

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВА Ольга Васильевна



**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
МНОГОЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
Cu(II), Ni(II) и Co(II,III) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Новосибирск – 2008

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения РАН и Научно-образовательном центре Новосибирского государственного университета "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии"

**Научные руководители:**

член-корреспондент РАН, доктор химических наук,  
профессор Овчаренко Виктор Иванович  
кандидат химических наук Фурсова Елена Юрьевна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук Нефедов Сергей Евгеньевич  
Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

доктор химических наук Соколов Максим Наильевич  
Учреждение Российской Академии наук Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН

**Ведущая организация**

Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится «10» декабря 2008 г. в 10.00  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в Учреждении Российской Академии наук Институте неорганической химии  
им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан «08» ноября 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук



В. А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Координационная химия переходных металлов со стабильными нитроксильными радикалами (НР) принадлежит к одному из активно развивающихся направлений современной неорганической химии. В последние годы повышенный интерес исследователей вызывает целенаправленное конструирование гетероспиновых комплексов на основе многоядерных координационных соединений (КС) переходных металлов с НР. Для получения гетероспиновых комплексов на основе КС металлов с НР с большими по энергии обменными взаимодействиями между парамагнитными центрами необходимо реализовать координацию нитроксильной группы ионом металла, что требует разработки определенных синтетических подходов. Соли металлов хорошо растворяются в полярных средах и координируют при этом высокополярные молекулы растворителей, что препятствует координации атомов О групп  $>N\cdot O$  НР. По этой причине металл нужно вводить во взаимодействие с НР в виде матрицы, которая обеспечивает растворимость металлосодержащего компонента в неполярных органических средах, а также увеличивает его акцепторную способность, чтобы ион металла мог координировать нитроксильную группу. Необходимо также на ранней стадии ввести в многоядерную металлосодержащую матрицу легко замещаемые нитроксидом координированные лиганды. Перечисленные требования к металлосодержащей матрице приводят к тому, что круг таких матриц ограничен. Кембриджский банк структурных данных содержит крайне мало документов о соединениях с такими структурами. Введение в дизайн молекулярных магнетиков новых металлосодержащих акцепторных матриц и разработка синтеза новых типов гетероспиновых соединений с НР представляет собой актуальную современную задачу.

**Цель исследования** состояла в разработке методик синтеза, исследовании строения и магнитных свойств новых гетероспиновых соединений на основе многоядерных комплексов Cu(II), Co(II,III), Ni(II) с 2-имидазолиновыми нитроксильными радикалами.

**Научная новизна работы.** В ходе проведенного исследования разработаны методики синтеза 46 новых кристаллических фаз, для которых были выращены монокристаллы, достаточные по размеру для расшифровки их кристаллической и молекулярной структуры и изучены магнитные свойства в широком температурном интервале (2–300 К). Впервые получены полимерные триметилацетатные (эквивалентным термином служат 2,2-диметилпропионатные или тивалатные) комплексы Cu(II) и Co(II) со щелочными металлами (Li, K, Na, Rb, Cs) с преобладающим содержанием s-элемента, а также комплексы Ni(II) с K и Rb, определена их молекулярная и кристаллическая структура; продемонстрирована возможность использования этих комплексов для получения многоядерных гетероспиновых соединений с НР. Выделен гетероспиновый комплекс

$\text{Cu}_2\text{Piv}_4(\text{Nit-Me})_2$ , где **Nit-Me** – 2,4,4,5,5-пентаметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил и **Piv** – триметилацетат, представляющий собой новый пример соединения с координацией парамагнитного органического фрагмента. Синтезированы первые разнолигандные комплексы  $\text{Cu}(\text{II})$  и многоядерные разнолигандные комплексы  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II,III})$ , содержащие в качестве анионных лигандов как **Piv**, так и **hfac**-анионы (**hfac** – гексафторацетилацетонат), а также новые гетероспиновые соединения на основе этих комплексов с 2-имидазолиновыми НР. Обнаружено, что твердые фазы всех разнолигандных комплексов  $\text{Ni}(\text{II})$  при понижении температуры проявляют тенденцию к ферромагнитному упорядочению, а  $[\text{Ni}_8\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_2(\text{OH})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_2(\text{HPiv})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  ниже 2.5 К претерпевает кооперативное магнитное упорядочение.

**Практическая значимость** работы заключается в разработке методик синтеза новых гетероспиновых соединений на основе многоядерных комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II,III})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и 2-имидазолиновых НР. Предложенные методики носят общий характер и могут быть полезны другим исследователям, работающим как в области дизайна молекулярных магнетиков, так и в области молекулярного дизайна магнетиков. Результаты рентгеноструктурного исследования новых комплексов, полученных автором, вошли в активно используемую научной общественностью базу Кембриджского банка структурных данных.

#### **На защиту выносятся:**

- методики синтеза новых гетероспиновых кристаллических фаз, данные об их структуре и магнитных свойствах;
- данные о первых разнометалльных триметилацетатах с превосходящим содержанием *s*-элемента по сравнению с *d*-элементом;
- новые примеры гетероспиновых соединений с координацией парамагнитного органического фрагмента;
- методики синтеза, результаты исследования строения и магнитных свойств многоядерных разнолигандных комплексов  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II,III})$ , содержащих как пивалатные, так и гексафторацетилацетонатные лиганды, а также гетероспиновых соединений на основе этих комплексов с нитронил- и иминонитроксильными радикалами.

