., Gilfrich J.V., Wiley R.C. effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi // *J. Appl. Phys.* – 1963. – V. 34. – P. 1475-1477.
2. Wang F.E., Buehler W.J., Pickart S.J. Crystal structure and a unique "martensitic" transition of TiNi // *J. Appl. Phys.* – 1965. – V. 36. P. 3232-3239.
3. Chen Y., Howe C., Lee Y., Cheon S., Yeo W.-H., Chun Y. Microstructured thin film nitinol for a neurovascular flow-diverter // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 1-10.
4. Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Таскаев С.В., Ховайло В.В., Шавров В.Г. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // *УФН.* – 2006. – Т. 176. – С. 900-906.
5. Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы // *УФН.* – 2003. – Т. 173. – С. 577-608.
6. Llordés A., Garcia G., Gazquez J., Milliron D.J. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites // *Nature.* – 2013. – V. 500. – P. 323-326.
7. Richardson T.J., Slack J.L., Armitage R.D., Kosteki R., Farangis B., Rubin M.D. Switchable mirrors based on nickel–magnesium films // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 3047-3049.
8. Wang J., Ma Y., Watanabe K. Magnetic-field-induced synthesis of magnetic γ -Fe₂O₃ nanotubes // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 20-22.
9. Chen J., Xu L., Li W., Gou X. α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 582-586.
10. Niu H., Chen J., Niu Q., Gao Y., Song J., Mao C., Zhang S., Chen Q. Product change of molecule-magnetic material synthesis induced by magnetic field in hydrothermal system // *J. Cryst. Growth.* – 2011. – V. 329. – P. 82-85.
11. Zhang J.-Z., Chen Q.-W., Tao N. Magnetic field-induced formation of molecule-based magnetic material [Co_{1.5}(N₃)(OH)(L)]_n with antiferromagnetic coupling // *J. Cryst. Growth.* – 2008. – V. 310. – P. 3788-3791.
12. Hu L., Chen Q. Change in reaction pathway of nickel(II) complex induced by magnetic fields // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – V. 133. – P. 541-546.
13. Fujiwara M., Chie K., Sawai J., Shimizu D., Tanimoto Y. On the movement of paramagnetic ions in an inhomogeneous magnetic field // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 3531-3534.
14. Fujiwara M., Kodoi D., Duan W., Tanimoto Y. Separation of transition metal ions in an inhomogeneous magnetic field // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 3343-3345.
15. Rikken R.S.M., Nolte R.J.M., Maan J.C., van Hest J.C.M., Wilson D.A., Christianen P.C.M. Manipulation of micro- and nanostructure motion with magnetic fields // *Soft Matter.* – 2014. – V. 10. – P. 1295-1308.

16. Naga N., Ishikawa G., Noguchi K., Takahashi K., Watanabe K., Yamato M. Magnetic-field induced alignment of low molecular weight polyethylene // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – P. 784-790.
17. Suda M., Einaga Y. Sequential assembly of phototunable ferromagnetic ultrathin films with perpendicular magnetic anisotropy // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 1754-1757.
18. Rintoul I., Wandrey C. Magnetic field effects on the free radical solution polymerization of acrylamide // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – P. 1903-1914.
19. Ji Z.G., Wong K.W., Tse P.K., Kwok R.W.M., Lau W.M. Copper phthalocyanine film grown by vacuum deposition under magnetic field // *Thin Solid Films* – 2002. – V. 402. – P. 79-82.
20. Kolotovska V., Friedrich M., Zahn D.R.T., Salvan G. Magnetic field influence on the molecular alignment of vanadyl phthalocyanine thin films // *J. Cryst. Growth*. – 2006. – V. 291. – P. 166-174.
21. Basova T., Plyashkevich V., Petraki F., Peisert H., Chassé T. Magnetic field-induced reactions on the surface of chloroaluminum phthalocyanine thin films // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 124703.
22. Пляшкевич В. А. Исследование влияния молекулярного строения фталоцианинов металлов на структурные особенности их пленок: дисс. ... канд. хим. наук: Новосибирск, 2011.
23. Basova T.V., Jushina I.V., Ray A.K. Influence of post-deposition annealing under magnetic field on the structure of phthalocyanine thin films // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2015. – V. 26. – P. 4716-4721.
24. Rodgers C.T. Magnetic field effects in chemical systems // *Pure Appl. Chem.* – 2009. – V. 81. – P. 19-43.
25. Skelton E.F., Qadri S.B., Webb A.W., Ingalls R.G., Traquada J.M. Pressure induced disproportion in CuBr // *Phys. Lett.* – 1983. – V. 94A. – P. 441-443.
