

ЕЛЬЦОВ Илья Владимирович

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cr(III)
С 2-ИМИДАЗОЛИНОВЫМИ НИТРОКСИЛАМИ

02.00.01-неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск-2004

Работа выполнена в Международном томографическом центре СО РАН

Научный руководитель

чл.-корр. РАН Овчаренко Виктор Иванович

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор Ларионов Станислав Васильевич

кандидат химических наук, доцент Чупахин Алексей Павлович

Ведущая организация

НИИ физической и органической химии

Ростовского-на-Дону государственного университета,

г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «19» мая 2004 г. в 10.00 на заседании
диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «9» апреля 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л. М. Буянова

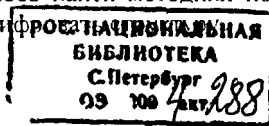
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химия координационных соединений (КС) переходных металлов со стабильными нитроксильными радикалами (НР) является одним из интенсивно развивающихся направлений современной неорганической химии. Образование КС при взаимодействии ионов металлов с парамагнитными лигандами – удобный метод конструирования гетероспиновых систем высокой размерности, перспективных для создания новых магнитных материалов. Присутствие в структуре КС нескольких парамагнитных центров (ПМЦ) — ионов металла и нитроксильных групп (НГ , $>\text{N}\cdot\text{O}$) — предполагает наличие между ними обменных взаимодействий, характер которых определяется взаимным расположением ПМЦ в кристалле. Для реализации высокоэффективных обменных взаимодействий между ПМЦ лигандов и иона металла в гетероспиновых системах на основе КС с нитроксилами желательно реализовать прямую координацию НГ ионом металла. Однако ввиду того, что НГ обладает достаточно слабыми донорными свойствами, металл приходится вводить в реакцию в виде специфической металлсодержащей координационной матрицы, которая понижает на нем электронную плотность и увеличивает его акцепторную способность до такой степени, чтобы ион металла мог координировать НГ. Дополнительные ограничения на используемые металлсодержащие матрицы накладывают также её растворимость в различных органических средах, её кинетическая устойчивость, а также пространственная доступность металла. Столь жесткие требования к металлсодержащей матрице, вводимой в реакцию с НР, привели к тому, что на сегодняшний день круг таких матриц достаточно ограничен. Поэтому введение в дизайн молекулярных магнетиков новых металлсодержащих матриц актуально для обсуждаемой области исследований.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских планов Международного томографического центра СО РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 00-03-32987; 01-03-06176 мас; 02-03-06183); гранта Американского фонда гражданских исследований и Минобразования (BRNE, REC-008, NO-008-X1), а также Интеграционных проектов СО РАН.

Цель исследования состояла в изучении возможности синтеза новых типов гетероспиновых систем на основе теноилтрифторацетоната $\text{Cu}(\text{II})$, трехъядерного карбоксилата $\text{Cr}(\text{III})$ и внутрикомплексных соединений $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ с производными 2-имидазолинового нитроксила.

Научная новизна работы. В ходе проведенного исследования разработаны методики синтеза 23 новых кристаллических фаз $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$. Для 17 из них удалось найти методики получения соединений в виде монокристаллов и расшифровать их структуру.



Продемонстрирована принципиальная возможность использования реакции металлсодержащей матрицы теноилтрифторацетоната Cu(II) $[\text{Cu}(\text{tta})_2]$ с 2-имидазолиновыми нитронилнитроксилами при конструировании гетероспиновых систем. Показано также, что при взаимодействии $[\text{Cu}(\text{tta})_2]$ и нитроксилов могут образовываться структуры высокой размерности. Взаимодействием $[\text{Cu}(\text{tta})_2]$ с 5'-(1,3-диметилпиразол)-замещенным нитронилнитроксилом получено соединение, существующее в виде двух полиморфных модификаций с чрезвычайно малыми различиями в структуре. Установлено, что, несмотря на малые различия в структуре молекул полиморфов, их магнитные свойства могут отличаться существенным образом.

Разработана методика синтеза и определена структура первого гетероспинового координационного соединения на основе трехъядерной матрицы $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и 4'-пиридилзамещенного 2-имидазолинового нитронилнитроксила. Найдено, что это координационное соединение при взаимодействии с гексафторацетилацетонатами Mn(II) и Ni(II) способно образовывать разнометалльные комплексы.

Разработаны методики синтеза первых внутрикомплексных бисхелатов Cu(II) , Ni(II) и Co(II) с 2'-фенолзамещенными иминонитроксилами 2-имидазолинового ряда. Показано, что повышение π -донорной способности заместителя в фенильном кольце парамагнитного лиганда приводит к уплощению координационного полиэдра иона Cu(II) . Установлено, что в твердых фазах координационных соединений Cu(II) , Ni(II) и Co(II) с 2-имидазолиновыми шиффовыми основаниями преобладают внутримолекулярные обменные взаимодействия ферромагнитного характера, величина которых достигает 350 см^{-1} .

На основании магнетохимических измерений твердых образцов и исследования температурной зависимости спектров ^1H -ЯМР растворов сделан вывод о стремлении молекул комплексов Ni(II) с 2-имидазолиновыми шиффовыми основаниями к образованию координационных полиэдров с тетраэдрическим окружением иона металла.