**Личный вклад соискателя.** Весь объем экспериментальных исследований по разработке методик синтеза новых соединений, их идентификации, выращиванию монокристаллов, подготовке экспериментальных образцов для физико-химических измерений выполнен лично соискателем. Автор участвовал также в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на конференции научно-образовательных центров (Санкт-Петербург, 2005), XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии

(Одесса, 2007), III и IV Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 2006; Екатеринбург, 2008), Международных научных студенческих конференциях (Новосибирск, 2005, 2006, 2007, 2008), II Российско-японском семинаре по молекулярным магнетикам (Екатеринбург, 2008) и Международной конференции по магнитам на молекулярной основе ICMM-2008 (Флоренция, 2008).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи в отечественных и международных научных журналах и тезисы 7 докладов в материалах конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 119 страницах, содержит 73 рисунка и 3 таблицы. Список литературы включает 156 наименований.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских планов Института «Международный томографический центр» СО РАН при поддержке РФФИ (гранты 05-03-32095, 08-03-00038), CRDF (NO-008-XI), Министерства образования и науки (грант Е-02-5.0-188), Совета по грантам Президента РФ (НШ-4821.2006.3, НШ-1213.2008.3), Фонда содействия отечественной науке, а также СО РАН (интеграционные проекты) и Президиума РАН (программы научных исследований).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

**В литературном обзоре** рассмотрены имеющиеся данные по разнообразным многоядерным триметилацетатным комплексам Cu(II), Co(II), Ni(II), а также гетероспиновым комплексам с 2-имидазолиновыми нитронилнитроксильными радикалами на их основе. Обзор литературы завершается постановкой задачи исследования.

**В экспериментальной части** приведены методики синтеза новых соединений и описаны использовавшиеся физико-химические методы их исследования.

**Основной раздел** диссертации посвящен обсуждению синтеза, строения и магнитных свойств полученных многоядерных комплексов Cu(II), Co(II), Ni(II), а также их гетероспиновых комплексов с 2-имидазолиновыми НР.

## Разнометалльные триметилацетаты Cu(II), Co(II) и Ni(II) со щелочными металлами (Li, K, Na, Rb, Cs)

Для получения многоядерных триметилацетатов Cu(II), Co(II) и Ni(II) проводили реакцию между хлоридом меди, кобальта или никеля с MPiv (M = Li, Na, K, Rb, Cs) при вариации мольных соотношений CuCl<sub>2</sub>/MPiv, CoCl<sub>2</sub>/MPiv и NiCl<sub>2</sub>/MPiv от 1/2 до 1/10 в конкретно подобранных оптимальных для каждого MPiv условиях. MPiv получали взаимодействием эквивалентных количеств триметилуксусной кислоты с гидроксидом соответствующего металла. Состав синтезированных соединений и мотив структуры приведены в табл. 1, в которой они расположены в порядке возрастания атомного номера щелочного металла. К особенностями этих соединений следует отнести то, что:

- 1) в подавляющем большинстве соединений содержание *s*-элемента превосходит содержание *d*-элемента;
- 2) в структуре выделенных полимеров отсутствуют фрагменты «фонариков», типичных для димерных карбоксилатов Cu(II), или же фрагменты классических многоядерных триметилацетатов Co(II);
- 3) при увеличении радиуса иона щелочного металла увеличивается размерность полимерной структуры соединения (цепочечная, слоистая, каркасная). Косвенно, внутри этой тенденции лежит закономерность,

Т а б л и ц а 1

**Состав выделенных соединений и мотив структуры**

Соединение	Мотив
Li <sub>2</sub> CuPiv <sub>4</sub> (1)	цепь
[Na <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Piv <sub>9</sub> (HPiv)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> EtOAc] EtOAc (2)	цепь
[Na <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Piv <sub>9</sub> (HPiv)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> THF] THF (3)	цепь
K <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Piv <sub>10</sub> (HPiv)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> (4)	слой
K <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Piv <sub>10</sub> (HPiv) <sub>3</sub> (EtOH) (5)	цепь
Rb <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> Piv <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> (6)	цепь
Cs <sub>2</sub> CuPiv <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) (7)	каркас
Li <sub>7</sub> Co <sub>2</sub> Piv <sub>11</sub> (HPiv) <sub>2</sub> (8)	цепь
[Li <sub>13</sub> Co <sub>2</sub> Piv <sub>17</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·2THF (9)	цепь
Na <sub>21</sub> Co <sub>14</sub> Piv <sub>49</sub> (THF) <sub>17</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (10)	цепь
NaCo <sub>2</sub> (OH)Piv <sub>4</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (11)	цепь
K <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Piv <sub>7</sub> (THF) <sub>3</sub> (12)	цепь
K <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Piv <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (13)	слой
Rb <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Piv <sub>7</sub> (THF)(H <sub>2</sub> O) (14)	слой
CsCoPiv <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) (15)	слой
KNi <sub>4</sub> Piv <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> (16)	цепь
Rb <sub>4</sub> Ni <sub>6</sub> (OH) <sub>3</sub> Piv <sub>13</sub> (MeOH)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (17)	каркас

связанная с радиусом иона щелочного металла: чем больше радиус иона, тем большее число донорных атомов может его окружать и, соответственно, при мостиковой координации лигандов он может быть связан с большим числом соседних ионов.

