

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ «МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТОМОГРАФИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГОЛОМОЛЗИНА Ирина Владимировна

**СИНТЕЗ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С НИТРОКСИЛАМИ
И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.**

1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Толстиков Святослав Евгеньевич

Новосибирск – 2022

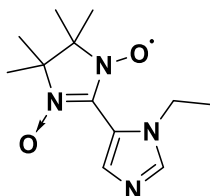
Оглавление

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Комплексы с пиридилзамещенными НН и ИН радикалами	14
1.2 Комплексы с пиразолилзамещенными НР.....	25
1.3 Комплексы с имидазолилзамещенными ННР	39
1.4 Комплексы с ациклическими НР	43
1.5 Постановка задачи исследования	50
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	51
2.1. Исходные вещества	51
2.2 Приборы и методы исследования	51
2.3. Синтез целевых соединений.....	55
2.3.1. Перечень синтезированных органических лигандов	55
2.3.2 Синтез 2-имидазолин-1-оксилов ряда имидазола.....	56
2.3.3. Синтез комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитроксидом $\text{L}^{5\text{Im}}$	57
2.3.4 Синтез ациклических нитроксильных радикалов L^{R}	58
2.3.5. Синтез комплексов с ациклическими нитроксильными радикалами	61
2.3.6 Синтез диамагнитных структурных аналогов ациклических нитроксильных радикалов	64
2.3.7. Синтез комплексов с пивалоилпиразолами PL^{R}	66
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....	67
3.1. Синтез, строение и свойства 2-(1-этилимидазол-5(4)-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5- дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксилов ($\text{L}^{5\text{Im}}$) и ($\text{L}^{4\text{Im}}$)	67
3.2. Синтез и исследование комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{5\text{Im}}$	70
3.2.1 Синтез и исследование комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})_2]$	70
3.2.2 Синтез и исследование циклического биядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$	73
3.2.3 Исследование полимерно-цепочечных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_{\infty}$	76
3.3 Синтез, строение и свойства 5-(<i>N</i> -трет-бутил- <i>N</i> -оксиламино)-1-алкил-1 <i>H</i> -пиразолов (L^{R}).....	86
3.4 Синтез и исследование комплексов на основе L^{R}	92

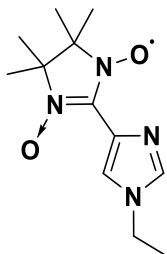
3.4.1. Синтез и исследование комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Me}	92
3.4.2. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Et}	96
3.4.3. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{n\text{-Pr}}$	103
3.4.4. Гетероспиновый комплекс $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{i\text{-Pr}}$	114
3.4.5. Гетероспиновые комплексы $\text{M}(\text{hfac})_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$) с L^{R} ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}$)	115
3.5. Синтез диамагнитных аналогов ациклических нитроксидов	119
3.5.1. Координационные соединения на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и PL^{R}	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	126
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	131
БЛАГОДАРНОСТИ	145
ПРИЛОЖЕНИЯ	146

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

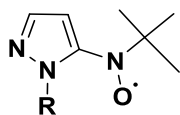
КС	координационное соединение
НР	нитроксильный радикал
ННР	нитронилнитроксильный радикал
ИНР	иминонитроксильный радикал
ГС	гетероспиновое соединение
L^{5Im}	4,4,5,5,-тетраметил-2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил



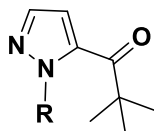
L^{4Im}	4,4,5,5,-тетраметил-2-(1-этилимидазол-4-ил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил
------------------------	--



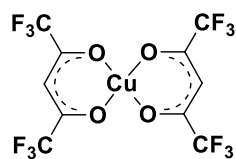
L^R	5-(<i>N</i> -трет-бутил- <i>N</i> -оксиламино)-1- <i>R</i> -1 <i>H</i> -пиразол
----------------------	--



PL^R	2,2-диметил-1-(1- <i>R</i> -1 <i>H</i> -пиразол-5-ил)пропан-1-он
-----------------------	--



Cu(hfac)₂ *бис*-(гексафторацетилацетонато)медь(II)



ТГФ тетрагидрофуран

Et₂O диэтиловый эфир

ПМЦ парамагнитный центр

μ_{эфф} эффективный магнитный момент

μ_B магнетон Бора

χ магнитная восприимчивость

РСА рентгеноструктурный анализ

ИК инфракрасная спектроскопия

FTIR инфракрасная Фурье-спектроскопия (англ. Fourier transform infrared spectroscopy)

CCDC Кембриджская база структурных данных

ПЭЯ параметры элементарной ячейки

SC-SC переход монокристалл-монокристалл (англ. single-crystal-to-single-crystal)

HT высокотемпературная (англ. high temperature)

LT низкотемпературная (англ. low temperature)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Химия гетероспиновых координационных соединений (КС) переходных металлов с органическими парамагнетиками относится к числу активно развивающихся направлений современной химии [1–8]. Получены новые типы магнитоактивных соединений, насыщенных органическими компонентами, что придает им низкую плотность, эластичность, биосовместимость [9–11], растворимость в органических растворителях. Среди стабильных радикалов, используемых в качестве парамагнитных органических лигандов в гетероспиновых КС, наиболее представительными группами являются семихинолятные [12–15], вердазильные [16,17] и нитроксильные радикалы (НР) [9,18–20] как кинетически наиболее устойчивые. НР находят широкое применение [19–25], активно используются для органической спинтроники [18], создания спиновых датчиков [26], переключателей [27], устройств памяти [28–31].

Среди гетероспиновых соединений на основе КС переходных металлов с НР известны ферро- и ферримагнетики [32–36], комплексы, проявляющие подобные спиновым переходам эффекты, соединения, способные выполнять функцию переключателей и актуаторов [37–40], «дышащие кристаллы», природе которых присущи *single-crystal-to-single-crystal* (SC-SC) фазовые переходы [41–43], кристаллы, проявляющие механическую активность [44,45], соединения, способные выполнять функцию высоко чувствительных сенсоров на включенные молекулы растворителя [46,47] или малые внутримолекулярные смещения [48], или/и внешнее гидростатическое давление [49,50]. Это обуславливает актуальность изучения особенностей фазовых превращений в комплексах переходных металлов с НР, что особенно важно в тех случаях, когда в круг исследования включаются достаточно мало изученные органические парамагнетики такие, например, как на основе ациклических НР [51], которым в настоящей работе уделено значительное внимание.

Степень разработанности темы исследования.

Ранее значительное внимание уделялось комплексам переходных металлов с производными НР 3-имидазолинового ряда, а также комплексам с пиразолил- и пиридилзамещенными нитроксилами 2-имидазолинового ряда. В ряду синтезированных ранее и структурно охарактеризованных ациклических НР – *трет*-бутилнитроксилов –

функцию второго заместителя у атома N в подавляющем большинстве случаев выполняли разнообразные производные ароматических углеводородов [52–55], примеры же гетероциклических заместителей были единичны [56,57]. В литературе описано семейство 1-алкил-пиразол-4-ил замещенных *трет*-бутилнитроксидов, ГС Cu(hfac)₂ с которыми проявляли single-crystal-to-single-crystal (SC-SC) фазовые переходы [51]. Вопрос влияния смены положения спиновой метки в парамагнитном лиганде на структуру и магнитные свойства данных ГС оставался открытым.

Повышенное внимание автора привлекали механически активные гетероспиновые кристаллы. В рамках ранее проведенных исследований эффекта «прыгающих» кристаллов, была произведена модификация как металлосодержащей матрицы, так и парамагнитного лиганда, при этом была продемонстрирована ключевая роль упаковки гетероспинового кристалла в возможности механической активности. Однако экспериментальные данные о влиянии алкильного заместителя в парамагнитном лиганде на упаковку монокристалла и его механическую активность отсутствовали, что побудило автора включить такую задачу в цели исследования.

Цель и задачи исследования

Цель работы состояла в разработке синтеза новых кинетически устойчивых нитроксильных радикалов и структурных диамагнитных аналогов *трет*-бутилнитроксильных радикалов для дизайна гетероспиновых координационных соединений, последующем исследовании физико-химических свойств полученных многоспиновых соединений и выявлении особенностей присущих им фазовых превращений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие взаимосвязанные задачи:

- разработка методик синтеза целевых парамагнитных, диамагнитных органических лигандов и координационных соединений гексафторацетилацетонатов металлов I-ого переходного ряда с ними;
- разработка методик выращивания качественных монокристаллов нитроксильных радикалов, их ключевых предшественников и координационных соединений, пригодных для рентгеноструктурного анализа;

- физико-химическая паспортизация полученных соединений с использованием различных методов (РСА, магнетохимические измерения, ЯМР, ЭПР, ИК спектроскопия, масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, элементный анализ);
- изучение характера изменения структуры соединений при изменении температуры и выявление магнитно-структурные корреляции, присущих природе соединений;
- установление особенностей фазовых трансформаций в изучаемой группе соединений.

Научная новизна работы

Разработаны методики синтеза 8 новых органических лигандов: 1-этилимидазол-4(5)-ил замещенные ННР; 1-алкилпиразол-5-ил замещенные *трет*-бутилнитроксильные радикалы; 2,2-диметил-1-(1-алкил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-оны.

Синтезированы 19 новых гетероспиновых КС Cu(II), Zn(II), Mn(II); для всех кристаллических твердых фаз определена кристаллическая и молекулярная структура (для 6 соединений при разной температуре) и исследованы магнитные свойства в широком температурном диапазоне (2–320 К).

При изучении магнитных свойств КС α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ обнаружен ранее неизвестный эффект, который был назван «спиновый переход как результат зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе».

Разработаны методики синтеза КС Cu(hfac)₂ с ациклическими нитроксилами 1-*R*-5-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)пиразолами (L^R) (R = Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr), стереохимическая нежесткость которых приводит в зависимости от условий проведения реакции к широкому разнообразию фаз, в которых могут реализовываться SC–SC превращения, в том числе и при комнатной температуре.

Показано, что полиморфные превращения не характерны для комплексов других металлов I-переходного ряда (Mn(II), Zn(II)) с исследованными ациклическими НР.

Установлено, что взаимодействие PL^{Et} (2,2-диметил-1-(1-этил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-он) и PL^{*n*-Pr} (2,2-диметил-1-(1-*n*-пропил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-он) – диамагнитных структурных аналогов соответствующих НР – с Cu(hfac)₂ приводит к образованию комплексов, для которых SC–SC переходы не наблюдаются.

В ходе проведенного исследования был обнаружен ранее неизвестный химический процесс: монокристалл $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ при $T=303$ К претерпевает самопроизвольное необратимое твердофазное превращение в полимерно-цепочечный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n-\text{Pr}}]_\infty$, в котором $\text{L}^{*n-\text{Pr}}$ – продукт трансформации радикала, включающей окисление $\text{L}^{n-\text{Pr}}$ и миграцию атома O_{NO} на гетероцикл, приводящую к образованию 5-(*трет*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-она ($\text{L}^{*n-\text{Pr}}$) с изменением координации лиганда ионом $\text{Cu}(\text{II})$.

Теоретическая и практическая значимость работы

В ходе исследования были разработаны методики синтеза парамагнитных, диамагнитных органических лигандов и КС $\text{M}(\text{hfac})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II})$) с ними, которые носят общий характер, что дает возможность их использования исследователям, работающим в области дизайна молекулярных магнетиков.

Исследованные особенности превращений монокристалл-монокристалл могут послужить полезной информацией для специалистов, занимающихся разработкой фармацевтических продуктов, производством качественных продуктов питания, красителей и высокоэнергетических материалов [58].

Обнаруженная химическая реакция может оказаться полезной информацией при анализе каталитических трансформаций органических субстратов и понимании механизмов радикальных процессов, протекающих в живых организмах [59].

Полученные в ходе диссертационной работы данные по кристаллическим структурам новых соединений, депонированы в Кембриджской базе структурных данных и находятся в свободном доступе.

Методология и методы диссертационного исследования.