Практическая значимость работы заключается в разработке методик синтеза новых гетероспиновых комплексов металлов со стабильными нитроксильными радикалами. Предложенные методики носят общий характер и могут быть полезны другим исследователям. Результаты рентгеноструктурного исследования 10 новых гетероспиновых комплексов, полученных автором, вошли в активно используемую научной общественностью Кембриджскую кристаллографическую базу данных (ККБД).

На защиту выносятся:

- 1) методики синтеза первых гетероспиновых комплексов теноилтрифторацетоната Cu(II) с 2-имидазолиновыми нитроксилами, исследование их структуры и магнитных свойств;
- 2) синтез и результаты исследования первого гетероспинового комплекса на основе трехядерного ацетата Cr(III) с 2-(4'-пиридин)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксидом;
- 3) приоритетные данные по синтезу и физико-химическому исследованию внутрикомплексных соединений Cu(II), Ni(II) и Co(II) с основаниями Шиффа на основе спин-меченого 2-имидазолина.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на VII Международной конференции по молекулярным магнетикам (San Antonio, США; 2000); VIII Международной конференции по молекулярным магнетикам (Valencia, Испания, 2002); Первой Всероссийской конференции по высокоспиновым молекулам и молекулярным ферромагнетикам (Черноголовка, 2002), Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 1999, 2001, 2002).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, включая тезисы 8 докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав, в которых изложены основные результаты исследования, выводов, списка цитированной литературы и приложений. Работа изложена на 131 странице, содержит 70 рисунков, 4 схемы, 5 таблиц и 15 страниц приложений. Список литературы включает 151 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре рассмотрены имеющиеся на сегодняшний день данные по использованию различных металлсодержащих акцепторных матриц в конструировании высокоразмерных гетероспиновых систем на основе КС переходных металлов с 2-имидазолиновыми нитроксилами. Обзор литературы завершается постановкой задачи исследования.

В экспериментальной части описаны использовавшиеся физико-химические методы исследования и анализа соединений, методики синтеза НР и КС с этими радикалами.

Основной раздел диссертации посвящен результатам и обсуждению проведенного исследования комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Cr(III) с 2-имидазолиновыми НР (табл.1).

Таблица 1. Список радикалов, использованных в работе

Радикал	Символ
	L^1
	L^2
	L^3 ($R^1 = CH_3$; $R^2 = H$) L^4 ($R^1 = C_2H_5$; $R^2 = H$) L^5 ($R^1 = C_3H_7$; $R^2 = H$) L^6 ($R^1 = CH_3$; $R^2 = CH_3$)
	L^7
	L^8
	HL^9 ($R^3 = H$; $R^4 = H$) HL^{10} ($R^3 = H$; $R^4 = Br$) HL^{11} ($R^3 = H$; $R^4 = NO_2$) HL^{12} ($R^3 = NO_2$; $R^4 = Br$) HL^{13} ($R^3 = NO_2$; $R^4 = H$)

Комплексы теноилтрифторацетоната Cu(II) с нитроксилами

Попытки выделить КС теноилтрифторацетоната Cu(II) с НР, не содержащими донорных атомов, кроме атома кислорода НГ, как в условиях ранее описанных для комплексов с $Cu(hfac)_2$, так и при других параметрах синтетической системы (температура, растворитель, соотношение реагентов) оказались безуспешными. Это указывало на существенно более слабую акцепторную способность $Cu(tta)_2$ по сравнению с $Cu(hfac)_2$.

Вследствие этого мы перешли к НР, содержащим, наряду с N-O, другие значительно более сильные донорные группы. В качестве таких лигандов были выбраны пиридинзамещенные нитронилнитроксины: L^1 и L^2 . Несмотря на их структурное родство, взаимодействия $Cu(tta)_2$ с ними приводило к образованию соединений различного состава: $Cu(tta)_2(L^1) \cdot 0,5C_6H_6$ (I) и $Cu(tta)_2(L^2)_2 \cdot C_7H_8$ (II).

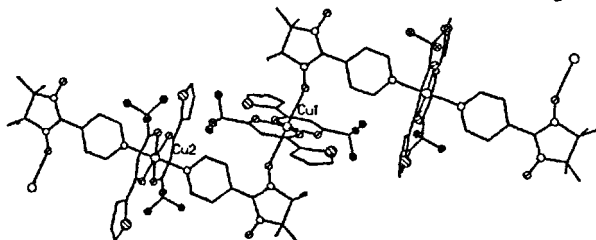
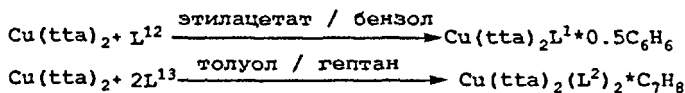


Рис. 1.

Эти КС образовывались вне зависимости от соотношения исходных реагентов, что свидетельствовало в пользу их индивидуальности. Строение твердой фазы I можно представить как упаковку зигзагообразных цепочек с мотивом "голова-голова" (рис. 1).

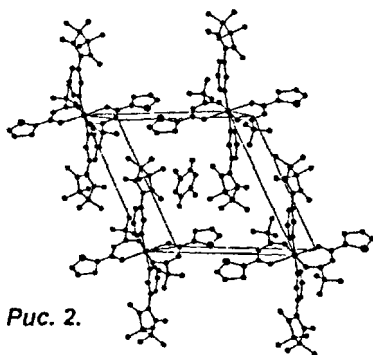
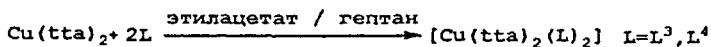


Рис. 2.