Комплексы **1**, **3**, **4**, **7** образуются при взаимодействии  $M\text{Piv}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) с  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при мольных соотношениях  $\text{CuCl}_2/M\text{Piv} = (1/5 \div 1/10)$  в  $\text{MeOH}$  с последующей кристаллизацией из  $\text{THF}$ . Соединение **2** образуется

при взаимодействии  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с пятикратным избытком  $\text{NaPiv}$  в  $\text{MeOH}$  и кристаллизации из  $\text{EtOAc}$ . Структура комплексов **1**, **2**, **3** образована полимерными цепями, в которых мостиковые  $\text{Piv}$ -анионы связывают ионы щелочных и переходных металлов (рис. 1; здесь и далее атомы  $\text{H}$  и  $\text{C}$ -группы не показаны). В структуре **4** бидентатно-мостиковые  $\text{Piv}$  связывают цепочки в слои, параллельные плоскости (011) (рис. 2). Структура **7** представляет собой каркас, в котором все  $\mu_4$ - $\text{Piv}$ -анионы связывают друг с другом три атома  $\text{Cs}$  и один атом  $\text{Cu}$  (рис. 3).

Использование  $\text{EtOH}$  вместо  $\text{THF}$  приводит к получению комплексов **1**, **5**, **6**. Структура **5** построена из зигзагообразных цепей, близких по строению цепям в комплексе **4**. Твердая фаза **6** образована зигзагообразными цепями, в которых би- и моноядерные  $\text{Cu}$ -содержащие фрагменты чередуются с ионами  $\text{Rb}$  (рис. 4).

Комплексы **8**, **9**, **10**, **12**, **14** образуются при взаимодействии  $\text{CoCl}_2/M\text{Piv} = 1/5$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) в  $\text{MeOH}$  и последующей кристаллизации из  $\text{THF}$ . В структуре **8**, **9**, **10**, **12**,  $\text{Piv}$ -анионы выполняют мостиковую функцию и связывают атомы  $\text{Li}$ ,  $\text{K}$  или  $\text{Na}$  с  $\text{Co}$  в цепи, пример строения одного из комплексов приведен на рис. 5.

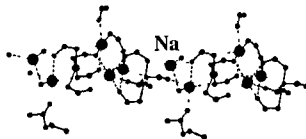


Рис. 1. Строение комплексов **1**, **2**

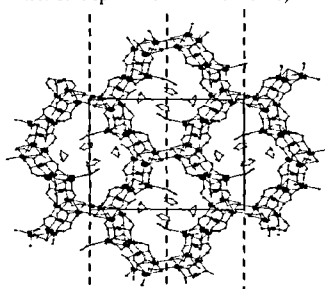


Рис. 2. Слой в структуре **4**

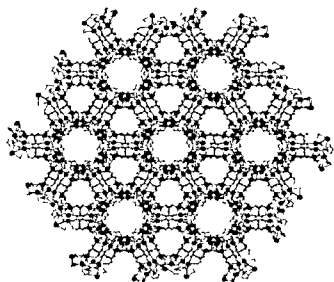


Рис. 3. Строение каркаса **7**

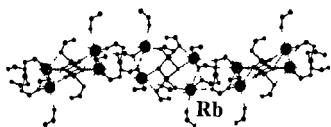


Рис. 4. Строение 6

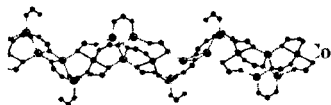


Рис. 5. Структура комплекса 8

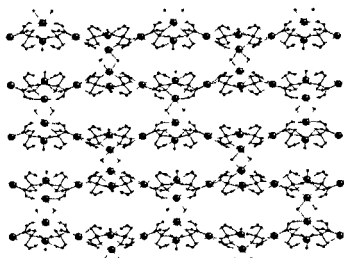


Рис. 6. Слой в структуре 13

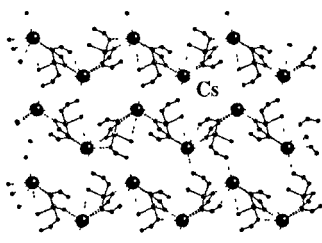


Рис. 7. Строение каркаса 15

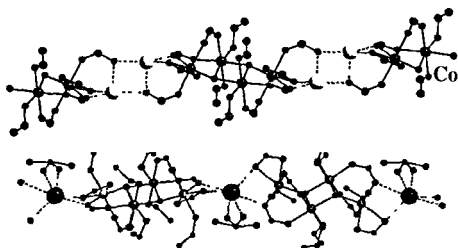


Рис. 8. Строение полимерных цепей 11 (а), 16 (б)

При исходном мольном соотношении  $M : Co = 5 : 1$  ( $M = Li, Na, K, Cs$ ) в EtOH кристаллизуются соединения 1, 11, 13, 15. В структурах 13 и 14 мостиковые молекулы  $H_2O$  сшивают цепи в слои (рис. 6) с учетом того, что в комплексе 14 вместо монодентатно координированных молекул  $H_2O$  – молекулы THF. Следует также отметить, что комплексы 8 и 14 кристаллизуются уже при соотношении  $CoCl_2/MPiv = 1/2$ . Структура 15 представляет собой каркас (рис. 7).

Для Ni, в аналогичных для Cu и Co синтетических условиях, удалось получить разнометалльные комплексы только с K и Rb в EtOH: структура 16 подобно структуре 11 образована цепями, содержащими чередующиеся с атомами щелочных металлов никель- и кобальтсодержащие 4-ядерные фрагменты (рис. 8, а, б), комплекс 17 имеет каркасную структуру.