Диссертационная работа выполнена в области синтетической химии координационных соединений. Методология исследования включает в себя разработку синтеза новых органических парамагнитных и диамагнитных лигандов. Подбор и оптимизация условий синтеза новых гетероспиновых соединений, получение монокристаллов, исследование структуры. Для достоверной характеристики полученных соединений использовался ряд физико-химических методов: рентгеноструктурный анализ (РСА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), инфракрасная спектроскопия (ИК), элементный анализ,

масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией на квадруполь-времяпролетном масс-спектрометре Maxis 4G. Изучение электрохимических свойств было проведено методом циклической вольтамперометрии. Магнитные свойства новых нитроксидов и КС были изучены методом статической магнитной восприимчивости.

Положения выносимые на защиту

- Методики синтеза 8 новых органических соединений: имидазолил-замещенных ННР $L^{(4-5)Im}$, 1-R-5-(N-*mpem*-бутил-N-оксиламино)пиразолов (L^R) (R = Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr) и их диамагнитных аналогов – 2,2-диметил-1-(1-R-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-онов PL^R (R = Et, *n*-Pr).
- Методики синтеза комплексов гексафторацетилацетонатов металлов I-го переходного ряда с синтезированными НР или их диамагнитными структурными аналогами.
- Заключение о влиянии размера алкильного заместителя в 1-ом положении имидазола на хемомеханическую активность комплексов с алкил-имидазолил-замещенными ННР.
- Доказательство необратимости фазового перехода полимерно-цепочечного комплекса α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ в β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ при 75 К.
- Данные по фазовым трансформациям (single-crystal-to-single-crystal transformation) комплексов Cu(hfac)₂ с ациклическими нитроксидами 1-R-5-(N-*mpem*-бутил-N-оксиламино)пиразолами (L^R) (R = Et, *n*-Pr).
- Регистрация химического *in situ* превращения парамагнитного лиганда в диамагнитный кетон в монокристалле [Cu(hfac)₂L^{*n*-Pr}]_∞ при нагревании.
- Результаты анализа факторов, благоприятных для реализации фазовых трансформаций в комплексах Cu(hfac)₂ с ациклическими нитроксидами.

Личный вклад автора

Весь объем синтетической части работы, включающий разработку методик синтеза новых соединений, их получение, подбор условий для роста качественных монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, подготовку экспериментальных образцов для физико-химических измерений, интерпретацию результатов выполнен лично диссертантом. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи, разработке плана исследований, обработке полученных данных и обсуждении результатов работы, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертации.

Апробация результатов

Основные результаты, полученные в рамках диссертационной работы, представлены соискателем лично на 8 конференциях: Международная научная студенческая конференция (Новосибирск-2015, Новосибирск-2021); Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015 (Новосибирск-2015); VII, IX International conference «High spin molecules and molecular magnets». X, XIV Russian-Japanese workshop «Open shell compounds and molecular spin devices» (Новосибирск-2016, on-line-(Нижний-Новгород/Новосибирск)-2021); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», (Москва-2021); The XII Internationale conference on chemistry for young scientists, «Mendeleev 2021» (Санкт-Петербург-2021); I Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва-2021).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи, из них 1 – в рецензируемом российском и 2 – в международном научном журнале, которые входят в перечень ВАК и индексируются в международных системах цитирования Scopus и web of science. В материалах всероссийских и международных конференций опубликованы тезисы 8 докладов.

Степень достоверности результатов исследования

Достоверность результатов обеспечена высоким уровнем проведения исследований, согласованности экспериментальных данных с результатами высокочувствительных физико-химических методов исследования. Корректность данных также подтверждается их воспроизводимостью. Результаты работы автор многократно обсуждала на отечественных и международных конференциях, а также они были опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах, что говорит об информативности, значимости и признании научным мировым сообществом полученных данных.

Соответствие специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений», п. 7 «Процессы

комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. – неорганическая химия (химические науки).

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 153 страницах, основной текст работы содержит 80 рисунков, 21 таблицу. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, насчитывающего 135 наименований и 5 приложений.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН). Работа выполнена при финансовой поддержке *РНФ* (15-13-30012 "Молекулярные спиновые устройства"), *РНФ* (18-13-00380 "Гетероспиновые сенсоры"), *РНФ* (17-13-01022 "P-, T-Индукцированные фазовые переходы в многоспиновых соединениях"), Совета по грантам президента РФ (МК-6040.2016.3 "Новые нитроксильные и вердазильные радикалы в дизайне молекулярных магнетиков"), РФФИ (19-29-08005 "Редокс-активные молекулярные магнетики"), Госзадания (0333-2014-0002) «Органические парамагнетики для молекулярного дизайна магнитноактивных соединений и биомедицинских целей», Госзадания (0333-2015-0005) "Синтез и магнетохимическое изучение гетероспиновых молекулярных магнетиков (Комплексная программа СО РАН "Интеграция и развитие" №П.2.49)".

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Гетероспиновые соединения на основе НР и $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ вызывают повышенный интерес ученых, поскольку служат модельными объектами, например, для магнетохимии [60] и исследований методом ЭПР, также на их основе можно создавать эффективные спиновые сенсоры и спиновые актуаторы [61,62]. Несмотря на бурное развитие химии в этой области, в настоящее время зачастую нельзя заранее предсказать способ координации НР в твердой фазе с целью осуществления направленного синтеза ГС на основе $\text{Cu}(\text{II})$ и полифункциональных НР заданного строения, поскольку это зависит от многих причин: пространственной доступности $\text{N}=\text{O}$ группы, акцепторных свойств металлосодержащей матрицы, электронного влияния других функциональных групп в структуре парамагнитного лиганда, условий проведения синтеза и влияния упаковочных эффектов в формирующейся твердой фазе. При этом образование координационной связи $\text{Cu}-\text{O}_\text{O}=\text{N}$ в твердой фазе комплекса представляет собой важное условие, которое, как правило, предопределяет потенциальную возможность полиморфного превращения соединения под влиянием внешнего воздействия – данные объекты способны изменять свои физические характеристики (цвет, размер, магнитную восприимчивость). Как уже было отмечено, ГС на основе $\text{Cu}(\text{II})$ и НР интересны для исследования разнообразных структурных фазовых трансформаций. Поскольку невозможно реализовать классический спин-кроссовер на отдельно взятом ионе $\text{Cu}(\text{II})$ (d^9 электронная конфигурация) с диамагнитными лигандами, в то время как в комплексах $\text{Cu}(\text{II})$ с НР возможно изменение спиновой мультиплетности в гетероспиновом обменном кластере, состав которого включает несколько ПМЦ. Основной причиной подобных трансформаций является результат структурных перестроек координационного окружения атома металла [1,63,64], что приводит к изменению величины интеграла обменных взаимодействий внутри координационной сферы иона Cu^{2+} . Например, если перекрывание магнитных орбиталей центрального атома и NO группы происходит в аксиальной координации и расстояние $\text{Cu}-\text{O}_\text{NO} \sim 2.3 \text{ \AA}$, то преобладают взаимодействия ферромагнитного характера. Однако если нитроксильная группа находится в экваториальной позиции – следует ожидать реализацию антиферромагнитного обмена [65]. Существенные изменения длин связей в комплексах обуславливают возникновение магнитных аномалий на кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$. К настоящему времени число структурных документов, характеризующих

данные объекты ~ 800. По этой причине были рассмотрены лишь наиболее яркие примеры фазовых трансформаций данных соединений под влиянием внешнего воздействия и особенно такие примеры соединений, монокристаллы которых способны к фазовым превращениям с сохранением монокристалла, так называемым SC-SC трансформациям.

1.1 Комплексы с пиридилзамещенными НН и ИН радикалами

Первым примером КС со структурным фазовым переходом, сопровождающимся необычной зависимостью $\mu_{\text{эфф}}(T)$, является комплекс $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и 3-пиридилзамещенного ННР (\mathbf{L}^1) – $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\mathbf{L}^1)_2]$, полученный Полем Ре и коллегами при взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с \mathbf{L}^1 в смеси CHCl_3/n -гептан (Рис. 1а) [63].

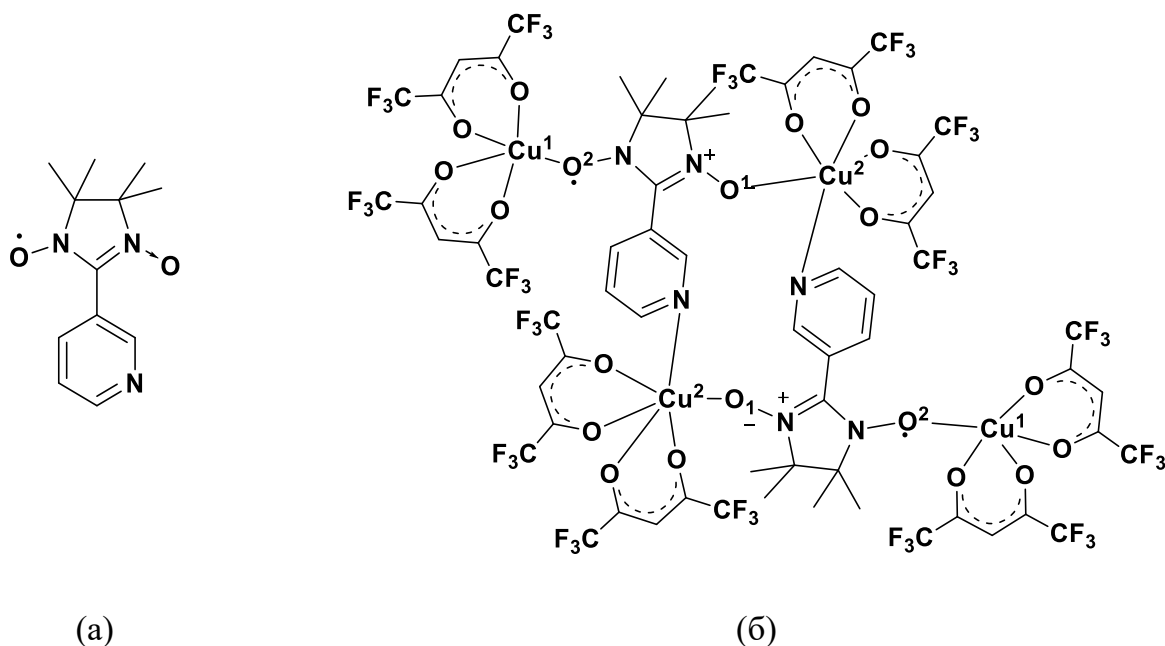


Рис. 1. (а) \mathbf{L}^1 – 3-пиридилзамещенный ННР, (б) молекулярная структура $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\mathbf{L}^1)_2]$.

Молекула $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\mathbf{L}^1)_2]$ согласно исследованию методом РСА при комнатной температуре представляет собой centrosymmetric циклический димер, в который входят два \mathbf{L}^1 и четыре $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (Рис. 1б). Внутри комплекса образуются два координационных узла $\{\text{Cu}^1\text{O}_5\}$ и $\{\text{Cu}^2\text{O}_5\text{N}\}$. Стоит отметить, что все три возможных донорных фрагмента парамагнитного лиганда участвуют в координации ионом металла. Терминальные атомы Cu^1 имеют квадратно-пирамидальное окружение, вершину которого занимает атом O^2_{NO} нитроксильного фрагмента, длина связи $\text{Cu}^1\text{--O}^2_{\text{NO}}$

составляет 2.316(8) Å. Окружение атома Cu^{2-} – тетрагонально-искаженный октаэдр, с тремя атомами O_{hfac} и атомом N пиридинового кольца в экваториальной плоскости (1.989(7), 1.969(5), 1.969(7), 2.022(6) Å), на удлиненной оси находятся атомы O_{hfac} (2.277(7) Å) и O^1_{NO} (2.384(7) Å). Расстояния $\text{Cu}^1-\text{O}^2_{\text{NO}}$, $\text{Cu}^{2-}-\text{O}^1_{\text{NO}}$ характерны для аксиально расположенных групп N–O. Значения длин связей N–O¹, N–O² равны 1.251(10), 1.308(9) Å соответственно. Получить структурные данные при температуре ниже 100 К методом РСА не представлялось возможным по причине растрескивания монокристаллов. Однако с помощью метода нейтронографии был собран массив данных, что позволило определить структуру при 50 К при использовании ряда модельных приближений. В результате было установлено, что общая геометрия комплекса аналогична строению при комнатной температуре, но координационная сфера «внутрициклических» ионов Cu^2 претерпела резкие изменения. В октаэдрическом окружении Cu^2 теперь в экваториальной плоскости находятся и атом N пиридинового кольца, и O^1_{NO} с расстояниями $\text{Cu}^2-\text{N} = 2.052(30)$ Å и $\text{Cu}^2-\text{O}^1_{\text{NO}} = 2.028(50)$ Å. Соответственно одна связь $\text{O}_{(\text{hfac})}-\text{Cu}^2$ укоротилась, а две другие удлинились (2.379(54), 2.171(53) Å). При этом в окружении Cu^1 не происходит резких изменений, только аксиальная связь $\text{Cu}^1-\text{O}^2_{\text{NO}}$ удлиняется на ~0.09 Å (Рис. 2а). Такие структурные изменения подтверждает и магнетохимическое исследование.