Структура II представляет собой упаковку молекул $\text{Cu}(\text{tta})_2(\text{L}^2)_2$, чередующихся с молекулами толуола (рис. 2).

При взаимодействии $\text{Cu}(\text{tta})_2$ со спин-мечеными пиразолами L^3 и L^4 были выделены $[\text{Cu}(\text{tta})_2(\text{L}^3)_2]$ (III) и $[\text{Cu}(\text{tta})_2(\text{L}^4)_2]$ (IV) (рис. 3), обладающие молекулярным строением твердой фазы. Образование цепочно-полимерных КС зарегистрировано не было. В структуре III, в которой парамагнитный лиганд содержит меньший по размеру заместитель в пиразольном цикле, между молекулами существуют контакты $\text{S} \dots \text{S}$ ($d_{\text{SS}} = 3,484 \text{ \AA}$), не превышающие по величине суммы вандер-ваальсовых радиусов атомов S.



В структуре IV эти расстояния значительно длиннее ($d_{\text{SS}} = 4,384 \text{ \AA}$). Т.е. удлинение алифатического заместителя в пиразольном фрагменте парамагнитного лиганда привело к существенному увеличению расстояния $\text{S} \dots \text{S}$ между соседними молекулами и, как следствие, к формальному переходу от цепочечной структуры к молекулярной.

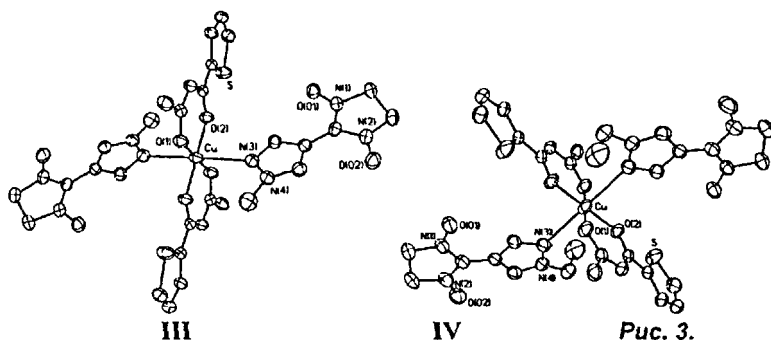
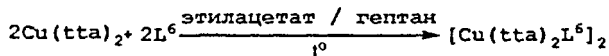


Рис. 3.

Увеличение длины алифатического заместителя в лигандах при переходе от III к IV приводит к увеличению длины связи Cu-N_{Pz} , что можно объяснить стерическими затруднениями, создаваемыми стереохимически жесткой матрицей $\text{Cu}(\text{tta})_2$. Это предположение подтверждает и то, что при взаимодействии $\text{Cu}(\text{tta})_2$ с L^5 в тех же условиях не удалось выделить гетероспиновое КС.

Подтверждением больших стерических затруднений, создаваемых теноильным фрагментом, служит КС с L^6 . Вне зависимости от соотношения исходных реагентов и условий синтеза в данном случае образуется продукт только одного состава $[\text{Cu}(\text{tta})_2\text{L}^6]_2$. Это соединение



удалось выделить в виде двух полиморфных модификаций (V и VI), которые образовывались в реакционной смеси одновременно. Кристаллы V и VI разделяли механически. В обеих структурах окружение Си представляет собой квадратную пирамиду, плоскость которой образована четырьмя атомами О двух tta-лигандов ($d_{\text{Cu-Otta}} = 1,921 - 1,943 \text{ \AA}$), а аксиальную позицию занимает атом N пиразольного цикла ($d_{\text{Cu-N}} = 2,428$ в V и $2,366 \text{ \AA}$ в VI) (рис. 4). Ц.а. приподнят над основанием пирамиды, что является дополнительным препятствием для координации второй молекулы НР. Молекулы $\text{Cu}(\text{tta})_2\text{L}^2$ связаны в двухъядерные ассоциаты за счет контактов $\text{Cu} \cdots \text{S}$. Различия в молекулярном строении приводят к значительным различиям в межмолекулярных контактах: $\text{Cu} \cdots \text{S}$ $3,848$ и $3,596 \text{ \AA}$, $\text{N1-O1} \cdots \text{O1'-N1'}$ $4,372$ и $3,454 \text{ \AA}$, $\text{N2-O2} \cdots \text{O1'-N1'}$ $4,962$ и $4,631 \text{ \AA}$, $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ $5,547$ и $6,805 \text{ \AA}$ в случае V и VI соответственно.

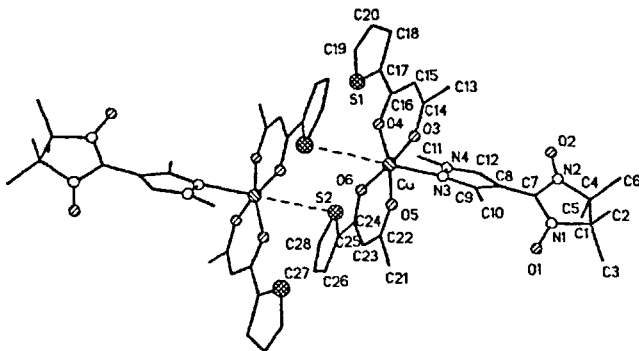


Рис. 4.

