На правах рукописи

ЧУБАКОВА Эльвина Тельмановна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ *БИС*(ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)МЕДИ(II) С НОВЫМИ ПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

10 СЕН 2014

Новосибирск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» СО РАН

Научные руководители:
член-корреспондент РАН Овчаренко Виктор Иванович,
заместитель директора по научной работе МТЦ СО РАН

кандидат химических наук Фокин Сергей Викторович
старший научный сотрудник МТЦ СО РАН

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, Дыбцев Данил Николаевич,
старший научный сотрудник ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

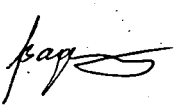
доктор химических наук, Ивахненко Евгений Петрович,
ведущий научный сотрудник НИИ физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Южный федеральный университет» г. Ростов-на-Дону

Ведущая организация
ФГБУН Иркутский Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
г. Иркутск

Защита состоится «19» ноября 2014 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и на сайте http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/

Автореферат разослан «26» сентября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук  В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Синтез и изучение координационных (**КС**) переходных металлов с нитроксильными радикалами (**НР**) – одно из актуальных направлений современной химии, вносящих важный вклад в решение проблем молекулярного магнетизма. К числу активно изучаемых в настоящее время гетероспиновых КС следует отнести соединения гексафторацетилацетоната меди **Cu(hfac)$_2$** с нитронилнитроксильными радикалами (**ННР**), содержащими пиразольный заместитель во 2-ом положении 2-имидазолинового цикла. Данные соединения способны проявлять магнитные эффекты, аналогичные спиновым переходам в широком температурном диапазоне (10 – 300K).

Кристаллы многих КС Cu(hfac)$_2$ с пиразолил-замещенными ННР сохраняют свое качество при пересечении температурной области структурного и сопряженного с ним магнитного фазового перехода, что предоставляет уникальную возможность наблюдения структурной динамики гетероспинового КС в ходе фазовой трансформации. Характеристики спинового перехода данных КС чувствительными к структурным параметрам координационного узла, особенностям строению парамагнитного органического лиганда, типу включенных сольватных молекул, способу их укладки и ориентации. Это послужило для нас стимулом для дальнейшего развития работ в данном направлении: разработки условий синтеза гетероспиновых КС Cu(hfac)$_2$ с новой группой пиразолил-замещенных ННР и выявлению магнитно-структурных корреляций, присущих их природе.

Цель данной работы состояла в синтезе и систематическом изучении физико-химических свойств семейства гетероспиновых КС на основе Cu(hfac)$_2$ и ранее неизвестных 1,3-диалкилпиразол-4-ил-, 1,5-диалкилпиразол-4-ил- и 1-алкилпиразол-5-ил-замещенных ННР.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

– разработать методики синтеза целевых спин-меченых пиразолов;

– разработать методики синтеза гетероспиновых комплексов Cu(hfac)$_2$ с данными ННР в виде кристаллических твердых фаз;

– провести физико-химическую паспортизацию полученных соединений (рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, магнетохимические измерения, спектроскопия протонного магнитного резонанса, хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения);

– изучение характера изменения структуры соединений при изменении температуры и исследование магнитно-структурных корреляций, присущих природе изучаемых соединений.

Научная новизна.

Разработан способ получения 1-алкилпиразол-5-ил-замещенных ННР и 1,3(5)-диалкилпиразол-4-ил-замещенных ННР.

С использованием полученных ННР синтезированы новые гетероспиновые КС $Cu(hfac)_2$ различной стехиометрии: молекулярные комплексы, циклические димеры, двенадцатиядерное соединение в форме кольца, цепочечно-полимерные и псевдослоистые комплексы с различной ориентацией молекул радикалов в полимерной цепи.

Найдено, что при введении в 3-е положение пиразольного цикла ННР CF_3-группы образование полимерной цепи происходит за счет координации ионом Cu^{2+} только атомов О парамагнитного фрагмента свободного радикала. Таким образом, реализуется единая протяженная обменно-связанная система, в которой реализуются ферромагнитные обменные взаимодействия.

Показано, что введение дополнительного алкильного заместителя в 3-е положение пиразольного фрагмента ННР сохраняет эффект термически индуцируемых спиновых переходов цепочечно-полимерных комплексов с $Cu(hfac)_2$, однако влияет на характеристики перехода, в то время как перемещение спиновой метки в 5-е положение пиразола приводит к исчезновению магнитной аномалии.

Исследование свойств $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Et/Me})_2][Cu(hfac)_2(L^{Et/Me})_2]$, где $L^{Et/Me}$ – 2-(1-этил-3-метил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил, привело к обнаружению инициируемой изменением температуры обратимой топохимической реакции в твердой фазе комплекса переходного металла со стабильным свободным органическим радикалом с сохранением кристалла. Охлаждение кристаллов комплекса ниже 225K вызывает превращение молекулярной структуры в цепочечно-полимерную. При последующем нагревании выше 270K происходит обратный переход. На кривой зависимости эффективного магнитного момента от температуры это отражается в виде петли гистерезиса ($T\downarrow$ = 225K, $T\uparrow$ = 270K).

Впервые в классе гетероспиновых комплексов $Cu(hfac)_2$ с пиразолил-замещенными НР синтезированы КС – $[(Cu(hfac)_2)_5L^{Bu/Et}{}_4]$, $[(Cu(hfac)_2)_3L^{Bu/Et}{}_2]$ и $[Cu(hfac)_2L^{Me/CF_3}{}_2]$ – *молекулярного* строения, которые также претерпевают структурные и сопряженные с ними магнитные переходы.

Практическая значимость. Найденные магнитно-структурные корреляции позволяют в перспективе прогнозировать целенаправленный синтез гетероспиновых соединений с заранее заданными магнитными свойствами. Методики получения всех органических и комплексных соединений носят общий характер, что дает возможность их использования для химиков-синтетиков.

Обнаруженный пример обратимой топохимической реакции, протекающей с сохранением кристалла КС и сопровождающейся гистерезисом ($T\downarrow$ = 225K, $T\uparrow$ = 270K), открывает возможность создания кристаллов данного типа КС в качестве исходных для новых магнитных материалов устройств записи и хранения информации.

Результаты рентгеноструктурного анализа новых гетероспиновых КС вошли в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC).

На защиту выносятся:

– способ синтеза парамагнитных пиразолов: 2-(1-R-3(5)-R'-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилов (R = Me, Et, Pr, Bu; R' = Me, Et, Pr, Bu, CF_3) и 2-(1-R-1*H*-пиразол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилов (R = Me, Et, Pr, Bu);

– методики получения гетероспиновых комплексов на основе $Cu(hfac)_2$ и синтезированных ННР;

– данные о структуре высоко- и низкотемпературных фаз монокристаллов полученных гетероспиновых комплексов;

– данные о наличии гистерезиса для комплекса $Cu(hfac)_2$ с 2-(1-этил-3-метил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилом;

– выводы о влиянии алкильного заместителя в 3-ем положении пиразола на особенности магнитной аномалии синтезированных комплексов по сравнению с комплексами $Cu(hfac)_2$ с 1-R-пиразол-4-ил-замещенными нитроксильными радикалами;

– заключение о наличии обратимых спиновых переходов в молекулярных комплексах $[Cu(hfac)_2L^{Et/Me}]_2$ (75K), $[(Cu(hfac)_2)_5L^{Bu/Et}{}_4]$ (160K), $[(Cu(hfac)_2)_3L^{Bu/Et}{}_2]$ (170K, 130K, 85K) и $[(Cu(hfac)_2L^{Me/CF3}{}_2]$ ($150K < T < 240K$), подтвержденное рентгеноструктурным исследованием при различной температуре.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались и докладывались на 15 конференциях и симпозиумах: XLVIII и XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2010; 2011), Школе-конференции молодых ученых, посвященной памяти профессора Ю.А. Дядина «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2010), V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011), XIV Молодежной конференции по органической химии (Екатеринбург, 2011), XVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2011), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), VII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2013), Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвященной памяти профессора С.В. Земскова (Новосибирск, 2013), the V International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets» (N. Novgorod, 2010), the International Conference «Magnetic and Spin Phenomena in Chemistry and Biology» dedicated to the 70th anniversary of Prof. Renad Z. Sagdeev (Novosibirsk, 2011), the Seventh Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Awaji Island, Hyogo, Japan, 2013), the 4th European conference on Molecular Magnetism (Karlsruhe, Germany, 2013).