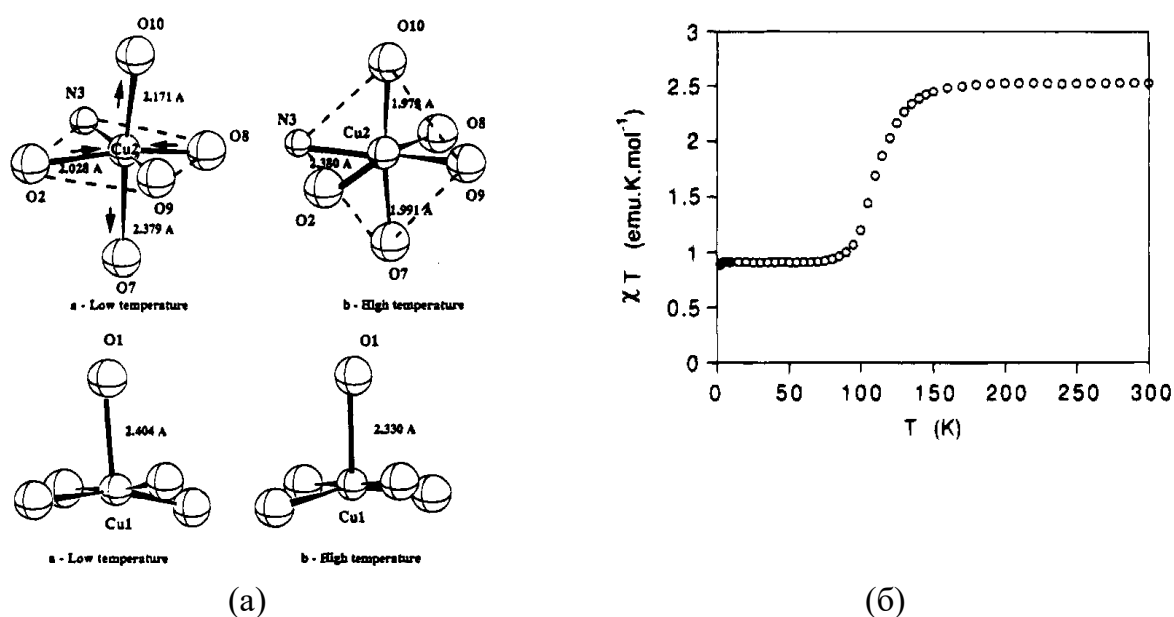


Рис. 2. (а) Координационные узлы $\{\text{Cu}^1\text{O}_5\}$ и $\{\text{Cu}^2\text{O}_5\text{N}\}$ при $T=300$ К, 50 К; (б) зависимость $\chi T(T)$ для $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^1)_2]$ [63].

Зависимость $\chi T(T)$ для $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^1)_2]$ представлена на Рис. 26. Значение χT ($\mu_{\text{эфф}}$) ($\mu_{\text{эфф}} \approx \sqrt{8\chi T}$) для $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^1)_2]$ в интервале температур 300-140 К составляет $2.56 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($4.53 \mu_B$), что хорошо согласуется с теоретической величиной для шести невзаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S=1/2$ и $g=2$ и указывает на наличие ферромагнитного обменного взаимодействия. При последующем охлаждении образца до 70 К наблюдается плавное уменьшение χT ($\mu_{\text{эфф}}$), что согласуется с предположением о структурной перестройке. Величина χT ($\mu_{\text{эфф}}$) при дальнейшем охлаждении до 4 К не изменяется, составляет $0.84 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($2.6 \mu_B$) и соответствует двум невзаимодействующим ПМЦ, что указывает на наличие сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия. Таким образом, на комплексе $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^1)_2]$ была зарегистрирована термоиндуцированная фазовая структурная перестройка, в ходе которой происходит изменение положения атомов O^1_{NO} из аксиального на экваториальное в координационной связи $\text{Cu}^2-\text{O}^1_{\text{NO}}$, что сопровождается изменением мультиплетности (высокоспиновое $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^1)_2] \rightarrow$ низкоспиновое $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^1)_2]$).

Комплексы близкого строения были получены и с иминонитроксильным производным L^2 (Рис. 3а) [37]. В зависимости от условий проведения синтеза при взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^2 образуются $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^2)_2]$ и $\alpha, \beta - [(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$. Подробно рассмотрим структурные и магнитные различия модификаций.

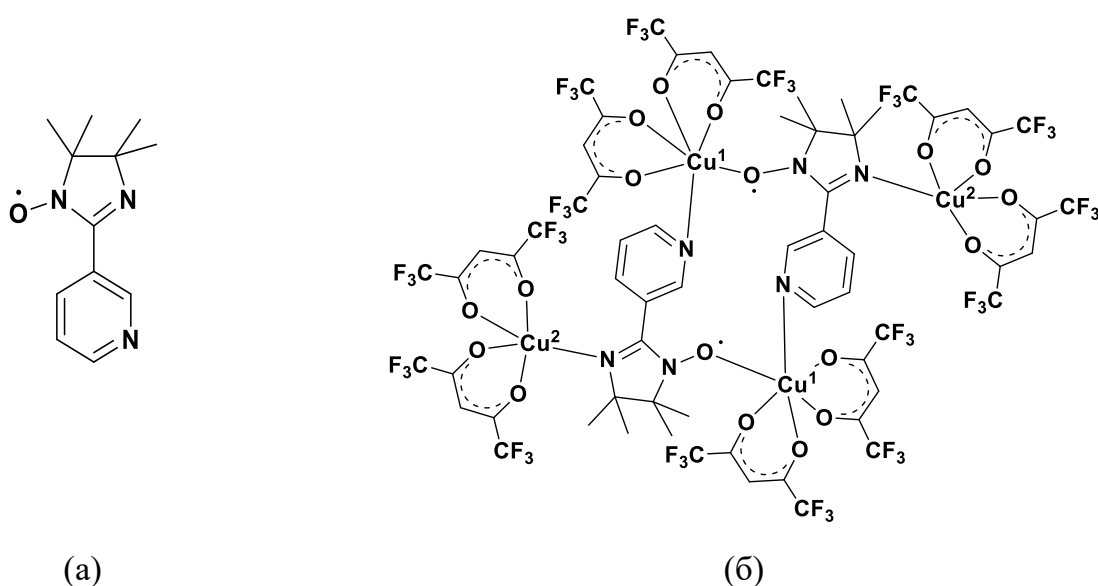


Рис. 3. (а) L^2 – 3-пиридилзамещенный ИНР, (б) структура $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$.

Комплекс α - $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$ получен при проведении реакции в смеси растворителей *n*-гептан- CH_2Cl_2 при комнатной температуре, в темноте. Модификация β получается в той же системе растворителей при -18°C в виде примеси к $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^2)_2]$ и α - $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$, но их удается разделить механически. Основное различие между модификациями заключается в величинах межатомных связей и углов. Эндоциклическому иону Cu^1 соответствует координационный узел $\{\text{Cu}^1\text{O}_5\text{N}\}$ – искаженный октаэдр, в котором в экваториальной позиции находится атом N пиридинового фрагмента (α - $(\text{Cu}^1\text{--N}) = 2.010(4)$, β - $(\text{Cu}^1\text{--N}) = 2.013(5)$ Å), в аксиальной позиции – атом O нитроксильной группы (α - $(\text{Cu}^1\text{--O}_{\text{NO}}) = 2.640(5)$, β - $(\text{Cu}^1\text{--O}_{\text{NO}}) = 2.017(6)$ Å). Терминальные ионы Cu^2 образуют связь с иминным атомом N 2-имидазолинового гетероцикла, расстояние $\text{Cu}^2\text{--N}$ составляет для α - модификации $2.044(6)$, β – $2.013(5)$ Å.

Несмотря на схожие молекулярные структуры α - и β - $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$, их магнитные свойства резко отличаются друг от друга (Рис. 4).

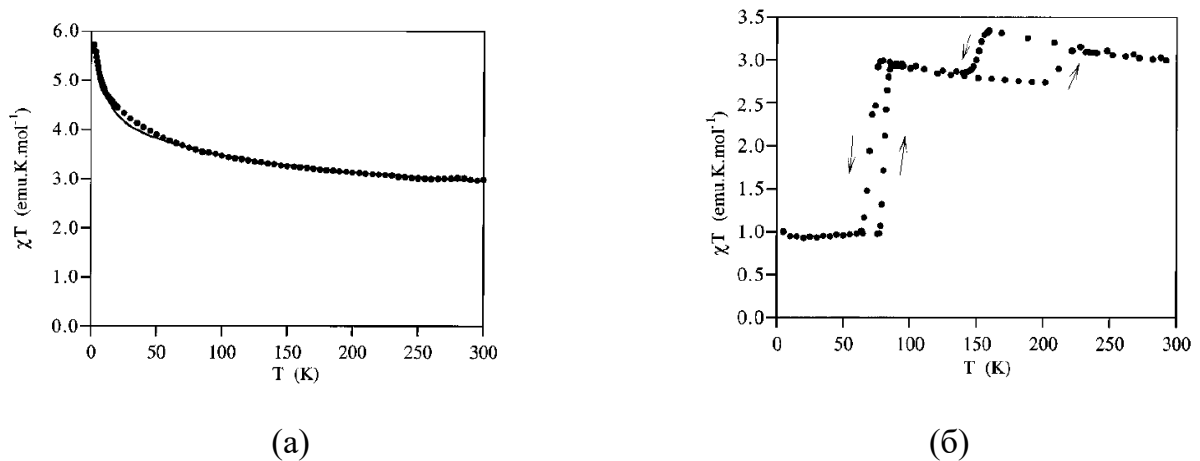


Рис. 4. Экспериментальная зависимость $\chi T(T)$ для (а) α - $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$, (б) β - $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$ [37].

Для комплекса α - $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$ χT ($\mu_{\text{эфф}}$) при 300 К составляет $2.97 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($4.87 \text{ } \mu\text{В}$), что хорошо согласуется с теоретическим значением $2.97 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($4.87 \text{ } \mu\text{В}$) для двух невзаимодействующих ПМЦ со спином $S=1/2$ и двух $S=1$ (Рис. 4 а). При понижении температуры значение χT ($\mu_{\text{эфф}}$) увеличивается и достигает $5.68 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($6.8 \text{ } \mu\text{В}$) при 2 К, что близко теоретическому значению $S=3$. Величина χT ($\mu_{\text{эфф}}$) для β - $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$ при комнатной температуре равна $3.00 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($4.9 \text{ } \mu\text{В}$), что соответствует теоретическому значению для двух невзаимодействующих центров со

спином $S = 1$ и двух $S = \frac{1}{2}$, как и в случае комплекса α - $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$ (Рис. 4 б). Дальнейшее плавное увеличение значения χT ($\mu_{\text{эфф}}$) происходит при охлаждении до 152 К, которое затем сменяется резким уменьшением величины до $2.80 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($4.73 \mu_B$). Далее наблюдается снова небольшое увеличение χT ($\mu_{\text{эфф}}$), которое при температуре 70 К стремительно уменьшается до $0.95 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($2.75 \mu_B$), после чего при охлаждении до 2 К величина практически не изменяется. На обеих ступенях зарегистрированы петли гистерезиса при нагревании образца от 2 К до 300 К, обратные переходы наблюдаются при $T=80 \text{ К}$, 211 К . Однако сопоставить магнитное поведение и структурную динамику кристаллической структуры β - $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^2)_2]$ авторам не удалось, поскольку при прохождении области фазового перехода происходило разрушение кристалла. Авторами было высказано предположение, что фазовый переход в области $\sim 70 \text{ К}$ имеет такую же природу, что и в комплексе, обсуждаемом ранее $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^1)_2]$. Резкое изменение χT ($\mu_{\text{эфф}}$) связано с изменением координации нитроксильной группы с аксиальной на экваториальную относительно атома Cu^1 , что приводит к возникновению сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами. Фазовый переход при более высоких температурах (152-211 К) авторы связывают не с изменением спиновой мультиплетности, а с изменением геометрии. Так, при температуре ниже 152 К в координационном узле $\{\text{Cu}^2\text{O}_4\text{N}\}$ происходит смена положения иминного атома N с экваториального в тригональной бипирамиде на аксиальное в квадратной пирамиде, что вызывает переход от сильного ферромагнитного состояния к слабому ферромагнитному обмену, поэтому и наблюдается уменьшение χT ($\mu_{\text{эфф}}$). В заключении авторы подчеркивают, что значения температурных переходов сохраняются как при повторении циклов охлаждение – нагревание, так и при изменении силы магнитного поля, наличие гистерезиса вызвано межмолекулярными взаимодействиями. Экспериментальные данные нашли подтверждение квантово-химическими расчетами, которые доказывали основные идеи авторов при объяснении причин возникновения эффекта подобного спин-кроссоверу на ГС на основе $\text{Cu}(\text{II})$ и НР [37,63].