26. Merrill L. Behavior of the AB-type compounds at high pressures and high temperatures // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1977. – V. 6. – P. 1205-1252.
27. Rapoport E., Pistorius C. W. F. T. Phase diagrams of the cuprous halides to high pressures // *Phys. Rev.* – 1968. – V. 172. – P. 838-847.
28. Edwards A.L., Drickamer H.G. Effect of pressure on the absorption edges of some III-V, II-VI, and I-VII compounds // *Phys. Rev.* – 1961. – V. 122. – P. 1149-1157.
29. Smolander K.J. On the high-pressure polymorphism of CuCl // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1983. – V. 16. – P. 3673-3684.
30. Chu C.W., Early S., Geballe T.H., Rusakov A., Schwall R.E. High pressure metallic phase in cuprous chloride single crystals // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1975. – V. 8. – P. 241-244.
31. Van Valkenburg A. High pressure microscopy of the silver and cuprous halides // *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sec. A*. – 1964. – V. 68A. – P. 97-103.

32. Blount E.I., Phillips J.C. High temperature superconductivity in CuCl₂ // *J. Less-Common Met.* – 1978. – V. 62. – P. 457-461.
33. Bassett W.A., Ming L.-C. Disproportionation of Fe₂SiO₄ to 2FeO+SiO₂ at pressures up to 250kbar and temperatures up to 3000°C // *Phys. Earth Planet. Interiors.* – 1972. – V. 6. – P. 154-160.
34. Simakov G.V., Maksimov I.I., Batsanov S.S. Shock compressibility of CuCl and TlI // *Combust. Explos. Shock Waves.* – 1995. – V. 31. – P. 471-472.
35. Batsanov S.S., Maksimov I.I., Simakov G.V., Fedorov A.S. Shock compressibility of CuI and TlCl // *Combust. Explos. Shock Waves.* – 1994. – V. 30. – P. 122-125.
36. Jeangros Q., Hansen T. W., Wagner J.B., Damsgaard C.D., Dunin-Borkowski R.E., Hebert C., Van herle J., Hessler-Wyser A. Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM // *J. Mater. Sci.* – 2013. – V. 48. – P. 2893-2907.
37. Manukyan K.V., Avetisyan A.G., Shuck C.E., Chatilyan H.A., Rouvimov S., Kharatyan S.L., Mukasyan A.S. Nickel oxide reduction by hydrogen: kinetics and structural transformations // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 16131-16138.
38. Rodriguez J.A., Hanson J.C., Frenkel A.I., Kim J.Y., Perez M. Experimental and theoretical studies on the reaction of H₂ with NiO: role of O vacancies and mechanism for oxide reduction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 346-354.
39. Hou C., Botana J., Zhang X., Wang X., Miao M. Pressure-induced structural and valence transition in AgO // *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 15322-15326.
40. Rocquefelte X., Whangbo M.-H., Villesuzanne A., Jobic S., Tran F., Schwarz K., Blaha P. Short-range magnetic order and temperature-dependent properties of cupric oxide // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22. – P. 045502.
41. Rocquefelte X., Schwarz K., Blaha P. Theoretical investigation of the magnetic exchange interactions in Copper(II) oxides under chemical and physical pressures // *Sci. Rep.* – 2012. – V. 2. – P. 1-5.
42. Jana R., Saha P., Pareek V., Basu A., Kapri S., Bhattacharyya S., Mukherjee G.D. High pressure experimental studies on CuO: indication of re-entrant multiferroicity at room temperature // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 1-8.
43. Filippetti A., Fiorentini V. Magnetic ordering in CuO from first principles: a cuprate antiferromagnet with fully three-dimensional exchange interactions // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – P. 086405.
44. Bencini A., Gatteschi D. Electron paramagnetic resonance of exchange coupled systems. – Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990. –287 p.

45. Cameron C.A., Allan D.R., Kamenev K.V., Moggach S.A., Murrie M., Parsons S. A pressure-induced displacive phase transition in tris(ethylenediamine) Nickel(II) nitrate // *Z. Kristallogr.* – 2014. – V. 229. – P. 200-209.
46. Grey J.K., Butler I.S., Reber C. Large pressure-induced increase in luminescence intensity for the $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 9384-9385.
47. Grey J.K., Butler I.S., Reber C. Pressure-induced enhancements of luminescence intensities and lifetimes correlated with emitting-state distortions for thiocyanate and selenocyanate complexes of platinum(II) and palladium(II) // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 6503-6518.