Личный вклад соискателя. Весь объем экспериментальных данных по разработке методик синтеза новых соединений, подбору оптимальных условий для выращивания монокристаллов гетероспиновых КС, идентификации новых соединений, подготовке образцов для физико-химической характеризации выполнен лично соискателем. Автор участвовал также в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен д.х.н. Г.В. Романенко и А.В. Полушкиным. Магнетохимические исследования были проведены к.х.н. А.С. Богомяковым. Идентификация образцов проводилась методами микроанализа, ЯМР-спектроскопии (^{1}H, ^{13}C), **ХМС ВР** (хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения) на базе ЦКП НИОХ СО РАН.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» СО РАН (МТЦ СО РАН) в период с 2011 по 2014 гг. в соответствии с планами научно-исследовательской работы МТЦ СО РАН и при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8436, грантов РФФИ 11-03-00027, 11-03-12001, 12-03-00067, 12-03-31028, президента РФ для поддержки ведущих научных школ и молодых ученых (МК—868.2011.3, МК-6497.2012.3), Госконтракта П2439, Президиума РАН и ОХНМ РАН 5.5.2.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах и тезисы 15 докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 180 страницах и состоит из введения, обзора литературных данных (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов, списка цитируемой литературы, насчитывающего 151 наименование, и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во ***введении*** отражена актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

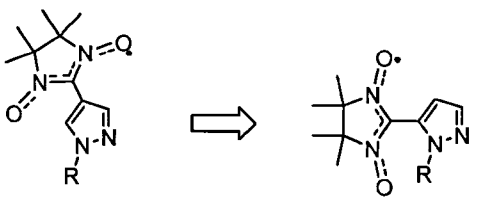
Первая глава содержит литературный обзор, в котором представлены результаты, полученные при изучении гетероспиновых комплексов Cu(II) и нитроксилами, которые были названы дышащими кристаллами. Глава состоит из шести частей. В первой части рассмотрена суть эффекта, присущего данным гетероспиновым КС. Во второй части в хронологическом порядке рассмотрены избранные примеры соединений, в твердой фазе которых были обнаружены скачки на температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{эфф}(T)$. Далее рассматриваются возможные пути модификации структуры цепочечно-полимерных комплексов. Третья часть посвящена рассмотрению разнометальных и разнолигандных твердых растворов. В четвертой части рассматривается влияние введения различных сольватных молекул между

полимерными цепями комплекса $[Cu(hfac)_2L^{Bu/H}]_n$, где $L^{Bu/H}$ – 2-(1-бутил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил. В пятой части рассмотрены комплексы на основе диамагнитных аналогов нитроксилов. Отмечается, что в отсутствие парамагнитного лиганда эффекта «дышащего» кристалла нет. Последняя часть служит заключением, в котором обобщаются литературные данные и ставится задача исследования.

Вторая глава содержит описание использовавшихся физико-химических методов исследования и анализа соединений, список полученных лигандов, методики синтеза ННР и КС с ними.

В ***третьей главе*** диссертации изложены результаты исследования и их обсуждение. Она состоит из четырех частей.

Первая часть главы посвящена синтезу и исследованию комплексов $Cu(hfac)_2$ с пиразол-5-ил-замещенными ННР.



R = Me, Et, Pr, Bu R = Me, Et, Pr, Bu

На первом этапе были получены L^R (R = Me, Et, Pr, Bu), синтез которых осуществляли по следующей схеме (рис. 1):

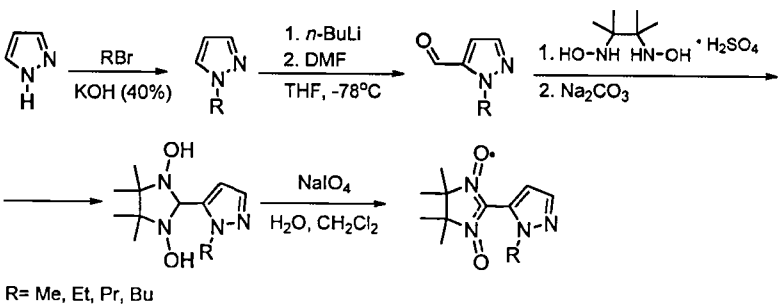


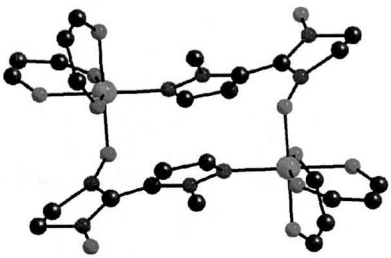
Рис. 1. Схема образования L^R (R = Me, Et, Pr, Bu)

При взаимодействии $Cu(hfac)_2$ с ННР возможно образование КС различной стехиометрии [1, 2]. Это оказалось справедливым и в отношении

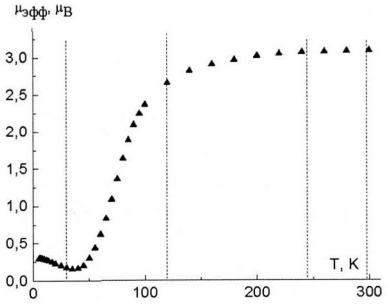
[1] Ovcharenko V. Metal–Nitroxide Complexes: Synthesis and Magnetostructural Correlations / In: Stable Radicals / Ed. R. Hick John Wiley & Sons, Ltd, 2010. – P.461-506.

продуктов взаимодействия $Cu(hfac)_2$ с синтезированными нитроксилами. При взаимодействии лиганда L^{Me} с $Cu(hfac)_2$ было выделено два соединения, в которых сохранилось соотношение 1 / 1. При использовании смеси CH_2Cl_2—гексан, в которой преобладает CH_2Cl_2, в твердую фазу выделяется преимущественно $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_2$, а из смеси с избытком гексана кристаллизуется $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_n$ с мотивом «голова-голова» с небольшой примесью димерного комплекса.

Твердая фаза комплекса $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_2$ состоит из центросимметричных димерных молекул (рис. 2*а*). Его молекулярная структура была определена при 295, 240, 120 и 30K. При 295K координационные узлы $\{CuNO_5\}$ – удлиненные октаэдры с аксиальными расстояниями Cu–O_{NO} 2.354(2) Å и Cu– O_{hfac} 2.262(2) Å. При охлаждении до 30K КС претерпевает обратимый структурный фазовый переход, заключающийся в изменении ян-теллеровской оси Cu-бипирамиды. В результате атом O_{NO} и атом O_{hfac} в *транс*-позиции оказываются в экваториальной плоскости с расстояниями Cu–O 2.034(1) и 2.029(1) Å соответственно, а в аксиальные позиции перемещаются два других атома O_{hfac} (2.279(1) и 2.320(1) Å).