В работе [66] авторы произвели модификацию L^1 путем введения метильного (алкильного) заместителя в 4 положение пиридинового цикла (Рис. 5а), что в свою очередь заметно увеличило двугранный угол между плоскостями парамагнитного фрагмента $O\bullet-N-C=N\rightarrow O$ и пиридинового кольца, который составляет 55.2° . Тогда как без метильного заместителя (Н-радикала) L^1 , образованного двумя независимыми молекулами, углы равны 52.99 и 35.89° . Такое изменение угла играет немаловажную роль в фазовых трансформациях.

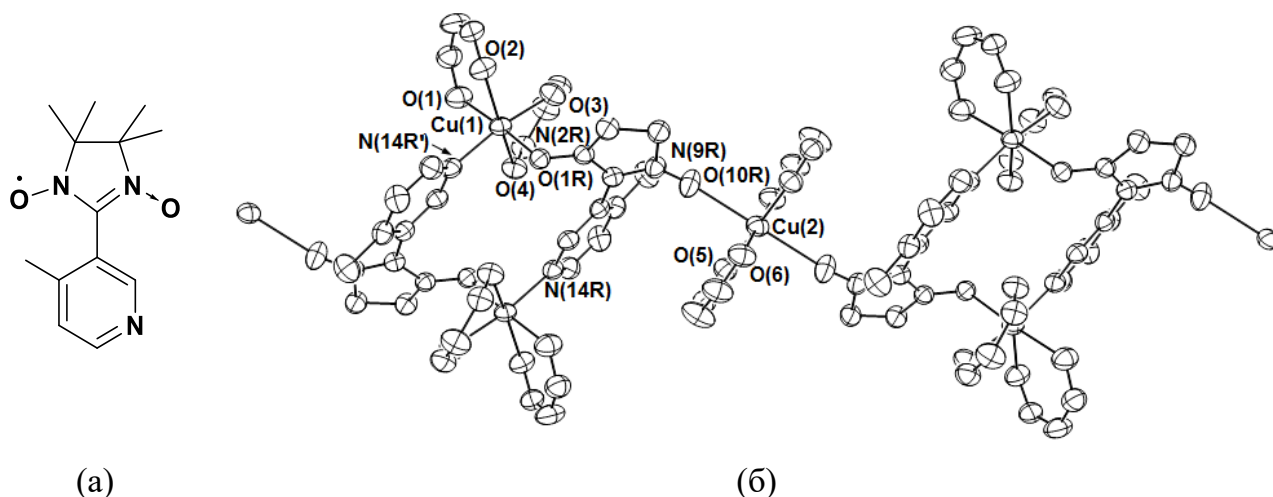


Рис. 5. (а) L^3 – 4-метил-3-пиридилзамещенный ННР, (б) строение молекулы $\{[Cu(hfac)_2]_2L^3\}_\infty$ [66].

Взаимодействие $Cu(hfac)_2$ и 4-метил-3-пиридилзамещенного ННР (L^3) в соотношении 2:1 приводило к образованию гетероспинового комплекса состава $\{[Cu(hfac)_2]_2(L^3)_2\}_\infty$, в котором centrosymmetric димерные фрагменты связаны в полимерные цепи бисхелатами $[Cu(hfac)_2]$ (Рис. 5б). Авторам удалось вырастить качественные монокристаллы, что позволило провести детальное изучение структуры в широком температурном диапазоне. Внутри цепи расстояния между экзоциклическими атомами $Cu(2)$ и атомами $O(10R)$ координированных NO групп значительно больше, чем аналогичные расстояния $Cu(1)-O(1R)$ для эндоциклических атомов меди. При понижении температуры расстояния $Cu(1)-O(1R)$ и $Cu(1)-O(1)$ заметно сокращаются, тогда как расстояния $Cu(1)-O(2)$ и $Cu(1)-O(4)$ удлиняются (Таблица 1).

Таблица 1. Избранные длины связей для $\{[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2(\text{L}^3)_2][\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_\infty$

<i>T</i> , К	360	300	250	150
Cu(1)–O(1R)	2.138(5)	2.053(2)	2.011(1)	1.990(1)
Cu(2)–O(10R)	2.423(6)	2.411(2)	2.393(1)	2.356(1)
Cu(1)–O(1)	2.048(10)	2.001(3)	1.985(2)	1.986(1)
Cu(1)–O(2)	2.090(5)	2.194(2)	2.230(2)	2.245(1)
Cu(1)–O(4)	2.178(4)	2.293(2)	2.341(1)	2.364(1)
Cu(1)–O(3)	1.918(6)	1.953(2)	1.951(2)	1.953(1)
Cu(2)–O _{hfac}	1.903(5)	1.932(2)	1.931(2)	1.937(1)
	1.940(5)	1.939(2)	1.943(1)	1.951(1)

Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $\{[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2(\text{L}^3)_2][\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_\infty$ представлена на Рис. ба. Величина $\mu_{\text{эфф}}$ при 343 К равна 2.9 μB и уменьшается при понижении температуры, выходя на плато 1.9 μB ниже 170 К. Характер поведения $\mu_{\text{эфф}}$ указывает на наличие сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий, что характерно при экваториальной координации $>\text{N}-\bullet\text{O}$ групп в комплексах Cu(II). В температурном интервале 170 – 2 К экспериментальное значение $\mu_{\text{эфф}}$ соответствует вкладу от одного изолированного иона Cu(II). То есть спины эндоциклических ионов Cu(II) и нитроксидов при низкой температуре компенсируют друг друга, и вклад в парамагнетизм комплекса вносят только спины экзоциклических ионов Cu(II). При повторении циклов охлаждение-нагревание в температурной области 5–360 К в комплексе $\{[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2(\text{L}^3)_2][\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_\infty$ наблюдается обратимый спиновый переход, который сопровождается изменением окраски от красной до бордовой при переходе от низкотемпературной фазы к высокотемпературной.

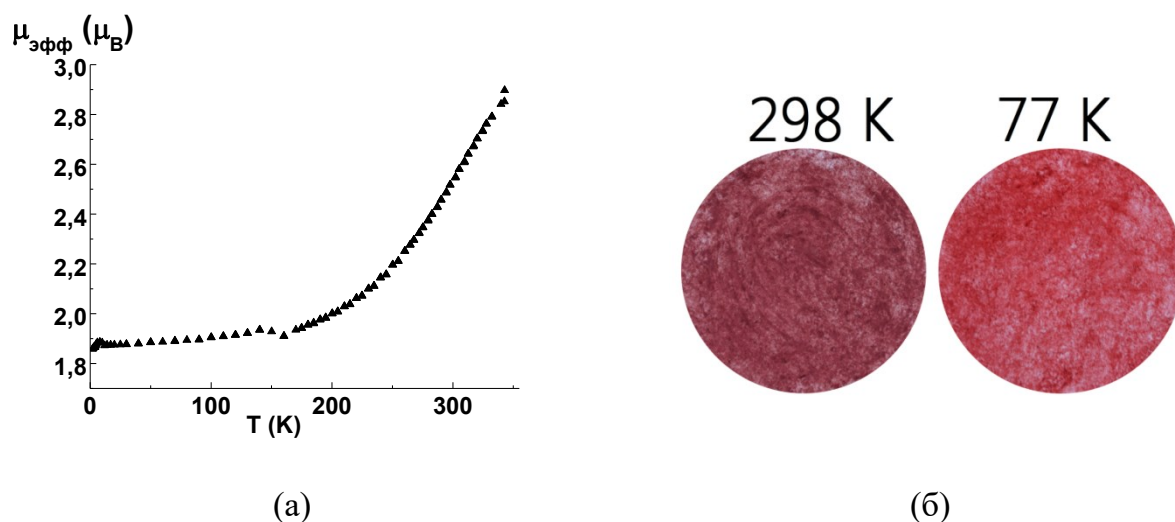


Рис. 6. Для комплекса $\{[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2(\text{L}^3)_2][\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_\infty$ (а) экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$; (б) термохромизм [66].

Среди комплексов пиридилзамещенных ННР, в которых проводились модификации заместителей в пиридиновом кольце, ярких примеров фазовых трансформаций к настоящему времени опубликовано не было [66–68]. Однако замена метильных групп в 4 и 5 положениях 2-имидазолинового цикла оказывает неожиданное влияние на структуру и свойства комплексов [69]. В работе [70] Поля Ре и коллег описывается семейство молекулярных комплексов, которое было получено при соотношении реагентов 1:1 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и L^4 – 2-(3-пиридил)-4,4,5-триметил-5-этилимидазол-3-оксид-1-оксил (Рис. 7 а). Данные рентгеноструктурных исследований показали, что атом кислорода нитроксильной группы связан с $\text{Cu}(\text{II})$ экваториально и расстояния составляют $\sim 1.97\text{--}1.99$ Å (Рис. 7 б). Результаты РСА полностью согласовывались с данными магнетохимических измерений. Зависимость $\chi T(T)$, представленная на (Рис. 7 в), при 300 К указывает на антиферромагнитный обмен между спинами $\text{Cu}(\text{II})$ и нитроксильных групп, что согласуется с данными об экваториальной координации атома O_{NO} . При дальнейшем нагревании до 380 К наблюдается увеличение значения χT ($\mu_{\text{эфф}}$) до $1.5 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($2.8 \mu_{\text{B}}$). Авторы полагают, что в системе появляется четыре независимых парамагнитных центра. Показано, что данный фазовый переход необратим.

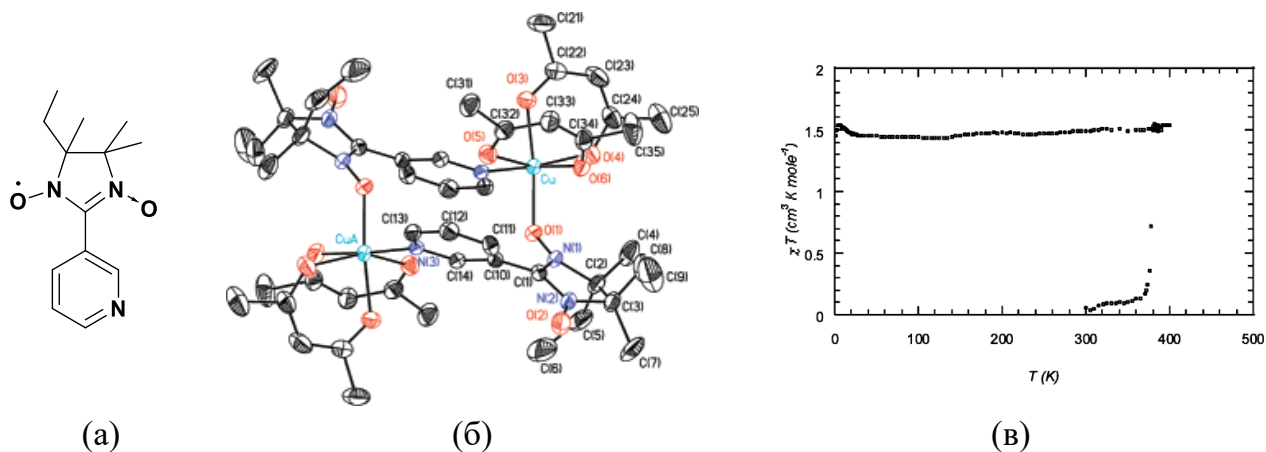
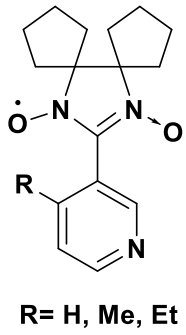


Рис. 7. (а) строение L^4 , (б) строение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^4)]_2$ в) зависимость $\chi T(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^4)]_2$ [70].

