

На правах рукописи

МАРЮНИНА Ксения Юрьевна

**СИНТЕЗ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ
ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА Cu(II) И
ПИРАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫХ
РАДИКАЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ТЕРМИЧЕСКИ
ИНДУЦИРОВАННЫМИ МАГНИТНЫМИ АНОМАЛИЯМИ**

02.00.01-неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск-2006

Работа выполнена в Институте "Международный томографический центр"
СО РАН и Научно-образовательном центре Новосибирского
государственного университета "Молекулярный дизайн и экологически
безопасные технологии"

Научный руководитель

член-корреспондент РАН, доктор химических наук,
профессор Овчаренко Виктор Иванович

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор Ларионов Станислав Васильевич
доктор химических наук, профессор Болдырева Елена Владимировна

Ведущая организация

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
г. Нижний Новгород

Защита состоится «13» декабря 2006 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 «_____» октября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Л. М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. К настоящему времени накоплен значительный объем информации по химии координационных соединений (КС) металлов с нитроксильными радикалами (НР) и конструированию различных гетероспиновых систем на их основе. Тем не менее, число КС с НР непрерывно растет, и обнаруживаются все новые особенности в химическом поведении и физических свойствах этих соединений. Повышенный интерес исследователей, работающих в данной области, вызвали недавно обнаруженные соединения бис(гексафторацетонато)меди(II) [далее $\text{Cu}(\text{hfac})_2$] с пиразолилзамещенными НР, претерпевающие разнообразные структурные перестройки, которые, в свою очередь, вызывают появление магнитных аномалий сходных со спиновыми переходами (СП) по характеру зависимости эффективного магнитного момента (μ_{eff}) от температуры. Поскольку явление спин-кроссовера не может наблюдаться в системе состоящей из отдельных d^9 парамагнитных центров, то основное отличие СП, обнаруженных для комплексов Cu(II) с НР, заключено в возможности изменения спиновой мультиплетности в целом для всего гетероспинового обменного кластера, содержащего два или более парамагнитных центра, в результате структурной перестройки координационного окружения ян-теллеровского иона металла. Механическая устойчивость кристаллов при прохождении области фазового перехода позволила установить взаимосвязь структурной динамики и магнитных свойств и дать объяснение наблюдаемым аномалиям. Открытие принципиально новых систем, способных проявлять магнитные аномалии сходные со СП, потребовало их систематического изучения. В свою очередь, необходимость понимания магнитно-структурных корреляций, присущих природе обсуждаемых соединений, обуславливает актуальность расширения объектной базы, т.е. разработку синтетических подходов к их созданию. Требуют также проверки возможности управляемого влияния на характеристики фазового перехода за счет введения различного типа сольватных молекул, получения твердых растворов соединений, что и обусловило актуальность настоящего исследования.

Целью работы служила систематическая разработка методик синтеза и физико-химическое изучение комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолилзамещенными нитронилнитроксильными радикалами (L^R), способных претерпевать магнитные аномалии. Предполагалось целенаправленное получение рядов новых комплексов, позволяющих провести поиск эффективных способов химического воздействия на характер и температуру СП, который включал изучение возможности получения разнометалльных и разнолигандных гетероспиновых твердых растворов, а также исследование возможного влияния сольватных молекул, как наполнителей пространства, на магнетохимические и структурные характеристики твердых фаз.

Научная новизна работы. В ходе проведенного исследования разработаны методики синтеза новых кристаллических фаз гетероспиновых комплексов на основе металлсодержащих матриц $M(hfac)_2$, где $M = Cu(II)$, $Mn(II)$, $Co(II)$ и $Ni(II)$, и спин-меченыи пиразолов. Для 17 из них расшифрована молекулярная и кристаллическая структура. Получен новый тип разнометалльных твердых растворов молекулярных магнетиков, образующихся при замещении ян-теллеровских ионов Cu^{2+} в $M(hfac)_2$ на ионы Mn^{2+} , Co^{2+} или Ni^{2+} . Продемонстрировано, что $Mn(hfac)_2$ замещают $Cu(hfac)_2$ в координационных узлах CuO_6 , тогда как $Ni(hfac)_2$ и $Co(hfac)_2$ – в координационных узлах CuO_4N_2 , что позволяет управляемо воздействовать на температуру и характер магнитной аномалии. Впервые зарегистрирована возможность образования гетероспиновых твердых растворов, содержащих разные парамагнитные лиганды, которая оказалась высоко эффективным методом воздействия на температуру СП. Обнаружено специфическое влияние изотопного замещения (CH_3 -группы на CD_3 -группу) в парамагнитном лиганде на структуру гетероспиновой полимерной цепочки и, как следствие, на температуру магнитного перехода. Найден гетероспиновый цепочечный полимер, включающий при кристаллизации в свою структуру молекулы различных растворителей и сохраняющий при этом способность проявлять эффект СП. Установлено, что размер и природа включенных молекул растворителей существенно влияет на характер зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ и температуру магнитной аномалии, что не только открыло дополнительные возможности для воздействия на параметры СП, но и стало прямым подтверждением кооперативного характера наблюдаемого явления.

Практическая значимость работы заключается в разработке методик синтеза новых разнолигандных гетероспиновых комплексов металлов со спин-мечеными пиразолами, а также разнометалльных и разнолигандных твердых растворов на их основе. Предложенные методики могут быть использованы другими исследователями, работающими в области молекулярного магнетизма. Разработаны способы химического воздействия, позволяющие получать соединения с заданной температурой СП, что также имеет значимость общего характера. Результаты рентгеноструктурного исследования гетероспиновых комплексов и твердых растворов, полученных автором, вошли в активно используемую научной общественностью Кембриджскую кристаллографическую базу данных (KKBD).