48. Li W., Ren X., Huang Y., Yu Z., Mi Z., Tamura N., Li X., Peng F., Wang L. Phase transformation and fluorescent enhancement of ErF_3 at high pressure // *Solid State Commun.* – 2016. – V. 242. – P. 30-35.
49. Sagara Y., Kato T. Mechanically induced luminescence changes in molecular assemblies // *Nat. Chem.* – 2009. – V. 1. – P. 605-610.
50. Batsanov S.S. Solid-phase reactions in shock waves: kinetic studies and mechanism // *Combust. Explos. Shock Waves.* – 1996. – V. 32. – P. 102-113.
51. Дремин А.Н., Бреусов О. Н. Процессы, протекающие в твердых телах под действием сильных ударных волн // *Успехи химии.* – 1968. – Т. 37. – С. 898-915.
52. Кормер С.Б., Юшко К.Б, Кришкевич Г.В. Зависимость показателя преломления от плотности твердой и жидкой фаз ударно-сжатых ионных кристаллов. Время релаксации фазового превращения при ударном сжатии // *Письма в ЖЭТФ.* – 1966. – Т. 3. – С. 64-69.
53. Wei Y., Wu Z., Jia Y., Liu Y. Piezoelectrically-induced stress-luminescence phenomenon in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 646. – P. 86-89.
54. Qu B., Zhang B., Wang L., Zhou R., Zeng X.C. Mechanistic study of the persistent luminescence of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 2195-2202.
55. Zhao C., Chen D. Synthesis of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ long persistent phosphor by combustion processes and its optical properties // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 3673-3675.
56. Lukashev P., Sabirianov R.F., Belashchenko K. Theory of the piezomagnetic effect in Mn-based antiperovskites // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 184414.
57. Jia Y., Tian X., Wu Z., Tian X., Zhou J., Fang Y., Zhu C. Novel mechano-luminescent sensors based on piezoelectric/electroluminescent composites // *Sensors.* – 2011. – V. 11. – P. 3962-3969.
58. Russ B., Glauddell A., Urban J.J., Chabinyk M.L., Segalman R.A. Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control // *Nat. Rev. Mater.* – 2016. – V. 1. – P. 1-14.
59. Wei Q., Mukaida M., Kirihara K., Naitoh Y., Ishida T. Polymer thermoelectric modules screen-printed on paper // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 28802-28806.

60. Schmitt M., Janson O., Schmidt M., Hoffmann S., Schnelle W., Drechsler S.-L., Rosner H. Crystal-water-induced switching of magnetically active orbitals in CuCl_2 // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 245119.
61. Stout J.W., Chisholm R.C. Heat capacity and entropy of CuCl_2 and CrCl_2 from 11 to 300K. Magnetic ordering in linear chain crystals // *J. Chem. Phys.* – 1961. – V. 36. – P. 979-991.
62. Marshall W. The antiferromagnetism of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1958. – V. 7. – P. 159-164.
63. Llano-Tomé F., Bazán B., Urriaga M.K., Barandika G., Fidalgo-Marijuan A., de Luis R.F., Arriortua M. I. Water-induced phase transformation of a Cu^{II} coordination framework with pyridine-2,5-dicarboxylate and di-2-pyridyl ketone: synchrotron radiation analysis // *CrystEngComm.* – 2015. – V. 17. – P. 6346-6354.
64. Albalad J., Arinez-Soriano J., Vidal-Gancedo J., Lloveras V., Juanhuix J., Imaz I., Aliaga-Alcalde N., Maspoch D. Hetero-bimetallic paddlewheel clusters in coordination polymers formed by a water-induced single-crystal-to-single-crystal transformation // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – P. 13397-13400.
65. Pirochom J., Wannarit N., Boonmak J., Chainok K., Pakawatchai C., Youngme S. Flexible metal supramolecular framework of 2D cobalt(II) coordination polymer with water-induced reversible crystal-to-amorphous transformation // *Inorg. Chem. Commun.* – 2014. – V. 44. – P. 111-113.
66. Pirochom J., Wannarit N., Boonmak J., Pakawatchai C., Youngme S. Synthesis, crystal structure and water-induced reversible crystal-to-amorphous transformation property of $[\text{Co}_2(2,4\text{-pydc})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ // *Inorg. Chem. Commun.* – 2014. – V. 40. – P. 59-61.