Введение спироциклопентильных заместителей в положения 4 и 5 имидазолинового цикла также оказывает огромное влияние на структуру и свойства комплексов [66,71]. В работе [71] было установлено, что взаимодействием $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^5 (2-(4-этилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил) (Рис. 8 а) при соотношении 2:1 в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{н-гексан}$ был получен четырехъядерный комплекс $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(L^5)_2]$ (Рис. 8 б). Кристаллы данного комплекса оказались очень эластичными, что позволило провести рентгеноструктурные исследования в широком температурном диапазоне. Так, при $T=295$ К было установлено, что в $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(L^5)_2]$ окружение атомов $\text{Cu}1$ – квадратная пирамида с атомом O_{NO} в вершине ($\text{Cu}1\text{--O}14\text{R}$ 2.332(2) Å) и четырьмя O_{hfac} ($\text{Cu--O}_{\text{hfac}}$ 1.915(4)–1.930(4) Å) в основании. Угол $\angle\text{Py--Et}$ равен 16.2°. При охлаждении комплекса до 150 К происходит трансформация структуры – утраивается кристаллографически независимая часть структуры, которая содержит половину центросимметричной молекулы с атомами $\text{Cu}5$ и $\text{Cu}6$ и полную молекулу – с атомами $\text{Cu}1\text{--Cu}4$ (Рис. 8 в). Также происходит увеличение угла $\angle\text{Py--Et}$ в центросимметричной молекуле до 41.6° и до 53.2 и 56.3° в нецентросимметричной. Дальнейшее охлаждение комплекса до 100 К провоцирует еще одну структурную перестройку, в которой остается только одна полная молекула $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(L^5)_2]$ (Рис. 8 г). Стоит отметить, что и у терминальных атомов $\text{Cu}3$ и $\text{Cu}4$ произошли значительные структурные изменения. У атома $\text{Cu}3$ сохранилось квадратно-пирамидальное окружение с атомом O_{NO} в вершине (Cu--O_{NO} 2.281(3) Å), в то

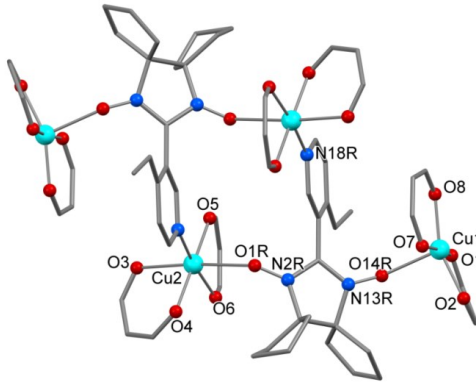
время как у Cu^{4+} в вершине квадратной пирамиды теперь находится атом O_{hfac} ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ 2.158(3) Å), а атом O_{NO} переместился в основание ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ 1.954(3), $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ 1.918(4)–1.957(3) Å). Структурных изменений не было выявлено при охлаждении до 50 К. При повторении цикла охлаждение-нагревание кристаллы не разрушались, что и позволило проследить структурную динамику.

На Рис. 8 д приведена зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ (Т) для комплекса $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^5)_2]$. Величина $\mu_{\text{эфф}}$ не меняется в интервале 122–345 К и равна 4.73 μ_{B} , что согласуется с теоретическим значением 4.24 μ_{B} для шести невзаимодействующих ПМЦ со спином $S = 1/2$. При температуре ниже 122 К значение $\mu_{\text{эфф}}$ резко уменьшается и становится 3.96 μ_{B} при $T=107$ К, что соответствует теоретическому значению для четырех невзаимодействующих неспаренных электронов и полностью согласуется с данными о структурной перестройке комплекса, в результате которой происходит изменение положения атома O_{NO} из аксиального в экваториальное положение, что и служит причиной возникновения сильных антиферромагнитных взаимодействий во фрагменте $> \text{N}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$. Затем значение $\mu_{\text{эфф}}$ снова увеличивается до 4.92 μ_{B} при $T = 5$ К, что подтверждает наличие внутримолекулярного ферромагнитного обмена между оставшимися парамагнитными центрами.



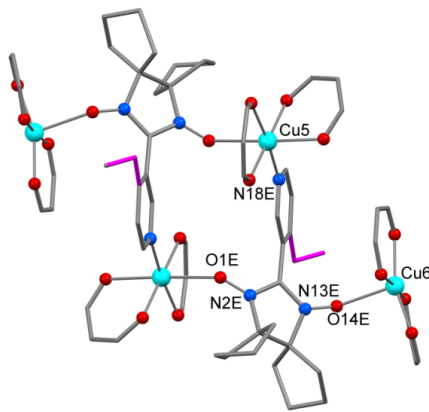
(a)

T=295 K

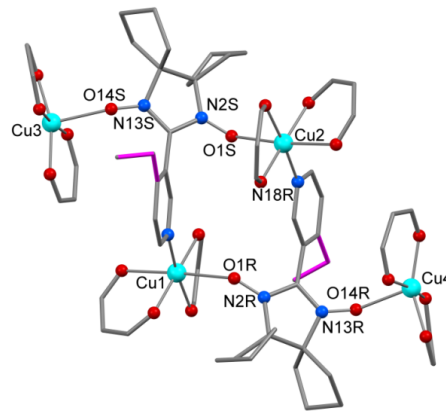


(б)

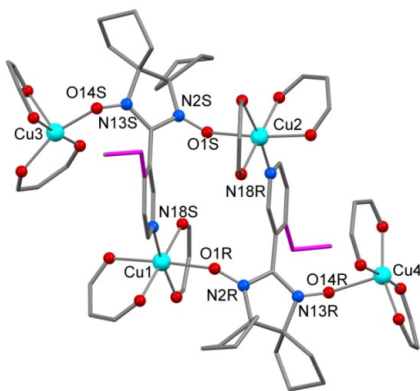
T = 150 K



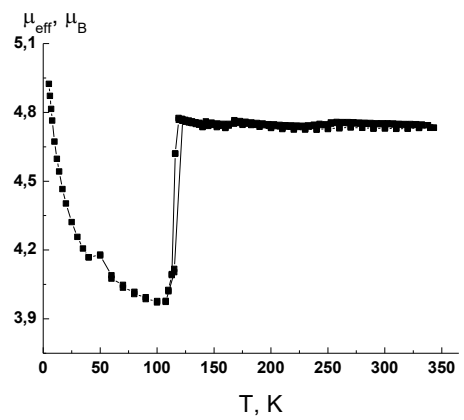
(в)



T = 100 K



(г)



(д)

Рис. 8. (а) Строение L^5 , строение молекулы $[[Cu(hfac)_2]_4(L^5)_2]$ (б) при $T=295$ K, (в) $T=150$ K, (г) $T=100$ K, (д) экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ [71].

Завершая рассмотрение КС пиридилзамещенных ННР, стоит упомянуть и комплексы, в структуру которых входили сольватные молекулы. Такие комплексы были получены для L^3 и L^{3a} , а их строение было схоже со строением соединения $[Cu(hfac)_2(L^4)]_2$. Для них были зафиксированы обратимые спиновые переходы, сопровождающиеся сменой окраски кристаллов комплексов, а важной особенностью оказалось то, что включаемые в состав твердой фазы растворители практически не оказывают влияния на магнитное поведение соединения [47,66].



1.2 Комплексы с пиразолилзамещенными НР

КС на основе $Cu(hfac)_2$ и НР, содержащего пиразольный заместитель во 2 положении имидазолинового цикла, являются яркими примерами соединений, претерпевающих фазовые переходы. Важнейшей особенностью большинства данных КС стала устойчивость их монокристаллов к растрескиванию в области температуры структурного фазового перехода, что позволило им стать модельными объектами для исследований [6,40,42,61,72–75].

Особое внимание стоит уделить семейству ГС на основе $M(hfac)_2$ ($M = Cu, Mn, Ni, Co$) и 4,4,5,5-тетраметил-2-(1-алкил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксида-1-оксидов (L^{6R}) (Рис. 9) [76], среди которых выделяют особую группу соединений – «дышащие кристаллы».

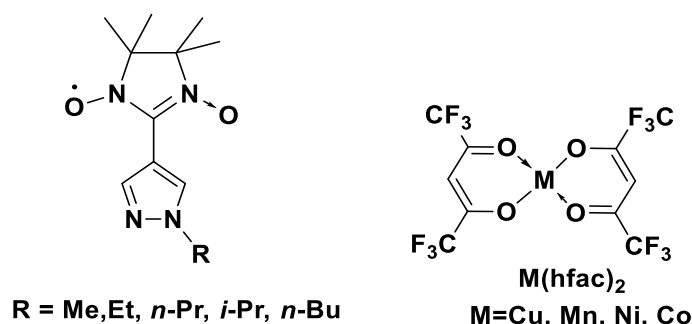


Рис. 9. Строение L^{6R} и $M(hfac)_2$.

Эффект был на открыт на комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{6\text{R}}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}$), твердым фазам которых при понижении температуры присущи структурные перестройки, сопровождающиеся магнитными аномалиями, подобные спин-кроссоверу [77]. Большинство соединений, проявляющих подобные аномалии имеют полимерно-цепочечное строение вследствие бидентатно-мостиковой координации парамагнитных лигандов. Необходимо отметить, что фазовый переход в таких структурах происходит без разрушения кристалла, несмотря на достаточно значительное изменение объема элементарной ячейки, которое может достигать $\sim 10\%$

Стоит также обратить внимание на то, что синтетическая система $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{-ННР}$ является стереохимически нежесткой и крайне чувствительна к условиям проведения реакции, в связи с чем, склонна к образованию множества кристаллических фаз. Ярким примером служит исследование взаимодействия $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ со спин-меченым пиразолом $\text{L}^{6\text{Me}}$, в результате которого было выделено 12 соединений, отличающихся по составу и/или структуре твердой фазы [78]. Однако даже незначительные изменения структуры в твердой фазе существенным образом могут влиять на структурные перестройки и нетривиальные магнитные свойства. Из двенадцати фаз КС, описанных в работе, магнитные аномалии на кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(\text{T})$ реализуется только для полимерно-цепочечных комплексов, которые можно разделить на два типа в зависимости от координации парамагнитных лигандов (Рис. 10 а,б).