### Гетероспиновые разнолигандные комплексы Cu(II), содержащие пивалатные и гексафторацетилацетонатные лиганды

Поскольку большинство разнометалльных соединений, содержащих *s*- и *d*-элементы плохо растворимы в неполярных органических средах, они не вступали во взаимодействие с НР. Тогда мы обратились к известным производным двухъядерного пивалата Cu(II) –  $Cu_2Piv_4(THF)_2$  и  $Cu_2Piv_4(MeOH)_2$ . Комплекс  $Cu_2Piv_4(THF)_2$ , содержащий слабо связанные



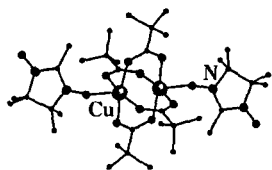


Рис. 9 Структура 18

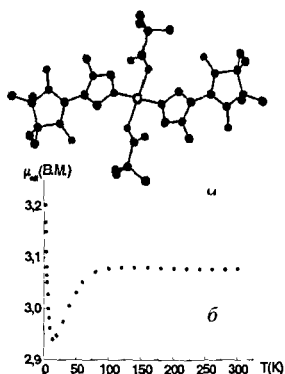


Рис. 10. Строение молекул в 19 и 20 (а); зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для 20 (б)

координируется атомом N

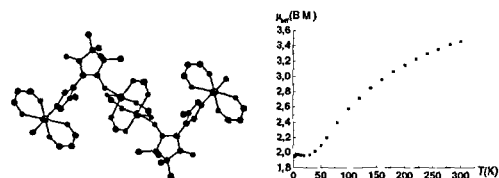


Рис. 11. Строение цепи 21 и его магнитные свойства

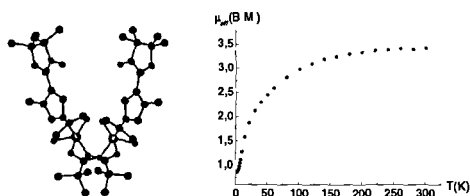


Рис. 12. Структура 22 и его магнитные свойства

молекулы THF, реагирует с Ni-Me, и при этом образуется гетероспиновый комплекс  $Cu_2Piv_4(Ni-Me)_2$  (18) (рис. 9). Зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для 18 свидетельствует об антиферромагнитном характере обменных взаимодействий между ионами Cu(II).

Использование  $Cu_2Piv_4(THF)_2$  в реакции с НР, содержащим функциональную группировку во 2-положении: 4,4,5,5-тетраметил-2-(1-метил-1*H*-имидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидом ( $L^1$ ), привело к разрушению исходной матрицы и образованию мооядерных комплексов  $[CuPiv_2(L^1)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$  (19) и  $[CuPiv_2(L^1)_2] \cdot 2MeOH$  (20) в зависимости от используемого в синтезе растворителя (рис. 10, а). Исследование зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  показало, что в твердой фазе комплекса 20 присутствуют обменные взаимодействия как ферромагнитного, так и антиферромагнитного характера (рис. 10, б). Иминитроксил 4,4,5,5-тетраметил-2-(1-метил-

1*H*-имидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксид ( $L^2$ ), в отличие от нитронилнитроксила  $L^1$ , не разрушает двухъядерную матрицу  $\{Cu_2Piv_4\}$ , а образует гетероспиновый двухъядерный комплекс  $[Cu_2Piv_4(L^2)_2] \cdot 0.25CH_2Cl_2$ , в котором  $L^2$

координируется атомом N имидазольного цикла пивалатным ядром  $\{Cu_2Piv_4\}$ . Зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для этого комплекса указывает на сильное антиферромагнитное взаимодействие Cu...Cu. Для того чтобы реализовать координацию атома O нитроксильной группы  $L^1$  матрицей  $\{Cu_2Piv_4\}$  и построить цепочечную структуру, мы решили ввести его в реакцию с  $Cu_2Piv_4(MeOH)_2$  в виде  $Cu(hfac)_2(L^1)_2$ , в котором матрица  $Cu(hfac)_2$  связана с  $L^1$  донорным атомом N имидазольного цикла.

Оказалось, в реакции  $\text{Cu}_2\text{Piv}_4(\text{MeOH})_2$  с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^2)_2$  образуется цепочечно-полимерный  $[\text{Cu}_2\text{Piv}_4\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$  (**21**) (рис. 11), в котором чередующиеся металлосодержащие матрицы  $\{\text{Cu}_2\text{Piv}_4\}$  и  $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}$  связаны  $\text{L}^1$ . Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(\text{T})$  для **21** (рис. 11) указывает на сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия в каждом из фрагментов  $\{>\text{N}-\text{O}-\text{Cu}(\text{II})\}$ . В случае иминонитроксила  $\text{L}^2$  одновременное введение в реакцию матриц  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^2)_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Piv}_4(\text{MeOH})_2$  привело к образованию комплекса  $\text{Cu}_2\text{Piv}_2(\text{hfac})_2(\text{L}^2)_2$  (**22**) (рис. 12). Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(\text{T})$  указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между электронами парамагнитных центров.