а)



б)

Рис. 2. Строение димерной молекулы $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_2$ при 295K.
Здесь и далее CF_3-группы бисхелатов $Cu(hfac)_2$ и CH_3-группы 2-имидазолиновых колец не показаны (а) и зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_2$ *(б)*

Характер зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_2$ (рис. 2*б*) полностью коррелирует с температурной динамикой структуры. При комнатной температуре значение $\mu_{эфф}$ немного ниже 3.45 μ_B, что соответствует четырем невзаимодействующим парамагнитным центрам (**ПМЦ**) с $S = ½$ и g-фактором, равным 2. При охлаждении до ~ 120K величина $\mu_{эфф}$ постепенно понижается до значения ~ 2.85 μ_B. При дальнейшем охлаждении уменьшение происходит

---

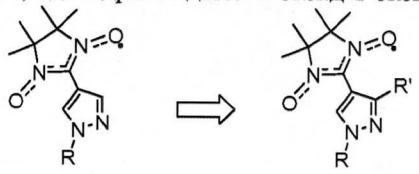
[2] Fokin S., Ovcharenko V., Romanenko G., Ikorskii V. Problem of a wide variety of products in the $Cu(hfac)_2$-nitroxide system // Inorg. Chem. – 2004. – V. 43. – P. 969-977.

еще более резко. Это следствие того, что при T < 120K происходит переход координированных атомов O_{NO} из аксиальных положений в экваториальные, что приводит к возникновению в обменных кластерах {>N–˙O–Cu^{2+}} сильного антиферромагнитного обмена.

Выше было отмечено, что при использовании смеси растворитель / осадитель CH_2Cl_2 / гексан (с избытком последнего) кристаллизуется $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_n$, образованный полимерными цепями с мотивом «голова-голова». КС с таким мотивом гетероспиновой полимерной цепи удалось получить для всех L^R. При попытке проведения синтеза с использованием в качестве растворителя гексана потребовалось дополнительное нагревание реакционной смеси до T ~50–55°C. В условиях синтеза были получены цепочечно-полимерные КС $[Cu(hfac)_2L^R]_n$ с мотивом «голова-хвост» для L^{Pr} и L^{Bu}.

Таким образом, в результате проведенного исследования было установлено, что в отличие от цепочечно-полимерных комплексов с пиразол-4-ил-замещенными ННР, структурные перестройки аналогичные наблюдаемым в дышащих кристаллах при изменении температуры, для твердых фаз $[Cu(hfac)_2L^{Me–Bu}]_n$ не характерны. Помимо этого, был обнаружен редкий пример КС молекулярного строения $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_2$, в твердой фазе которого реализуется обратимый термически индуцируемый переход атомов O_{NO} из аксиального положения в экваториальное в обменных кластерах {>N–˙O–Cu^{2+}}, сопровождающийся сменой слабого обменного взаимодействия антиферромагнитного характера на сильное.

Вторая часть главы посвящена синтезу и исследованию структуры и магнитных свойств продуктов взаимодействия $Cu(hfac)_2$ с 2-(1-R-3-R'-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксилами $L^{R/R'}$:



L^R $L^{R/R'}$

R = Me, Et, Pr, Bu R′ = Me, Et, Pr, Bu

R = Me, Et, Pr, Bu

При их синтезе образуется трудно разделяемая смесь изомерных ННР: 2-(1-R-3-R'-пиразол-4-ил)- ($L^{R/R'}$) и 2-(1-R-5-R'-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксилов ($L^{R/R'*}$, где R'* – заместитель в 5-ом положении пиразольного цикла). По этой причине разделение производных проводили на стадии получения гетероспиновых КС.

При взаимодействии $Cu(hfac)_2$ с ННР удалось выделить цепочечно-полимерные КС $[Cu(hfac)_2L^{R/R'}]_n$ со структурным мотивом цепей «голова-голова» (рис. 3) для сочетаний R / R′ = Me / Me, Me / Et, Me / Pr, Et / Me, Et / Et и Pr / Et.

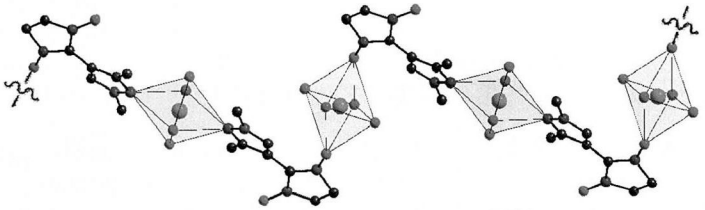


Рис. 3. Фрагмент цепи в структуре $[Cu(hfac)_2L^{Me/Me}]_n$ с мотивом «голова-голова». *Для бисхелатов $Cu(hfac)_2$ показаны атомы O; CH_3-группы 2-имидазолиновых колец не показаны*

В случае $L^{Et/Me}$ при взаимодействии с $Cu(hfac)_2$ в смеси диэтиловый эфир–гексан при соотношении реагентов, равном 1 / 1, воспроизводимо образовывался поликристаллический продукт, рентгеноструктурное исследование которого показало, что в обычных условиях кристаллы соединения представлены чередующимися молекулами парного комплекса $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Et/Me})_2][Cu(hfac)_2(L^{Et/Me})_2]$ (рис. 4).

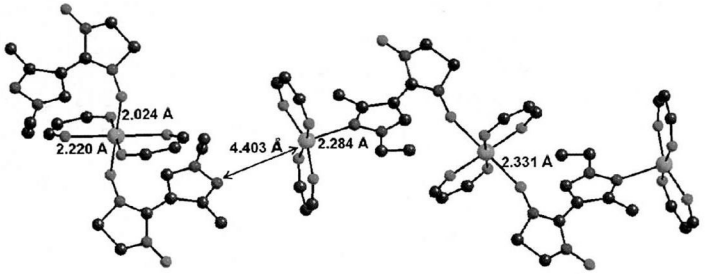


Рис. 4. Молекулярные структуры трехъядерной и моноядерной молекул парного комплекса и их взаимное расположение в кристалле (T = 295K)

Как трехъядерная $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Et/Me})_2]$, так и моноядерная $[Cu(hfac)_2(L^{Et/Me})_2]$ молекула парного комплекса центросимметричны. В вершинах квадратной бипирамиды центрального атома Cu $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Et/Me})_2]$ находятся атомы O групп NO (Cu–O_{NO} 2.331(2) Å). Донорные атомы N $L^{Et/Me}$ занимают вершины квадратных пирамид у концевых атомов Cu (2.284(3) Å). В $[Cu(hfac)_2(L^{Et/Me})_2]$ ННР координированы только атомами O_{NO}. При этом расстояния Cu–O_{NO} короткие – 2.024(2) Å, поскольку аксиальные позиции в бипирамиде занимают атомы O hfac-анионов (d(Cu–O_{hfac}) = 2.220(3) Å). При