67. Pirochom J., Boonmak J., Chainok K., Youngme S. Water-induced dynamic crystal-to-amorphous transformation of cobalt(II) coordination and supramolecular frameworks containing benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and trans-1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylene ligands // *Polyhedron.* – 2015. – V. 102. – P. 593-599.
68. Polunin R.A., Burkovskaya N.P., Satska J.A., Kolotilov S.V., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G., Cador O., Ouahab L., Eremenko I.L., Pavlishchuk V.V. Solvent-induced change of electronic spectra and magnetic susceptibility of Co^{II} coordination polymer with 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – P. 5232-5238.
69. Jeon I.-R., Negru B., Van Duyne R.P., Harris T.D. A 2D semiquinone radical-containing microporous magnet with solvent-induced switching from $T_c = 26$ to 80K // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 15699-15702.

70. Shekurov R., Miluykov V., Kataeva O., Krivolapov D., Sinyashin O., Gerasimova T., Katsyuba S., Kovalenko V., Krupskaya Y., Kataev V., Büchner B., Senkovska I., Kaskel S. Reversible water-induced structural and magnetic transformations and selective water adsorption properties of poly(manganese 1,1'-ferrocenediyl-bis(H-phosphinate)) // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – V. 16. – P. 5084-5090.
71. Yanai N., Kaneko W., Yoneda K., Ohba M., Kitagawa S. Reversible water-induced magnetic and structural conversion of a flexible microporous Ni(II)Fe(III) ferromagnet // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 3496-3497.
72. Herchel R., Tucek J., Travnicek Z., Petridis D., Zboril R. Crystal water molecules as magnetic tuners in molecular metamagnets exhibiting antiferro-ferro-paramagnetic transitions // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 9153-9163.
73. Ohba M., Maruono N., Okawa H., Enoki T., Latour J.-M. A new bimetallic ferromagnet, $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, with a rare rope-ladder chain structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 11566-11567.
74. Ohba M., Fukita N., Okawa H. Magnetic characteristics of bimetallic assemblies, $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; M = Fe, Mn, Cr or Co), with a one-dimensional rope-ladder chain structure // *Dalton Trans.* – 1997. – V. 10. – P. 1733-1737.
75. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Shvedenkov Yu.G., Ikorskii V.N., Varnek V.A., Sheludyakova L.A., Varand V.L., Krieger T.A., Larionov S.V. Spin crossover $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ in solid $\text{Fe}(\text{trz})_{3x}(\text{atrz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trz = 1,2,4-triazole, atrz = 4-amino-1,2,4-triazole) // *J. Struct. Chem.* – 2000. – V. 41. – P. 790-797.
76. Krober J., Audiere J.-P., Claude R., Codjovi E., Kahn O. Spin transitions and thermal hystereses in the molecular - based materials $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ and $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4- triazolato) // *Chem. Mater.* – 1994. – V. 6. – P. 1404-1412.
77. Lefter C., Tricard S., Peng H., Molnar G., Salmon L., Demont P., Rotaru A., Bousseksou A. Metal substitution effects on the charge transport and spin crossover properties of $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (trz = triazole) // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 8522-8529.
78. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Korolkov I.V., Vinogradova K.A. Prototypical iron(II) complex with 4-amino-1,2,4-triazole reinvestigated: an unexpected impact of water on spin transition // *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2017. – V. 19. – P. 4056-4068.
79. Kobayashi A., Arata R., Ogawa T., Yoshida M., Kato M. Effect of water coordination on luminescent properties of pyrazine-bridged dinuclear Cu(I) complexes // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – P. 4280-4288.

80. Ionescu A., Ricciardi L. Water-induced red luminescence in ionic square-planar cyclometalated platinum(II) complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 2017. – V. 460. – P. 165-170.
81. Макашев Ю.А., Миронов В.Е. Внешнесферные взаимодействия в растворах лабильных комплексных соединениях // *Успехи химии.* – 1980. – Т. 49. – С. 1188-1213.
82. Huang Y., Liu W., Feng H., Ye Y., Tang C., Ao H., Zhao M., Chen G., Chen J., Qian Z. Luminescent nanoswitch based on organic-phase copper nanoclusters for sensitive detection of trace amount of water in organic solvents // *Anal. Chem.* – 2016. – V. 88. – P. 7429-7434.
83. Huang Y., Feng H., Liu W., Zhang S., Tang C., Chen J., Qian Z. Cation-driven luminescent self-assembled dots of copper nanoclusters with aggregation-induced emission for β -galactosidase activity monitoring // *J. Mater. Chem. B.* – 2017. – V. 5. – P. 5120-5127.