### Многоядерные разнолигандные комплексы Ni(II), содержащие пивалатные и гексафторацетилацетонатные лиганды

Учитывая хорошую растворимость комплекса **16** в органических растворителях и повышенную реакционную способность (после перекристаллизации из этилацетата в твердую фазу выделяется соединение  $[\text{K}_4\text{Ni}_{12}\text{Piv}_{16}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOAc})_4] \cdot \text{EtOAc}$ , содержащее  $\mu_6$ -мостиковые карбонат-анионы), мы решили ввести **16** в реакцию с гексафторацетилацетонатом  $\text{Ni}(\text{hfac})_2$ . Выбор

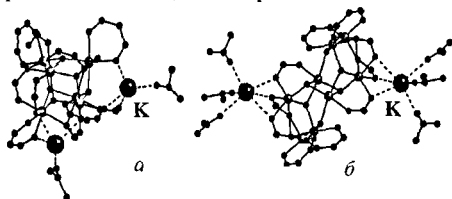


Рис. 13. Строение комплексов **24** (а) и **23** (б)

$\text{Ni}(\text{hfac})_2$  был обусловлен, во-первых, стремлением сохранить один и тот же переходный металл в многоядерной матрице, во-вторых, желанием заменить диамагнитный калий на парамагнитный ион металла,

что привело бы к увеличению ядерности по парамагнитным ионам металла, и, в-третьих, позволяло надеяться на вхождение в лигандную оболочку гексафторацетилацетонатного лиганда, что могло бы привести повышению акцепторных свойств пивалатсодержащей матрицы. Как показали проведенные эксперименты, **16** вступает в реакцию с  $\text{Ni}(\text{hfac})_2$  в обычных условиях в смеси ацетон/гептан. При мольном соотношении  $\text{16} : \text{Ni}(\text{hfac})_2 = 1 : 1$  и преобладании в исходном растворе гептана выделяется преимущественно  $\text{K}_2\text{Ni}_8\text{Piv}_8(\text{hfac})_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{CO})_6$  (**23**). Если же в исходной реакционной смеси ацетона больше чем гептана, то кристаллизуется  $[\text{K}_2\text{Ni}_6\text{Piv}_7(\text{hfac})_3(\text{OH})_4(\text{HPiv})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2] \cdot 1.5\text{C}_7\text{H}_{16}$  (**24**). Однако разнолигандные комплексы **23** и **24** включают в свой состав атомы К, что побудило нас подвергнуть их дополнительной обработке  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Реакция  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в метаноле с **24** с последующей экстракцией гексаном привела к образованию  $[\text{Ni}_8\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_2(\text{OH})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_2(\text{HPiv})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  (**25**), а реакция с **23** –  $[\text{Ni}_{16}\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_6(\text{OH})_{10}(\text{MeO})_6(\text{MeOH})_8(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  (**26**)

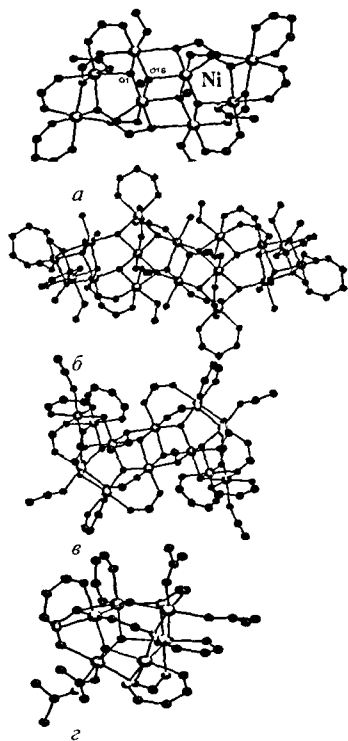


Рис. 14 Структура 25 (а),  
26 (б), 27 (в), 28 (г)

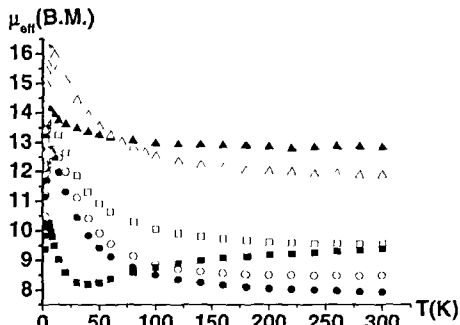


Рис. 15. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для 28 ( $\blacktriangle$ ),  
27 ( $\square$ ), 26 ( $\bullet$ ), 25 ( $\blacklozenge$ ), 29 ( $\circ$ ), 30 ( $\triangle$ )

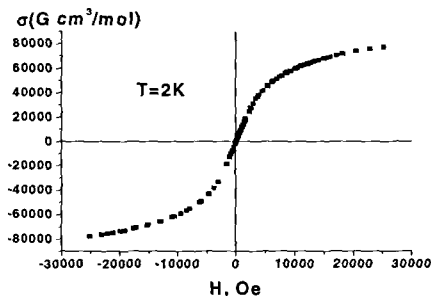


Рис. 16. Полевая зависимость  
намагниченности для 27

(рис. 14 а, б). В аналогичных условиях в реакции 23 и 24 с  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при замене  $\text{MeOH}$  на  $\text{EtOH}$  из реакционных смесей выкристаллизовывался комплекс  $[\text{Ni}_{12}\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_6(\text{OH})_8(\text{EtOH})_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  (27) (рис. 14, в). Увеличение доли  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в исходной синтетической системе приводит к кристаллизации неразделяемой смеси 23, 24 и  $\text{KNi}(\text{hfac})_3$ , а также  $\text{Ni}_6\text{Piv}_4(\text{hfac})_4(\text{OH})_4(\text{Me}_2\text{CO})_4$  (28) (рис. 14, г). Выделить 28 удалось лишь при дальнейшем повышении доли  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до соотношения реагентов  $16 : \text{Ni}(\text{hfac})_2 = 1 : 4$ , при этом в качестве примеси образуется комплекс  $\text{KNi}(\text{hfac})_3$ , который можно отделить от основного продукта 28 растворением его в ацетоне при промывке смеси кристаллов. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для разнолигандных комплексов 25-30 указывает на достаточно редкое для многоядерных соединений наличие ферромагнитных обменных взаимодействий внутри многоядерных фрагментов (рис. 15). Комплекс 25 претерпевает кооперативное магнитное упорядочение ниже 2.5 К (рис. 16).