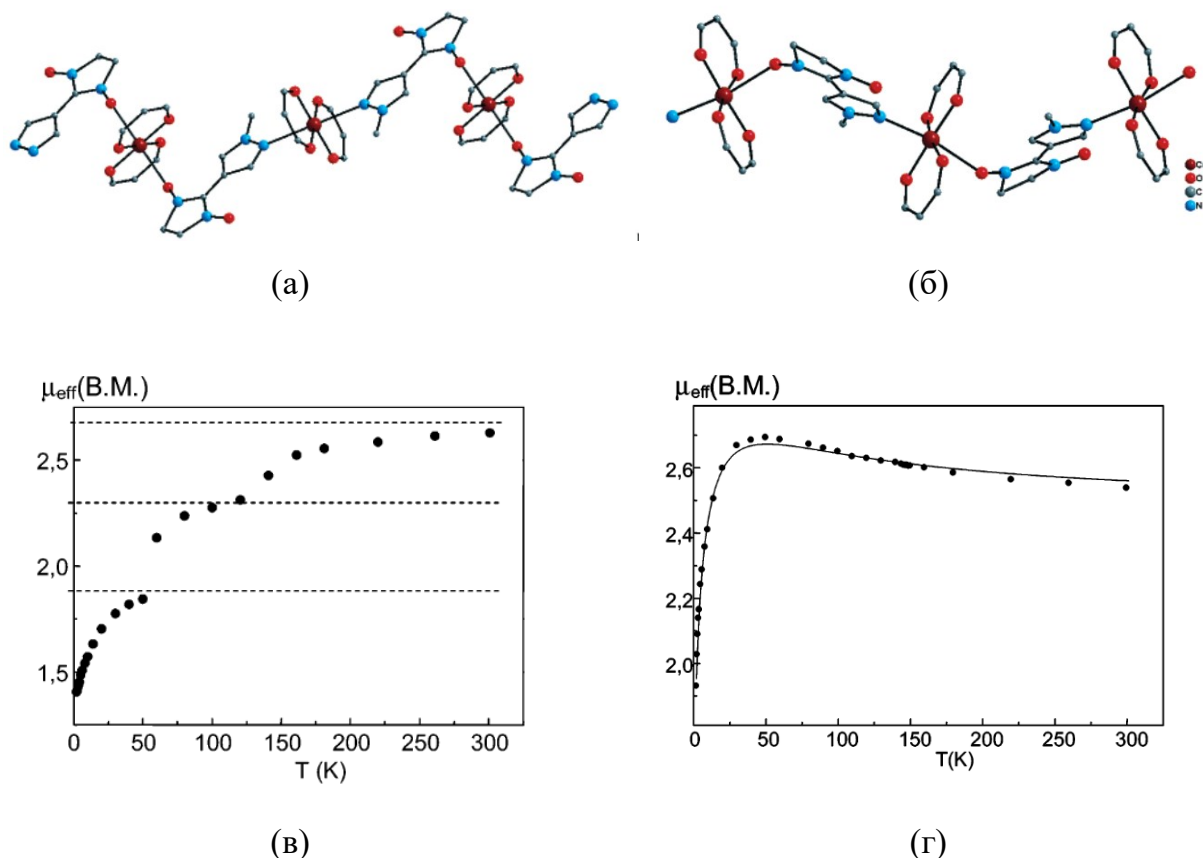


Рис. 10. Фрагмент цепи $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{6\text{Me}}]_{\infty}$ с мотивом (а) «голова-голова», (б) «голова-хвост», (в) магнитные свойства «голова-голова 1», (г) «голова-голова 2» [72].

В том случае, когда ион $\text{Cu}(\text{II})$ поочередно координирует два атома O_{NO} групп от двух лигандов или два атома N пиразольного фрагмента, образуется полимерная цепь со структурным мотивом «голова-голова» (Рис. 10 а). Внутри комплекса чередуются трехспиновые гетероспиновые обменные кластеры $\{\text{CuO}_6\}$ и изолированные спины фрагментов $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$. В случае если ион $\text{Cu}(\text{II})$ поочередно координирует атом O_{NO} от одного ННР и атом N пиразольного цикла от другого, то образуется полимерно-цепочечная структура с мотивом «голова-хвост» с двухспиновыми обменными кластерами $\{\text{CuO}_5\text{N}\}$ (Рис. 10 б).

При взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ со спин-меченым пиразолом $\text{L}^{6\text{Me}}$ было выделено 2 модификации с мотивом «голова-голова». Основное и существенное отличие между комплексами «голова-голова 1» и «голова-голова 2» заключается в расстоянии между $\text{Cu}(\text{II})$ и координированными к нему ННР. В случае «голова-голова 1» связь $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ в обменном кластере $\{>\text{N}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{N}<\}$ равняется 2.339\AA , в то время как для второй модификации расстояния уже становятся 2.395 и 2.459\AA . Исследование структур при

понижении температуры показало, что для первой модификации в координационном узле $\{\text{CuO}_6\}$ происходит изменение положения атома O_{NO} из аксиального в экваториальное с 2.339 до 2.174 Å, а одна из длин связей $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ возрастает с 1.969 до 2.132 Å. В то время как для модификации «голова-голова 2» не происходит структурных изменений кроме обычного термического сжатия монокристалла, вызванного охлаждением. Поэтому логично было ожидать проявление магнитных аномалий в первой модификации и никаких изменений во второй, что и было подтверждено экспериментально.

Магнетохимическое исследование модификации «голова-голова 1» представлено на Рис. 10 в. Зависимость представляет собой трёхступенчатую кривую. Уменьшение значения $\mu_{\text{эфф}}$ при 135 К связано с резким сокращением расстояний $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ в половине координационных узлов $\{\text{CuO}_6\}$, содержащих обменный кластер $\{>\text{N}-\text{O}\cdot-\text{Cu}-\text{O}\cdot-\text{N}<\}$, снижая общий спин обменного кластера до $\frac{1}{2}$. При охлаждении до 60 К происходит второй фазовый переход, в котором сокращается половина от оставшегося общего спина в оставшейся половине координационных узлах $\{\text{CuO}_6\}$. Т.е. в низкотемпературной фазе сохраняется $\frac{1}{4}$ от начального количества координационных узлов $\{\text{CuO}_6\}$, внутри которых при охлаждении продолжают проявляться антиферромагнитные взаимодействия.

Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для второй модификации представлена на Рис. 10 г. Величина $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры немного увеличивается, что соответствует наличию ферромагнитного обменного взаимодействия между ПМЦ – ионом $\text{Cu}(\text{II})$ и НР. При дальнейшем охлаждении наблюдается резкое уменьшение значения $\mu_{\text{эфф}}$, что указывает на более слабые межцепочечные антиферромагнитные обменные взаимодействия.

Для полимерно-цепочечных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{6\text{Me}})]_{\infty}$ с мотивом цепи «голова-хвост» (Рис. 10 б) авторам также удалось выделить две полиморфных модификации. Авторам удалось установить, что при понижении температуры уже до 230 К происходит необратимый структурный переход моноклинной модификации «голова-хвост 1» в триклинную модификацию «голова-хвост 2». Это приводит к тому, что независимая единица цепи «голова-хвост 1» удваивается, а цепочка «голова-хвост 2» уже содержит два типа ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с близкой геометрией координационного окружения. Дальнейшее охлаждение новой фазы «голова-хвост 2» приводит к обратимому структурному фазовому переходу, предполагающему изменение ян-теллеровской оси

Cu-бипирамиды. В результате этой трансформации в половине координационных узлов $\{\text{CuO}_5\text{N}\}$ атомы O_{NO} и N пиразольного кольца изменяют свое положение с аксиального на экваториальное и соответственно происходит укорочение длин связей: $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ с 2.484 до 1.992 Å, $\text{Cu}-\text{N}$ с 2.329 до 2.014 Å, а атомы O_{hfac} перемещаются в аксиальные положения. Стоит обратить внимание, что во второй половине координационных узлов $\{\text{CuO}_5\text{N}\}$ изменения незначительны, т.е. атомы O_{NO} группы и N пиразольного кольца остаются в аксиальных положениях, а все экваториальные позиции занимают атомы O_{hfac} . Описанные структурные изменения, которые происходят в кристаллах комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{6\text{Me}})]_\infty$ при охлаждении от 293 до 140 К достаточно точно объясняют вид экспериментальной кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ (Рис. 11) [72,76].

Значение $\mu_{\text{эфф}}(T)$ увеличивается в интервале температур 300 – 150 К, что указывает на небольшой ферромагнитный обмен и согласуется со структурными данными об аксиальной координации нитроксидов, длина связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ равняется 2.484(5) Å. Затем $\mu_{\text{эфф}}$ при 150 К резко уменьшается в $\sqrt{2}$ раз, что указывает на исчезновение половины спинов с $S = \frac{1}{2}$. Такое магнитное поведение вызвано структурными переходами в половине координационных узлов $\{\text{CuO}_5\text{N}\}$ и возникновением сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий при экваториальной координации [37,79].

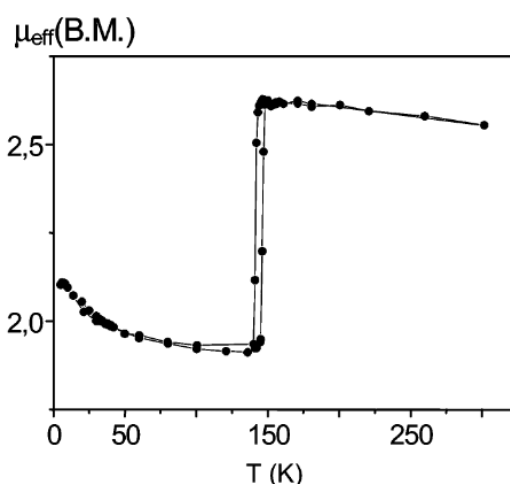


Рис. 11. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{6\text{Me}})]_\infty$ с мотивом цепи «голова-хвост» [72].

Кроме того, на комплексе $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{6\text{Me}})]_\infty$ с мотивом цепи «голова-хвост» было впервые для системы медь-нитроксил изучено влияние внешнего давления на магнитные

свойства [50]. Авторами было показано, что при давлении 10^{-4} ГПа магнитное поведение комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{6\text{Me}})]_\infty$, помещенного в камеру высокого давления, было аналогичным, что и при атмосферном давлении. Однако дальнейшее увеличение давления показало, что происходит некоторое уширение петли гистерезиса и повышение температуры фазового перехода. При давлениях $P > 0.14$ ГПа фазовые переходы происходят при температурах выше комнатной. Все описанные выше изменения магнитных свойств под действием давления были обратимы. Когда давление уменьшалось до исходного значения, зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ приобретала тот же вид, что и до повышения давления (Рис. 12). Чувствительность температуры перехода к величине приложенного давления для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{6\text{Me}})]_\infty$ составляет 590 К/ГПа, что примерно на порядок выше, чем у большинства классических комплексов железа, проявляющих эффекты спин-кроссовера [5,80,81].

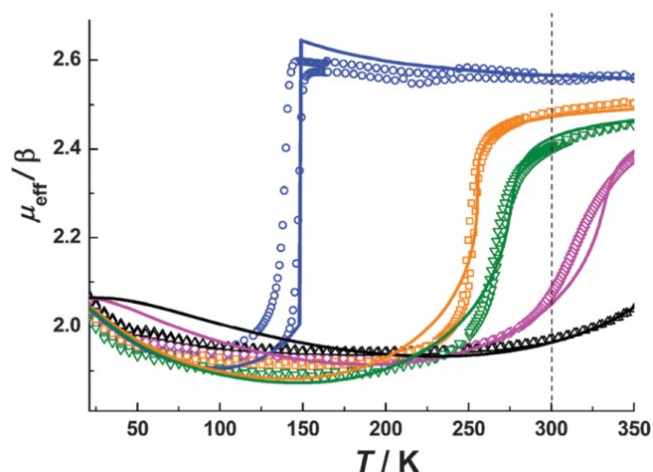


Рис. 12. Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{6\text{Me}})]_\infty$ при 10^{-4} (○), 0.04 (□), 0.07 (▽), 0.14 (◇), и 0.32 (△) ГПа [50].

Как и в случае с пиридилзамещенными НР была произведена модификация положений 4 и 5-имидазолинового цикла и синтезирована серия НР $\text{L}^{7\text{R}}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}$) (Рис. 13) со спироциклопентильными фрагментами, а также комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ними.

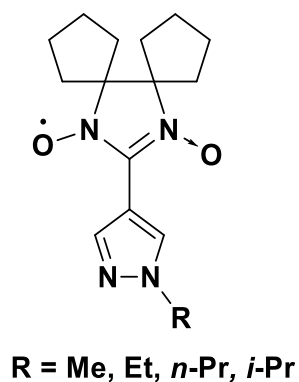


Рис. 13. Структура L^{7R} .

Было показано, что образуются цепочно-полимерные КС с мостиковыми молекулами НР с мотивом «голова–хвост» [82]. Однако только для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{7\text{Et}}]_\infty$ (Рис. 14 а) был зарегистрирован эффект спин-кроссовера [49].

