

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 546.18'311

ГРНТИ

Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН
От имени Руководителя организации
_____/_____ М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 1 этапа Государственного контракта
№ 16.740.11.0745 от 24 октября 2011 г.

Исполнитель: Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.
Проект: Новые функциональные материалы на основе 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных и редкоземельных металлов, обладающих магнитными и люминесцентными свойствами
Руководитель проекта: _____/Безкишко Илья Александрович (подпись)

Казань
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту 16.740.11.0745 от 24 октября 2011 на выполнение
поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Руководитель темы:

кандидат химических наук, без ученого звания _____ Безкишко И. А.
подпись, дата

Исполнители темы:

без ученой степени, без ученого звания _____ Ганушевич Ю. С.
подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания _____ Загидуллин А. А.
подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания _____ Шакирова Л. Р.
подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания _____ Хайрова Р. Р.
подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания _____ Главатских М. В.
подпись, дата

Реферат

Отчет 38 с., 3 ч., 2 рис., 0 табл., 1 источн., 4 прил.

циклопропенил бромиды , полифосфиды , 1,2-дифосфациклопентадиениды натрия , реакция увеличения цикла , 1,2-дифосфолы

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 1 этапу Государственного контракта № 16.740.11.0745 "Новые функциональные материалы на основе 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных и редкоземельных металлов, обладающих магнитными и люминесцентными свойствами" (шифр "2011-1.3.1-210-026") от 24 октября 2011 по направлению "" в рамках мероприятия 1.3.1 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Изучение комплексобразующих свойств 1,2-дифосфациклопентадиенид-анионов по отношению к соединениям переходных и редкоземельных металлов, исследование магнитных и люминесцентных свойств полученных комплексов и установление зависимости данных свойств от строения 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов, как подхода к созданию новых функциональных материалов. Для достижения поставленной цели, в рамках ПНИР будет привлечена научно-исследовательская организация из Германии - Институт твердого тела и изучения материалов им. Лейбница, г. Дрезден, Германия (Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW-Dresden)), что откроет доступ к современному оборудованию, позволит перенять опыт зарубежных коллег, а также будет содействовать укреплению научных кооперационных связей между Россией и Германией.

Синтез 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия, а также получение на их основе 1-триметилстаннил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов было проведено с использованием аппаратуры Шленка в инертной атмосфере (без доступа кислорода воздуха и воды).

Структура соединений была установлена при помощи методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии.

Для проведения синтеза в инертной атмосфере была использована

аппаратура Шленка.

Спектры ЯМР были записаны на приборе Avance II TM 400 Bruker (1H 400 МГц, 31P 162.97539 МГц, 13C 100.6 МГц).

ИК спектры регистрировали на ИК-спектрометре Vertex 70 в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, с количеством сканов 32.

Были получены 3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия, 3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия, 3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия, 3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия, 3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия, 3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия, 3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия в виде темно-красных порошков. Дальнейшее введение 1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия в реакцию с триметилолово хлоридом позволило получить ряд 1-триметилстаннил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов – удобных реагентов, позволяющих в мягких условиях синтезировать комплексы переходных и редкоземельных металлов. Были получены 1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен, 1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен, 1-триметилстаннил-3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен, 1-триметилстаннил-3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен, 1-триметилстаннил-3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен, 1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен, 1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен в виде желтого масла. Структура полученных соединений установлена методами спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии с точностью 99%.

СОДЕРЖАНИЕ

Список исполнителей	2
Реферат	3
Введение	6
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.	
<i>Наработка ряда исходных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадинов натрия, содержащих донорные и акцепторные заместители в пара-положении ареновых групп.</i>	8
I. Синтез диарилцетиленов	9
II. Синтез 1,2,3-тририлциклопропенилбромидов и солей фосфония на их основе	20
III. Синтез 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия и 1-триметилолово-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов	24
Заключение	30
Приложение 1. Акт изготовления экспериментальных образцов	31
Приложение 2. Список работ, опубликованных за отчетный период.	33
Приложение 3. Копия статьи опубликованной за отчетный период.	34
Приложение 4. Список использованной литературы.	38

Введение

Научные исследования, связанные с разработкой новых функциональных материалов способных проявлять уникальные свойства (магнитные, люминесцентные, не линейно-оптические и т.д.) на сегодняшний день претерпевают существенный подъем. Большой интерес, к подобного рода материалам связан в первую очередь с возможностью создания на их основе практически полезных устройств, таких как квантовые компьютеры, магнитные полупроводники, спиновые нанотранзисторы, спин-электронные сенсоры позиционирования и движения, высокоскоростные переключатели магнитного состояния, химические сенсоры, дисплеи на органических светодиодах и т.д.

Необходимо отметить, что значительное количество соединений обладающих магнитными и люминесцентными свойствами это комплексы переходных и редкоземельных металлов. Несмотря на то, что в этих соединениях функциональным центром являются в основном ионы металлов, важную роль в формировании комплексов играют и лиганды связывающие эти металлоцентры, поскольку они обуславливают архитектуру комплексов и координационных полимеров, а также участвуют в реализации обменных взаимодействий между атомами металлов. К настоящему времени, для конструирования комплексов обладающих магнитными и люминесцентными свойствами широкое распространение получили кислород-, азот- и серасодержащие лиганды. Вместе с тем подобные соединения на основе мостиковых фосфиновых лигандов до настоящего времени были неизвестны, хотя подобные системы, безусловно, заслуживают особого внимания, поскольку могут проявлять совершенно иные свойства вследствие различия в электронных характеристиках атома фосфора по сравнению с кислородом, азотом или серой. Высказанное нами предположение о возможности использования фосфациклопентадиенид-анионов в качестве мостиковых фосфорсодержащих лигандов для конструирования молекулярных

магнетиков, было успешно подтверждено на примере 1,2-дифосфациклопентадиенидного комплекса марганца (I) [1], в котором наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами металлоцентров возникающие вследствие переноса заряда с металла на лиганд.

В связи с этим, важной и актуальной задачей является разработка подходов к синтезу новых 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов, содержащих различные заместители в ареновых фрагментах, установление их строения и изучение их магнитных свойств, как способа получения молекулярных магнетиков на их основе. В то же время, интересным представляется синтезировать комплексы редкоземельных металлов и изучить их люминесцентные свойства.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Наработка ряда исходных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия, содержащих донорные и акцепторные заместители в пара-положении ареновых групп.

4. Описание выполнения ПНИР

Работы выполняться в рамках Соглашения о научном сотрудничестве между Учреждением Российской академии наук Институтом органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН и Институтом твердого тела и изучения материалов им. Лейбница.

4.1. В соответствии с Соглашением о научном сотрудничестве Учреждением Российской академии наук Институтом органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН (российской организацией) будут выполнены следующие работы: «Наработка ряда исходных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия и получения 1-триметилстаннил-1,2-дифосфолов.»

4.2. В соответствии с Соглашением о научном сотрудничестве Институтом твердого тела и изучения материалов им. Лейбница (иностранным партнером) будут выполнены следующие работы: по данному этапу работ не предусмотрено.

В рамках работ по первому этапу госконтракта было запланировано получение ряда исходных 1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия, по разработанной ранее нами методике и синтез на их основе 1,2-дифосфациклопентадиенидных производных олова, как удобных реагентов для получения комплексов переходных металлов.

Ранее нами был разработан удобный метод синтеза 1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия основанный на реакции полифосфидов натрия с циклопропенильными солями фосфония, которые образуются путем

кипячения соответствующих циклопропил бромидов с третичными фосфинами в тетрагидрофуране (ТГФ). Необходимо отметить, что исходные циклопропил бромиды не являются коммерчески доступными и для их получения был проведен многостадийный синтез.

I. Синтез диарилцетиленов

В качестве исходных недорогих коммерчески доступных реагентов для синтеза циклопропил бромидов были использованы различные замещенные бензальдегиды. На их основе в три стадии были получены соответствующие замещенные диарилацетилены (**5a-g**), по следующей схеме:

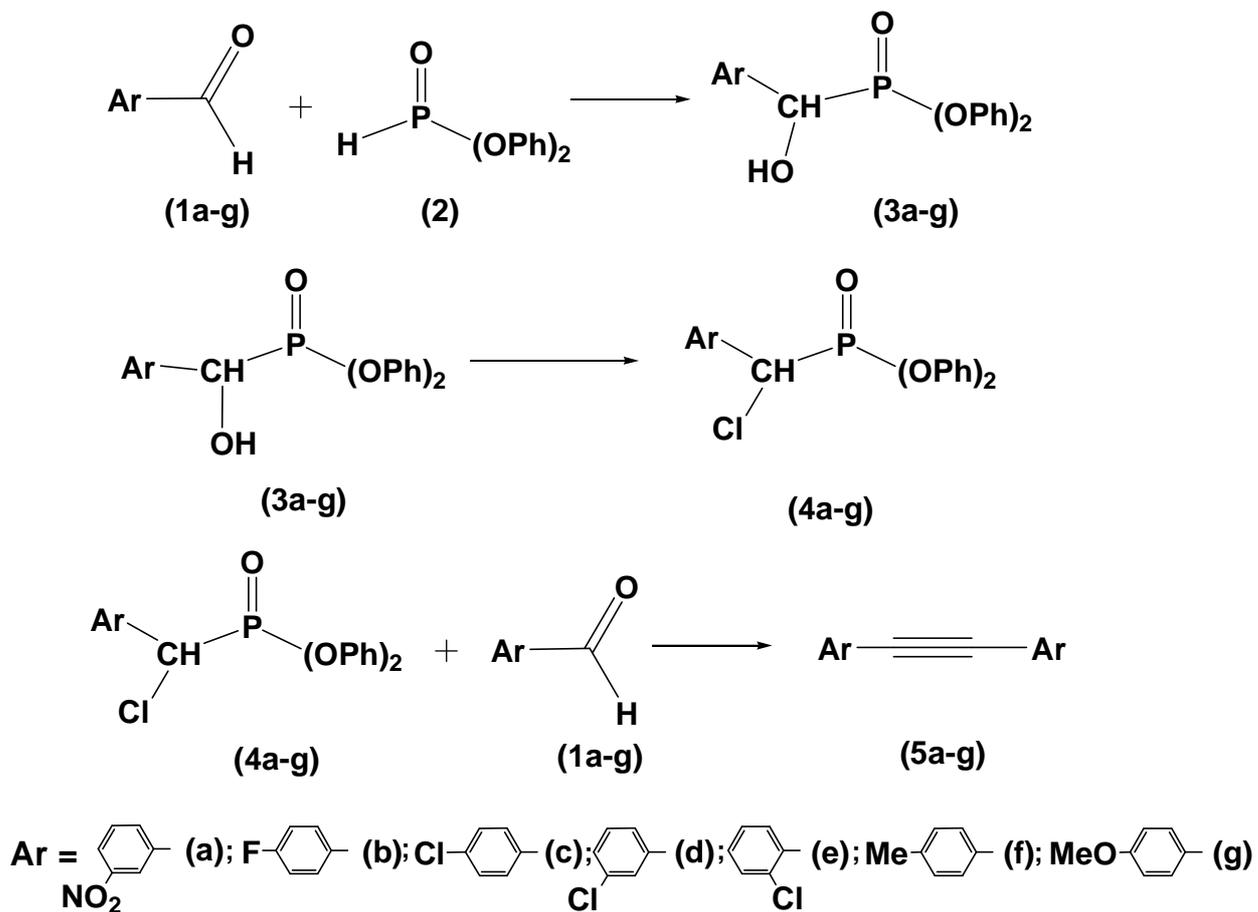


Схема 1. Синтез замещенных диарилацетиленов (**6a-g**).