Различие расстояний между ПМЦ в полиморфах обуславливает различие их магнитных свойств. Отсутствие температурной зависимости $\mu_{\text{эф}}$ в области 2-300 К для V (рис. 5) указывает на пренебрежимо малые обменные взаимодействия между ПМЦ В VI, для которого расстояния Cu-S и Si-Si в димере $\{(L^6)(tta)_2Cu \dots Cu(tta)_2(L^6)\}$ существенно короче, чем в V, присутствуют эффективные каналы обмена (рис. 5).

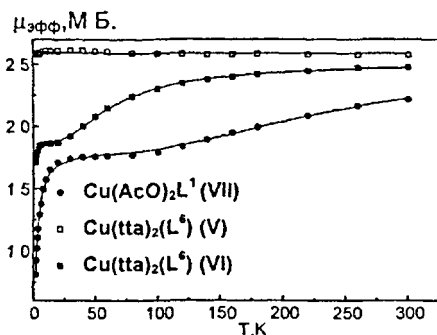
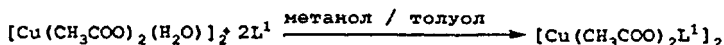


Рис. 5.

В высокотемпературной области зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для VI хорошо описывается моделью димера Cu(II)-Cu(II) с величиной $J = -45 \text{ см}^{-1}$. Значение $\mu_{\text{эф}} \sim 1,8\beta$ при $T < 20 \text{ К}$ указывает на практически полное спаривание спинов в обменно-связанном димере Cu(II)-Cu(II).

С целью подтверждения правомерности использования модели обменно-связанных димеров $\{Cu-Cu\}$ при описании свойств VI, был синтезирован заведомый гетероспиновый димер "классического" типа $[Cu(CH_3COO)_2(L^1)]_2$ (VII) (рис. 6).



жесткость $\text{Cu}(\text{tta})_2$ накладывают существенные ограничения на НР, используемые при получении гетероспиновых соединений, что уменьшает число возможных типов КС (по сравнению с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$). Основной особенностью матрицы $\text{Cu}(\text{tta})_2$ является то, что присутствие донорного атома S служит благоприятным фактором для образования коротких межмолекулярных контактов $\text{M}\dots\text{S}$ или $\text{S}\dots\text{S}$.

Металлсодержащая матрица на основе трехъядерного ацетата Cr(III)

Была предпринята попытка введения в дизайн молекулярных магнетиков трехъядерной матрицы $\{[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+\}$. Потенциально, её использование давало шанс на самосборку 2-D структур при наличии в реакционной системе соответствующих "строительных" молекулярных блоков (схема на рис.8). Однако использование в качестве сшивающих мостиков функционально незамещенных НР невозможно, так как слабые донорные свойства НГ

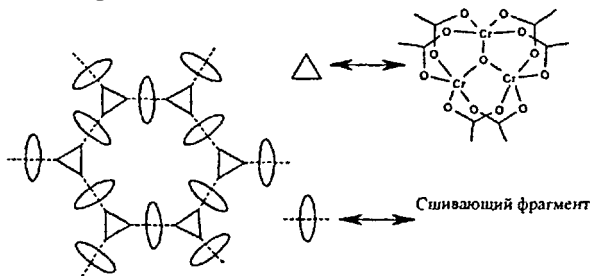
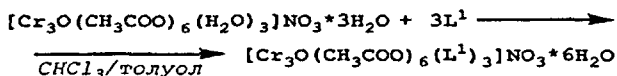


Рис. 8.

не позволяют замещать молекулы H_2O в апикальных позициях $\{[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+\}$. В связи с этим базовую гетероспиновую систему строили на основе трехъядерного фрагмента и L^1 . Взаимодействие $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с L^1 приводило к образованию кристаллов $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L}^1)_3]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IX) с высоким выходом (рис.9).



На воздухе монокристаллы IX крайне неустойчивы. Решить их структуру удалось после запаивания монокристалла вместе с маточным раствором в капилляр. Несмотря на то, что структура соединения достаточно "рыхлая" и содержит в полостях очень большое количество кристаллизационных молекул воды, в ней существуют короткие расстояния между атомами O нитроксильных групп (3,358 Å) (рис. 9)

соседних фрагментов $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L}^1)_3]$, позволяющие в магнетохимическом плане рассматривать IX как систему цепочек, развивающихся вдоль направления, ортогонального плоскости Cr_3 .

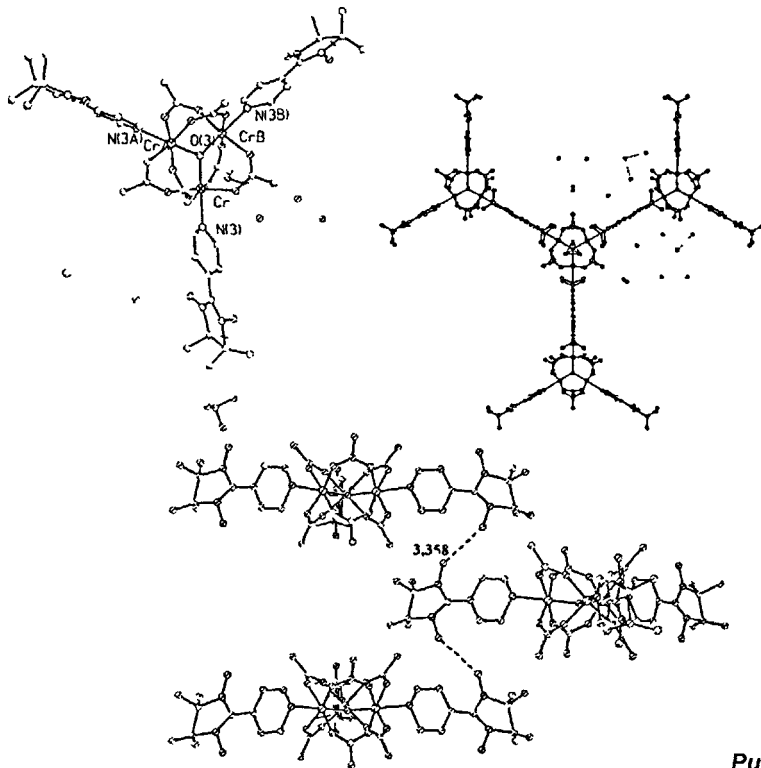


Рис. 9.