Положения, выносимые на защиту:

- разработка путей синтеза новых гетероспиновых комплексов на основе $M(hfac)_2$ ($M = Mn$, Co , Ni , Cu) и спин-меченыи пиразолов L^R ($R = Me$ (CD_3), Et), исследование их структуры и магнитных свойств;
- приоритетные данные по синтезу разнометалльных твердых растворов гексафторацетилацетонатов разных металлов с одним и тем же нитроксилом: $M_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$ ($M = Mn$, Co , Ni), а также

- твердых растворов на основе гексафторацетилацетоната Cu(II) с разными нитроксилами: $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{M}^{\text{e}}}_{\text{x}}\text{L}^{\text{E}^{\text{t}}}_{1-\text{x}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{\text{x}}\text{L}^{\text{E}^{\text{t}}}_{1-\text{x}}$ и изучению магнитно-структурных корреляций, присущих их природе;
- обнаружение специфического влияния изотопного замещения (CH_3 -группы на CD_3 -группу) в парамагнитном лиганде на структуру гетероспиновой полимерной цепочки и, как следствие, на температуру магнитной аномалии;
 - методики синтеза гетероспиновых цепочечных полимеров $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\bullet 0.5\text{Solv}$, содержащих в своей структуре сольватные молекулы растворителей (гексан, гептан, октан, октен, циклогексан, бензол, толуол, α -ксилол), способных проявлять эффекты спин-кроссовера; исследование их структуры и магнитных свойств.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на I Всероссийской конференции по высокоспиновым молекулам и молекулярным ферромагнетикам (Черноголовка, 2002), на Конференции передовых исследований НАТО (Корфу, Греция, 2003), II Всероссийской и III Международной конференции по высокоспиновым молекулам и молекулярным магнетикам (Новосибирск, 2004; Иваново, 2006), IX Международной конференции по молекулярным магнетикам (Цукуба, Япония, 2004), IV Разуваевских чтениях (Нижний Новгород, 2005), Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ (1 обзор, 1 статья и 15 тезисов докладов).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, семи подразделов, в которых изложены основные результаты исследования, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 127 страницах, содержит 43 рисунка и 16 таблиц. Список литературы включает 160 наименований.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских планов Института "Международный томографический центр" СО РАН при поддержке РФФИ (гранты 02-03-33112, 03-03-32518, 04-03-08002, 06-03-04000, 06-03-32157, 06-03-32742), CRDF (NO-008-XI), Министерства образования и науки (гранты Е-02-5.0-188, 2298.2003.3, 4821.2006.3), Фонда содействия отечественной науке, а также СО РАН (интеграционные проекты), Президиума РАН (программы научных исследований) и фирмы Bruker.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, поставлена цель работы, определена научная новизна, охарактеризована практическая значимость и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре рассмотрены имеющиеся данные по разнообразным магнитно-структурным аномалиям в КС $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с различными НР, а также дан краткий обзор способов химического воздействия на характеристики СП в классических одноцентровых системах. Обзор литературы завершается постановкой задачи исследования.

В экспериментальной части описаны использовавшиеся физико-химические методы исследования и анализа соединений, методики синтеза НР и КС на их основе.

Основной раздел диссертации посвящен результатам и обсуждению проведенного исследования комплексов Cu(II), Mn(II), Co(II), и Ni(II) с пиразолилзамещенными НР.

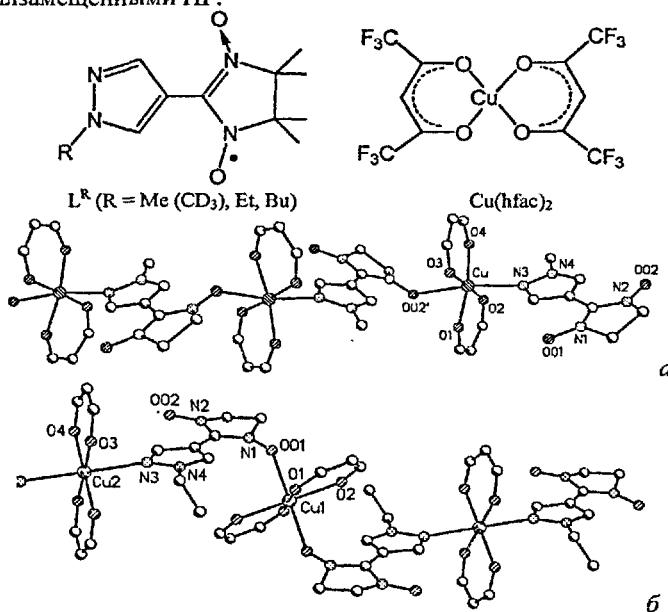


Рис. 1. Фрагменты цепей с мотивом "голова-хвост" в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (а) и "голова-голова" в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (б)

Гетероспиновые комплексы на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и L^{Et} . При проведении систематического исследования состава фаз, образующихся в результате взаимодействия $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Et} , установлено, что в зависимости от соотношения реагентов, а также используемого в синтезе растворителя

образуются либо цепочечный полимер $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (рис. 1, б), проявляющий магнитную аномалию при 220 К, либо сольваты трехъядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}^{\text{Et}}_2$. По данным РСА $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}^{\text{Et}}_2$ (рис. 2) представляют собой линейные трехъядерные молекулы, в которых L^{Et} выполняют бидентатно-мостиковую функцию: атомы Cu1 находятся в октаэдрическом окружении из четырех атомов O_{hfac} ($\text{Cu1-O}_{\text{hfac}} \approx 1.9-2.0 \text{ \AA}$) и двух атомов N_L ($\text{Cu1-N}_L \approx 2.4 \text{ \AA}$), атомы Cu2 имеют пирамидальное окружение из четырех атомов O_{hfac} и одного атома O_L нитроксильной группы ($\text{Cu2-O}_L \approx 1.90-1.96 \text{ \AA}$). Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для всех $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}^{\text{Et}}_2\text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{C}_6\text{H}_{14}, \text{C}_7\text{H}_{16}, 2\text{C}_6\text{H}_6, 2\text{C}_7\text{H}_8$) имеют практически идентичный характер; на рис. 2 в качестве примера приведена зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}^{\text{Et}}_2\text{C}_6\text{H}_{14}$. При низкой температуре неспаренные электроны "концевых" ионов Cu^{2+} и координированных нитроксильных групп полностью спариваются и вклад в магнитную восприимчивость образцов трехъядерных КС обусловлен лишь "центральными" ионами Cu^{2+} .