На первой стадии бензальдегид вступает в реакцию с дифенилфосфитом, давая соответствующий фосфонат. Нами найдено, что

данная реакция протекает эффективно только в присутствии мягких оснований. Можно предположить, что добавление мягкого основания приводит к депротонированию дифенилфосфита (2), давая сильный нуклеофил дифенилфосфит-анион. Последний легко присоединяется по карбонильной группе, причем фосфорильная группа связывается с атомом углерода. В качестве основания нами был выбран триэтиламин. Действительно, добавление всего 1-2 моль% позволяет осуществить реакцию всего за 2-3 часа с почти количественным выходом фосфоната. Строение полученных фосфонатов (3) было доказано совокупностью методов ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии, а состав подтвержден данными элементного анализа. Так, в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ соединений (3) присутствует синглет в области 25 м.д. В спектре ЯМР ^1H сигнала протона СН-группы фиксируется в виде дублета с константой спин-спинового взаимодействия 12-14 Гц области 4.5 м.д. Данным способом были получены следующие соединения:

- О,О-дифенил-(*м*-нитрофенил)гидроксиметилфосфонат (3a),
- О,О-дифенил-(*п*-фторфенил)гидроксиметилфосфонат (3b),
- О,О-дифенил-(*п*-хлорфенил)гидроксиметилфосфонат (3c),
- О,О-дифенил-(*м*-хлорфенил)гидроксиметилфосфонат (3d);
- О,О-дифенил-(*о*-хлорфенил)гидроксиметилфосфонат (3e);
- О,О-дифенил-(*п*-толил)гидроксиметилфосфонат (3f);
- О,О-дифенил-(*п*-метоксифенил)гидроксиметилфосфонат (3g).

Полученные фосфонаты (3) были введены в реакцию с тионилхлоридом SOCl_2 . Реакция протекает в мягких условиях – при 0°C в течении 2 часов, давая хлорметилфосфонат (4). Для выделения и очистки соединений (4) была использована перекристаллизация из этанола. В результате были получены соединения (4) с выходом 65-75%. Строение соединений (4) было доказано методами ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии, а состав подтвержден данными элементного анализа. В спектре ЯМР ^{31}P наблюдается синглет в области 22 м.д., смещенный по сравнению с сигналом

исходного фосфоната (3) на 3 м.д. В спектре ЯМР ^1H наблюдается смещение сигнала СН-протона на величину 0.5-0.7 м.д. в слабые поля по сравнению с сигналом СН-группы исходного фосфоната (3). Данным способом были получены следующие соединения:

- О,О-дифенил-(м-нитрофенил)хлорметилфосфонат (4a),
- О,О-дифенил-(п-фторфенил)хлорметилфосфонат (4b),
- О,О-дифенил-(п-хлорфенил)хлорметилфосфонат (4c),
- О,О-дифенил-(м-хлорфенил)хлорметилфосфонат (4d);
- О,О-дифенил-(о-хлорфенил)хлорметилфосфонат (4e);
- О,О-дифенил-(п-толил)хлорметилфосфонат (4f);
- О,О-дифенил-(п-метоксифенил)хлорметилфосфонат (4g).

Для получения диарилацетиленов (5a-g) нами была использована модифицированная реакция Виттига-Хорнера, протекающая по схеме 2.

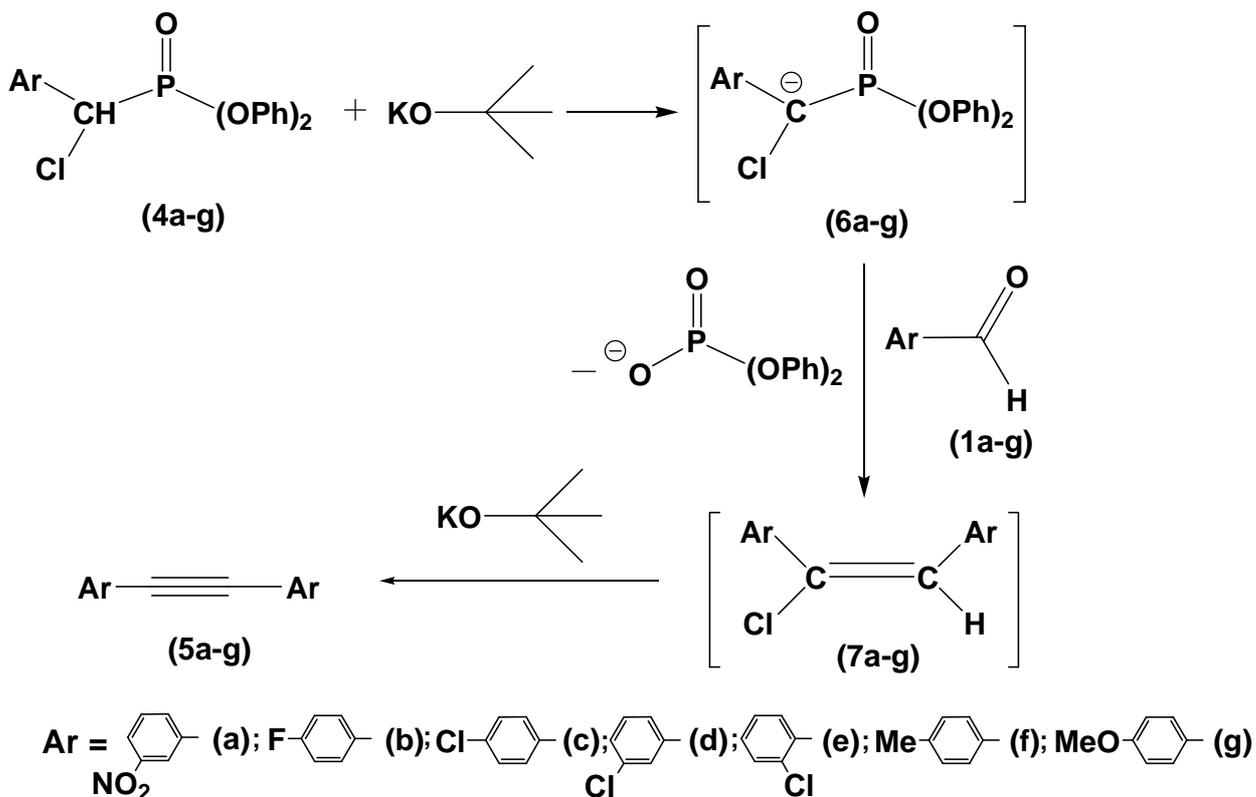


Схема 2. Получение диарилацетиленов (5a-g).

На первой стадии под действием трет-бутилата калия происходит депротонирование арилхлорметилфосфоната (4) с образованием соответствующего аниона (6). Последний является высокоактивным соединением и не был выделен из реакционной смеси. Однако при проведении реакции в присутствии одно эквивалента соответствующего арилальдегида (1) образующийся анион (6) мгновенно присоединяется по карбонильной группе альдегида и отщепляет дифенилфосфат-анион. Образовавшийся диарилхлорстильбен (7) под действием второго эквивалента трет-бутилата калия отщепляет HCl и дает соответствующий ацетилен. Реакция может быть реализована в варианте *one-pot* без выделения промежуточных продуктов. Поскольку реакция является сильно экзотермичной, то необходимо хорошее внешнее охлаждение. Кроме того, поскольку анион (6) является неустойчивым к воздействию кислорода и влаги воздуха, то реакцию необходимо проводить в инертной атмосфере с использованием хорошо очищенного тетрагидрофурана как растворителя. В случае соблюдения этих правил, выхода ацетиленов достигают 65-70%. Данным способом нами были получены следующие соединения:

- бис(мета-нитрофенил)ацетилен (5a),
- бис(пара-фторфенил)ацетилен (5b),
- бис(пара-хлорфенил)ацетилен (5c),
- бис(мета-хлорфенил)ацетилен (5d),
- бис(орто-хлорфенил)ацетилен (5e),
- бис(пара-толил)ацетилен (5f),
- бис(пара-метоксифенил)ацетилен (5g).

Структура полученных соединений была установлена при помощи спектроскопии ЯМР ¹H, ИК-спектроскопии, а также путем сравнения физических свойств (точки плавления) с литературными данными.

Однако, несмотря на высокий выход, следует отметить, что дифенилфосфит (2) имеет высокую стоимость, что затрудняет использование

данного метода для получения значительных количеств диарилцетиленов. Мы предположили, что дифенилфосфит может быть легко заменен на легкодоступный диэтилфосфит. Кроме того, поскольку диэтилфосфит как и большинство используемых арилальдегидов (1) являются жидкими, мы предположили, что ряд стадий может быть проведена без использования растворителей, а для очистки продуктов может быть использована перегонка в вакууме вместо перекристаллизации, что позволит существенно снизить трудоемкость процесса получения диарилцетиленов.

Нами обнаружено, что перемешивание эквимольных количеств диэтилфосфита (8) и арилальдегида (1) при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств триэтиламина (1-2моль%) позволяет синтезировать соответствующий арилгидроксиметилфосфонат (9) (схема 3).