Поскольку IX синтезировали с целью дальнейшего использования в качестве строительного блока в синтезе высокоразмерных структур, была предпринята попытка сшить отдельные фрагменты $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L}^1)_3]$ дополнительно вводимыми матрицами $\text{M}(\text{hfac})_2$. Однако взаимодействие $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с IX привело к образованию известного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^1)_2$ или (при более длительной выдержке реакционной смеси) к $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^8)_2$ (XII) (рис. 10) XII был получен также встречным синтезом - непосредственным взаимодействием стехиометрических количеств $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и L^8

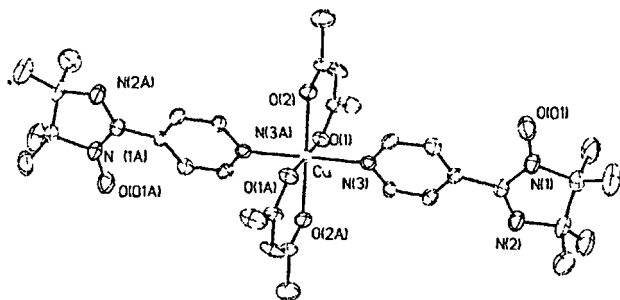
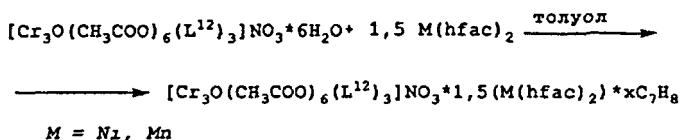


Рис.10.

Таким образом, было показано, что взаимодействие IX с Cu(hfac)_2 приводит к разрушению трехъядерного КС с нитроксидом. Фактически, на первом этапе в растворе протекает обменная реакция, в результате которой НР отрывается от карбоксилатной матрицы и присоединяется к матрице Cu(hfac)_2 . Далее происходит кристаллизация $[\text{Cu(hfac)}_2]_3(\text{L}^1)_2$ или КС с деоксигенированным НР.

Взаимодействие IX с M(hfac)_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$) протекало иначе. Удаление растворителя из реакционной смеси приводило к образованию в большинстве опытов маслянистой густой фазы зеленого цвета. В ряде случаев в этой фазе образовывались отдельные кристаллы в виде пластинок, которые удавалось отмыть от общей массы холодным толуолом или бензолом только за счет их более медленного растворения. По данным элементного анализа, выделенным твердым фазам были приписаны формулы: $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L}^1)_3]\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{Mn(hfac)}_2 \cdot 0,5\text{C}_7\text{H}_8$ (X) и $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L}^1)_3]\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{Ni(hfac)}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (XI).



Молекулярная масса таких субъединиц >2000 , и, используя лишь данные элементного анализа, можно достаточно широко варьировать состав фазы. В данном случае необходимо прямое рентгеноструктурное исследование. Однако для X и XI этого сделать не удалось, поскольку эти стеклообразные фазы рентгеноаморфны. По данным ИК-спектроскопии и магнетохимического исследования разнометалльные X и XI не являются смесью исходных компонентов, а представляют собой новые фазы. Опираясь на структуру IX, можно предполагать полимерное строение X и XI. Определенным подтверждением полимерного строения X и XI служит типичная для ВМС затрудненная кристаллизация и образование вязких масс.

Так же, как и в случае с Cu(hfac)_2 , через некоторое время растворы разнометалльных КС Ni(II) и Mn(II) с IX изменяют зеленую окраску на

красную. Продукты, выделяемые из данных систем, также имеет вид густого масла, закристаллизовать которое не удалось. Поэтому далее его не исследовали. Тем не менее, изменение окраски реакционной смеси позволяет предположить, что, как и в случае с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, в данных системах также происходит восстановление нитронилнитроксила L^1 до его иминного производного L^8 .

Таким образом, полученные данные-показывают, во-первых, что на основе трехядерных карбоксилатных матриц возможно образование гетероспиновых КС с НР. Во-вторых, эти трехядерные КС с НР можно вводить в дальнейшие реакции с другими металлосодержащими матрицами и получать разнометалльные гетероспиновые комплексы, т.е. использовать их в качестве строительных блоков в синтезе структур высокой размерности. Однако выбор $\text{M}(\text{hfac})_2$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$, в качестве дополнительных металлосодержащих матриц может приводить к образованию некристаллизующихся масел.