84. Zhao X.J., Huang C.Z. Water-soluble luminescent copper nanoclusters reduced and protected by histidine for sensing of guanosine 50-triphosphate // *NewJ.Chem.* – 2014. – V. 38. – P. 3673-3677.
85. Hellstrom M., Spangberg D., Broqvist P., Hermansson K. Water-induced oxidation and dissociation of small Cu clusters on ZnO(10-10) // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 1382-1390.
86. Wu Y.-T., Kuo M.-Y., Chang Y.-T., Shin C.-C., Wu T.-C., Tai C.-C., Cheng T.-H., Liu W.-S. Synthesis, structure, and photophysical properties of highly substituted 8,8a-dihydrocyclopenta[a]indenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 9891-9894.
87. Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z. Aggregation-induced emission // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 5361-5388.
88. Mei J., Hong Y., Lam J.W.Y., Qin A., Tang Y., Tang B.Z. Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 5429-5479.
89. Химич М. Н. Динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в аминифенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антралиновой кислоты: дисс. ... канд. хим. наук: Москва, 2015.
90. Мартынов И.Ю., Демяшкевич А.Б., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г. Реакции переноса протона в возбужденных электронных состояниях ароматических молекул // *Успехи химии.* – 1977. – Т. 46. – С. 3-31.
91. Barbara P.F., Walsh P.K. Picosecond kinetic and vibrationally resolved spectroscopic studies of intramolecular excited-state hydrogen atom transfer // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – P. 29-34.
92. Tomin V.I., Jaworski R. ESIPT from S_2 singlet state in 3-hydroxyflavone // *J. Mol. Struct.* – 2009. – V. 924-926. – P. 461-465.
93. Suppan P. *Chemistry and Light.* – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994. – 295 p.

94. Klan P., Wirz J. Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice. – United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2009. – 582 p.
95. Tseng H.-W., Shen J.-Y., Kuo T.-Y., Tu T.-S., Chen Y.-A., Demchenko A. P., Chou P.-T. Excited-state intramolecular proton-transfer reaction demonstrating anti-Kasha behavior // Chem. Sci. – 2016. – V. 7. – P. 655–665.
96. Demchenko A.P. Visualization and sensing of intermolecular interactions with two-color fluorescent probes // FEBS Lett. – 2006. – V. 580. – P. 2951–2957.
97. Suzuki N., Fukazawa A., Nagura K., Saito S., Kitoh-Nishioka H., Yokogawa D., Irle S., Yamaguchi S. A strap strategy for construction of an excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) system with dual fluorescence // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – V. 53. – P. 1–6.
98. Wang Y.-H., Wan P. Solvent-dependent excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) pathways from phenol to carbon in 2,5-dihydroxyphenyl arenes // Photochem. Photobiol. Sci. – 2013. – V. 12. – P. 1571–1588.
99. Zamotaiev O.M., Postupalenko V.Y., Shvadchak V.V., Pivovarenko V.G., Klymchenko A.S., Mely Y. Improved hydration-sensitive dual-fluorescence labels for monitoring peptide-nucleic acid interactions // Bioconjugate Chem. – 2011. – V. 22. – P. 101–107.
100. Shvadchak V.V., Klymchenko A.S., de Rocquigny H., Mely Y. Sensing peptide–oligonucleotide interactions by a two-color fluorescence label: application to the HIV-1 nucleocapsid protein // Nucleic Acids Res. – 2009. – V. 37. – P. e25.
101. Yin H., Li H., Xia G., Ruan C., Shi Y., Wang H., Jin M., Ding D. A novel non-fluorescent excited state intramolecular proton transfer phenomenon induced by intramolecular hydrogen bonds: an experimental and theoretical investigation // Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – P. 19774.
102. Демидов Е.С., Ежевский А.А., Карзанов В.В. Магнитные резонансы в твёрдых телах. – Нижний Новгород: ННГУ, 2007. – 127 с.
103. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. / Альтшулер С. А., Скроцкий Г. В. – Москва: Мир, 1972, – 651 с.
104. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – Москва: Мир, 1975. – 549 с.
105. Morton J.R., Preston K.F. Atomic parameters for paramagnetic resonance data // J. Magn. Reson. – 1978. – V. 30. – P. 577–582.
106. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. / Дяткин М. Е. – Москва: Мир, 1970, – 310 с.

107. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. - Москва: Наука, 1972. – 672 с.