этом расстояние от терминального атома Cu трехъядерной молекулы до атома N пиразольного цикла $L^{Et/Me}$ моноядерного комплекса равно 4.403(5) Å. Ранее в ряду соединений металлов с НР гетероспиновой фазы подобного строения не встречалось. При охлаждении кристалла до 240K по результатам РСА происходит лишь небольшое сокращение всех межатомных расстояний и незначительные изменения в величинах углов. Дальнейшее охлаждение провоцирует структурный и сопряженный с ним магнитный фазовый переход. В результате фазового перехода молекулярная структура трансформируется в цепочечно-полимерную $[Cu(hfac)_2L^{Et/Me}]_n$ с мотивом цепи «голова-голова» (рис. 5). При нагревании низкотемпературной фазы выше 270K цепочечно-полимерная структура разрушается, и соединение вновь превращается в молекулярный парный комплекс. Таким образом, при повторении циклов охлаждение–нагревание в твердой фазе КС протекает термоиндуцируемая обратимая химическая реакция координационной полимеризации–деполимеризации:

$$n/4\ [[Cu(hfac)_2]_3(L^{Et/Me})_2][Cu(hfac)_2(L^{Et/Me})_2] \leftrightarrows [Cu(hfac)_2L^{Et/Me}]_n.$$

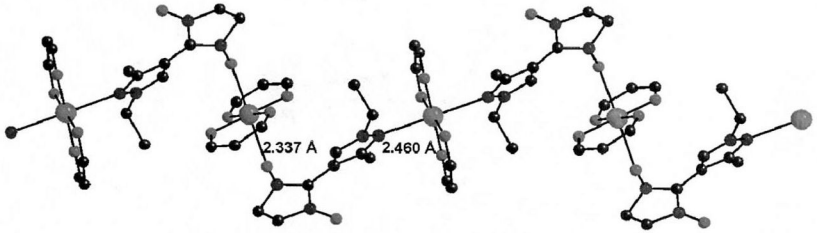


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи $[Cu(hfac)_2L^{Et/Me}]_n$ с мотивом «голова-голова» (T = 150K)

При охлаждении терминальный атом Cu трехъядерной молекулы, находившийся в квадратно-пирамидальном окружении, выходит из её внутреннего пространства, перемещается в основание пирамиды и его окружение дополняется до центросимметричного бипирамидального за счет атома N пиразольного цикла соседней молекулы $[Cu(hfac)_2(L^{Et/Me})_2]$. При сравнении рис. 4 и 5 видно, что расстояние Cu–N 4.403(5) Å уменьшается до 2.460(10) Å. Обсуждаемый твердофазный процесс представляет собой обратимую координационную полимеризацию–деполимеризацию, поскольку при охлаждении высокотемпературной фазы ниже 225K возникает связь Cu–N, а при нагревании низкотемпературной фазы выше 270K эта связь разрывается. В то же время расстояния $Cu–O_{NO}$ возрастают в изначально моноядерных молекулах $[Cu(hfac)_2(L^{Et/Me})_2]$ – 2.024(2) (295K, рис. 4), 1.981(2) Å при 240K и 2.337(8) Å при 150K (рис. 5). Столь значительное удлинение этих расстояний вызывает существенную перестройку координационного окружения в узлах $\{CuO_6\}$: в результате в образующейся полимерной цепочке $[Cu(hfac)_2L^{Et/Me}]_n$ происходит выравнивание структурных характеристик во всех узлах $\{CuO_6\}$,

в которых на удлиненной ян-теллеровской оси O_{NO}–Cu–O_{NO} оказываются атомы О координированных нитронилнитроксильных групп.

Термоиндуцируемая реакция сопровождается магнитной аномалией на кривой зависимости $\mu_{эфф}(T)$ (рис. 6). Структурная реорганизация комплекса провоцирует спиновый переход, проявляющийся при проведении цикла охлаждение–нагревание на кривой зависимости $\mu_{эфф}(T)$ в виде петли гистерезиса. Нетривиальность спинового перехода заключается в том, что при охлаждении образца ниже 225K наблюдается скачок магнитного момента вверх и, наоборот, нагревание образца выше 270K приводит к резкому уменьшению величины $\mu_{эфф}$. Такое поведение магнитного момента обусловлено изменением характера обменного взаимодействия во фрагментах {>N–·O–Cu^{2+}–O·–N<} с антиферромагнитного на ферромагнитный при охлаждении и, наоборот, с ферромагнитного на антиферромагнитный при нагревании.

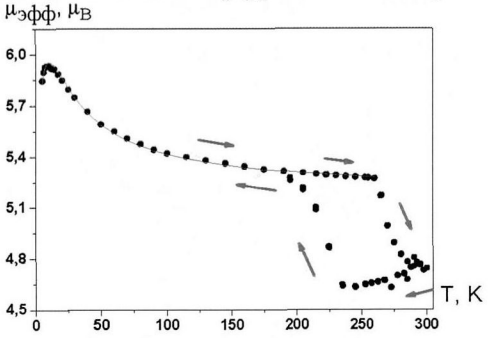


Рис. 6. Зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Et/Me})_2][Cu(hfac)_2(L^{Et/Me})_2]$ *(точки – экспериментальные значения, сплошная линия – теоретическая кривая, стрелки указывают направление изменения $\mu_{эфф}$ при охлаждении и нагревании образца)*

КС $[Cu(hfac)_2L^{R/R'}]_n$ для производных с R / R′ = Me / Me, Me / Et, Me / Pr, Et / Me (низкотемпературная модификация), Et / Et и Pr / Et имеют схожую упаковку: все полимерные цепи с мотивом «голова-голова» параллельны друг другу. Для всех КС, кроме R' = Pr, на кривых зависимости $\mu_{эфф}(T)$ регистрируются аномалии, характерные для дышащих кристаллов (рис. 7). Также для всех обсуждаемых в работе гетероспиновых КС удалось вырастить монокристаллы, что позволило исследовать кристаллическую и молекулярную структуру соединений и сопоставить её с магнитными свойствами.

Изучение температурной динамики структур комплексов с $L^{Me/H}$ и $L^{Me/R'}$ показало, что в случае $[Cu(hfac)_2L^{Me/H}]_n$ (рис. 7*а*) при уменьшении температуры с 295K до 123K расстояния Cu–O_{NO} сокращаются от 2.339(3) до 2.175(7) Å. В структуре $[Cu(hfac)_2L^{Me/Me}]_n$ (рис. 7*в*) при 295K расстояние Cu–O_{NO} несколько больше – 2.362(2) Å. При охлаждении до 75K происходит сокращение расстояний до 2.186(5) Å. Это сопровождается резким уменьшением величины $\mu_{эфф}$ до 2.39 μ_B. При T < 45 в твердом$[Cu(hfac)_2L^{Me/Me}]_n$ половина спинов

полностью компенсирует друг друга, таким образом обменные кластеры {>N–·O–Cu^{2+}–O·–N<} находятся в низкоспиновом состоянии.