## Гетероспиновые координационные соединения на основе разнолигандных комплексов Ni(II) со стабильными нитроксильными радикалами

Комплекс  $\text{Ni}_6\text{Piv}_4(\text{hfac})_4(\text{OH})_4(\text{Me}_2\text{CO})_4$  удовлетворяет всем требованиям для координации НР, поскольку в его структуре, во-первых, содержатся легко замещаемые молекулы ацетона, во-вторых, наряду с Piv присутствуют hfac-

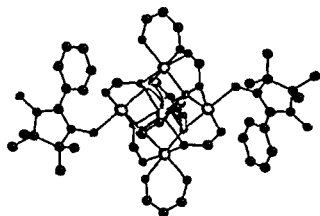


Рис. 17. Структура 29

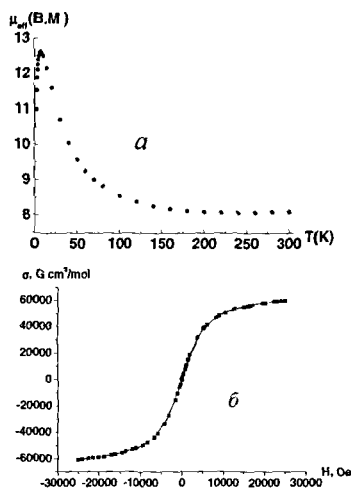


Рис. 18. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (а) и  $\sigma(H)$  для 29 (б)

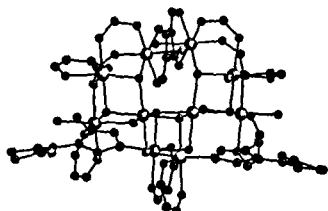


Рис. 19. Строение 30

анионы, усиливающие акцепторную способность атомов Ni(II), и, в-третьих, в плане магнитных свойств, многоядерный комплекс проявляет тенденцию к ферромагнитному упорядочению при понижении температуры. Исследование возможности получения гетероспиновых соединений на основе этой матрицы показало, что на состав продуктов сильно влияет строение НР. При взаимодействии с Nit-Ph в смеси ацетон/гептан происходит замещение 4-х молекул ацетона с образованием  $\text{Ni}_6\text{Piv}_4(\text{hfac})_4(\text{OH})_4(\text{Nit-Ph})_2$  (29). При этом строение исходного 6-ядерного фрагмента остается прежним (рис. 17). Возрастание  $\mu_{\text{эфф}}$  при понижении температуры свидетельствует о ферромагнитных обменных взаимодействиях в данном восьмицентровом обменном кластере (рис. 18, а). Для 29 в области низких температур наблюдается нелинейная зависимость намагниченности образца ( $\sigma$ ) от величины внешнего магнитного поля (рис. 18, б), которая описывается функцией Бриллюэна с параметрами

$S = 5.58$  и  $g = 2$ . Если же в реакцию с 28 вводить Nit-R с R, содержащими донорные атомы N, например, Nit-*p*-Py или  $L^1$ , то образуются многоядерные гексафторацетилацетонатные комплексы  $\text{Ni}(\text{hfac})_2L_2$ , где  $L = \text{Nit-}p\text{-Py}$ ,  $L^1$ . Взаимодействие иминонитроксила  $L^2$  с 28 при соотношении 1:1 в смеси ацетон/гептан приводит к образованию

гетероспинового комплекса  $[\text{Ni}_{10}\text{Piv}_4(\text{hfac})_8(\text{OH})_8(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$  (**30**), в котором  $\text{L}^2$  координируется атомом N имидазольного цикла (рис. 19). При увеличении доли иминонитроксила до соотношения **28** :  $\text{L}^2 = 1 : 2$  в твердую фазу помимо **30** выделяется центросимметричный моноядерный комплекс  $\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{L}^2)_2$ .

### Многоядерные разнолигандные комплексы $\text{Co}(\text{II,III})$ , содержащие пивалатные и гексафторацетилацетонатные лиганды

Для получения многоядерных разнолигандных комплексов  $\text{Co}(\text{II,III})$ , содержащих пивалатные и гексафторацетилацетонатные лиганды, мы использовали аналогичный подход – реакцию  $\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с различными кобальтсодержащими пивалатными матрицами в среде ацетон/гептан. При исследовании системы  $\{\text{Co}_x(\text{Piv})_y\}/\text{Co}(\text{hfac})_2$  было установлено, что в зависимости от типа пивалатсодержащей матрицы можно получать комплексы разной ядерности, содержащие в лигандной оболочке Piv и hfac-анионы. На первом этапе в качестве матрицы был выбран хорошо растворимый в органических растворителях комплекс

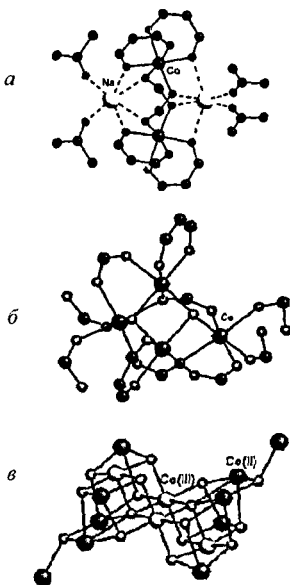


Рис. 20. Строение комплексов **31** (а), **32** (б) и металлоства **33** (в)