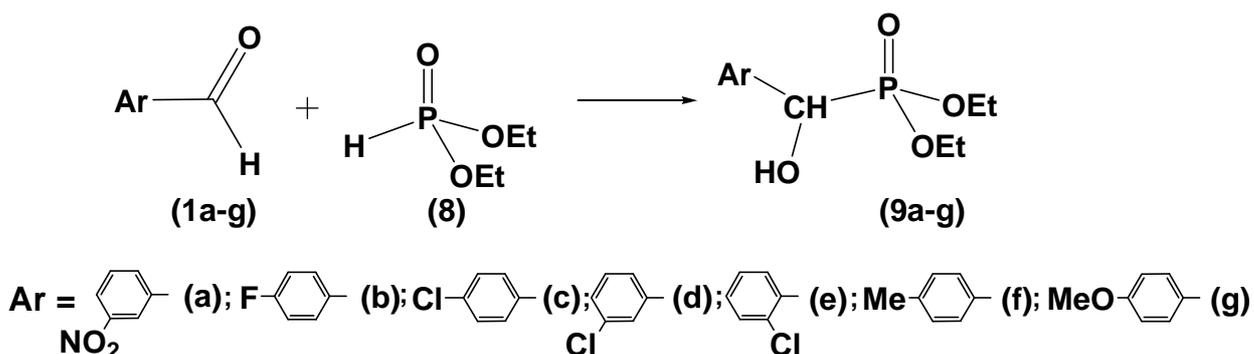


Схема 3. Синтез O,O-диэтил-арилгидроксиметилфосфонатов (9)

Данным методом были получены следующие соединения:

O,O-диэтил-(*m*-нитрофенил)гидроксиметилфосфонат (9a),

O,O-диэтил-(*p*-фторфенил)гидроксиметилфосфонат (9b),

O,O-диэтил-(*p*-хлорфенил)гидроксиметилфосфонат (9c),

O,O-диэтил-(*m*-хлорфенил)гидроксиметилфосфонат (9d);

O,O-диэтил-(*o*-хлорфенил)гидроксиметилфосфонат (9e);

O,O-диэтил-(*p*-толил)гидроксиметилфосфонат (9f);

O,O-диэтил-(*p*-метоксифенил)гидроксиметилфосфонат (9g).

Строение соединений (**9**) было доказано методами ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии, а состав подтвержден данными элементного анализа. В ЯМР ^{31}P спектре соединений (**9**) наблюдается синглет в области 24 м.д.

Полученные арилгидроксиметилфосфонаты (**9**) были введены в реакцию с хлористым тионилем SOCl_2 . Поскольку все компоненты являются жидкими, реакцию проводили без растворителя. Для предотвращения бурной экзотермической реакции, смешивание осуществляли при низкой температуре (схема 4).

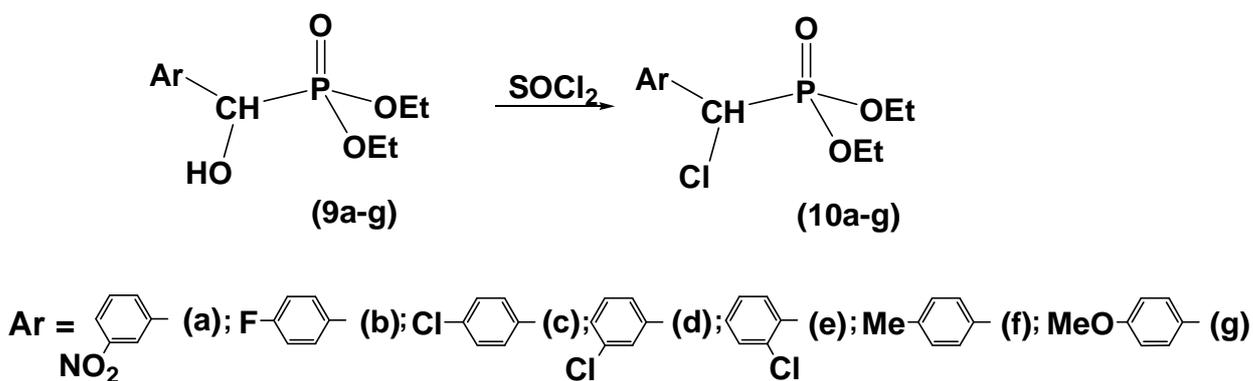


Схема 4. Синтез O,O-диэтил-арилхлорметилфосфонатов (**10**)

В результате был получен ряд новых арилхлорметилфосфонатов (**10**):
 O,O-диэтил-(*m*-нитрофенил)хлорметилфосфонат (**10a**),
 O,O-диэтил-(*p*-фторфенил)хлорметилфосфонат (**10b**),
 O,O-диэтил-(*p*-хлорфенил)хлорметилфосфонат (**10c**),
 O,O-диэтил-(*m*-хлорфенил)хлорметилфосфонат (**10d**);
 O,O-диэтил-(*o*-хлорфенил)хлорметилфосфонат (**10e**);
 O,O-диэтил-(*p*-толил)хлорметилфосфонат (**10f**);
 O,O-диэтил-(*p*-метоксифенил)хлорметилфосфонат (**10g**).

Для выделения и очистки арилхлорметилфосфонатов (**10**) была использована вакуумная перегонка при низком давлении (10^{-2} мбар). Полученные арилхлорметилфосфонаты (**10**) были охарактеризованы методами ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии, а состав подтвержден данными

элементного анализа. В спектре ЯМР ^{31}P соединений (**10**) фиксируется синглет в области 22 м.д. Спектры ЯМР ^1H представляют сложную спиновую систему вследствие наличия хирального атома углерода и возникновения эффекта диастереотопии. Рассмотрим более подробно спектр О,О-диэтил-(п-метоксифенил)хлорметилфосфоната (**10g**), представленный на рисунке 1. В спектре наблюдается два дублета в области 6.7 и 7.2 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 14 Гц, образующие АВ-спиновую систему, характерную для протонов аренового кольца. В области 4.7 м.д. наблюдается дублет с константой спин-спинового взаимодействия 12 Гц, относящийся к сигналу протона СН. Размер константы спин-спинового взаимодействия свидетельствует о прямой связи углерода с фосфором. В области 3.5 м.д. наблюдается синглет, относящийся к протонам метокси-группы. В области 4.0 м.д. наблюдается дублет кватретонов с константами спинового взаимодействия 12 и 15 Гц, относящийся к протонам CH_2 -группы. Мультиплет в области 3.8 м.д., представляет два дублета дублетов кватретонов вследствие неэквивалентности обоих протонов CH_2 -группы. Неэквивалентность наблюдается и для протонов CH_3 -групп, фиксирующихся как два триплета в области 0.9 и 1.2 м.д. Таким образом, подробный анализ спектров ЯМР ^1H позволяет однозначно установить структуру арилхлорметилфосфонатов (**10**).

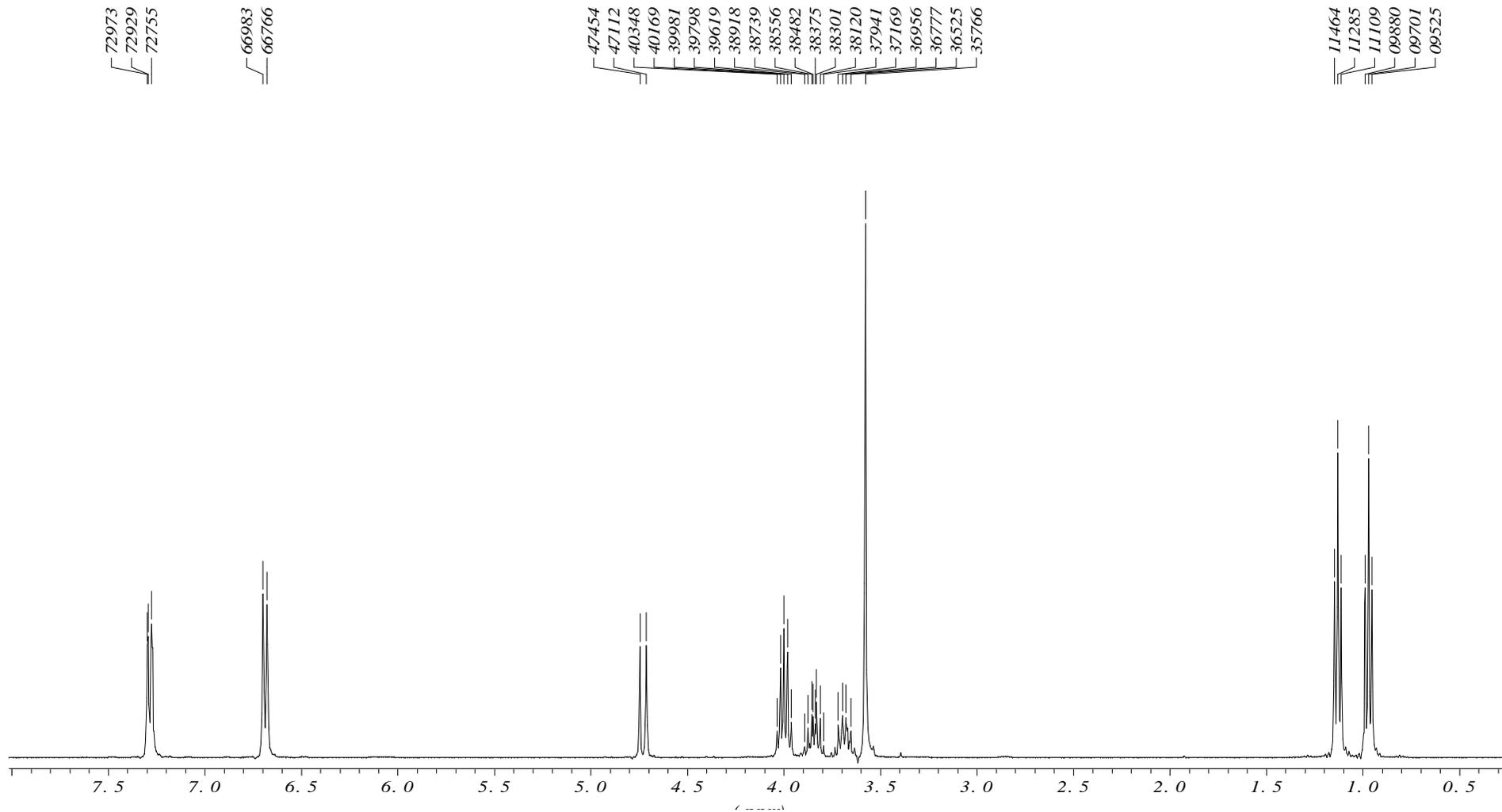


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H О,О-диэтил-(*p*-метоксифенил)хлорметил фосфоната (**10g**)

Структура полученных соединений (**11**) была установлена при помощи спектроскопии ЯМР ^1H .