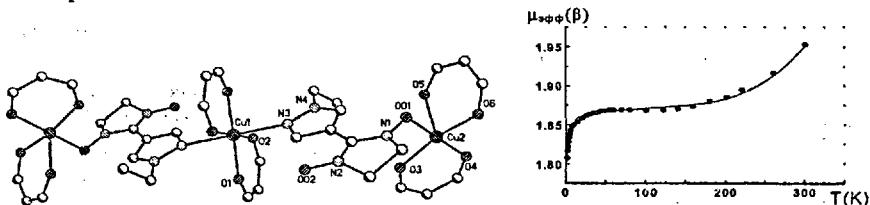


Рис. 2. Строение трехъядерной молекулы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}^{\text{Et}}_2$, экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}^{\text{Et}}_2\text{C}_6\text{H}_{14}$ (●) и теоретическая кривая

Гетероспиновые комплексы $M(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ ($M = \text{Mn, Co, Ni}$). Поскольку настоящее исследование предполагало изучение твердых растворов $M_x\text{Cu}_{1-x}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, где $M = \text{Mn, Ni}$ (Co), то предварительно были синтезированы $M(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ ($M = \text{Mn, Co, Ni}$), исследована их структура и магнитные свойства. Твердые фазы комплексов получали выдержкой растворов $M(\text{hfac})_2$ с L^{Et} в смеси {диэтиловый эфир (или ТГФ)-гексан} при 5°C в течение нескольких дней. Вне зависимости от исходного соотношения реагентов образовывались только КС со стехиометрией $M(\text{hfac})_2:\text{L}^{\text{Et}} = 1:1$.

По данным РСА $\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ и $\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ по мотиву цепи оказались изоструктурными $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ "голова-голова" (рис. 1, б). При охлаждении твердых фаз $\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ и $\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ происходит равномерное сжатие узлов MO_6 и MO_4N_2 , с уменьшением расстояний $M-\text{O}_L$ и $M-\text{N}_L$ не более чем на 0.025 Å. Если для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ наблюдается увеличение расстояний $\text{Cu}-\text{O}_L$ в узле CuO_6 {2.237 (293 K) → 2.260 (188 K) → 2.281 (115 K) Å}, то для $M(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ расстояния $M-\text{O}_L$, будучи уже изначально короче, постепенно уменьшаются { $M = \text{Mn}$: 2.156 (295 K) → 2.143 (200 K) → 2.140 (115 K) Å; $M = \text{Co}$: 2.075 (240 K) → 2.060 (180 K) → 2.052 (120 K) Å}. Также незначительным является и уменьшение расстояний $M-\text{N}_L$ в

координационных узлах MO_4N_2 {M = Mn: 2.299 (295 K) → 2.281 (200 K) → 2.276 (115 K) Å; M = Co: 2.174 (240 K) → 2.167 (180 K) → 2.177 (120 K) Å}. Для сравнения, в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ эти изменения ($\text{Cu}-\text{N}_\text{L}$) значительно более существенные {2.375 (293 K) → 2.097 (188 K) → 2.055 (115 K) Å}.

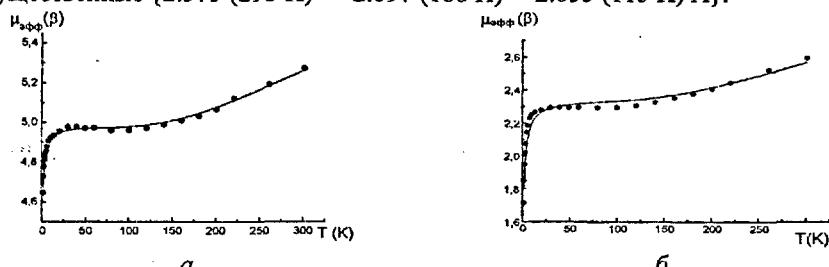


Рис. 3. Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ (●) и теоретические кривые для $\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (а) и $\text{Ni}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (б)

Для твердых фаз $\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, $\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ и $\text{Ni}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ не наблюдаются какие-либо аномалии на кривых зависимостей $\mu_{\text{эфф}}(T)$ (рис. 3). Их характер указывает на сильные обменные взаимодействия антиферромагнитного характера внутри обменных кластеров $>\text{N}\cdots\text{O}\text{-M(II)}\text{-O}\cdots\text{N}<$ {M=Mn: $J = -110$ K; M=Ni: $J = -368$ K}, тогда как для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ на кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ при 220 K происходит резкое возрастание величины $\mu_{\text{эфф}}$ и смена антиферромагнитного характера обменных взаимодействий { $J = -121$ K при $T > 230$ K} на ферромагнитный { $J = 41.7$ K при $T < 220$ K} (рис. 4, а ($x=0$)). Таким образом, из сравнения магнитно-структурных корреляций для $\text{M}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (M = Mn, Co, Ni) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ следует, что необходимым фактором для реализации обсуждаемого типа СП служит ян-теллеровская природа иона Cu^{2+} .