$\text{NaCo}_2(\text{OH})\text{Piv}_4(\text{EtOH})_2$  (**11**). Взаимодействие **11** с  $\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  привело к образованию комплекса  $\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4\text{Piv}_2(\text{Me}_2\text{CO})_4$  (**31**) (рис. 20, а). Тогда как использование в качестве матрицы двухъядерного пивалатного комплекса  $\text{Co}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Piv}_4(\text{HPiv})_4$  в реакции с  $\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  оказалось эффективным для получения  $[\text{Co}_4\text{Piv}_4(\text{hfac})_2(\text{OH})_2(\text{HPiv})_4] \cdot 2\text{HPiv}$  (**32**) (рис. 20, б). В данной реакции максимальный выход целевого продукта **32** достигается при соотношении реагентов  $\{\text{Co}_2\} : \text{Co}(\text{hfac})_2 = 3 : 2$ . Взаимодействие шестиядерного комплекса  $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Co}_4^{\text{II}}\text{O}_2\text{Piv}_{10}(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})_3] \cdot 1.5\text{THF}$ , содержащего атомы Co в разных степенях окисления, с  $\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  привело к образованию 14-ядерного комплекса  $[\text{Co}_4^{\text{III}}\text{Co}_{10}^{\text{II}}\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_4(\text{OH})_{14}(\text{O})_2(\text{HPiv})_4] \cdot 2\text{HPiv} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{C}_7\text{H}_{16}$  (**33**), металло-остов которого (рис. 20, в) образован 4 атомами  $\text{Co}(\text{III})$  и 10 атомами  $\text{Co}(\text{II})$ , которые связаны между собой двумя  $\mu_4\text{-O}$  и четырнадцатью  $\mu_3\text{-OH}$  группами. Исследование магнитных свойств показало, что во всех разнолигандных комплексах  $\text{Co}(\text{II,III})$  преобладают обменные взаимодействия антиферромагнитного характера.

## Гетероспиновые координационные соединения разнолигандных комплексов Co(II, III) с нитроксильными радикалами

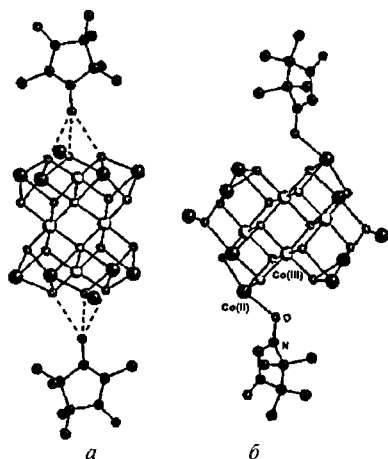
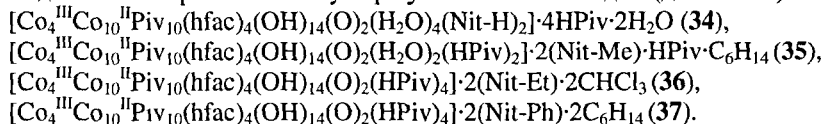


Рис. 21 Н-связывание Nit-Me с металлоостовом в структуре 35 (а), строение остова и координация Nit-H в структуре 34 (б)

После того, как удалось получить многоядерные гетероспиновые соединения Ni с НР, была предпринята попытка получения аналогичных Co-Piv-hfac комплексов с НР. Под действием пиридин(Рy)-замещенного или имидазол-замещенного НР, в молекулах которых присутствуют сильные доноры – атомы N гетероциклов, многоядерная молекула 32 разрушалась с образованием моноядерных комплексов состава  $Co(hfac)_2L_2$ , где  $L = Nit-m-Py, Nit-p-Py, L^1$ .

Используя 14-ядерную разнолигандную матрицу 33, удалось получить гетероспиновые комплексы с Nit-R (где R = H, Me,

Et, Ph), которые независимо от исходного соотношения Nit-R :  $\{Co_{14}\}$ , выделяются в кристаллическую фазу с высоким выходом (до 85-95%):