Реакцию Арбузова с участием α,α -дихлорметиларенов (**11**) и триэтилфосфита протекает при нагревании до 160°C . Кроме того, необходимо присутствие катализатора, в качестве которого был использован безводный хлорид цинка в количестве 1 моль%.

В результате был получен ряд новых арилхлорметилфосфонатов (**10**):

О,О-диэтил-(*m*-нитрофенил)хлорметилфосфонат (**10a**),

О,О-диэтил-(*p*-фторфенил)хлорметилфосфонат (**10b**),

О,О-диэтил-(*p*-хлорфенил)хлорметилфосфонат (**10c**),

О,О-диэтил-(*m*-хлорфенил)хлорметилфосфонат (**10d**);

О,О-диэтил-(*o*-хлорфенил)хлорметилфосфонат (**10e**);

О,О-диэтил-(*p*-толил)хлорметилфосфонат (**10f**);

О,О-диэтил-(*p*-метоксифенил)хлорметилфосфонат (**10g**).

Полученные арилхлорметилфосфонаты (**10**) были введены в реакцию Виттига-Хорнера с участием ариальдегидов (**1**) и трет-бутоксид калия (схема 6).

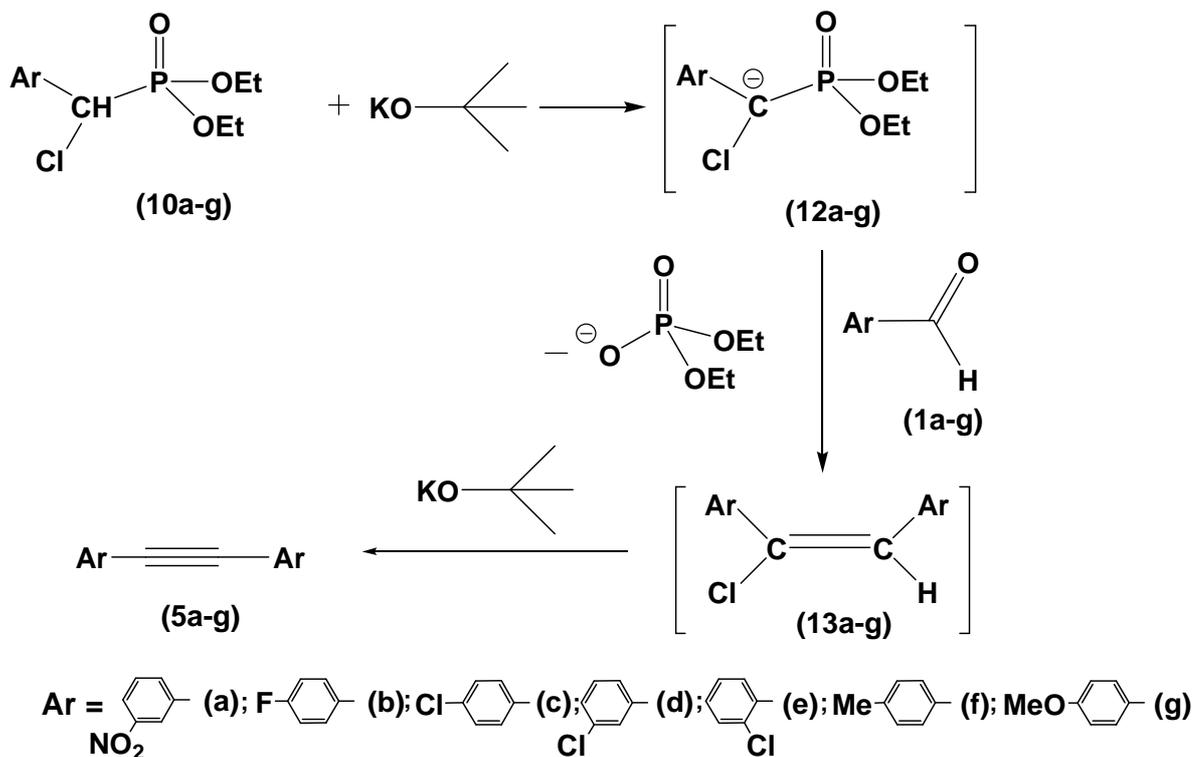


Схема 6. Получение диарилацетиленов (**5a-g**).

На первой стадии под действием трет-бутилата калия происходит депротонирование арилхлорметилфосфоната (10) с образованием соответствующего аниона (12). Последний является высокоактивным соединением и не был выделен из реакционной смеси. Однако при проведении реакции в присутствии одно эквивалента соответствующего арилальдегида (1) образующийся анион (12) мгновенно присоединяется по карбонильной группе альдегида и отщепляет дифенилфосфат-анион. Образовавшийся диарилхлорстильбен (13) под действием второго эквивалента трет-бутилата калия отщепляет HCl и дает соответствующий ацетилен. Реакция может быть реализована в варианте *one-pot* без выделения промежуточных продуктов. Поскольку реакция является сильно экзотермичной, то необходимо хорошее внешнее охлаждение. Кроме того, поскольку анион (12) является неустойчивым к воздействию кислорода и влаги воздуха, то реакцию необходимо проводить в инертной атмосфере с использованием хорошо очищенного тетрагидрофурана как растворителя. В случае соблюдения этих правил, выхода ацетиленов достигают количественных. Данным способом нами были получены следующие соединения:

- бис(мета-нитрофенил)ацетилен (5a),
- бис(пара-фторфенил)ацетилен (5b),
- бис(пара-хлорфенил)ацетилен (5c),
- бис(мета-хлорфенил)ацетилен (5d),
- бис(орто-хлорфенил)ацетилен (5e),
- бис(пара-толил)ацетилен (5f),
- бис(пара-метоксифенил)ацетилен (5g).

Структура полученных соединений была установлена при помощи спектроскопии ЯМР ¹H, ИК-спектроскопии, а также путем сравнения физических свойств (точки плавления) с литературными данными.

Таким образом, усовершенствование метода получения диарилцетилена позволило нам синтезировать ряд исходных соединений для синтеза 1,2,3-триарилциклопропенилбромидов в значительных количествах. Разработанный нами метод с участием диэтилфосфита позволяет синтезировать диарилацетилены с высокими выходами в отсутствие растворителей, что позволяет существенно снизить трудоемкость данного процесса.

II. Синтез 1,2,3-триарилциклопропенилбромидов и солей фосфония на их основе

Полученные нами на предыдущих стадиях диарилацетилены (5) и бензальхлориды (11) были в дальнейшем использованы для синтеза циклопропенил бромидов (14) (схема 7).

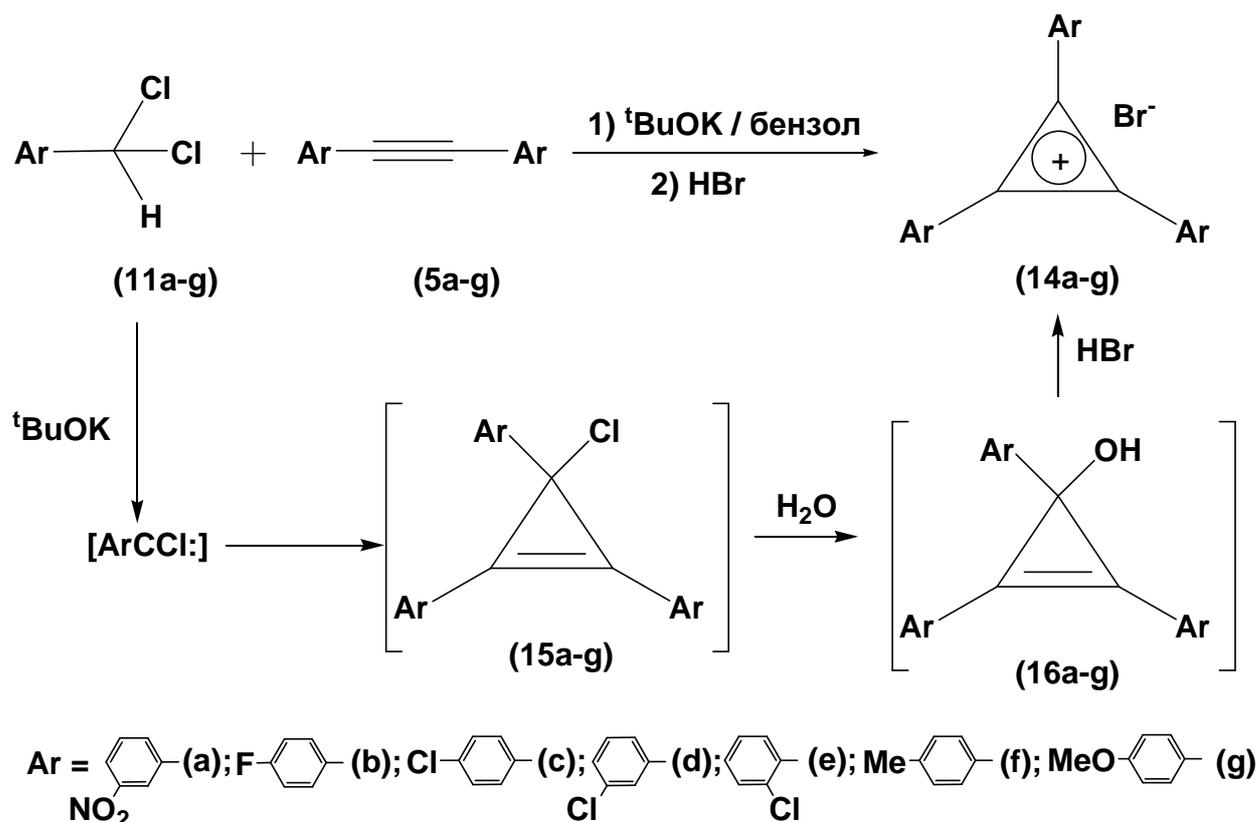


Схема 7. Синтез замещенных циклопропенил бромидов.