Твердые растворы $\text{M}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (M = Mn, Co, Ni). Изоструктурность $\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, $\text{Ni}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ ($\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ послужила благоприятным фактором для формирования твердых растворов $\text{M}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, содержащих как ян-теллеровские (Cu^{2+}), так и неян-теллеровские ионы (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). Данные РСА твердых растворов показали, что Mn предпочитает занимать кристаллографические позиции в координационных узлах MO_6 , а Co или Ni входят в координационные узлы MO_4N_2 . Так, при увеличении мольной доли Mn отчетливо прослеживается уменьшение $d(\text{M-O}_\text{L})$ в узлах MO_6 ; в узлах же MO_4N_2 значения $d(\text{M-N}_\text{L})$ остаются точно такими же, как и в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (табл. 1). Для $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ наблюдается обратная ситуация: при увеличении мольной доли Co постепенно сокращаются $d(\text{M-N}_\text{L})$ в узлах MO_4N_2 , что связано с вхождением в них Co; при этом $d(\text{M-O}_\text{L})$ в узлах MO_6 остаются неизменными (такими же, как в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, табл. 1).

Таблица 1. Изменение длин связей $M-O_L$ и $M-N_L$ в твердых растворах $M_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$ ($M=Mn, Co$) при варьировании x ($T=295 K$)

$Mn_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$							
x	0.00	0.15	0.22	0.46	0.57	0.79	1.00
$M-O_L, \text{ \AA}$	2.237(4)	2.221(4)	2.184(2)	2.173(4)	2.157(3)	2.161(4)	2.156(2)
$M-N_L, \text{ \AA}$	2.375(5)	2.372(5)	2.372(3)	2.374(4)	2.364(3)	2.320(5)	2.299(2)
$Co_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$							
x	0.00	0.04	0.08	0.11	0.15	0.20	1.00
$M-O_L, \text{ \AA}$	2.237(4)	2.236(3)	2.236(3)	2.231(3)	2.232(4)	2.232(3)	2.071(5)
$M-N_L, \text{ \AA}$	2.375(5)	2.359(4)	2.347(4)	2.328(4)	2.316(4)	2.282(3)	2.180(6)

Рис. 4. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(\beta)$ для $Mn_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$ (а) и $Ni_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$ (б) при разных значениях x

То, что ионы Mn^{2+} и Co^{2+} (или Ni^{2+}) предпочитают замещать ионы Cu^{2+} в различных координационных узлах, по-разному отражается на магнитных свойствах твердых растворов. При увеличении x от 0 до ~ 0.5 в твердых растворах $Mn_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$ температура фазового перехода монотонно уменьшается от 220 К до 115 К с одновременным размытием диапазона эффекта (рис. 4, а). При $x > 0.5$ переход полностью подавляется введенным марганцем. Т.е. вводимые в MO_6 узлы ионы Mn^{2+} приводят как бы к увеличению их "жесткости" и кристалла в целом. Поэтому для достижения перехода необходимо охлаждать кристалл до более низкой температуры, чтобы добиться перестройки оставшихся координационных узлов CuO_6 . Для системы $Ni_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$ результат замещения не приводит к заметному изменению температуры фазового перехода, но резко уменьшается величина скачка уже при $x=0.1$, и его исчезновение происходит в интервале $0.15 < x < 0.25$ (рис. 4, б). Ионы Ni^{2+} (Co^{2+}), в отличие от Mn^{2+} , входят в узлы MO_4N_2 , существенным образом изменяют их температурную динамику и тем самым косвенно подавляют структурную перестройку узлов CuO_6 .

Твердые растворы $Cu(hfac)_2L^{Me_x}L^{Et}_{1-x}$ Успешной оказалась попытка получения твердых растворов $Cu(hfac)_2L^{Me_x}L^{Et}_{1-x}$, несмотря на существенные различия в структуре цепей $Cu(hfac)_2L^{Me}$ ("голова-хвост", рис. 1, а) и $Cu(hfac)_2L^{Et}$ ("голова-голова", рис. 1, б), а также в объеме, занимаемом L^{Me} и L^{Et} . На рис. 5, а приведены экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для

$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$, сгруппированные без привязки к оси ординат (для избежания множественного перекрывания кривых и облегчения восприятия тенденции изменения магнитной аномалии в целом). При увеличении x от нуля до ~ 0.5 характер зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ сохраняется таким же, как и для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$. При этом наращивание доли вводимого L^{Me} затрудняет переход, и для его реализации требуется охлаждение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ до более низкой температуры. В области $x \sim 0.5-0.6$ магнитная аномалия как бы исчезает, а при $x > 0.6$ вновь появляется, но она уже носит характер зависимости, типичный для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$. Важно обратить внимание на то, что обсуждаемые кривые $\mu_{\text{эфф}}(T)$ соответствуют индивидуальным $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ и не содержат примесных "всплесков" от фаз $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ или $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$.

Для определения x и $1-x$ в твердых фазах в данном случае использовали данные по соотношению $\text{L}^{\text{Et}}/\text{L}^{\text{Me}}$ в исходной реакционной смеси. Поскольку подобный подход может не отражать реальных значений x , следовало найти метод анализа, позволяющий измерять количество L^{Me} или L^{Et} при их совместном присутствии. Эффективным оказалось применение ИК-спектроскопии при использовании специально синтезированного НР, содержащего в пиразольном цикле CD_3 -группу вместо CH_3 (далее этот лиганд обозначен как L^{CD_3}). На рис. 5, a приведены зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ уже для конкретных составов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ (величина абсолютной погрешности x составляет ± 0.09) с той целью, чтобы показать, что общая тенденция в характере изменения $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ сохраняется. Однако физические характеристики $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ не полностью идентичны таковым для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$, поскольку совершенно неожиданно при исследовании продуктов содержащих L^{CD_3} было обнаружено специфическое проявление изотопного эффекта.