Комплексы с фенолзамещенными 2-имидазолиновыми иминонитроксилами

Причина интереса к КС с иминонитроксилами $\text{HL}^9\text{-HL}^{13}$ заключается в хелатообразующей функции фрагмента $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$ лиганда, способствующей образованию КС с эффективными внутримолекулярными обменными каналами между неспаренными электронами ПМЦ. При этом для бисхелата ML_2 остается возможность повышения размерности структуры за счет увеличения КЧ центрального атома до 6. Способность таких блоков к самосборке в слоисто-полимерные или каркасные структуры была показана раньше на примере КС с 3-имидазолиновыми НР. Однако для них наличие в структуре обменного канала $(\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{O}\bullet)$ sp^3 -гибридного атома С приводило к низким энергиям внутримолекулярного обмена ($J < 30 \text{ см}^{-1}$). Переход к 2-имидазолиновым производным позволял ожидать более высоких значений внутримолекулярного обмена.

В связи с тем, что собственно HL^9 , HL^{10} и HL^{13} в свободном виде выделить не удалось, при синтезе КС использовали растворы этих лигандов, которые нейтрализовывали триэтиламин. Далее при синтезе $[\text{CuL}^9_2]$, $[\text{CuL}^{10}_2]$, и $[\text{CuL}^{13}_2]$ в реакционную систему вводили металл с заведомым избытком, чтобы максимально связать парамагнитный анион, так как, будучи связанными в комплекс, эти лиганды кинетически значительно более устойчивы, чем в свободном состоянии. То, что при этом (независимо от соотношения M:L) воспроизводимо образовывались внутрикомплексные бисхелаты ML_2 , свидетельствовало в пользу индивидуальности выделенных КС.

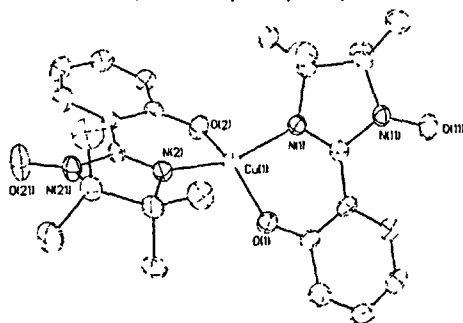
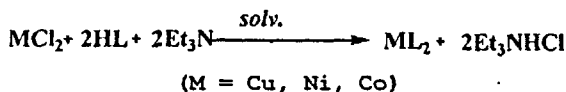


Рис. 11.

Поскольку структуры молекул этих соединений подобны, то в качестве примера на рис. 11 приведено лишь строение $[\text{CuL}^9_2]$. На основании данных рентгеноструктурного анализа для серии CuL^n_2 сделан вывод, что введение в фенильное кольцо π -донорного заместителя приводит к уплощению координационного полиэдра.

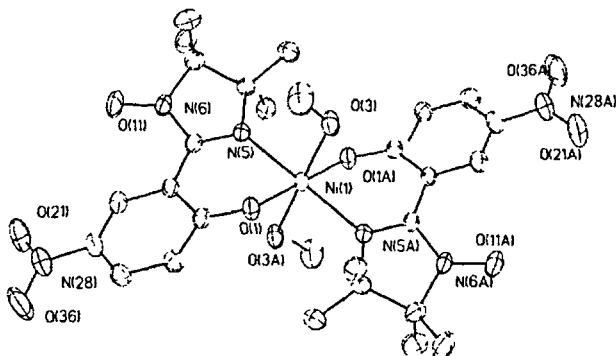


Рис. 12.

Для Ni(II) удалось выделить КС состава $[\text{NiL}^{11}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$, в котором КЧ металла равно 6 (рис. 12). Соединение образуется только в том случае, когда в реакционной смеси ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) преобладает спирт. При недостатке CH_3OH образуется $[\text{NiL}^{11}_2]$. КС Cu(II) и Co(II) с этим же лигандом и синтезированные в условиях аналогичных получению $[\text{NiL}^{11}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$, имеют тетраэдрическое окружение ц. а. и для них не зарегистрирована способность координировать молекулы спиртов. Можно полагать, что введение еще одного (дополнительно к NO_2) акцепторного заместителя в Ph-кольцо может быть благоприятным для образования октаэдрических КС, т.е. может увеличить шанс получения гетероспиновых

соединений высокой размерности. Однако к настоящему времени разработать методы синтеза таких НР не удалось.

Другим способом получения высокоразмерной гетероспиновой структуры может служить связывание молекул ML_2 через нитроксильные группы дополнительной акцепторной матрицей, например, $M(hfac)_2$, как в случае с IX. Мы предприняли попытку сшить между собой CuL^{11}_2 с помощью дополнительно вводимой матрицы $Cu(hfac)_2$. Достаточно неожиданно выяснилось, что образующееся КС соответствует формуле $[Cu(hfac)L^{11}]_2 \cdot CH_2Cl_2$ и имеет строение в виде centrosymmetричного димера (рис. 13).

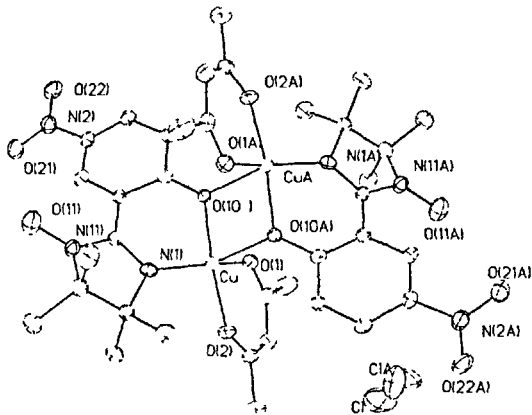


Рис. 13.