Добавление бензальхлорида к смеси диарилацетилену и трет-бутилата калия с последующей обработкой реакционной смеси бромом водородом приводит к образованию циклопропенил бромидов. Механизм данной реакции может быть представлен следующим образом: на первой стадии происходит дегидрогалогенирование α,α -дихлорметиларенов (**11**) под действием трет-бутилата калия с образованием высокореакционного интермедиата – хлорфенилкарбена. Последний в условиях реакции легко присоединяется к диарилцетилену (**5**), давая 1,2,3-триарилциклопропенил хлорид (**15**). Соединение (**15**) под действием трет-бутилата калия, присутствующего в реакционной смеси, в ходе гидролиза легко омыляется, давая 1,2,3-триарилциклопропенилий гидроксид (**16**). Пропускание газообразного бромистого водорода в раствор соединения (**16**) в бензоле приводит к выпадению объемного осадка, представляющего 1,2,3-триарилциклопропенилий бромид (**14**). Нами впервые показано, что вместо газообразного бромистого водорода, успешно может быть использован и доступный водный раствор бромистоводородной кислоты.

По данной методике нами были получены следующие соединения
трис(мета-нитрофенил)циклопропенил бромид (**14a**),
трис(пара-фторфенил)циклопропенил бромид (**14b**),
трис(пара-хлорфенил)циклопропенил бромид (**14c**),
трис(мета-хлорфенил)циклопропенил бромид (**14d**),
трис(орто-хлорфенил)циклопропенил бромид (**14e**),
трис(пара-толил)циклопропенил бромид (**14f**),
трис(пара-метоксифенил)циклопропенил бромид (**14g**).

Структура полученных соединений (**14**) была установлена при помощи спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а состав подтвержден данными элементного анализа.

Выше было отмечено, что для синтеза новых 1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия (**1**) был предложен разработанный нами

ранее оригинальный подход, основанный на взаимодействии циклопропенильных солей фосфония с полифосфидами натрия.

Необходимо отметить, что арил замещенные циклопропенил бромиды напрямую не вступают в реакцию с полифосфидами натрия, что вероятно связано со слабой растворимостью в органических растворителях ввиду высокой ароматичности трехчленного цикла. Вместе с тем, перевод циклопропенил бромидов в соли фосфония существенно увеличивает их растворимость и понижает их ароматичность, способствуя реакции с полифосфидами натрия.

С этой целью нами был синтезирован ряд солей фосфония, содержащих 1,2,3-трициклопропенильный фрагмент (схема 8).

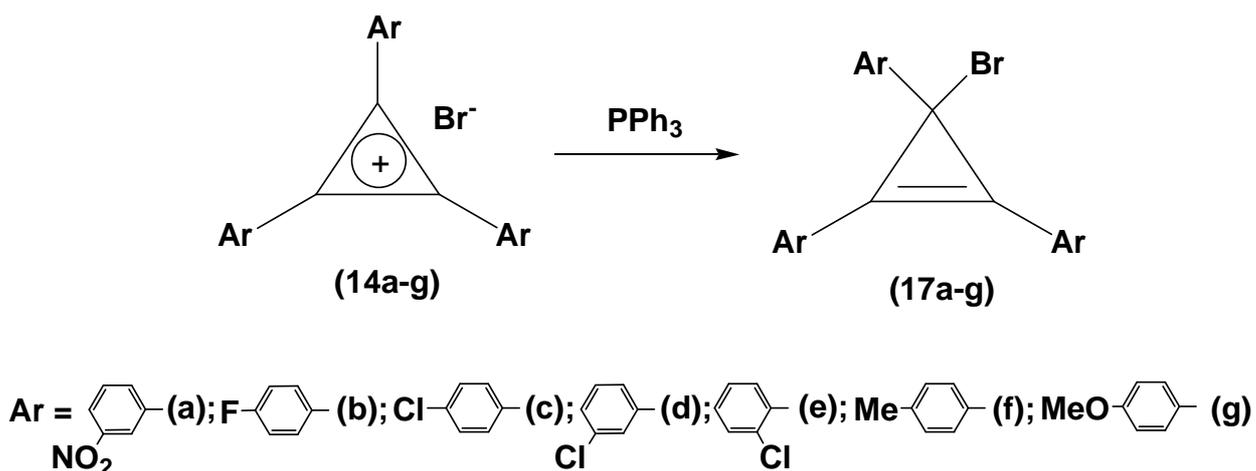


Схема 8. Схема синтеза 1,2,3-триарилциклопропенильных солей фосфония (17).

Установлено, что перемешивание 1,2,3-триарилциклопропенил бромида (14) и раствора трифенилфосфина PPh_3 в растворе тетрагидрофурана при комнатной или повышенной температуре протекает с образованием солей фосфония (17). Выбор условий реакции определяется природой заместителя в ареновом кольце. Так, наличие акцепторных заместителей способствует значительной делокализации связи C-Br , в результате чего реакция может быть реализована при комнатной температуре. В то же время,

в случае 1,2,3-триарилциклопропенил бромидов, содержащих донорные заместители в ареновом кольце, реакция протекает лишь при нагревании до 60°C в течение 3-х часов. Реакция протекает с почти количественным выходом. Для выделения солей фосфония упарили растворитель и промыли петролейным эфиром. Все полученные соли фосфония (**17**) представляют собой белые порошки. Строение полученных солей фосфония было доказано методами ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии, а состав подтвержден данными элементного анализа. В спектре ЯМР ^{31}P наблюдается синглет в области 25 м.д. В спектре ЯМР ^1H наблюдается сложная спиновая система в области 7.2 – 8.0 м.д., обусловленная магнитной неэквивалентностью ареновых протонов.

Данным способом был синтезирован следующий ряд соединений:
(трис(мета-нитрофенил)циклопропенил)трифенилфосфоний бромид (**17a**),
(трис(пара-фторфенил)циклопропенил)трифенилфосфоний бромид (**17b**),
(трис(пара-хлорфенил)циклопропенил)трифенилфосфоний бромид (**17c**),
(трис(мета-хлорфенил)циклопропенил)трифенилфосфоний бромид (**17d**),
(трис(орто-хлорфенил)циклопропенил)трифенилфосфоний бромид (**17e**),
(трис(пара-толил)циклопропенил)трифенилфосфоний бромид (**17f**),
(трис(пара-метоксифенил)циклопропенил)трифенилфосфоний бромид (**17g**)

Таким образом, нами были синтезированы соли фосфония, необходимые для получения 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия и их производных.

ТГФ – гексан (1:5) тремя порциями по 50 мл и высушили в высоком вакууме до постоянного веса. Полученные 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиениды натрия (**18**) представляют собой темно-красные порошки, стабильные в инертной атмосфере и быстро подвергающиеся деструкции при контакте с воздухом. Строение полученных соединений (**18**), а также их чистота была установлена при помощи спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C , а состав подтвержден данными элементного анализа. В спектрах ЯМР ^{31}P полученных натриевых солей (**1**) наблюдается характеристичный синглет в области +190 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается дублет дублетов и псевдо-триплет в области 176 и 185 м.д. соответственно, относящиеся к сигналам атомов углерода 1,2-дифосфациклопентадиенидного кольца.

В результате по данной методике нами получены следующие соединения:

- 3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия (**18a**)
- 3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия (**18b**)
- 3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия (**18c**)
- 3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия (**18d**)
- 3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия (**18e**)
- 3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия (**18f**)
- 3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия (**18g**)

Таким образом, нами был синтезирован ряд 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия (**18**) с требуемой чистотой и в необходимом количестве.

Полученные 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиениды натрия (**18**) были введены в реакцию с триметилоловохлоридом Me_3SnCl (схема 10).

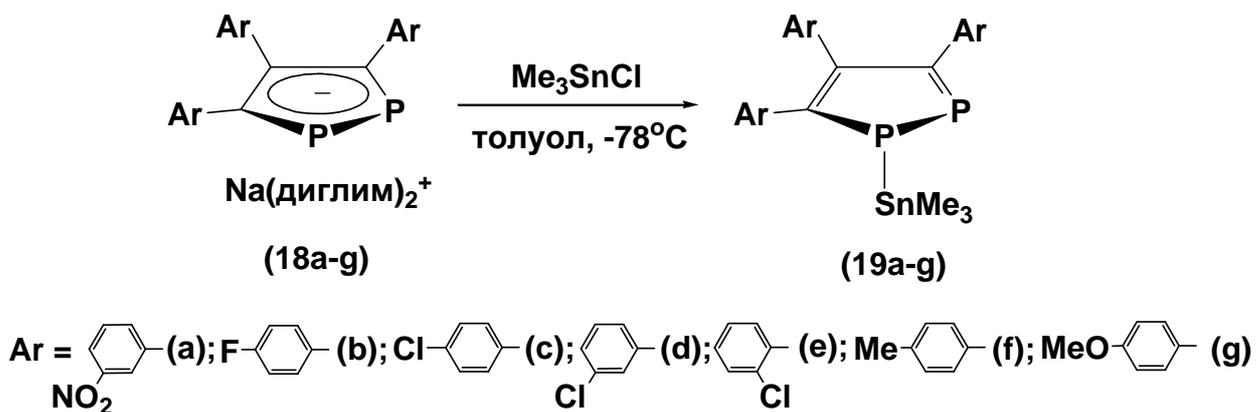


Схема 10. Получение 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов (**19**).

К суспензии 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенида натрия (**18**) в толуоле при -78°C добавили кристаллический триметилоловохлорид. Реакционную смесь перемешивали до достижения комнатной температуры, а затем выдерживали при перемешивании еще 3 часа. Дальнейшее упаривание растворителя и экстракция продукта смесью толуол-гексан (1:3) суммарным объемом 100 мл позволяет получить чистый 1-триметилолово-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (**19**) в виде светло-желтого масла.

По данной методике нами получены следующие соединения:

1-триметилстаннил-3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (**19a**),

1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (**19b**),

1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (**19c**),

1-триметилстаннил-3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (**19d**),

1-триметилстаннил-3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (**19e**),

1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (**19f**),

1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (**19g**).