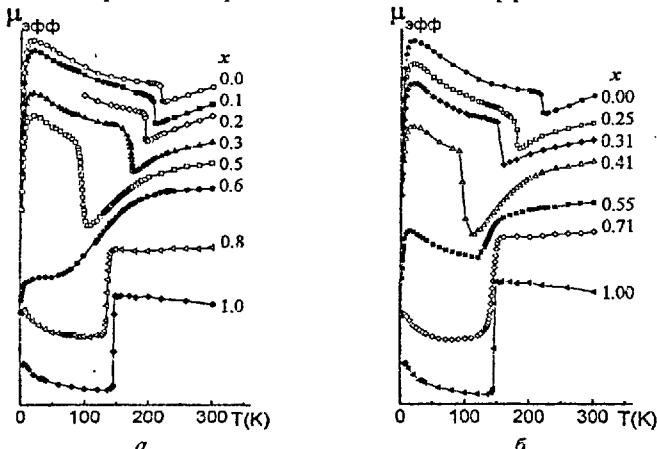


Рис. 5. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ (a) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_x\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ (b)

Изотопный эффект. В условиях синтеза фазы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, обозначаемой далее как "голова-хвост-1", при реакции $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{CD_3} примерно с равной вероятностью образовывались кристаллы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}$ "голова-хвост-1" или "голова-хвост-2", либо их смесь, которую разделяли механически (в смеси обычно преобладала модификация "голова-хвост-2"). При взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}$ с L^{Me} такого не наблюдалось, и получение фазы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ "голова-хвост-2" представляло собой гораздо более сложную задачу.

При сопоставлении структур модификаций $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}$ "голова-хвост-1" и "голова-хвост-2", со структурами соответствующих модификаций $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, обнаружено, что есть отличия в структуре комплексов с L^{CD_3} от структур аналогичных комплексов с L^{Me} , хотя изначально не было никаких оснований ожидать подобного эффекта (табл. 2). Так, например, замена CH_3 - на CD_3 -группу вызвала уменьшение величины угла между плоскостью, образованной атомами пиразольного цикла, и плоскостью, в которой лежат атомы CN_2 фрагмента $\text{O}\cdots\text{N}-\text{C}=\text{N}\cdots\text{O}$ имидазолинового цикла, практически в 2 раза. Кроме этого, исследование структурной динамики фазы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}$ "голова-хвост-1" показало, что для неё так же, как и для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ "голова-хвост-1", при охлаждении происходит необратимое превращение в фазу $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}$ "голова-хвост-2". При этом воспроизводимо регистрируется разница в температуре полиморфного превращения: 230 ± 1 К для недейтерированного соединения и 235 ± 1 К – для дейтерированного.

Таблица 2. Температурная динамика структурных параметров в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$

Тип цепи	$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}$			$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$	
	"голова-хвост-1"	"голова-хвост-2"	$P\bar{I}$	"голова-хвост-1"	"голова-хвост-2"
Пр. группа	$P2_1/n$	$P\bar{I}$	$P2_1/n$	$P\bar{I}$	$P\bar{I}$
T, K	295	155	120	295	140
$\text{Cu-O}_{\text{L}}, \text{\AA}$	2.477(3)	2.478(3) 2.480(3)	1.958(11) 2.391(11)	2.484(5)	1.992(9) 2.449(9)
$\text{Cu-N}_{\text{L}}, \text{\AA}$	2.308(3)	2.307(4) 2.308(4)	1.970(14) 2.268(13)	2.329(5)	2.014(10) 2.336(10)
$\angle \text{CN}_2-\text{Pz}, {}^\circ$	5.4(6)	6.3(6) 10.0(7)	13.2(2.5) 2(2)	13.3(6)	14.1(5) 11.3(1.7)

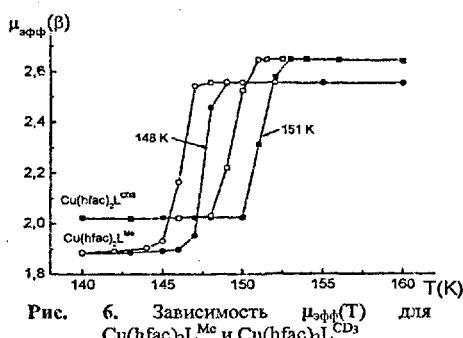


Рис. 6. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ (T) для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}$

Различия в структуре модификаций отразились и на магнитных свойствах (рис. 6). Дейтерирование метильного заместителя в пиразольном кольце парамагнитного лиганда привело к сдвигу петли гистерезиса для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}$ "голова-хвост-2" ($T_c\downarrow=149$, $T_c\uparrow=151$ К) на 3 К в область более высоких температур по сравнению с $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ "голова-хвост-2" ($T_c\downarrow=146$, $T_c\uparrow=148$ К).

Твердые растворы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{x}\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$. Кристаллы синтезированных твердых растворов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{x}\text{L}^{\text{Et}}_{1-x}$ оказались механически устойчивыми, что позволило проследить их структурную динамику при изменении температуры и выявить особенности, сопровождающие фазовый переход. Кристаллы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{0.31}\text{L}^{\text{Et}}_{0.69}$ "голова-голова" были исследованы до появления магнитной аномалии (240 К), после неё (120 К) и в точке перехода (155 К) (рис. 5, б ($x=0.31$)), что позволило, фактически, "заглянуть" в структуру переходного состояния (табл. 3). Выяснилось, что перед переходом в низкотемпературную фазу расстояния $\text{Cu}-\text{O}_\text{L}$ в обменных кластерах $>\text{N}-\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\text{N}<$ узлов CuO_6 сначала сильно уменьшаются, а затем резко увеличиваются. И наоборот, расстояния $\text{Cu}-\text{N}_\text{L}$ в узлах CuO_4N_2 удлиняются, прежде чем резко сократиться. Для твердого раствора $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{0.41}\text{L}^{\text{Et}}_{0.59}$, у которого температура магнитной аномалии составляет 100 К (рис. 5, б ($x=0.41$)), структура была расшифрована при 240, 170 и 110 К (табл. 3), также отчетливо прослеживаются стадии предварительного сжатия в высокотемпературной фазе узлов CuO_6 и расширения узлов CuO_4N_2 .