108. Степанов Б.И. Закон Вавилова. УФН. – 1956. – Т. 58. – С. 3-36.
109. International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology. Gold Book. Version 2.3.3. 2014-02-24.
110. Li Y., Zhou S., Dong G., Peng M., Wondraczek L., Qiu J. Anti-Stokes fluorescent probe with incoherent excitation // *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4. – P. 4059.
111. Мешалкин Ю.П., Светличный В.А., Лапин И.Н. Антистоксова флуоресценция полиметиновых красителей при возбуждении титан-сапфировым лазером // *Известия ВУЗов. Физика.* – 2007. – Т. 50. – С. 63-70.
112. Zhu X., Su Q., Feng W., Li F. Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – P. 1025-1039.
113. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. / Козлова Ю.И., Нурмухаметова Р.Н. под ред. Багдасарьян Х. С. – Москва: Мир, 1972, – 448 с.
114. Экспериментальные методы химической кинетики. Глава люминесценция / под редакцией Эмануэля Н.М., Кузьмина М.Г. – Москва: МГУ, 1985, – 30 с.
115. Органические фотохромы / Под. ред. А. В. Ельцова. Ленинград: Химия, 1982, – 288 с.
116. Guharay J., Sengupta P.K. Excited-state proton-transfer and dual fluorescence of robinetin in different environments // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 1997. – V. 53. – P. 905–912.
117. Thiele H., Erstling J., Such P., Hofer P. Win-EPR version: 921201. - Germany: Bruker, 1992.
118. Weber R.T. WIN-EPR SimFonia User's Manual. - Germany: Bruker, 1995.
119. Stoll S, Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* – 2006. – V. 178. – P. 42-55.
120. Berezin A.S., Nadolinny V.A., Lavrenova L.G. Synthesis, structure, and properties of a copper bromide coordination compound with 3-amino-4-ethoxycarbonylpyrazole. nature of the nonresonant and ferromagnetic absorption observed by EPR // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2015. – V. 28. – P. 1007-1011.
121. Лавренова Л.Г., Иванова А.Д., Богомяков А.С., Смоленцев А.И., Бурдуков А.Б., Шелудякова Л.А., Василевский С.Ф. Синтез, структура и магнитные свойства комплексов бромидов Со(II), Ni(II) и Cu(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом // *Координационная химия.* – 2015. – Т. 41. – С. 85-91.

122. Лавренова Л.Г., Жилин А.С., Богомяков А.С., Шелудякова Л.А., Алексеев А.В., Василевский С.Ф. Магнитные свойства новых комплексов хлоридов 3d-металлов с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом // Журн. структур. химии. – 2013. – Т. 54. – С. 668-673.
123. Antonova O.V., Nadolinny V.A., Berezin A.S., Lider E.V., Lavrenova L.G., Melgunov M.K. Influence of particle size on the magnetic properties of copper(II) nitrate complex with 2-(N-acetylamino)-6-methylpyridine // Appl. Magn. Reson. – 2015. – V. 46. – P. 337-347.
124. Berezin A.S., Antonova O.V., Lider E.V., Smolentsev A.I., Nadolinny V.A., Mel'gunov M.S. Sample-size dependence of the fluorescence of 2-(N-acetylamino)-6-methylpyridine and its zinc(II) chloride complex // J. Lumin. – 2017. – V. 190. – P. 261-266.
125. Garribba E., Micera G. The determination of the geometry of Cu(II) complexes // J. Chem. Educ. – 2006. – V. 83. – P. 1229-1232.
126. Verani C.N., Rentschler E., Weyhermuller T., Bill E., Chaudhuri P. Exchange coupling in a bis(heterodinuclear) $[Cu^{II}Ni^{II}]_2$ and a linear heterotrinnuclear complex $Co^{III}Cu^{II}Ni^{II}$. Synthesis, structures and properties // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – V. 0. – P. 251-258.
127. Van Oort M.J.M. Preparation of a simple thermochromic solid // J. Chem. Educ. – 1988. – V. 65. – P. 84.
128. Файзуллин М.А., Еремин М.В. Температурная зависимость ширины линии ЭПР одномерных магнетиков. Квазиклассическое приближение // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – С. 1532-1534.
129. Willett R.D., Wong R., Numata M. An EPR determination of the asymmetric and antisymmetric exchange in the two-dimensional ferromagnetic $(NH_3CH_2CH_2COOH)_2CuX_4$ salts // J. Magn. Magn. Mater. – 1980. – V. 15-18. – P. 717-718.