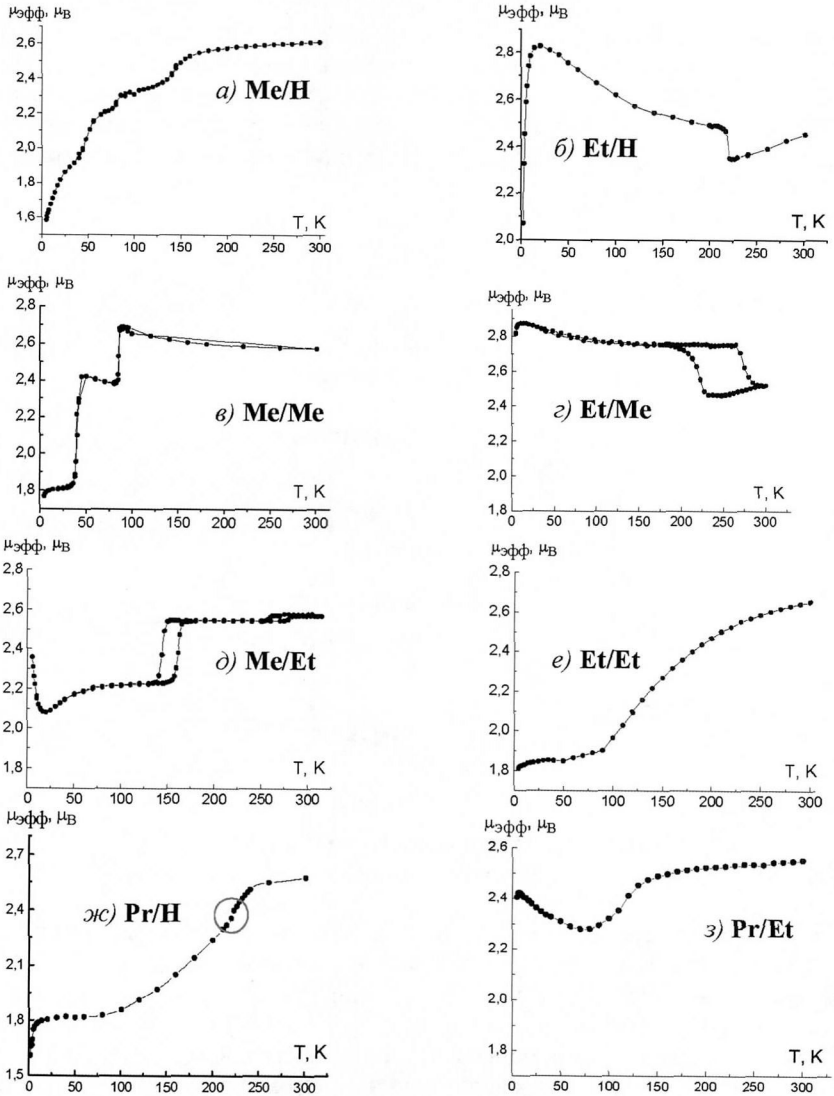


Рис. 7. Зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для $[Cu(hfac)_2L^{Me/H}]_n$ (*а*), $[Cu(hfac)_2L^{Et/H}]_n$ (*б*), $[Cu(hfac)_2L^{Me/Me}]_n$ (*в*), $[Cu(hfac)_2L^{Et/Me}]_n$ (*г*), $[Cu(hfac)_2L^{Me/Et}]_n$ (*д*), $[Cu(hfac)_2L^{Et/Et}]_n$ (*е*), $[Cu(hfac)_2L^{Pr/H}]_n$ (*ж*), $[Cu(hfac)_2L^{Pr/Et}]_n$ (*з*)

Для $[Cu(hfac)_2L^{Me/Et}]_n$ структурная динамика имеет более сложный характер: при охлаждении образца в интервале 290–240K происходит структурный фазовый переход и вместо одного координационного узла $\{CuO_6\}$ с расстояниями $Cu–O_{NO}$ 2.353(2) Å (290K) появляются два типа узлов – 2.351(2) и 2.310(2) Å (240K) (рис. 8). Если расстояния Cu–N при 290K составляли 2.568(3) Å, то при охлаждении до 240K они уже неэквивалентны и равны 2.537(3) и 2.744(3) Å. Фактически, цепочечно-полимерная структура КС превращается в парный комплекс, состоящий из центросимметричных фрагментов $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Me/Et})_2]$ и $[Cu(hfac)_2(L^{Me/Et})_2]$.

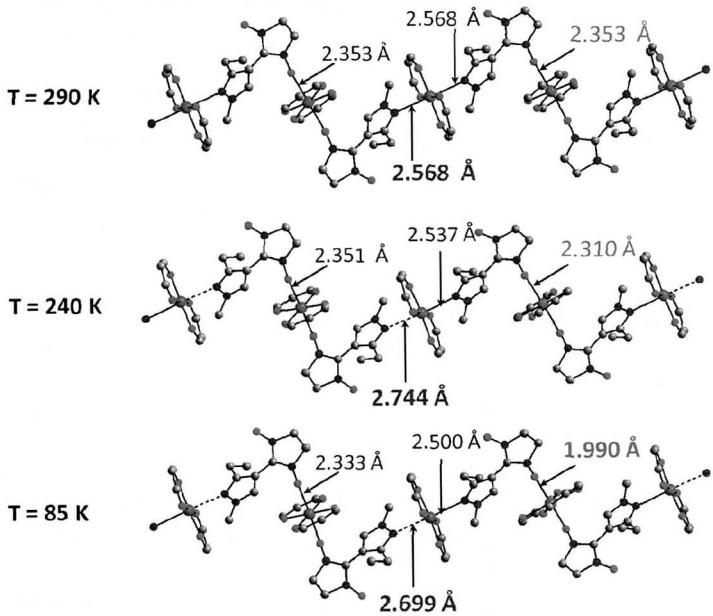


Рис. 8. Структурная динамика $[Cu(hfac)_2L^{Me/Et}]_n$ с мотивом «голова-голова»

На кривой зависимости $\mu_{эфф}(T)$ в этой области наблюдается небольшой скачок, обусловленный перестройкой окружения ионов Cu^{2+} (рис. 9). При охлаждении кристалла ниже 150K расстояния $Cu–O_{NO}$ сокращаются очень существенно во фрагменте $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Me/Et})_2]$ – до 1.990(2) Å. Атом O нитроксильной группы перемещается из аксиального положения в экваториальное, что обусловливает возникновение сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий и исчезновению ¼ общего числа спинов. Вследствие этого резко уменьшается $\mu_{эфф}$ до 2.24 μ_B Относительно изменений координационных узлов $\{CuO_4N_2\}$ важно отметить следующее: если в $[Cu(hfac)_2L^{Me/H}]_n$

и $[Cu(hfac)_2L^{Me/Me}]_n$ расстояния Cu–N с понижением температуры постепенно сокращаются от 2.556(3) и 2.547(2) до 2.474(7) и 2.412(6) Å соответственно), то в $[Cu(hfac)_2L^{Me/Et}]_n$ к 240K в одном и том же координационном узле $\{CuO_4N_2\}$ одно из расстояний незначительно уменьшается (от 2.568(3) до 2.537(3) Å), а второе резко увеличивается – от 2.568(3) до 2.744(3) Å. Таким образом, в твердой фазе цепочечно-полимерного КС $[Cu(hfac)_2L^{Me/Et}]_n$ с мотивом «голова-голова» происходит два структурных фазовых перехода с петлями гистерезиса на кривой зависимости $\mu_{эфф}(T)$. Переход в области 140–160K ($T\uparrow$ = 161K, $T\downarrow$ = 144K) связан с переориентацией ян-теллеровской оси иона Cu^{2+} в половине узлов $\{CuO_6\}$, сопровождающейся переходом из слабосвязанного в сильносвязанное антиферромагнитное состояние.