Для $[NiL^{11}_2]$ и $[NiL^{12}_2] \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ предположение о тетраэдрическом окружении ц.а. было подтверждено исследованием температурной зависимости спектров 1H -ЯМР растворов соединений. Это достаточно нетривиальный факт, поскольку хорошо известно, что для КС Ni(II) с шиффовыми основаниями более характерно квадратное окружение ц.а.

На рис. 14 приведены спектры растворов $[NiL^{11}_2]$ и свободного L^{11} в CD_2Cl_2 . Видно, что, по сравнению со свободным лигандом, в комплексе Ni(II) сужает линии, и вносит существенный вклад в парамагнитные сдвиги сигналов. Если бы ц.а. находился в квадратном окружении, т.е. ион Ni(II) был бы в диамагнитном состоянии, наблюдать подобные эффекты было бы невозможно.

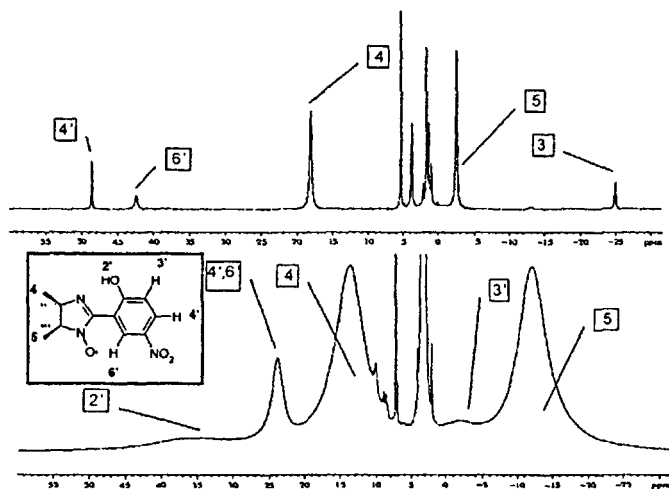


Рис. 14 Спектры ^1H -ЯМР NiL^{11} (вверху) и L^{11} (внизу) при 284K

На рис. 15 показана достаточно сложная эволюция спектра ^1H -ЯМР для $[\text{NiL}^{12}]$ при изменении температуры, хотя так же, как и в случае $[\text{NiL}^{11}]$, в спектре $[\text{NiL}^{12}]$ при любой температуре наблюдается сужение линий и общий сдвиг спектра в область слабого поля по сравнению со спектром свободного радикала L^{12} , подтверждающие парамагнитное состояние иона металла.

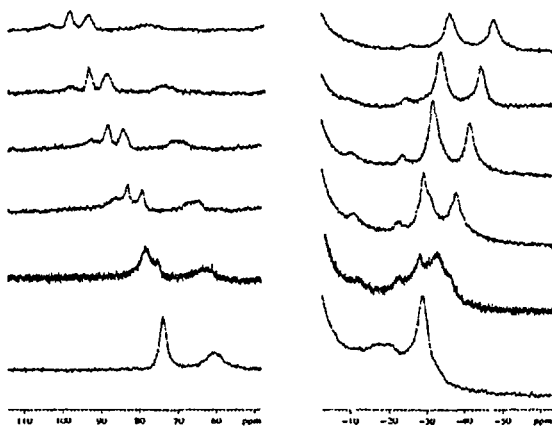


Рис. 15. Спектры ^1H -ЯМР для NiL^{12} при 189; 198; 208; 217; 226; 235 K (повышение температуры сверху вниз)

Магнетохимическое изучение полученных фаз КС показало, что в большинстве из них реализуются сильные внутримолекулярные обменные взаимодействия ферромагнитного характера с энергией обмена $20\text{--}350\text{ см}^{-1}$ и слабые антиферромагнитные взаимодействия между молекулами КС. В высокотемпературной области преобладающим взаимодействием является обмен между неспаренными электронами металла и радикала через иминный атом N имидазолинового цикла.

Экспериментальные данные, приведенные в настоящем разделе, показывают, что в синтезированных КС металлов с 2'-гидроксифенильными производными 2-имидазолинового иминонитроксила реализуются очень большие величины обменных взаимодействий ферромагнитного характера. Это дает основание надеяться, что структурная модификация лиганда (усиление его акцепторной способности за счет введения дополнительных электроноакцепторных групп и/или введение дополнительных донорных атомов и групп в фенильный заместитель) позволит в будущем получить широкий спектр гетероспиновых КС с высокими энергиями внутримолекулярного обмена ($>100\text{ см}^{-1}$) и, возможно, с полимерным строением твердой фазы. Повышение энергии обмена делает вероятным получение такого типа магнитно-активных КС, в которых не только внутри-, но и межмолекулярные обменные взаимодействия будут достаточно высоки, что является благоприятным фактором для получения молекулярных магнетиков на основе КС с НР с критическими температурами порядка 100 К , т.е. с температурами выше температуры кипения жидкого азота.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза 23 новых кристаллических фаз Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cr(III), для 17 из которых определена кристаллическая и молекулярная структура.

2. Выделены первые координационные соединения теноилтрифторацетоната Си(II) $[\text{Cu}(\text{tta})_2]$ с 2-имидазолиновыми нитронилнитроксилами. Показано, что при взаимодействии $[\text{Cu}(\text{tta})_2]$ и нитроксидов могут образовываться структуры высокой размерности. Тем самым продемонстрирована возможность использования металлсодержащей матрицы $[\text{Cu}(\text{tta})_2]$ при конструировании гетероспиновых систем.