130. Glazkov V.N., Fayzullin M., Krasnikova Yu., Skoblin G., Schmidiger D., Muhlbauer S., Zheludev A. ESR study of the spin ladder with uniform Dzyaloshinskii-Moriya interaction // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 92. – P. 184403.
131. Файзуллин М. А. Исследование анизотропных обменных взаимодействий в монокристаллах Cs_2CuCl_4 и $(2,3-dmpyH)_2CuBr_4$ методом ЭПР: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: Казань, 2015.
132. Ohta H., Yamasaki T., Okubo S., Sakurai T., Fujisawa M., Kikuchi H. High field ESR measurements of $S=1/2$ low dimensional antiferromagnet $(2,3-dmpyH)_2CuBr_4$ // J. Phys.: Conf. Ser. – 2011. – V. 320. – P. 012026.
133. Зарицкий И.М., Ракитина Л. Г., Кончиц А.А., Корради Г., Полгар К. Нерезонансное микроволновое поглощение в низких магнитных полях в $LiNbO_3:Mg:Cr(Fe)$ // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т. 55. – С. 516-519.

134. Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. Спиновые стекла и неэргодичность // УФН. – 1989. – Т. 157. – С. 267-310.
135. Доценко В.С. Физика спин-стекольного состояния // УФН. – 1993. – Т. 163. – С. 1-37.
136. Катрицкий А., Лаговская Дж. Химия гетероциклических соединений / к.х.н Володина В.С. под ред. д.х.н. Коста А. Н. – Москва: Госиноиздат, 1963, – 288 с.
137. Troitskaya V.S., Timoshenkova Yu.D., Pentin Yu.A., Tyulin V.I. Effect of hydrogen bonding on the frequency of the out-of-plane deformation vibrations of the NH bonds in pyrazole and imidazole molecules // Chem. Heterocycl. Compd. – 1974. – V. 10. – P. 1215-1216.
138. Shi S., Gao D., Xu Q., Yanga Z., Xue D. Cu vacancies modulated the room temperature ferromagnetism in Cu₂O/Cu nanoparticle composites // CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – P. 2118-2122.
139. Buchholz D.B., Chang R.P.H. Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – P. 082504.
140. Wang X., Zheng J., Chen L., Qiao K., Xu J., Cao C. Near room temperature ferromagnetism of copper phthalocyanine thin films // Appl. Surf. Sci. – 2015. – V. 356. – P. 1070-1076.
141. Кведер В.В., Штейнман Э.А., Любовская Р.Н., Омельченко С.А., Осипьян Ю.А. Магнитные свойства кристаллов молекулярного комплекса фуллерена C₆₀ с органическим донором 9,9'-транс-бис теллуроксантинил // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 74. – С. 462-465.
142. Veber S.L., Fedin M.V., Maryunina K.Yu., Potapov A., Goldfarb D., Reijerse E., Lubitz W., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G. Temperature-Dependent Exchange Interaction in Molecular Magnets Cu(hfac)₂LR Studied by EPR: Methodology and Interpretations // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – P. 10204-10212.
143. Fedin M.V., Veber S.L., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z., Klihm G., Reijerse E., Lubitz W., Bagryanskaya E.G. Dynamic mixing processes in spin triads of “breathing crystals” Cu(hfac)₂LR: a multifrequency EPR study at 34, 122 and 244 GHz // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – V. 11. – P. 6654-6663.
144. Берёзин А.С., Надолинный В.А., Басова Т.В. Исследование методом ЭПР причин влияния магнитного поля на димеризацию фталоцианинатоалюминий(III) хлорида и фталоцианинатогаллий(III) хлорида в пленочных структурах // ЖСХ. – 2013. – Т. 54. – С. 581-583.
145. Basova T., Berezin A., Nadoliny V., Peisert H., Chasse T., Vanimuslem H., Hassan A. Formation of ordered films of axially bridged aluminum phthalocyanine [(tBu)₄PcAl]₂O via magnetic field-induced reaction // J. Chem. Phys. – 2013. – V. 139. – P. 204710.
146. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. / Декабрун Л. Л. – Москва: Мир, 1970, – 557 с.

147. Berezin A.S., Nadolinny V.A., Lavrenova L.G. Influence of compression on magnetic properties of nickel chloride coordination compound with 3-amino-4-ethoxycarbonylpyrazole // *Appl. Magn. Reson.* – 2016. – V. 47. – P. 745-756.
148. Wandas M., Puszko A. The IR spectra of 2-alkylamino- and alkylnitramino-3- or 5-nitro-4-methylpyridine derivatives // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2000. – V. 36. – P. 796-800.
149. Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Moskalenko G.G., Vinogradova K.A., Sheludyakova L.A., Larionov S.V. Copper(II) complexes based on a new chelating 4-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine ligand: Synthesis and crystal structures. Lone pair- π , C-H $\cdots\pi$, π - π and C-H \cdots A (A = N, Cl) non-covalent interactions // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363. – P. 1547-1555.
150. Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem.* – 2001. – V. 22. – P. 931-967.
151. Guerra C.F., Snijders J.G., te Velde G., Baerends E.J. Towards an order-N DFT method // *Theor. Chem. Acc.* – 1998. – V. 99. – P. 391-403.
152. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A Gen. Phys.* – 1988. – V. 38. – P. 3098-3100.
153. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* – 1986. – V. 33. – P. 8822-8824. Erratum: Perdew J.P. // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 34. – P. 7406.
154. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
155. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* – 1988. – V. 37. – P. 785-789.
156. Johnson B.G., Gill P.M.W., Pople J.A. The performance of a family of density functional methods // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5612-5626.
157. Russo T.V., Martin R.L., Hay P.J. Density Functional calculations on first-row transition metals // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. – P. 7729-7737.
158. Van Lenthe E., Baerends E.J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118 // *J. Comput. Chem.* – 2003. – V. 24. – P. 1142-1156.
159. Chong D.P., van Lenthe E., van Gisbergen S.J.A., Baerends E.J. Even-tempered Slater-Type orbitals revisited: From Hydrogen to Krypton // *J. Comput. Chem.* – 2004. – V. 25. – P. 1030-1036.

160. Berces A., Dickson R.M., Fan L., Jacobsen H., Swerhone D., Ziegler T. An implementation of the coupled perturbed Kohn-Sham equations: perturbation due to nuclear displacements // *J. Comput. Chem.* – 1997. – V. 100. – P. 247-262.
161. Wolff S.K. Analytical second derivatives in the Amsterdam density functional package // *Int. J. Quantum Chem.* – 2005. – V. 104. – P. 645-659.
162. Van Lenthe E., Baerends E.J., Snijders J.G. Relativistic regular two-component Hamiltonians // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99. – P. 4597-4610.
163. Van Lenthe E., Baerends E.J., Snijders J.G. Relativistic total energy using regular approximations // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. – P. 9783-9792.
164. Van Lenthe E., van der Avoird A., Wormer P.E.S. Density functional calculations of molecular g-tensors in the zero order regular approximation for relativistic effects // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 107. – P. 2488-2498.
165. Van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Baerends E.J. Implementation of time-dependent density functional response equations // *Comput. Phys. Commun.* – 1999. – V. 118. – P. 119-138.
166. Rosa A., Baerends E.J., van Gisbergen S.J.A., van Lenthe E., Groeneveld J.A., Snijders J. G. Electronic spectra of $M(\text{CO})_6$ ($M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) revisited by a relativistic TDDFT approach // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 10356-10365.
167. Berezin A.S., Vinogradova K.A., Nadolinny V.A., Sukhikh T.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Bushuev M.B. Temperature- and excitation wavelength-dependent emission in a manganese(II) complex // *Dalton Trans.* – 2018. – DOI: 10.1039/C7DT04535B.
168. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 11623-11627.
169. Reiher M., Salomon O., Hess B.A. Reparameterization of hybrid functionals based on energy differences of states of different multiplicity // *Theor. Chem. Acc.* – 2001. – V. 107. – P. 48-55.
170. Fan L., Ziegler T. Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96. – P. 9005-9012.
171. Fan L., Ziegler T. Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on transition-metal carbonyls // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 6937-6941.
172. Wang F., Ziegler T., van Lenthe E., van Gisbergen S.J.A., Baerends E.J. The calculation of excitation energies based on the relativistic two-component zeroth-order regular approximation and time-dependent density-functional with full use of symmetry // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – P. 204103.

173. Wang F., Ziegler T. A simplified relativistic time-dependent density-functional theory formalism for the calculations of excitation energies including spin-orbit coupling effect // J. Chem. Phys. – 2005. – V. 123. – P. 154102.
174. Берёзин А.С., Виноградова К.А., Надолинный В.А., Кривопапов В.П., Николаенкова Е.В., Бушуев М.Б. Исследование фотопереноса протона в комплексе хлорида цинка(II) с 2-(6-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: Тез. докл. – г. Краснодар, 2017. – С. 177-179.