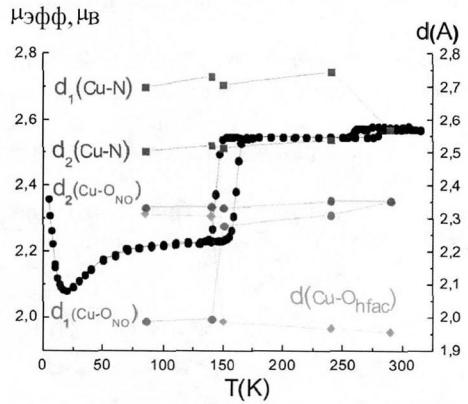
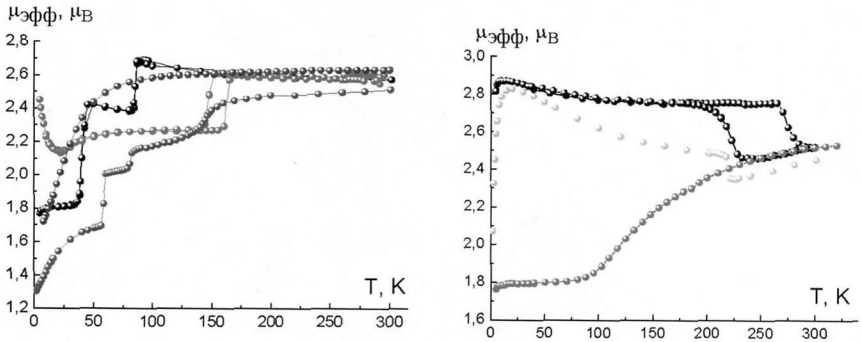


Рис. 9. Зависимость $\mu_{эфф}(T)$ и сопоставление изменения расстояний для $[Cu(hfac)_2L^{Me/Et}]_n$



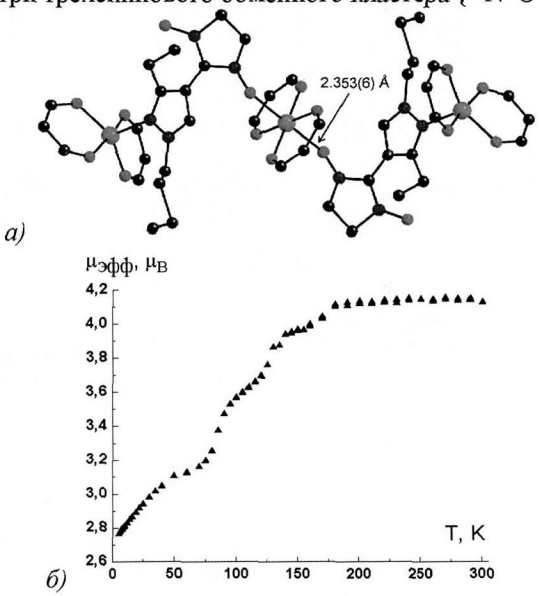
а) *б)*

Рис. 10. Сравнение зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для $[Cu(hfac)_2L^{Me/H}]_n$ (●), $[Cu(hfac)_2L^{Me/Me}]_n$ (●), $[Cu(hfac)_2L^{Me/Et}]_n$ (●), $[Cu(hfac)_2L^{Me/Pr}]_n$ (●) (*а*) и для $[Cu(hfac)_2L^{Et/H}]_n$ (●), $[Cu(hfac)_2L^{Et/Me}]_n$ (●), $[Cu(hfac)_2L^{Et/Et}]_n$ (●) (*б*)

Отметим, что при одном и том же заместителе в первом положении пиразольного цикла ННР (R = Me, Et) удлинение цепи углеродных атомов алкильного заместителя в третьем положении цикла в ряду H → Me → Et для цепочечно-полимерных КС $[Cu(hfac)_2L^{R/R'}]_n$ с мотивом «голова-голова» сохраняет способность проявления термически индуцируемых спиновых переходов (рис. 10*а, б*). В данном ряду наблюдается схожесть кривых зависимости $\mu_{эфф}(T)$, что отсутствовало для КС с 2-(1-R-пиразол-4-ил)-замещенными ННР. Следовательно, изменение алкильных заместителей в первом положении пиразольного фрагмента ННР в том же гомологичном ряду оказывает существенное влияние на магнитные свойства КС на основе $Cu(hfac)_2$ и пиразолил-замещенных ННР, в то время как варьирование заместителей в третьем положении пиразола оказывает более слабое влияние на характер изменения $\mu_{эфф}(T)$.

Помимо комплексов цепочечно-полимерного строения с мотивом «голова-голова» были также выделены цепочечно-полимерные КС с мотивом «голова-хвост»; практически со всеми ННР были получены молекулярные КС. Для них наиболее распространенным оказалось стехиометрическое соотношение $Cu(hfac)_2$ / $L^{R/R'}$ равное 3 / 2.

В трехъядерном $[[Cu(hfac)_2]_3L^{Bu/Et}{}_2]$ (рис. 11*а*) центральный ион Cu^{2+} расположен внутри трехспинового обменного кластера {>N–O•–Cu^{2+}–O•–N<}:



а)

б)

Рис. 11. Молекулярная структура (*а*) и зависимость $\mu_{эфф}(T)$ (*б*) для $[[Cu(hfac)_2]_3L^{Bu/Et}{}_2]$

Экспериментальная зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для $[[Cu(hfac)_2]_3L^{Bu/Et}{}_2]$ показана на рис. 11*б*. Ее детальное объяснение затруднено, поскольку при проведении рентгеноструктурного эксперимента монокристаллы соединения разрушаются.

При исследовании продуктов взаимодействия $Cu(hfac)_2$ и $L^{Bu/Et}$ получен комплекс молекулярного строения состава $[[Cu(hfac)_2]_5L^{Bu/Et}{}_4]$ (рис. 12*а*).

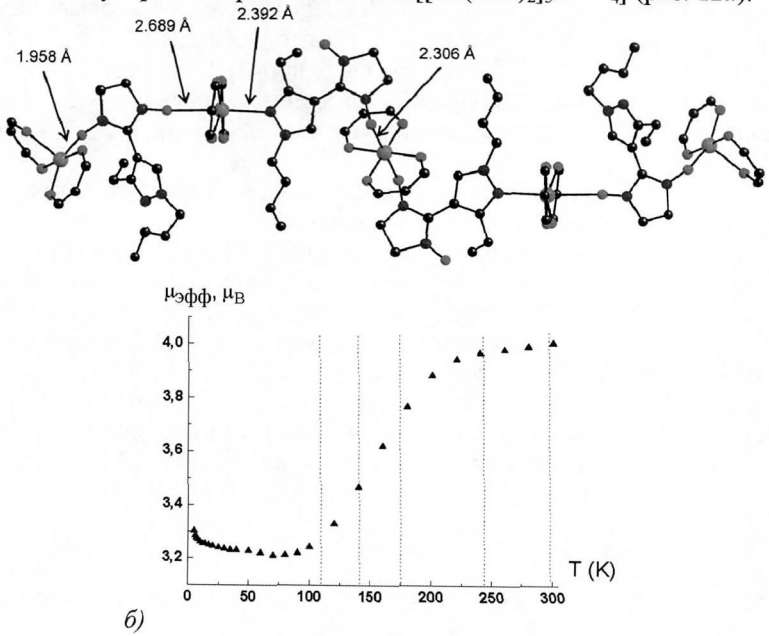


Рис. 12. Молекулярная структура (*а*) и зависимость $\mu_{эфф}(T)$ (*б*) для $[[Cu(hfac)_2]_5L^{Bu/Et}{}_4]$