Структура полученных соединений, а также их чистота была установлена при помощи спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{119}Sn . В спектре ЯМР ^1H соединения (**19c**) присутствует две группы сигналов: синглет в области 0.11 м.д. характерный для трех метильных групп при олове и мультиплет 6.75 м.д. принадлежащий протонам пара-хлорфенильных групп. В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ полученных 1,2-дифосфациклопропенильных производных олова (**19**) наблюдается характеристичный синглет в области +116 м.д. с полушириной линии 41.7 Гц с двумя сателлитами вследствие взаимодействия ядер фосфора и олова. В то же время, в спектре ЯМР ^{119}Sn соединения (**19c**) фиксируется псевдотриплет с центром 51 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{Sn-P}} = 276$ Гц. Полученные данные указывают на наличие динамических процессов в растворе соединений (**19**), которые связаны с миграцией Me_3Sn -группы между двумя атомами фосфора. Дополнительное подтверждение флуктуирующего поведения Me_3Sn -группы было получено нами при изучении зависимости спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ раствора соединения (**19**) от температуры (рис.2).

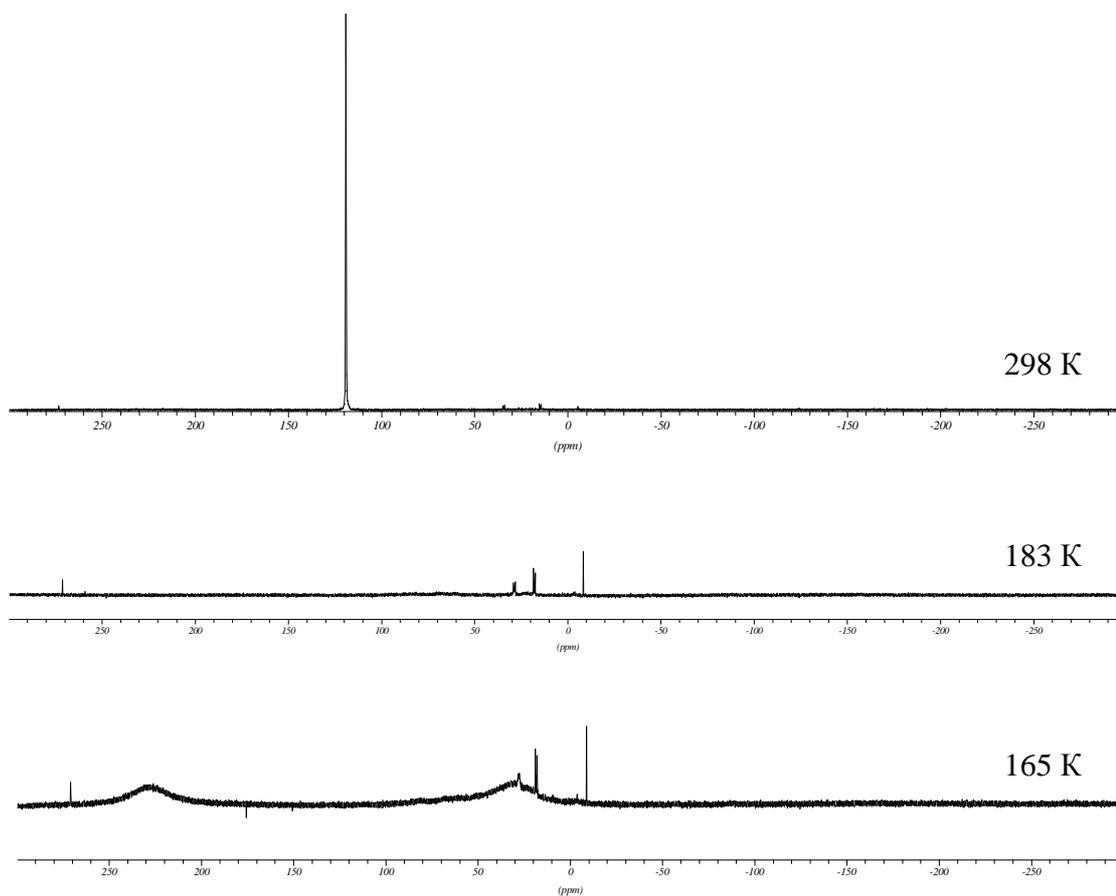


Рисунок 2. Температурная зависимость спектров ЯМР ^{31}P 1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диена (**19c**).

При 183 К наблюдается исчезновение сигнала в спектре, что указывает на достижение температуры коалесценции. Дальнейшее понижение температуры до 165 К приводит к появлению двух уширенных сигналов в области $\sim +220$ м.д. и $\sim +30$ м.д.. Сигналы в данных областях свидетельствуют о возникновении двух различных атомов фосфора, двух- и трехкоординированного соответственно, за счет замораживания одной из таутомерных форм (схема 11).

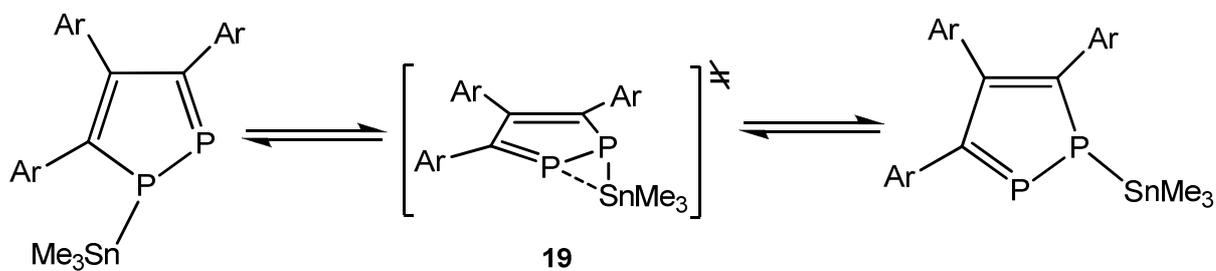


Схема 11. Таутомерные формы 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов (**19**).

Таким образом, наличие лабильной связи фосфор-олово в 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенах (**19**) предопределяет их дальнейшее использование в качестве удобных реагентов для получения на их основе комплексов переходных и редкоземельных металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, нами были выполнены все работы, заявленные в рамках первого этапа госконтракта. Путем многостадийного синтеза нами был получен ряд 1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия (**1**), содержащих различные заместители в ареновых фрагментах из коммерчески доступных бензальхлоридов. Дальнейшее введение 1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия в реакцию с триметилолово хлоридом позволило получить ряд 1-триметилстаннил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов (**2**) – удобных реагентов, позволяющих в мягких условиях синтезировать комплексы переходных и редкоземельных металлов.

Приложение 1

к отчету по 1 этапу
государственного контракта
от «24» октября 2011 г.
№ 16.740.11.0745

Акт изготовления экспериментальных образцов

№	Название вещества	Кол-во, г	Чистота, %
1	3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2- дифосфациклопентадиенид натрия (темно- красный порошок)	5	99
2	3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2- дифосфациклопентадиенид натрия (темно- красный порошок)	5	99
3	3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2- дифосфациклопентадиенид натрия (темно- красный порошок)	5	99
4	3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2- дифосфациклопентадиенид натрия (темно- красный порошок)	5	99
5	3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2- дифосфациклопентадиенид натрия (темно- красный порошок)	5	99
6	3,4,5-три-пара-толил-1,2- дифосфациклопентадиенид натрия (темно- красный порошок)	5	99

7	3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид натрия (темно-красный порошок)	5	99
8	1-триметилстаннил-3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (желтое масло)	3	99
9	1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (желтое масло)	3	99
10	1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (желтое масло)	3	99
11	1-триметилстаннил-3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (желтое масло)	3	99
12	1-триметилстаннил-3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (желтое масло)	3	99
13	1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (желтое масло)	3	99
14	1-триметилстаннил-3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диен (желтое масло)	3	99

Директор ИОФХ им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, академик РАН

_____ Сияшин О.Г.
М.П.

Научный руководитель,
младший научный сотрудник
лаб. металлоорганических и координационных
соединений ИОФХ им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, к.х.н.

_____ Безкишко И.А.

Приложение 2

к отчету по 1 этапу
государственного контракта
от «24» октября 2011 г.
№ 16.740.11.0745

Список работ, опубликованных за отчетный период.

1. Krupskaya Y. Electron spin coherence in antiferromagnetically coupled binuclear Mn complexes / Y. Krupskaya, R. Zaripov, E. Vavilova, V. Miluykov, I. Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, V. Voronkova, K. Salikhov, V. Kataev, B. Buchner // Physical Review B. – 2011. –V.84, №9. – P.092402-1 – 092402-4.

Первая страница статьи опубликованной за отчетный период.

PHYSICAL REVIEW B **84**, 092402 (2011)

Electron spin coherence in antiferromagnetically coupled binuclear Mn complexes

Y. Krupskaya,^{1,2,*} R. Zaripov,² E. Vavilova,^{1,2} V. Miluykov,³ I. Bezkishko,³ D. Krivolapov,³ O. Kataeva,³ O. Sinyashin,³
E. Hey-Hawkins,⁴ V. Voronkova,² K. Salikhov,² V. Kataev,^{1,†} and B. Büchner¹

¹Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research IFW Dresden, Dresden, Germany

²Zavoisky Physical-Technical Institute of the RAS, Kazan, Russia

³A.E. Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry of the RAS, Kazan, Russia

⁴Institute of Inorganic Chemistry, Universität Leipzig, Leipzig, Germany

(Received 8 April 2011; revised manuscript received 8 July 2011; published 26 September 2011)

We report a pulse electron spin resonance study of binuclear Mn molecular complexes whose magnetic properties are controlled by the ligand substitution. An electron spin echo in these complexes in the solid phase and also diluted in a frozen solution matrix was detected, and the spin decoherence time T_2 of Mn spins at different temperatures was determined. We observe a simple exponential T_2 relaxation in the latter samples and a nonexponential relaxation process in the former ones. The data analysis establishes the hyperfine coupling to the protons as an important source of the electron spin decoherence. Furthermore, the data clearly suggest an important role of the intermolecular spin-spin coupling for the T_2 relaxation. The influence of both mechanisms should be considered as limiting factors for coherent spin manipulation in molecular magnets with regard to their possible application for quantum computing.