Таблица 3. Температурная динамика структурных параметров в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{0.31}\text{L}^{\text{Et}}_{0.69}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{0.41}\text{L}^{\text{Et}}_{0.59}$ ("голова-голова") и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{0.71}\text{L}^{\text{Et}}_{0.29}$ ("голова-хвост")

T, K	$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{0.31}\text{L}^{\text{Et}}_{0.69}$		$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{0.41}\text{L}^{\text{Et}}_{0.59}$			$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{0.71}\text{L}^{\text{Et}}_{0.29}$		
	240	155	120	240	170	110	240	110
$\text{Cu}-\text{O}_\text{L}, \text{\AA}$	2.241(4)	2.131(1)	2.293(3)	2.264(2)	2.183(3)	2.062(3)	2.425(3)	1.982(4)
$\text{Cu}-\text{N}_\text{L}, \text{\AA}$	2.337(4)	2.351(4)	2.070(4)	2.338(3)	2.353(3)	2.367(3)	2.293(4)	2.019(4)

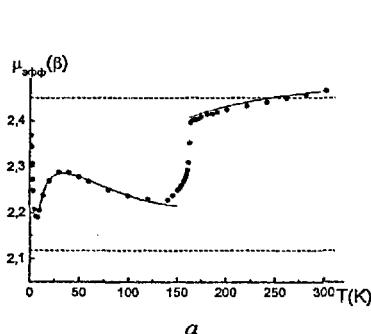
В области $x>0.6$ в структуре твердых растворов доминирующим становится мотив "голова-хвост", присущий $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, а характер зависимости $\mu_{\text{eff}}(\text{T})$ (рис. 5, б) также аналогичен таковому для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$. При переходе в низкотемпературную фазу в твердом растворе состава $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}_{0.71}\text{L}^{\text{Et}}_{0.29}$ в половине узлов CuO_5N происходит значительное сокращение расстояний $\text{Cu}-\text{O}_\text{L}$ и $\text{Cu}-\text{N}_\text{L}$ (табл. 3), что и обуславливает спаривание спинов в половине обменных кластеров $\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\text{N}<$, и, как следствие, уменьшение $\mu_{\text{eff}}(\text{T})$ в $\sqrt{2}$ раз.

Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\text{-nSolv}$. При использовании в качестве растворителей *n*-гептана, *n*-октана и *n*-октена-1 были получены $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot0.5\text{C}_8\text{H}_{16}$, имеющие такую же кристаллическую упаковку, как и исследованный ранее сольват с гексаном $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (табл. 4). Тем не менее, магнитные свойства всех этих соединений имеют существенные различия (рис. 7). Для КС, содержащего сольватные молекулы гексана, в процессе фазового перехода координационные узлы CuO_6 расщепляются на два типа. В одной половине узлов CuO_6 в области фазового перехода происходит резкое уменьшение расстояний между атомами Cu и O_L нитроксильного фрагмента,

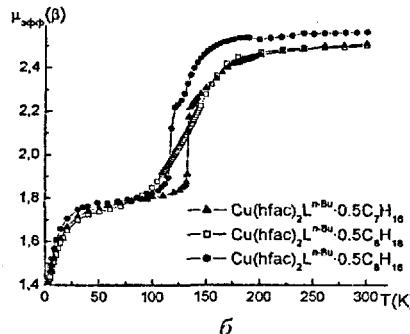
что приводит к усилению антиферромагнитных взаимодействий и полной компенсации $\frac{1}{4}$ спинов от их общего количества. Во второй половине координационных узлов CuO_6 данные расстояния, наоборот, увеличиваются, вследствие чего характер обменного взаимодействия сменяется с антиферромагнитного на ферромагнитный (рис. 7, а).

Таблица 4. Избранные структурные параметры для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{16}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{18}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$

Solv	н-октен	н-октан	н-гептан		н-гексан	
T_c , K	118, 133	~145	135		167	
T, K	240	295	240	120	295	120
Cu-O _L , Å	2.331(2)	2.357(4)	2.297(2)	2.008(2)	2.320(3)	2.007(2) 2.348(2)
Cu-N _L , Å	2.524(2)	2.544(4)	2.514(2)	2.478(3)	2.514(3)	2.457(3) 2.468(3)
$\angle \text{CuON}$, °	124.5(2)	125.1(3)	124.6(2)	122.7(2)	125.5(2)	123.2(2) 124.0(2)



а



б

Рис. 7. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (а), $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ (▲), $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ (□) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (●) (б)

Для сольвата с гептаном в результате перехода во всех координационных узлах CuO_6 имеет место резкое уменьшение расстояний Cu-O_L (табл. 4). Это обуславливает уменьшение значения $\mu_{\text{эфф}}$ на величину, соответствующую исчезновению $\frac{1}{2}$ от общего числа спинов. Для комплексов, включающих в свой состав октан и октен, по-видимому, имеет место сходная структурная перестройка, но для КС с октаном характерен немного больший температурный диапазон перехода (рис. 7, б). При этом для комплексов с гептаном и октеном переход стремится проявить себя как двухступенчатый процесс. Т.е. на первом этапе перехода спины компенсируют друг друга в $\frac{1}{2}$ узлов CuO_6 на втором этапе – в оставшейся половине узлов CuO_6 .