Охлаждение кристаллов провоцирует структурный и сопряженный с ним магнитный фазовый переход (рис. 12*б*). При понижении температуры с 240 до 175K длина связи $Cu–O_{NO}$ в узле $\{CuO_6\}$ уменьшается от значения 2.306(3) до значения 2.295(3) Å; при дальнейшем уменьшении температуры до 140K – еще на 0.09 Å и при 110K уже составляет 2.029(2) Å. Одновременно с этим процессом увеличивается длина связи $Cu–O_{hfac}$ от 1.998(2) Å при 295K до 2.261(2) Å при 110K. Т.е. происходит переориентация ян-теллеровской оси «центрального» иона Cu^{2+}: атомы O NO-групп переходят из аксиального положения искаженного октаэдра $\{CuO_6\}$ в экваториальное, что наблюдалось для большинства гетероспиновых комплексов $Cu(hfac)_2$, претерпевающих термически индуцируемые спиновые переходы. В интервале температуры 80–5K значение $\mu_{эфф} \sim 3.2\ \mu_B$ соответствует трем независимым спинам с $S = ½$ и усредненным g-фактором ~ 2.13. Это полностью согласуется с данными о струк-

турной перестройке твердой фазы $[[Cu(hfac)_2]_5L^{Bu/Et}{}_4]$ и возникновении сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий в кластерах {>N–˙O–Cu^{2+}–˙O–N<}, приводящих к полной компенсации спинов.

В **третьей части** главы рассмотрены продукты, полученные из смеси изомерных ННР (1,3- и 1,5-диалкилзамещенных спин-меченых пиразолов). Во всех проведенных экспериментах на первом этапе образовывались димерные комплексы состава $[Cu(hfac)_2L^{R/R'*}]_2$ (получены для $L^{Me/Me*}$, $L^{Et/Me*}$, $L^{Et/Et*}$, $L^{Pr/Me*}$, $L^{Bu/Me*}$, $L^{Bu/Et*}$ и $L^{Et/Bu*}$). Лишь для одного ННР из всех – $L^{Me/Me*}$ – были обнаружены КС не димерного строения: трехъядерное соединение $[[Cu(hfac)_2]_3L^{Me/Me*}{}_2]$ и цепочечно-полимерное КС $[Cu(hfac)_2L^{Me/Me*}]_n$ с мотивом цепи «голова-хвост».

Четвертая часть главы посвящена синтезу 2-(1-R-3-трифторметил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилов (R = Me, Et и Pr) и гетероспиновых КС на их основе. Для всех L^{R/CF_3} при взаимодействии с $Cu(hfac)_2$ удалось выделить цепочечно-полимерные КС состава $[Cu(hfac)_2L^{R/CF_3}]_n$ (рис. 13*а*). Для всех R пиразольный цикл не принимает участие в координации и геометрические характеристики узлов {>N–O•-Cu^{2+}-•O–N<} близки, поэтому следовало ожидать аналогичных зависимостей $\mu_{эфф}(T)$ для всех КС $[Cu(hfac)_2L^{R/CF_3}]_n$, что и подтвердилось экспериментально: для всех соединений обменные взаимодействия носят ферромагнитный характер при понижении температуры (рис. 13*б*).

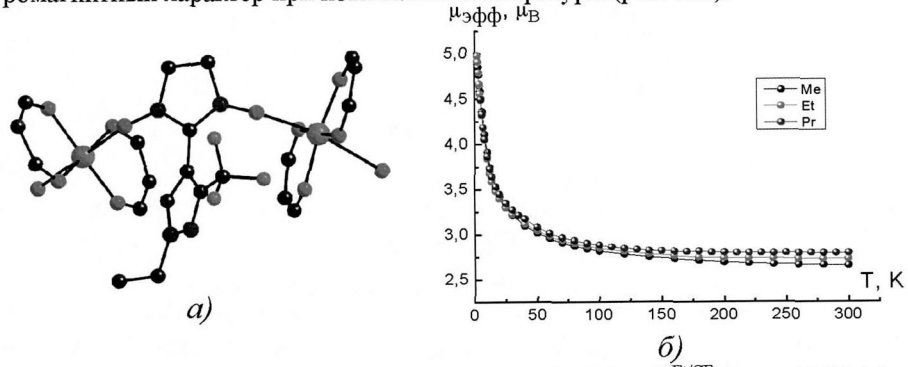


Рис. 13. Фрагмент цепочки в структуре $[Cu(hfac)_2L^{Et/CF_3}]_n$ при 295K (*а*) и зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для $[Cu(hfac)_2L^{R/CF_3}]_n$ (R = Me, Et, Pr) (*б*)

Помимо цепочечно-полимерного КС для L^{Me/CF_3} в результате варьирования соотношения реагентов удалось выделить две различные модификации молекулярного КС $[Cu(hfac)_2L^{Me/CF_3}{}_2]$, содержащего трехспиновый обменный кластер {>N–·O–Cu^{2+}–O·–N<} (рис. 14).

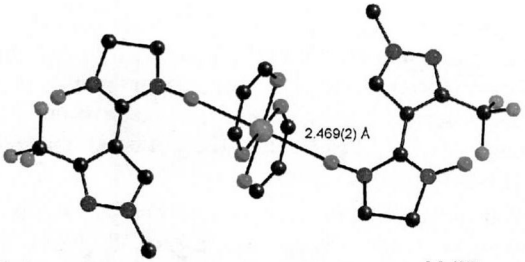


Рис. 14. Молекулярная структура $[Cu(hfac)_2L^{Me/CF_3}{}_2]$ при 296K

Для одной из модификаций было проведено рентгеноструктурное исследование при различных значениях температуры: при 296K в центросимметричном искаженном октаэдре аксиальные позиции заняты атомами O ННР (2.317(2) Å), а в экваториальной плоскости располагаются 4 атома O_{hfac} (1.975(2) Å). При понижении температуры с 240K до 150K, а затем до 120K, происходит переориентация ян-теллеровской оси октаэдра $\{CuO_6\}$: атомы O_{NO} перемещаются в экваториальную плоскость (2.057(2) Å), а два из четырех O_{hfac} – на удлиненную ось октаэдра (2.225(3) Å), что влечет за собой уменьшение суммарного спина кластера до значения ½.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза 47 новых гетероспиновых комплексов $Cu(hfac)_2$ с 1,3-диалкилпиразол-4-ил-, 1,5-диалкилпиразол-4-ил- и 1-алкилпиразол-5-ил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Предложен методический подход к синтезу индивидуальных комплексов, допускающий использование неразделенной смеси изомеров синтезированных ННР. Для всех твердых фаз комплексов определена молекулярная и кристаллическая структура (для 9 соединений при разной температуре) и изучены магнитные свойства в интервале 2–300K, что позволило проследить магнитно-структурные корреляции.

2. Показано, что происходит образование преимущественно двух типов структур: молекулярных и цепочечно-полимерных. Найдено, что во всех соединениях реализуется мостиковая координация ННР посредством атома O группы NO и пиразольного атома N. Введение в 3-е положение пиразола CF_3-группы приводит к координации ионами Cu^{2+} чередующихся фрагментов $Cu(hfac)_2$ только атомов O нитронилнитроксильного фрагмента.