В комплексах 35–37 НР связаны с 14-ядерной разнолигандной матрицей посредством Н-связей между атомом О нитроксильной группы и атомами N  $\mu_3$ -ОН-групп. В качестве примера на рис. 21, а приведено строение металлоостова комплекса и его Н-связывание с Nit-Me в структуре 35. Однако строение комплекса 34 отличается тем, что Nit-H, молекула которого создает меньшие стерические затруднения в отличие от объемных заместителей Me, Et, Ph, монодентатно координируется 14-ядерной матрицей (рис. 21, б). Во всех гетероспиновых комплексах парамагнитные центры связаны преимущественно обменными взаимодействиями антиферромагнитного характера.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза, выращены монокристаллы, определена структура и изучены магнитные свойства в температурном интервале 2-300 К для 46 новых моно- и многоядерных координационных соединений Co(II,III), Ni(II) и Cu(II).
2. Установлено, что из реакционных систем, содержащих триметилацетаты щелочного (Li, Na, K, Rb, Cs) и переходного (Cu, Co, Ni) металлов с соотношением  $ns^1$ -элемент/ $3d$ -элемент  $\geq 5$ , выделяются кристаллические твердые фазы ранее неизвестных разнометальных координационных соединений, содержащих в структуре как  $s$ -, так и  $d$ -элементы. Найдено, что в полимерной структуре (цепочечной, слоистой или каркасной) комплексов атомы переходных металлов разделены мостиковыми триметилацетатами и ионами щелочных металлов. Продемонстрирована возможность их использования в синтезе многоядерных гетероспиновых комплексов с нитроксильными радикалами. Показано, что замена растворителя и/или изменение исходного соотношения  $ns^1$ -элемент/ $3d$ -элемент может существенно повлиять на состав и структуру образующейся твердой фазы.
3. Выделен и структурно охарактеризован гетероспиновый комплекс двухъядерного триметилацетата Cu(II) со стабильным нитроксильным радикалом 2,4,4,5,5-пентаметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксидом, представляющий собой новый пример многоядерного соединения с координацией парамагнитного органического фрагмента. Показано, что введение в реакцию с биядерной матрицей  $\{Cu_2Piv_4\}$  гексафторацетилацетонатных комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами –  $Cu(hfac)_2L_2$ , где  $L = 4,4,5,5$ -тетраметил-2-(1-метил-1*H*-имидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксид-3-оксид и 4,4,5,5-тетраметил-2-(1-метил-1*H*-имидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксид, – позволяет синтезировать гетероспиновые комплексы Cu(II) молекулярного или цепочечного строения, содержащие в качестве лигандов одновременно  $hfac$  и  $Piv$ -анионы.
4. Синтезированы первые многоядерные разнолигандные комплексы Ni(II) и Co(II,III), содержащие в качестве анионных лигандов как  $Piv$ , так и  $hfac$ -анионы, а также новые гетероспиновые соединения на основе этих комплексов и 2-имидазолиновых нитроксильных радикалов.
5. Обнаружено, что твердые фазы всех разнолигандных комплексов Ni(II) при понижении температуры проявляют тенденцию к ферромагнитному упорядочению;  $[Ni_8Piv_{10}(hfac)_2(OH)_2(MeO)_2(MeOH)_2(HPiv)_2] \cdot C_6H_{14}$  претерпевает кооперативное магнитное упорядочение при температуре ниже 2.5 К.

### Основные публикации по теме диссертации:

1. *Fursova E.Yu., Kuznetsova O.V., Romanenko G.V., Schvedenkov Yu. G., Ovcharenko V.I.* Unusual polymers containing alternating *s*- and *d*-elements connected by bridging pivalate // *Journal of Cluster Sciences*. – 2005. – Vol 16, № 3. – P. 319-329.
2. *Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Романенко Г.В., Овчаренко В.И.* Новый тип соединений на основе триметилацетатов *s*- и *d*-элементов // *Изв. Акад. Наук, Сер. Хим.* – 2006. – №11. – С.1863-1874.
3. *Фурсова Е Ю, Кузнецова О В, Овчаренко В И., Романенко Г В., Богомяков А.С* Полиядерные разнолигандные комплексы  $Ni^{II}$ , содержащие пивалатный и гексафторацетилацетонатный лиганды // *Изв. Акад. Наук, Сер. Хим.* – 2008. – №6. – С. 1175-1182.
4. *Кузнецова О.В., Фурсова Е Ю, Овчаренко В.И., Романенко Г.В., Богомяков А.С.* 12-Ядерный комплекс  $Ni^{II}$ , содержащий пивалатный и гексафторацетилацетонатный лиганды // *Изв. Акад. Наук, Сер. Хим.* – 2008. – № 10. – С. 1825-1828.
5. *Кузнецова О В.* Необычные полимеры, содержащие чередующиеся *s*- и *d*-элементы, соединенные мостиковым пивалатным лигандом // XLIII Международная студенческая конференция “Студент и научно-технический прогресс”: Тез. докл. – Новосибирск, 2005. – С. 9.
6. *Кузнецова О.В* Новый тип полимеров на основе разнометалльных пивалатов *s*- и *d*-элементов // XLIV Международная студенческая конференция “Студент и научно-технический прогресс”: Тез. докл. – Новосибирск, 2006. – С. 17.
7. *Фурсова Е Ю, Кузнецова О.В., Романенко Г.В., Шведенков Ю Г, Овчаренко В.И.* Новый тип полимеров на основе разнометалльных пивалатов *s*- и *d*-элементов // III Международная конференция “Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики”: Тез. докл. – Иваново, 2006. – С. 83.
8. *Кузнецова О.В.* Полиядерные разнолигандные комплексы  $Ni(II)$ , содержащие пивалатный и гексафторацетилацетонатный лиганды // XLVI Международная студенческая конференция “Студент и научно-технический прогресс”: Тез. докл. – Новосибирск, 2008. – С. 4.
9. *Fursova E, Kuznetsova O, Ovcharenko V., Romanenko G., Bogomyakov A.* New single molecule magnet based on polynuclear mixed ligand  $Ni(II)$  complexes with pivalate and hexafluoroacetylacetonate // 11<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets: Abstract. – Florence, Italy, 2008. – P. 172.
10. *Фурсова Е Ю, Кузнецова О.В, Овчаренко В И, Романенко Г.В, Богомяков А.С.* Гексафторацетилацетонатно-пивалатные комплексы



Ni(II) – новые “магниты на основе одной молекулы” // IV Международная конференция “Высокспиновые молекулы и молекулярные магнетики”: Тез. докл. – Екатеринбург, 2008. – С. 117.

11. *Kuznetsova O V., Fursova E.Yu, Ovcharenko V.I., Romanenko G V., Bogomyakov A.S* New single molecule magnet based on polynuclear mixed ligand Ni<sup>II</sup> complexes with pivalate and hexafluoroacetylacetonate // II Russian-Japanese Workshop “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”: Abstract. – Екатеринбург, 2008.– P. 65.

Подписано к печати 30 октября 2008г.

Тираж 100 экз. Заказ № 755.

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