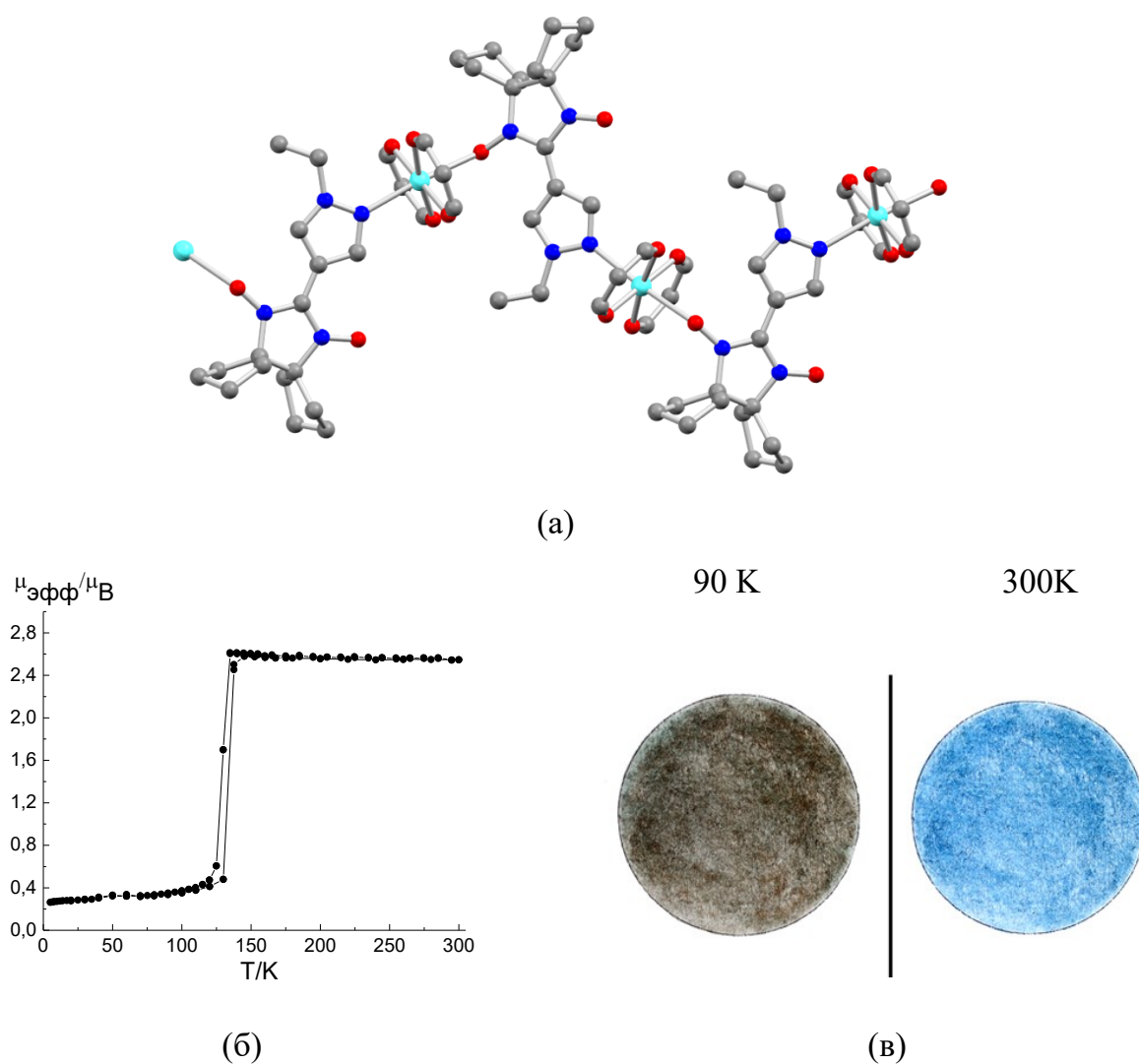


Рис. 14. (а) фрагмент цепи, (б) зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$, (в) термохромизм для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{7\text{Et}}]_\infty$ [49].

Исследование методом РСА показало, что при 295 К расстояния от атома Cu до атома N пиразольного цикла и атома O_{NO} группы составляют 2.333(2) и 2.451(2) Å соответственно. При дальнейшем понижении температуры от 295 до 150 К не происходит значительных изменений, однако при охлаждении образца ниже 110 К происходит структурный переход, в ходе которого объём элементарной ячейки уменьшается более чем на 7%. Было отмечено, что во всех координационных узлах происходит процесс переориентации ян-теллеровской оси, а именно с аксиальной позиции N–Cu–O_{NO} переходит в экваториальную, и наоборот O_{hfac}-Cu–O_{hfac} переходит в аксиальное положение. В результате этого происходят значительные уменьшение длин связей d (Cu-N) с 2.333(2) до 2.034(5) Å и d (Cu–O_{NO}) с 2.450(2) до 2.002(4) Å, а также одновременное увеличение расстояний Cu–O_{hfac} от 1.950(2) и 1.955(2) Å до 2.263(4) и 2.213(4) Å соответственно. Изучение магнетохимических (Рис. 14 б) свойств показало, что значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составило 2.55 μB , что хорошо согласуется с теоретической величиной 2.45 μB для двух невзаимодействующих парамагнитных центров с $S = 1/2$. При понижении температуры до 150 К величина $\mu_{\text{эфф}}$ практически постоянна, после чего в достаточно узком температурном диапазоне (120-130 К) резко уменьшается до ~ 0.3 μB и не изменяется при дальнейшем охлаждении вплоть до 5 К. Фактически в результате структурной перестройки комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{7\text{Et}}]_{\infty}$ переходит из парамагнитного состояния в диамагнитное за счёт спаривания спинов во всех обменных кластерах $\{\text{Cu}-\text{O}\cdot-\text{N}\langle\}$, в отличие от описанного ранее комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{6\text{Me}})]_{\infty}$, для которого переход происходил только в половине координационных узлов. Таким образом, был обнаружен фазовый переход из высокотемпературной в низкотемпературную фазу, который сопровождается спиновым переходом при 125 К, в результате которого комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{7\text{Et}}]_{\infty}$ переходит из парамагнитного соединения в диамагнитное. Кристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{7\text{Et}}]_{\infty}$ пластичны, поэтому данная трансформация является обратимой, а также сопровождается ярким изменением окраски комплекса с синей до темно-коричневой (Рис. 14 в).

Поскольку $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{7\text{Et}}]_{\infty}$ претерпевает переход из парамагнитного в диамагнитное состояние, исследователи также изучили влияние внешнего давления на магнитные свойства его твердой фазы [49]. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(\text{T})$ при давлениях от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до 0.48 ГПа представлены на Рис. 15. Для образца $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{7\text{Et}}]_{\infty}$, помещенного в ячейку

высокого давления, зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ имеет такой же вид, как и при атмосферном давлении (Рис. 14 б и Рис. 15 ●). Повышение давления до 0.08 ГПа приводит к уменьшению петли гистерезиса и резкому возрастанию температуры перехода ($T_a \uparrow 228$ К и $T_d \downarrow 226$ К). При приложении давления более 0.28 ГПа температура фазовой трансформации пересекает область комнатной температуры. Петля гистерезиса практически полностью исчезает уже при $P > 0.2$ ГПа. При повышении давления, как и следовало ожидать, уменьшается и амплитуда перехода на кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$. Описанные изменения носят обратимый характер. При уменьшении давления до начального зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ приобретает тот же вид, что и перед повышением давления. Удельная чувствительность комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{7\text{Et}}]_{\infty}$ в области давлений 0.08–0.48 ГПа составляет 290 К/ГПа, что в 5–10 раз выше чувствительности для большинства ранее изученных комплексов железа – классических соединений, проявляющих спиновые переходы [49,80,81,83].

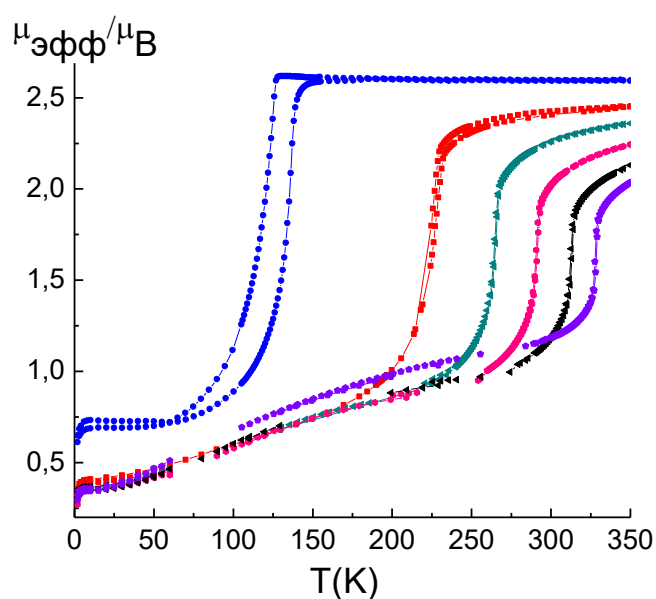


Рис. 15. Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{7\text{Et}}]$ при $1.01 \cdot 10^{-4}$ ГПа (●), 0.08 ГПа (■), 0.20 ГПа (◄), 0.28 ГПа (◆), 0.35 ГПа (►) и 0.48 ГПа (◆) [49].

Таким образом, гетероспиновые соединения на основе комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с НР, демонстрирующие магнитно-структурные аномалии, являются перспективными кандидатами для создания высокоэффективных датчиков давления.

Как и в случае пиридилзамещенных ННР, следует также отметить комплексы, в структуру которых входили сольватные молекулы. В результате исследований, было получено целое семейство изоструктурных сольватных комплексов на основе 1-*n*-бутил-пиразолилзамещенного ННР L^{6n-Bu} и $Cu(hfac)_2$. Было показано, что образуются комплексы полимерно-цепочечного строения с мотивом «голова-голова», в состав которых входят сольватные молекулы, располагающиеся в межцепочечном пространстве, которые могут оказывать существенное влияние на температуру перехода и магнитное поведение соединения, в отличие от КС с пиридилзамещенными ННР [46,84–86].

Введение дополнительного алкильного заместителя R^* в 3-е положение пиразольного цикла (Рис. 16), стало следующим этапом исследования фазовых трансформаций. Было высказано предположение, что алкильный заместитель ухудшает пространственную доступность донорного атома N пиразольного кольца, но в то же время увеличивает его донорные свойства в силу индуктивного эффекта. Поэтому вариация алкильных заместителей в L^{8R/R^*} может существенно повлиять на возможность возникновения различного рода аномалий на кривой зависимости $\mu_{эфф}(T)$ [45,87,88]. Предположение оказалось верным, и при изучении семейства КС удалось зафиксировать нетривиальные фазовые трансформации.

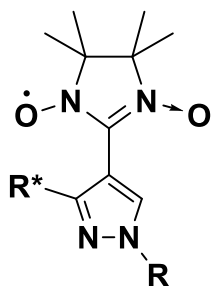


Рис. 16. Строение L^{8R/R^*} .

Было установлено, что при взаимодействии $Cu(hfac)_2$ с $L^{8Et/Me}$ (Рис. 17 а) (соотношение 1:1) в смеси растворителей Et_2O/n -гексан образовывался продукт, который соответствовал формуле $Cu(hfac)_2L^{8Et/Me}$ [45]. Исследование кристаллов методом РСА, проведенное при 295 К, показало, что комплекс образован центросимметричными чередующимися молекулами $[(Cu(hfac)_2)_3(L^{8Et/Me})_2]$ и $[Cu(hfac)_2(L^{8Et/Me})_2]$ (Рис. 17 б). В

трехъядерном $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}})_2]$ в вершине квадратной бипирамиды центрального атома Cu находятся атомы O_{NO} группы, расстояние составляет $2.331(2) \text{ \AA}$, донорные атомы N_{Pz} пиразольного кольца занимают вершины квадратных пирамид у терминальных атомов Cu ($\text{Cu}-\text{N} = 2.284(3) \text{ \AA}$). В моноядерном $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}})_2]$ окружение атома Cu – тетрагонально-искаженный октаэдр с двумя атомами O_{hfac} и двумя атомами O_{NO} в экваториальной плоскости ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}} = 2.024(2) \text{ \AA}$), на удлинённой оси находятся атомы O_{hfac} ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}} = 2.220(3) \text{ \AA}$). Стоит обратить внимание, что расстояние между терминальным атомом Cu трехъядерной молекулы и донорным атомом N пиразольного цикла $\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}}$, принадлежащего моноядерному комплексу, составляет $4.403(5) \text{ \AA}$.