3. Найдено, что разнолигандный комплекс $[\text{Cu}(\text{tta})_2]$ с 5'-(1,3-диметилпиразол)-замещенным нитроксидом может существовать в виде двух полиморфных модификаций. Показано, что, несмотря на малые различия в структуре молекул полиморфов, их магнитные свойства отличаются существенным образом.

4. Синтезировано первое гетероспиновое координационное соединение на основе трехъядерной матрицы $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и 4'-пиридилзамещенного 2-имидазолинового нитронилнитроксила. Установлено, что оно при взаимодействии с гексафторацетилацетонатами Mn(II) и Ni(II) образует разнометалльные комплексы.

5. Разработаны методики синтеза первых внутрикомплексных бисхелатов Cu(II), Ni(II) и Co(II) с 2'-фенолзамещенными иминонитроксилами 2-имидазолинового ряда. Показано, что повышение π -донорной способности заместителя в фенильном кольце парамагнитного лиганда приводит к уплощению координационного полиэдра иона Cu(II).

6. Установлено, что в твердых фазах координационных соединений Cu(II), Ni(II) и Co(II) с 2-имидазолиновыми шиффовыми основаниями преобладают внутримолекулярные обменные взаимодействия ферромагнитного характера, величина которых составляет 20 - 350 см⁻¹. На основании магнетохимических измерений твердых образцов и исследования температурной зависимости спектров ¹H-ЯМР растворов сделан вывод о стремлении молекул комплексов Ni(II) с 2-имидазолиновыми шиффовыми основаниями к образованию координационных полиэдров с тетраэдрическим окружением иона металла.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1 Ельцов И.В. «Синтез и исследование комплексов металлов 1-го переходного ряда со стабильными нитроксильными радикалами 2-имидазолинового ряда» // Материалы XXXVII международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 12-16 апреля 1999, стр 127

2 Ельцов И В , Романенко Г В , Шведенков, Ю.Г., Фокин С В , Овчаренко В И «Синтез и исследование теноилтрифторацетонатных комплексов металлов с 2-имидазолиновыми нитроксилами» // Труды XXXVII международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 12-16 апреля 1999, стр 65

3 Ilia V Yeltsov, Victor I Ovcharenko, Vladimir N Ikorsk, Galina V Romanenko, Sergey F Vasilevsky "New metal-containing acceptor matrix in design of heterospm complexes" // The VII-th international conference on molecule-based magnets, San Antonio, Texas, USA, September 16-21, 2000, section E-29

4 G Romanenko, I El'tsov, V Ovcharenko "Crystal structure of two modifications of $\text{Cu}(\text{tta})_2$ complex with nitronylmroxide" // 19th European Crystallographic Meeting, Nancy, August 25-31, 2000, p 417

5 Ельцов И.В. «Теноилтрифторацетонат Cu(II) в дизайне гетероспиновых систем» // Материалы XXXIX международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 9-13 апреля 2001, стр 97

6 Ilia Yeltsov, Victor Ovcharenko, Vladimir Ikorsk, Galina Romanenko Sergey Vasilevsky 'Copper(II) thenoylnfluoroacetate as acceptor matrix in design of heterospm complexes' // Polyhedron, 2000, 20, pp 1215-1222

7 Романенко Г В , Ельцов И В , Овчаренко В.И., «Строение комплексов $\text{Cu}(\text{tta})_2$ с пиразотзамещенными нитрони шитроксилами» // Журнал структурной химии, 2002. 43, №4, стр 752-756

8 Ельцов И В , Овчаренко В.И., Романенко Г.В., Икорский В.Н., Фокин С В , Василевский С Ф , Сагдеев Р З , «Новые металлосодержащие матрицы в дизайне гетероспиновых комплексов» // Высокоспиновые молекулы и молекулярные ферромагнетики Первая всероссийская конференция, Черногловка, 18-21 марта 2002, стр 21

9 Третьяков Е В , Ельцов И В , Романенко Г В , Овчаренко В И , Сагдеев Р З , «Семейство хелатообразующих парамагнитных лигандов на основе 2-(2-гидроксифенил)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксила» // Высокоспиновые молекулы и молекулярные ферромагнетики Первая всероссийская конференция, Черногловка, 18-21 марта 2002, стр 51

10 Ельцов И В «Первые комплексы металлов с парамагнитными 2-имидазолиновыми шиффовыми основаниями» // Материалы XL международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 16-18 апреля 2002, стр 59

11 Eugene Tretyakov, Ilia V Eltsov, Sergey Fokin, Victor I Ovcharenko 'New nitronyl and imino nitroxides in design of molecular magnets" // The VIH-th international conference on molecule-based magnets, Valencia, Spain, October 5-10, 2002, section B-35

12 Eugene V Tretyakov, Ilia V Eltsov, Sergey V Fokin, Yum G Shvedenkov, Galina V Romanenko, and Victor I Ovcharenko Synthesis of 2-iminomtroxide-substituted phenols and pyndine-3-oles Copper(II) complexes with imino nitroxides containing 2-hydroxyphenyl substituents" // Polyhedron, 2003, 22, pp 2499-2514

Подписано к печати "5" апреля 2004г.
Тираж 100 экз. Заказ № 219.
Отпечатано "Документ-Сервис", 630090,
Новосибирск, Институтская 4/1, тел. 356-600

№ - 7186