При кристаллизации из циклогексана был получен $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$, имеющий упаковку сходную с упаковкой для соединения с гексаном или гептаном (табл. 5) и близкие величины углов $\angle \text{CuON}$ и $\angle \text{CN}_2\text{-Pz}$. Однако для

него в области 2-300 К не зарегистрировано каких-либо аномалий (рис. 8). Молекулы циклогексана находятся в конформации "кресло" и размещаются между полимерными цепями, что препятствует каким-либо внутри- или межцепочечным движениям (табл. 5).

Таблица 5. Избранные структурные параметры для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{12}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$

Solv	циклогексан	бензол	толуол	o-ксилол
T_c , K	-	43	~95	~150
T, K	240	120	295	240
$\text{Cu}-\text{O}_L$, Å	2.333(2)	2.298(4)	2.345(3)	2.291(2)
$\text{Cu}-\text{N}_L$, Å	2.484(2)	2.450(6)	2.391(3)	2.383(2)
$\angle \text{CuON}$, °	126.9(2)	125.8(4)	137.6(2)	131.0(2)
			128.3(1)	128.5(2)
			126.1(1)	

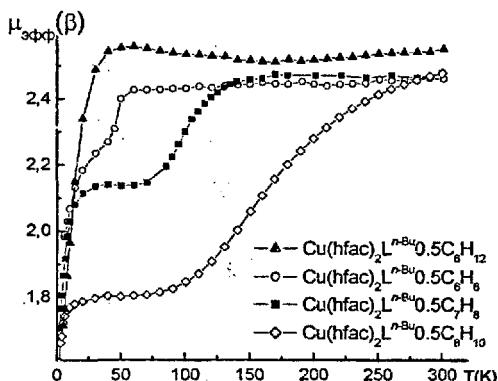


Рис. 8. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{12}$ (\blacktriangle), $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ (\circ), $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ (\blacksquare) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ (\diamond)

С целью сопоставления магнитных свойств сольватов с циклогексаном со свойствами сольватов, включающих молекулы ароматических растворителей, были выделены сольваты с бензолом, толуолом и o-ксилолом. Все они имеют близкие структурные характеристики (табл. 5) и такую же упаковку цепей как сольваты с гексаном или гептаном. С увеличением количества заместителей в ароматическом кольце повышается T_c ,

увеличивается величина скачка на зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$, а область перехода размывается (рис. 8). Исследование структурной динамики для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ показало, что в процессе перехода в низкотемпературную модификацию во всех координационных узлах CuO_6 происходит уменьшение расстояний $\text{Cu}-\text{O}_L$ (табл. 5), что ведет к усилению антиферромагнитных обменных взаимодействий в кластерах $>\text{N}=\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\text{N}<$ и уменьшению значения $\mu_{\text{эфф}}$ в $\sqrt{2}$ раз.

Таким образом, в результате проведенного исследования был синтезирован и исследован целый ряд гетероспиновых соединений, способных проявлять термически индуцируемые магнитные аномалии. Показано, что как замена парамагнитного лиганда или металла, так и размер и природа включенных молекул растворителя могут существенно повлиять на вид зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ и температуру аномалии.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза нового семейства кристаллических твердых фаз гетероспиновых комплексов на основе гексафторацетилацетонатов Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) и спин-меченых пиразолов L^R ($R = CD_3$, Et, n -Bu), обладающих эффектом термически индуцируемого спинового перехода.
2. Показано, что необходимым условием возникновения магнитных аномалий в данных комплексах служит ян-тельлеровская природа Cu(II), координирующей нитроксильный фрагмент.
3. Разработаны методики синтеза кристаллических твердых фаз разнometалльных твердых растворов $M_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$, где $M = Mn(II)$, $Ni(II)$ или $Co(II)$. Показано, что ионы Mn^{2+} замещают ионы Cu^{2+} в первую очередь в узлах CuO_6 , тогда как ионы Ni^{2+} и Co^{2+} - в узлах CuO_4N_2 . Предпочтение замещающими ионами определенных координационных узлов служит причиной различного изменения вида зависимости $\mu_{eff}(T)$ для разнometалльных твердых растворов.
4. Впервые для гетероспиновых координационных соединений металлов с парамагнитными лигандами продемонстрирована принципиальная возможность образования разнолигандных (по парамагнитным компонентам) твердых растворов $Cu(hfac)_2L^{Me}L^{Et}_{1-x}$. Для них разработана методика анализа содержания парамагнитных лигандов путем замещения L^{Me} на его изотопно-меченный аналог L^{CD_3} .
5. Найдено, что повышение содержания парамагнитного лиганда L^{Me} (или L^{CD_3}) в гетероспиновом разнолигандном твердом растворе $Cu(hfac)_2L^{Me}L^{Et}_{1-x}$ ведет к существенному снижению температуры магнитно-структурной аномалии.
6. Обнаружено влияние изотопного замещения (CH_3 -группы на CD_3 -группу) в парамагнитном лиганде на структурные параметры гетероспиновой полимерной цепочки, приводящее к смещению температуры магнитной аномалии.
7. При исследовании синтезированных гетероспиновых цепочечных координационных соединений, содержащих сольватные молекулы $Cu(hfac)_2L^{n-Bu} \cdot 0.5Solv$, где Solv = гексан, гептан, октан, октен, циклогексан, бензол, толуол, α -ксилол, установлено, что размер и природа включенного растворителя существенно влияют на характер зависимости $\mu_{eff}(T)$ и температуру магнитной аномалии, что служит прямым подтверждением кооперативного характера наблюдаемого явления и создает дополнительные возможности для модификации магнитных свойств соединения.