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.092402

PACS number(s): 75.50.Xx, 76.30.-v

Transition metal-based polynuclear molecular complexes attract significant current attention as they demonstrate unique magnetic properties of a pure single-molecule origin.¹ Besides the fundamental interest in novel quantum phenomena occurring in single-molecule magnets, their potential applications in quantum computing and data storage devices are intensively discussed.² Here, one of the important aspects is the understanding of the electron spin dynamics. A qubit, the elementary unit of a quantum computer built of the spin $S = 1/2$, unavoidably experiences the longitudinal T_1 and transverse T_2 relaxation processes which are crucial for quantum information applications.³ Since usually $T_2 < T_1$, the T_2 time which characterizes the phase coherence of the spin ensemble is of particular importance. It should be significantly longer than the duration of coherent manipulations to prevent the irreversible leakage of information during the computation cycle.³

The relaxation times T_1 and T_2 can be directly accessed by the pulse electron spin resonance (ESR) spectroscopy.⁴ The pulse ESR and related pulse techniques have been widely used to study the geometric and electronic structure and spin couplings in biological molecules,⁵ such as, e.g., the PSII enzyme that contains the Mn_4 cluster in its catalytic functional unit (see, e.g., Refs. 6–8 and references therein). Recently, pulse ESR has been used to study the spin dynamics in a number of single-molecule magnets (see, e.g., Refs. 9–11), mostly diluted in a frozen solution matrix.^{9,10} A coupling to the fluctuating nuclear-spin bath as a major limiting factor for the spin decoherence in magnetic molecules has been put forward by Ardavan *et al.*,⁹ whereas no significant influence of the intramolecular hyperfine coupling on the electron T_2 time was found by Schlegel *et al.*¹⁰ The experiments by Takahashi *et al.*¹¹ on the molecular magnet Fe_8 in the solid phase have revealed, on the other hand, the importance of the dipolar coupling to fluctuating neighboring electron spins, yielding a strong temperature dependence of T_2 . All this suggests a complex interplay of different spin subsystems in magnetic molecular complexes which deserves further experimental

investigation. One of the interesting problems in this respect is the role of the intermolecular interactions for the time evolution of the electron spin coherence which has been theoretically discussed with regard to spin coherence and entanglement in exchange-coupled nanomagnets (see, e.g., Refs. 12 and 13).

In the present work we address this issue by studying the electron spin dynamics in a simple model system on the basis of newly synthesized binuclear Mn molecular complexes.¹⁴ These complexes contain two Mn ions in a formal $1+$ oxidation state. They are doubly bridged by 3,4,5-triphenyl-1,2-diphosphacyclopentadienyl ligands (Fig. 1), which provide a weak antiferromagnetic coupling of the Mn spins $J_{af} \lesssim 20$ K. It has been shown in Ref. 14 that the substitution of the peripheral ligands in the molecular core enables a tuning of the Mn magnetic moment. It can be enhanced by a factor of more than 1.5 due to the redistribution of the electron density in the molecular core. Our pulse ESR results give evidence that the coupling of the electron spins to the neighboring nuclear spins is a relevant, but not the only source of the decoherence in the Mn spin subsystem. In addition, despite a substantial separation of the Mn dimers in the solid phase by the ligand surrounding, the intermolecular Mn-Mn magnetic coupling arises as an important decoherence factor. Here the controlled increase of the Mn magnetic moment by the ligand substitution yields a respective decrease of the T_2 time.

The synthesis and the structural and magnetic characterization of the three studied binuclear Mn complexes is described in Ref. 14. The choice of the ligand L at the Mn site between $L = CO$, CH_3CN , and PPh_3 for complexes **1**, **2**, **3** (Fig. 1) yields a consequent increase of the Mn effective moment from $\mu_{eff} = 1.55 \mu_B$ to $2.2 \mu_B$ and $2.67 \mu_B$, respectively. Pulse ESR experiments were performed at a frequency of 10 GHz with an Elexsys E-580 spectrometer (Bruker). The spin decoherence time T_2 was measured by applying the primary echo sequence $\pi/2 - \tau - \pi$ with the 8-ns-long $\pi/2$ pulse. To measure the longitudinal relaxation time T_1 , we applied the stimulated echo sequence $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t - \pi/2 - \tau - echo$. The

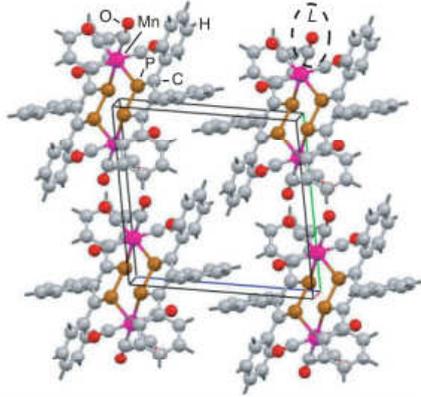


FIG. 1. (Color online) Unit cell of the binuclear Mn complex **1**. The substituted peripheral ligand **L** is encircled by the dashed oval.

measurements at different temperatures were performed at the center field (3400 G) of the partially resolved hyperfine-split cw ESR signal (see Ref. 14). In the following the time evolution of the spin echo signals at two characteristic temperatures of 6 and 80 K is presented and discussed.

The complexes **1**–**3** were studied in a microcrystalline powder form and as homogeneously dissolved in tetrahydrofuran (THF). In the latter case, the 10 mg (~ 0.01 mmol) of complex **1** was dissolved in 10 ml of THF at room temperature. The samples of complexes **2** and **3** were obtained similarly by dissolution of 11 mg of **2** or 15 mg of **3** in 10 ml of THF. The low concentrations of the solutions ($\sim 10^{-3}$ M) allow elimination of any interactions between the molecules of the complexes. Note that all measurements were performed at temperatures below the melting point of the solvent ($T_{\text{melt}} = 165$ K), i.e., the samples were studied as *frozen solutions*.

The dependence of the electron spin echo intensity on the delay time τ in powder samples cannot be described by a single exponential decay function $V(2\tau) = V_0 \exp(-2\tau/T_2)$, both at a low (6 K) and at a high (80 K) temperature (Fig. 2). In particular, in the low-temperature regime the echo decays can be reasonably well described by the stretched exponential function

$$V(2\tau) = V_0 \exp[-(2\tau/T_2^*)^b], \quad (1)$$

as shown in the inset in Fig. 2, whereas at a high temperature the agreement becomes somewhat worse, rendering the values of T_2^* and b less certain. Here T_2^* is the effective spin decoherence time and b is the exponent index characterizing the spread of the relaxation times. The respective values of b and T_2^* for all three complexes are summarized in Table I.

In frozen solutions, in contrast to powders, the time evolution of the electron spin echo intensity follows a single exponential decay law (Fig. 3), which corresponds to $b = 1$ and $T_2^* = T_2$ in Eq. (1). The obtained values of T_2 are given in Table I.

A separation of transverse and longitudinal relaxation processes ($T_2 < T_1$) has been checked by the low-temperature measurements of T_1 which have revealed a very similar

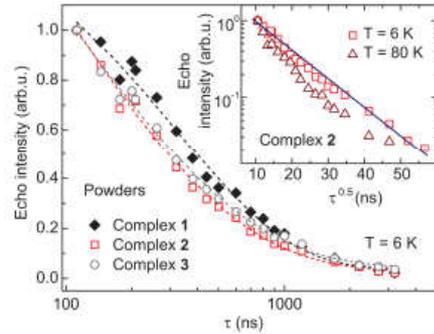


FIG. 2. (Color online) The intensity of the primary electron spin echo $V(\tau)$ vs the delay time τ measured on the powder samples at $T = 6$ K, symbols, and fits to the nonexponential decay function, lines (see the text). The presentation of $V(\tau)$ on the log-scale vs $\sqrt{\tau}$ for complex **2** at 6 and 80 K is shown in the inset.

relaxation time $T_1 \approx 10 \mu\text{s}$ for all complexes in the powder form. In the frozen solutions the T_1 time is significantly longer and amounts to 140 μs , 90 μs , and 80 μs for complexes **1**, **2**, and **3**, respectively.¹⁵

In the primary echo experiments we have observed in all samples a modulation of the spin echo intensity known as the electron spin echo envelope modulation (ESEEM).^{16,17} It is clearly seen in all T_2 measurements at time delays $\tau < 700$ ns. Examples of the ESEEM for complex **1** at $T = 6$ K are shown in Fig. 4. The origin of the ESEEM is the interaction of electron spins with surrounding magnetic nuclei with a nonzero spin. The modulation arises as the effect of the interference between pairs of excited ESR transitions between electron-nuclear levels.¹⁷ The period of the modulation yields the Larmor frequency ν_N of the nuclear spins involved. For all studied samples it amounts to 14.7 MHz, which is equivalent to the ν_H of the proton spins at the field value corresponding to the resonance field of the electron spins. This gives evidence that the modulation is caused by the hyperfine interactions of the Mn electron spin with the nearby protons. We note here that the ESEEM due to the on-site hyperfine interaction of the electron spin with the nuclear spin of Mn is not experimentally detectable due to a strong on-site hyperfine coupling.^{18,19}

There is a number of mechanisms which can contribute to the electron spin relaxation processes in the studied binuclear Mn complexes, such as spin-phonon relaxation, spin-spin interactions between Mn ions, hyperfine interactions with the nuclear moments, spin- and spectral diffusion, etc. (see, e.g., Refs. 20–23).

The dipole-dipole interaction with the proton spins is considered to be the main decoherence mechanism in the metal-organic molecular complexes.^{9–11} In our case a coupling between the electron spins and the proton subsystem is evident from the ESEEM experiment (Fig. 4). The ^{31}P nuclear spins of phosphorus atoms which are coordinated with Mn (Fig. 1) may also contribute to the T_2 relaxation. However, we do not observe a second modulation frequency $\nu_{^{31}\text{P}} \sim 5.9$ MHz in the ESEEM as, e.g., in Ref. 24, suggesting that a contribution from the ^{31}P subsystem is less prominent compared to protons.

TABLE I. Spin decoherence times T_2 and T_2^* for complexes **1**–**3** in the solid phase and dissolved in a frozen solution matrix.^a

Complex (ligand)	Sample type		80 K	6 K
1 (CO)	Powder	T_2^* (μs)/ b	$\sim 0.05 - 0.1 / \sim 0.5$	0.65/0.8
2 (CH ₃ CN)				0.18/0.5
3 (PPh ₃)				0.20/0.5
1 (CO)	Frozen solution	T_2 (μs)	~ 0.1	4.0
2 (CH ₃ CN)				3.3
3 (PPh ₃)				3.2

^aThe uncertainty in the determination of T_2 , T_2^* and b is about 10% at 6 K and is about 20% at 80 K.