3. Установлено, что цепочечно-полимерные комплексы $Cu(hfac)_2$ с 1,3-диалкил: 1,3-диметил-, 1-метил-3-этил-, 1-метил-3-бутил-, 1-этил-3-метил-, 1,3-диэтил-, 1-пропил-3-этил-пиразол-4-ил-замещенными ННР способны

претерпевать термически индуцируемые спиновые переходы. Найдено, что введение алкильного заместителя в 3-е положение пиразола влияет на характеристики перехода, однако сохраняет его основные особенности. В то же время при перемещении нитронилнитроксильного фрагмента в 5-е положение пиразола для комплексов $Cu(hfac)_2$ с 1-алкилпиразол-5-ил-замещенными НПР магнитные аномалии отсутствуют.

4. Для комплексов переходных металлов со стабильными органическими свободными радикалами на примере комплекса $Cu(hfac)_2$ с 2-(1-этил-3-метил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксилом обнаружен первый случай обратимой термически индуцируемой топохимической реакции, протекающей с сохранением кристалла (single-crystal-to-single-crystal transformation). Молекулярная структура этого комплекса при охлаждении фазы ниже 225K превращается в цепочечно-полимерную с мотивом «голова-голова», при нагревании низкотемпературной фазы выше 270K происходит обратный процесс – распад полимерной цепи на отдельные гетероспиновые молекулы. Расстояние между атомом N пиразольного цикла и атомом Cu соседних молекул, участвующих в сшивке в цепь, изменяется на величину порядка 2 Å.

5. Найдено, что соединения, относящиеся к новой группе ациклических молекулярных гетероспиновых комплексов, способны проявлять спиновые переходы, индуцируемые внешним воздействием.

6. Обнаружено, что биядерный комплекс $Cu(hfac)_2$ с 1-метилпиразол-5-ил-замещенным НПР демонстрирует спиновый переход, обусловленный перемещением атомов О координированного фрагмента NO из аксиального положения в экваториальное в ходе фазового превращения. Данный процесс сопровождается сменой слабого антиферромагнитного взаимодействия на сильное в обменных кластерах $\{Cu^{2+}–O•–N<\}$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Kostina E.T. (Chubakova E.T.), Romanenko G.V., Bogomyakov A.S. and Tretyakov E.V. The First Example of a Reversible Single Crystal to Single Crystal Polymerization-Depolymerization Accompanied by a Magnetic Anomaly for a Transition Metal Complex with an Organic Radical // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – P. 12188-12194.

2. Фокин С.В., Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.), Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. Спиновый переход в молекулярном гетероспиновом комплексе $Cu(hfac)_2$ с 2-(1-метилпиразол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксилом // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – № 3. – С. 660-670.

3. Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.) Комплексы меди(II) с пиразолил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами Тез. докл. XLVIII Межд. Научной Студенческой Конференции «Студент и научно-технический прогресс», 10-14 апреля, 2010, Новосибирск, С. 150.

4. Kostina E., Fokin S., Tretyakov E., Romanenko G., Bogomyakov A. and Ovcharenko, V. New Cu-nitroxide complexes showing spin-crossover-like Phenomenon // Book of Abstracts of the V International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets», September 4–8, 2010, N. Novgorod, Russia, P5.

5. Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.) Комплексы меди(II) с пиразолилзамещенными нитронилнитроксильными радикалами // Тез. докл. Школы-конференции молодых ученых, посвященной памяти профессора Ю.А. Дядина «Неорганические соединения и функциональные материалы», 16–18 июня, 2010, Новосибирск, С. 56.

6. Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.), Фокин С.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Овчаренко, В.И. Новые нитронилнитроксильные радикалы для конструирования гетероспиновых комплексов, проявляющих магнитные аномалии // Тез. докл. XIV Молодежной конференции по органической химии, 10–14 мая, 2011, Екатеринбург, С. 137-140.

7. Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.) Синтез и исследование физико-химических свойств гетероспиновых комплексов меди(II) с пиразолил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами // Тез. докл. XLIX Межд. Научной Студенческой Конференции «Студент и научно-технический прогресс», 16–20 апреля, 2011, Новосибирск, С. 151.

8. Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.) Синтез и исследование физико-химических свойств гетероспиновых комплексов бис(гексафторацетилацетонато)меди(II) с пиразолил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами // Тез. докл. XVIII Межд. Научной Конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 11–15 апреля, 2011, Москва.

9. Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.) Новые гетероспиновые комплексы гексафторацетилацетоната меди(II) и пиразолилзамещенных нитронилнитроксилов. // Тез. докл. V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире», 18–22 апреля, 2011, Санкт-Петербург, С. 178-179.

10. Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.), Фокин С.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И. Гетероспиновые комплексы меди(II) и пиразолилзамещенных нитронилнитроксильных радикалов // Тез. докл. XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 6–11 июня, 2011, Суздаль, С. 101-102.

11. Романенко Г.В., Фокин С.В., Марюнина К.Ю., Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.), Богомяков А.С., Овчаренко В.И. Дышащие кристаллы: структурно-магнитные корреляции // Тез. докл. XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 6–11 июня, 2011, Суздаль, С. 36-37.

12. Kostina E. (Chubakova E.) New Cu-nitroxide complexes showing spin-crossover-like phenomenon // Book of Abstracts of the International Conference «Magnetic and Spin Phenomena in Chemistry and Biology» dedicated to the 70th anniversary of Prof. Renad Z. Sagdeev, December 11–13, 2011, Novosibirsk, P. 20.

13. Полушкин А.В., Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.), Фокин С.В., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. Первый пример дышащего кристалла молекулярного строения // Программа и тез докл. VII Национальной кристаллохимической конференции, Суздаль, 2013., С. 140.

14. Романенко Г.В., Полушкин А.В., Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.), Фокин С.В., Третьяков Е.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И. Дышащие кристаллы: комплексы с диалкилзамещенными спин-мечеными пиразолами // Программа и тез. докл. VII Национальной кристаллохимической конференции, Суздаль, 2013, С. 46.

15. Костина Э.Т. (Чубакова Э.Т.), Романенко Г.В., Полушкин А.В., Богомяков А.С. Гетероспиновые комплексы $Cu(hfac)_2$ с парамагнитными диалкилпиразолами // Программа и тезисы докладов школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвященной памяти профессора С. В. Земскова, 30 сентября – 4 октября, 2013, Новосибирск, С. 74.

16. Ovcharenko V., Fokin S., Kostina E. (Chubakova E.), Romanenko G., Bogomyakov A., Tretyakov E., Sagdeev R. The rare phenomenon in metal-nitroxide chemistry: a reversible single crystal to single crystal polymerization-depolymerization accompanied by a magnetic anomaly // Book of Abstracts of the Seventh Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, November 17–20, 2013, Awaji Island, Hyogo, Japan, P. 1.

17. Bogomyakov A.S., Fokin S.V., Kostina E.T. (Chubakova E.T.), Tretyakov E.V., Polushkin A.V., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z. Magnetic anomalies in heterospin comp lexes based on $Cu(hfac)_2$ and nitroxides // Book of Abstracts of the 4th European conference on Molecular Magnetism, ECMM-2013, October 6–10, 2013, Karlsruhe, Germany, P. 70.

ЧУБАКОВА Эльвина Тельмановна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ *БИС*(ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)МЕДИ(II) С НОВЫМИ ПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано к печати и в свет 12.09.2014
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman"

Печать оперативная. Тираж 120. Заказ № 78
Отпечатано "Документ-Сервис", 630090,
Новосибирск, Институтская 4/1, тел. 335-66-00