**Основное содержание диссертации изложено
в следующих публикациях:**

1. *B. I. Овчаренко, K. Ю. Марюнина, C. B. Фокин, E. B. Третьяков, Г. В. Романенко, B. N. Икорский* “Спиновые переходы в неклассических системах” // Известия АН, серия химическая, 2004, т. 11, с. 2304-2325.
2. *Ksenia Maryunina, Sergey Fokin, Victor Ovcharenko, Galina Romanenko, Vladimir Ikorskii* “Solid solution: an efficient way to control the temperature of spin transition in heterospin crystals $M_xCu_{1-x}(hfac)_2L$ ($M = Mn, Co, Ni; L = nitronyl nitroxide$)” // Polyhedron, 2005, v. 24, p. 2094-2101.
3. *K. Ю. Марюнина, C. B. Фокин, Ю. Г. Шведенков, Г. В. Романенко, B. I. Овчаренко, Р. З. Сагдеев* “Комплексы гексафторацетилатацетонатов металлов со спин-меченым этилпиразолом: синтез, строение и магнитные свойства” // Материалы I Всероссийской конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики», г. Черноголовка, 18-21 марта 2002, с. 47.
4. *K. Ю. Марюнина* “Комплексы гексафторацетилацетонатов металлов со спин-меченым этилпиразолом: синтез, строение и магнитные свойства” // Материалы XL Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 15-18 апреля 2002, с. 80-81.
5. *K. Ю. Марюнина* “Спиновые переходы в неклассических системах на основе гетероспиновых комплексов $M(hfac)_2$ со спин-меченым этилпиразолом” // Материалы XLI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 15-19 апреля 2003, с. 12-13.
6. *Kseniya Maryunina, Sergey Fokin, Eugene Tretyakov, Galina Romanenko, Vladimir Ikorskii, Victor Ovcharenko* “Thermally induced spin transition phenomena in heterospin complexes of $M(hfac)_2$ with spin-labeled pyrazoles” // Abstracts. NATO Advanced Study Institute “Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics”, Corfu, Greece, April 29-May 11, 2003, p. 130.
7. *K. Ю. Марюнина* “Спиновые переходы в неклассических системах” // Материалы XLII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 13-15 апреля 2004, с. 28.
8. *K. Ю. Марюнина, C. B. Фокин, E. B. Третьяков, Г. В. Романенко, B. N. Икорский, B. I. Овчаренко, Р. З. Сагдеев* “Спиновые переходы в неклассических системах” // Материалы II Всероссийской конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики», г. Новосибирск, 14-17 мая 2004, с. 54.
9. *Г. В. Романенко, K. Ю. Марюнина, B. N. Икорский, Р. З. Сагдеев, B. I. Овчаренко* “Термически индуцированная структурная динамика гетероспиновых дышащих кристаллов” // Материалы II Всероссийской

- конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики», г. Новосибирск, 14–17 мая 2004, с. 104.
10. В. Н. Икорский, К. Ю. Марюнина, Г. В. Романенко, В. И. Овчаренко “Твердые растворы комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_x^1\text{L}_{1-x}^2$ по данным магнитной восприимчивости” // Материалы IV Всероссийской конференции по химии кластеров «Полиядерные системы и активация малых молекул», г. Иваново, 25-29 августа 2004, с. 117-118.
 11. Ksenia Maryunina “Solid solution: an efficient way to control the temperature of spin transition in breathing crystals” // Abstracts. The IX International Conference on Molecule-based Magnets, Tsukuba, Japan, October 4-8, 2004, p. 297.
 12. Е. В. Третьяков, К. Ю. Марюнина, К. Е. Носова, Г. В. Романенко, С. В. Фокин, В. И. Овчаренко “Разработка основ управляемого дизайна гетероспиновых молекулярных магнетиков” // Материалы конференции молодых ученых СО РАН, посвященной М.А. Лаврентьеву, Секция химических наук, г. Новосибирск, 17-19 ноября 2004, с. 160-165.
 13. К. Ю. Марюнина “Влияние сольватных молекул на характер и температуру магнитной аномалии в “дышащих” кристаллах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Bu}}\cdot 0.5\text{Solv}$ ” // Материалы XLIII Международной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 12-14 апреля 2005, с. 13.
 14. K. Maryunina, S. Fokin, E. Tretyakov, G. Romanenko, V. Ikorskii, V. Ovcharenko “Cooperative phenomena in breathing crystals $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{Solv}$ ” // Abstracts. International Conference IV Razuvaev Lectures “From Molecules towards Materials”, Nizhniy Novgorod, Russia, September 3-11, 2005, P-74.
 15. V. Ovcharenko, K. Maryunina, S. Fokin, E. Tretyakov, G. Romanenko, V. Ikorskii. “Spin transitions in non-classical systems”. // Abstracts. International Conference IV Razuvaev Lectures “From Molecules towards Materials”, Nizhniy Novgorod, Russia, September 3-11, 2005, O-64.
 16. К. Ю. Марюнина. “«Дышащие» кристаллы: влияние сольватных молекул на характер и температуру магнитной аномалии” // Материалы XLIV Международной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 11-13 апреля 2006, с. 23.
 17. К. Ю. Марюнина, С. В. Фокин, Г. В. Романенко, В. Н. Икорский, Е. В. Третьяков, Р. З. Сагдеев, В. И. Овчаренко “«Дышащие» кристаллы: влияние сольватных молекул на характер и температуру магнитной аномалии” // Материалы III Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики», г. Иваново, 13-16 июня 2006, с. 63.

Подписано к печати 5 октября 2006 г.

Тираж 100 экз. Заказ № 1831.

Отпечатано "Документ-Сервис", 630090,
Новосибирск, Институтская 4/1, тел. 335-66-00