An order-of-magnitude estimate of the proton contribution to the T_2 in the studied complexes can be made with a simple model that treats a system with an electron spin surrounded by homogeneously distributed nuclear moments.⁴ Taking the concentration of nuclear spins equal to the average concentration of the hydrogen atoms in a single crystal of complex **1**, the estimated T_2 relaxation time for the Mn spin is of the order of $\sim 5 \mu\text{s}$. This value is rather close to the experimentally obtained values of T_2 in frozen solutions at $T = 6 \text{ K}$ (Table I), suggesting that the proton-mediated mechanism is a relevant relaxation channel for Mn spins. This is, in fact, not surprising, since the intermolecular Mn-Mn interaction is unlikely in this case due to a big separation between the Mn complexes in the frozen solution. The spin-spin interaction of the isolated pair of the Mn ions inside the complex should contribute to the structure of the spectrum rather than to the paramagnetic relaxation. We hence suppose that the intradimer interaction can manifest itself in the relaxation only indirectly, e.g., as a source for a modulation of the spin-spin interaction between dimers in the solid phase. A strong reduction of T_2 at high temperature (Table I) is likely to be associated with increased molecular motion because of a softening of the glassylike frozen solution by approaching T_{melt} , as has been discussed before, e.g., in Refs. 25 and 26.

In the powder samples, in addition to the coupling to the subsystem of protons, there are obviously further significant

dephasing mechanisms which shorten the spin decoherence time of the Mn spins. Here, compared to frozen solutions, the decay of the electron spin echo signal at 6 K is by an order of magnitude faster and is not exponential (Fig. 2, Table I). Such a drastic difference suggests that spin-spin exchange and dipole-dipole interactions between the Mn spins give substantial contributions to the phase relaxation in the solid phase. The stretched exponential shape of the spin echo decay [Eq. (1)] may arise due to several reasons. Since typically the length of the microwave pulse corresponds to the spectral width of a few Gauss, not all spins contributing to an inhomogeneously broadened ESR line can be excited. This is also the case in the studied complexes where the central line of the ESR spectrum is 50–70 G broad.¹⁴ Hence the cross-relaxation between the excited spins which contribute to the spin echo signal and the nonexcited fraction of spins can take place by mutual spin flip-flops.^{20,21} Such spin-excitation transfer reduces the number of spins contributing to the echo signal and thus yields its additional decay. Other mechanisms, such as spin and spectral diffusion, might be also responsible for the observed kinetics of the phase relaxation.^{21–23} The spin-excitation transfer may lead to a spatial diffusion of the spin coherence (spin diffusion), which by reaching, e.g., the surface of the powder particles, may yield a fast phase relaxation. Furthermore, the modulation of local fields due to

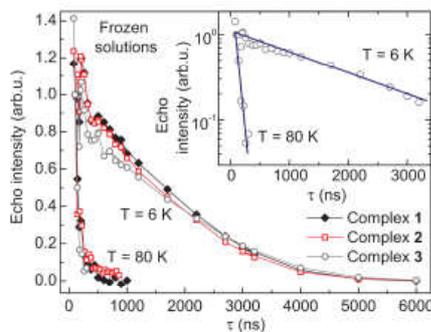


FIG. 3. (Color online) The intensity of the primary electron spin echo vs the time delay τ observed in the frozen solutions of the complexes **1**–**3** at $T = 6$ and 80 K. Inset: The presentation on the log-scale visualizes a single characteristic decay time T_2 .

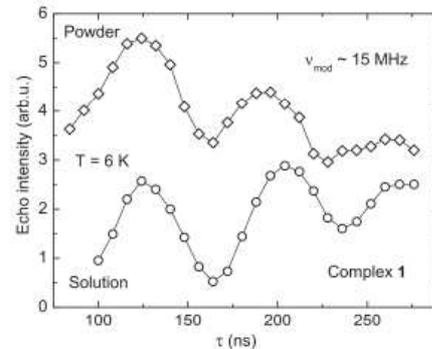


FIG. 4. The electron spin echo envelope modulation (ESEEM) observed on complex **1** in the powder form and in a frozen solution at $T = 6 \text{ K}$ using the primary echo sequence. The period of the modulation corresponds to the proton Larmor frequency ν_{H} (see text).

flip-flop processes may cause migration of the frequency of the excited spins (spectral diffusion), which can also contribute to the spin decoherence. Which of the above discussed diffusion mechanisms is dominating in the studied samples remains to be elucidated. However, the mere fact that the echo decay turns to a single exponential form upon dissolving the complexes in a solution suggests that *intermolecular* spin-spin interactions between the Mn ions are responsible for additional decoherence in powders.

Notably the spin decoherence time T_2^* and the exponent index b in **2** and **3** are appreciably reduced compared to complex **1** (Table I). This is in an apparent correlation with the increased values of the Mn magnetic moment in complexes **2** and **3** ($p_{\text{eff}} = 2.20 \mu_B$ and $2.67 \mu_B$, respectively) with respect to complex **1** whereby an appropriate ligand substitution the p_{eff} has been substantially reduced to $1.55 \mu_B$.¹⁴ This correlation further supports the conjecture that the electron spin decoherence in the studied complexes in the solid phase is driven by intermolecular spin-spin interactions at least at low temperatures.²⁷ At elevated temperatures the intermolecular magnetic coupling may become less relevant and other mechanisms of the phase relaxation, such as contributions from spin-lattice relaxation processes, spin diffusion, or molecular dynamics, may become

relevant. Possibly because of this, the spin echo decays, though remaining nonexponential, show deviations from the stretched exponential behavior [Eq. (1), Fig. 2].

In summary, we have studied the time and temperature evolution of the electron spin echo signals in a model binuclear Mn complex whose magnetic properties can be fine-tuned by a peripheral ligand substitution. We find that the decoherence of the electron spin ensemble is influenced by a number of factors. The factor which was also commonly discussed before is the hyperfine coupling of electron spins to the surrounding proton moments. Furthermore, we find that in the solid phase additional decoherence arises due to the intermolecular spin-spin interaction manifesting in the nonexponential decay of the electron spin echo. The occurrence of such multichannel relaxation paths might be of a generic character for molecular magnets in the solid phase and thus should be taken into account, e.g., regarding possible applications of exchange-coupled molecular magnet networks in quantum computation technologies.

This work was supported by the DFG through Grants Nos. FOR-1154, BU 887/13-1, KN 240/16-1, and He 1376/35-1, and by the RFBR through Grant No. 08-02-91952-NNIO.

^{*}y.krupsakaya@ifw-dresden.de

[†]v.kataev@ifw-dresden.de

¹D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, *Molecular Nanomagnets* (Oxford University Press, New York, 2006).

²M. N. Leuenberger and D. Loss, *Nature* **410**, 789 (2001).

³T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, and J. L. O'Brien, *Nature* **464**, 45 (2010).

⁴A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance* (Oxford University Press, Oxford, 2001).

⁵T. Prisner, M. Rohrer, and F. MacMillan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 279 (2001).

⁶L. V. Kulik, B. Epel, W. Lubitz, and J. Messinger, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13421 (2007).

⁷G. J. Yeagle, M. L. Gilchrist, R. M. McCarrick, and R. D. Britt, *Inorg. Chem.* **47**, 1803 (2008).

⁸L. V. Kulik, W. Lubitz, and J. Messinger, *Biochemistry* **44**, 9368 (2005).

⁹A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, and R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057201 (2007).

¹⁰C. Schlegel, J. van Slageren, M. Manoli, E. K. Brechin, and M. Dressel, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 147203 (2008).

¹¹S. Takahashi, J. van Tol, C. C. Beedle, D. N. Hendrickson, L.-C. Brunel, and M. S. Sherwin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 087603 (2009).

¹²A. Morello, P. C. E. Stamp, and I. S. Tupitsyn, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 207206 (2006).

¹³A. Szallas and F. Troiani, *Phys. Rev. B* **82**, 224409 (2010).

¹⁴V. Miluykov, I. Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, A. Parameswaran, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler *et al.*, *Organometallics* **29**, 1339 (2010).

¹⁵Pulse ESR studies of Mn clusters in biomolecules reveal similar clearly separated time scales for the T_1 and T_2 processes (see, e.g., Refs. 7 and 8).

¹⁶W. B. Mims, *Phys. Rev. B* **5**, 2409 (1972).

¹⁷S. A. G. Salikhov, K. M., and Y. D. Tsvetkov, *Electron Spin Echoes and Their Applications* (Science, Novosibirsk, 1979).

¹⁸In the case of the on-site coupling, the spread in frequencies of the allowed and forbidden ESR transitions between the hyperfine split levels that must be simultaneously excited to observe ESEEM is determined by a large on-site hyperfine constant (\sim some hundred MHz for Mn). This makes the observation of ESEEM technically difficult due to a limited bandwidth of the microwave pulse.¹⁹

¹⁹R. G. Larsen, C. J. Halkides, and D. J. Singel, *J. Chem. Phys.* **98**, 6704 (1993).

²⁰N. B. Blombergen, S. Shapiro, P. S. Persan, and J. O. Artman, *Phys. Rev.* **114**, 445 (1959).

²¹K. M. Salikhov and Y. D. Tsvetkov, in *Time Domain Electron Spin Resonance*, edited by L. Kevan and R. N. Schwartz (Wiley, New York, 1979), Chap. 7.

²²G. M. Zhidomirov and K. M. Salikhov, *J. Exp. Theor. Phys.* **56**, 1933 (1969).

²³A. D. Milov, K. M. Salikhov, and Y. D. Tsvetkov, *Fiz. Tverd. Tela* **15**, 1187 (1973).

²⁴J. Petersen, C. Gessner, K. Fisher, C. J. Mitchell, D. J. Lowe, and W. Lubitz, *Biochem. J.* **391**, 527 (2005).

²⁵R. Konda, J.-L. Du, S. S. Eaton, and G. R. Eaton, *Appl. Magn. Reson.* **7**, 185 (1994).

²⁶V. Kathirvelu, H. Sato, S. S. Eaton, and G. R. Eaton, *J. Magn. Reson.* **198**, 111 (2009).

²⁷A small reduction of T_2 from complex (1) to (2–3) for frozen solution samples could be presumably related to slight differences in the structure of the molecules which could affect intramolecular dipolar couplings.

Приложение 4

к отчету по 1 этапу
государственного контракта
от «24» октября 2011 г.
№ 16.740.11.0745

Список использованной литературы.

1 Miluykov V. Binuclear 1,2-Diphosphacyclopentadienyl Manganese (I) Complexes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties / V. Miluykov, I. Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, A. Parameswaran, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Buchner // *Organometallics*. – 2010. - V.29, №6. – P.1339–1342.