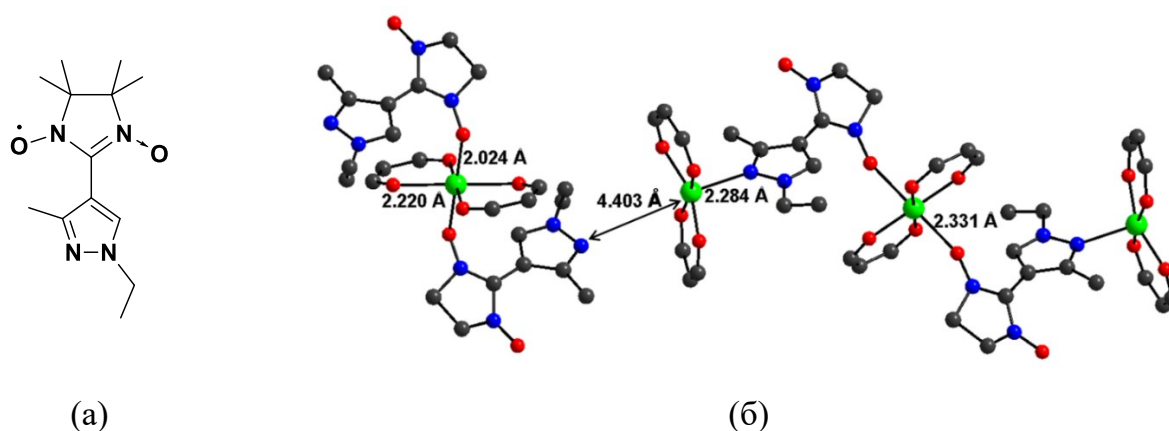


Рис. 17. (а) Структура $\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}}$; (б) Структуры $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}})_2]$ $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}})_2]$ молекул парного комплекса, их взаимное расположение в кристалле [45].

Охлаждение монокристалла ниже 225 K провоцирует значительные внутрикристаллические перестройки. Было показано, что происходит трансформация комплекса: парный комплекс $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}})_2]$ $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}})_2]$ при охлаждении переходит в цепочно-полимерный с мотивом «голова-голова» $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}}]_{\infty}$ (Рис. 18), а при нагревании выше 270 K происходит обратный процесс: цепочно-полимерный комплекс разрушается и снова переходит в парный комплекс. Изучение структуры монокристалла при 150 K показало, что возникает связь между атомом Cu трехъядерной молекулы и атомом N пиразольного кольца $\text{L}^{8\text{Et}/\text{Me}}$, принадлежащего моноядерному комплексу, длина которой становится $2.46(1) \text{ \AA}$, т.е. сокращается более чем на 1.9 \AA . При нагревании выше 270 K связь снова разрывается. Таким образом, было подтверждено, что происходит твердофазный процесс, который представляет обратимую химическую реакцию координационной полимеризации-деполимеризации: при охлаждении высокотемпературной фазы образуется связь $\text{Cu}-\text{N}_{\text{Pz}}$, а при нагревании связь разрушается,

этот процесс сохраняется при повторении циклов охлаждение-нагревание. Данные рентгеноструктурного анализа полностью коррелируют с магнетохимическими исследованиями.

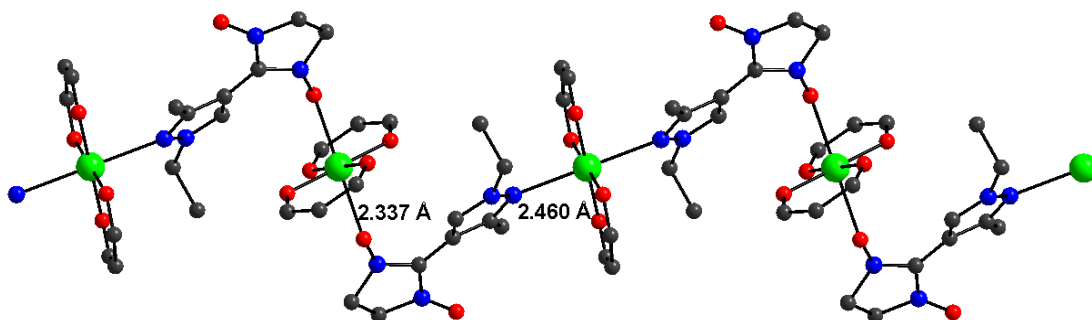


Рис. 18. Фрагмент $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{8\text{Et/Me}}]_\infty$ при $T=150$ К [45].

Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ представлена на Рис. 19. Структурная перестройка комплекса приводит к спиновому переходу, который проявляется в виде петли гистерезиса на кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ во время цикла нагревание-охлаждение. Такое поведение $\mu_{\text{эфф}}(T)$ можно объяснить изменением характера обменного взаимодействия в $\{>\text{N}-\text{O}\cdot-\text{Cu}-\text{O}\cdot-\text{N}<\}$ фрагментах, от антиферромагнитного к ферромагнитному при охлаждении и наоборот при нагревании.

При охлаждении высокотемпературной фазы $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{8\text{Et/Me}})_2][\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{8\text{Et/Me}})_2]$ с 300 до ~ 235 К значение $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается с 4.7 до 4.6 $\mu_{\text{В}}$, далее величина $\mu_{\text{эфф}}$ резко увеличивается до 5.2 $\mu_{\text{В}}$ при 195 К и плавно увеличивается при понижении температуры, достигая максимума 5.9 $\mu_{\text{В}}$ при 10 К. Во время нагревания кривая $\mu_{\text{эфф}}(T)$ воспроизводится в диапазоне температур 10–195 К, однако дальнейшее нагревание приводит к резкому уменьшению значения $\mu_{\text{эфф}}$ от 5.3 до 4.7 $\mu_{\text{В}}$ при температуре выше 270 К.

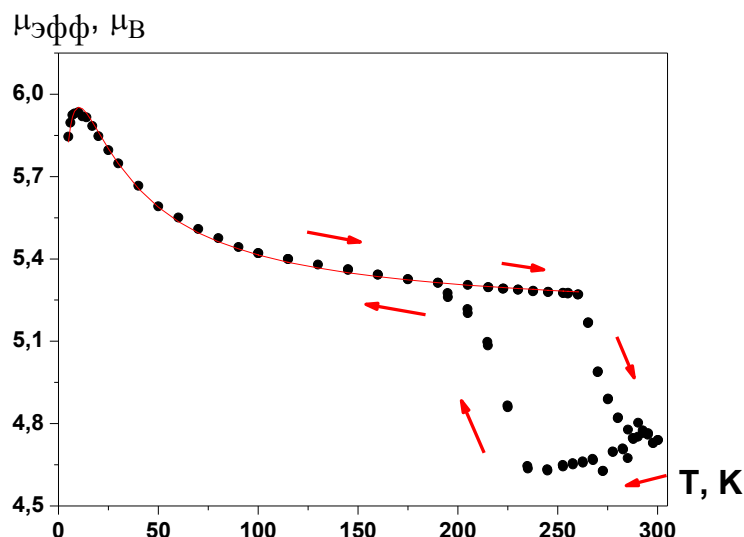


Рис. 19. Экспериментальная зависимость $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{8\text{Et/Me}})_2]$ $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{8\text{Et/Me}})_2]$, красная сплошная линия – теоретическая кривая [45].

Таким образом, исследователями был зафиксирован первый пример обратимой термически индуцируемой топохимической реакции, протекающей с сохранением кристалла (SC–SC) для комплекса переходного металла со стабильным нитроксильным радикалом.

Другим не менее интересным примером является комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{8\text{Me/Et}}]_\infty$, полученный при взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и $\text{L}^{8\text{Me/Et}}$ в *n*-гексане (Рис. 20 а), для которого было зафиксировано протекание нескольких твердофазных процессов [88].

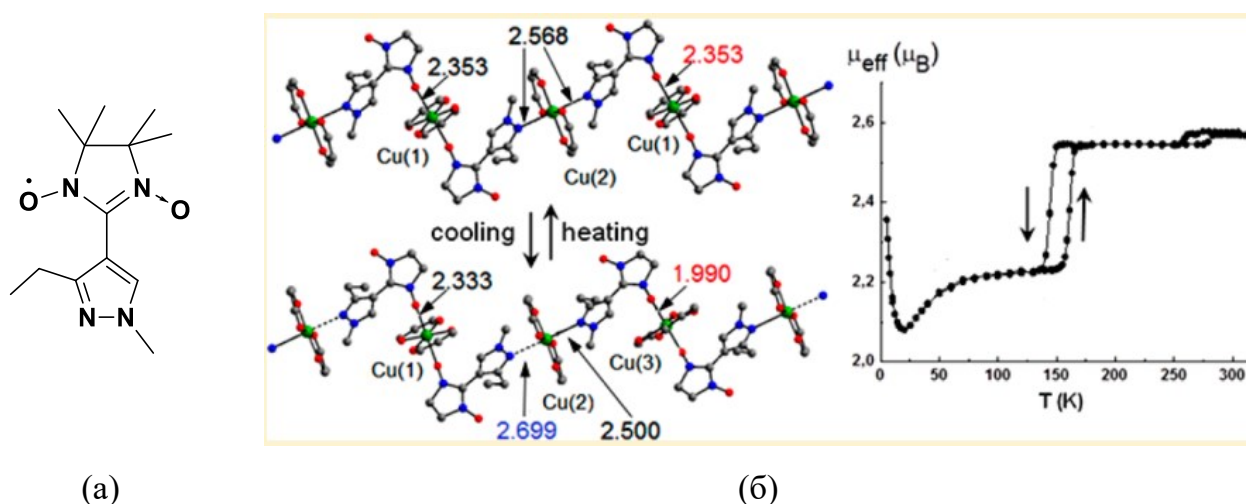


Рис. 20. (а) Структура $\text{L}^{8\text{Me/Et}}$; (б) структура и магнитные свойства комплекса [88].

При охлаждении комплекса ниже 260 К происходит твердофазная химическая реакция, которая приводит к деполимеризации цепей и образованию парного гетероспинового комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{8\text{Me/Et}})_2]$ $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{8\text{Me/Et}})_2]$. Дальнейшее охлаждение образца ниже 144 К приводит к спиновому переходу, сопровождающемуся резким уменьшением значения $\mu_{\text{эфф}}$ с 2.52 до 2.24 $\mu_{\text{В}}$. При нагревании порядок эффектов меняется на противоположный: сначала значение эффективного магнитного момента резко возрастает, а затем молекулярные фрагменты пары кластера объединяются в полимерные цепи. Этому каскаду структурных преобразований, вызванных температурой, соответствуют две петли гистерезиса на экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$: одна при высоких ($T_{\uparrow} = 283 \text{ К}$ и $T_{\downarrow} = 260 \text{ К}$) и другая при низких ($T_{\uparrow} = 161 \text{ К}$, $T_{\downarrow} = 144 \text{ К}$) температурах.

Дальнейшие исследования были посвящены модификации парамагнитного лиганда, а именно изучению влияния перемещения нитроксильной метки в пятое положение пиразольного цикла $\text{L}^{9\text{R}}$ (Рис. 21 а). При изучении продуктов взаимодействия $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолами $\text{L}^{9\text{R}}$, несущими парамагнитный заместитель в 5 положении пиразольного цикла, авторами был получен ряд комплексов, подобных по строению «дышащим кристаллам» с изомерными нитроксилами в 4 положении. Однако аналогичных структурных перестроек при изменении температуры для фаз $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{9\text{R}})]_{\infty}$ выявлено не было. И только один редкий пример комплекса молекулярного строения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{9\text{Me}})]_2$ (Рис. 21 б) был обнаружен, в твердой фазе которого происходит обратимый термически индуцируемый переход атомов O_{NO} из аксиального в экваториальное положение в обменных кластерах $\text{Cu}-\text{O}\bullet-\text{N}\langle$, сопровождающийся сменой слабого обменного взаимодействия на сильное антиферромагнитное (Рис. 21 в) [89].

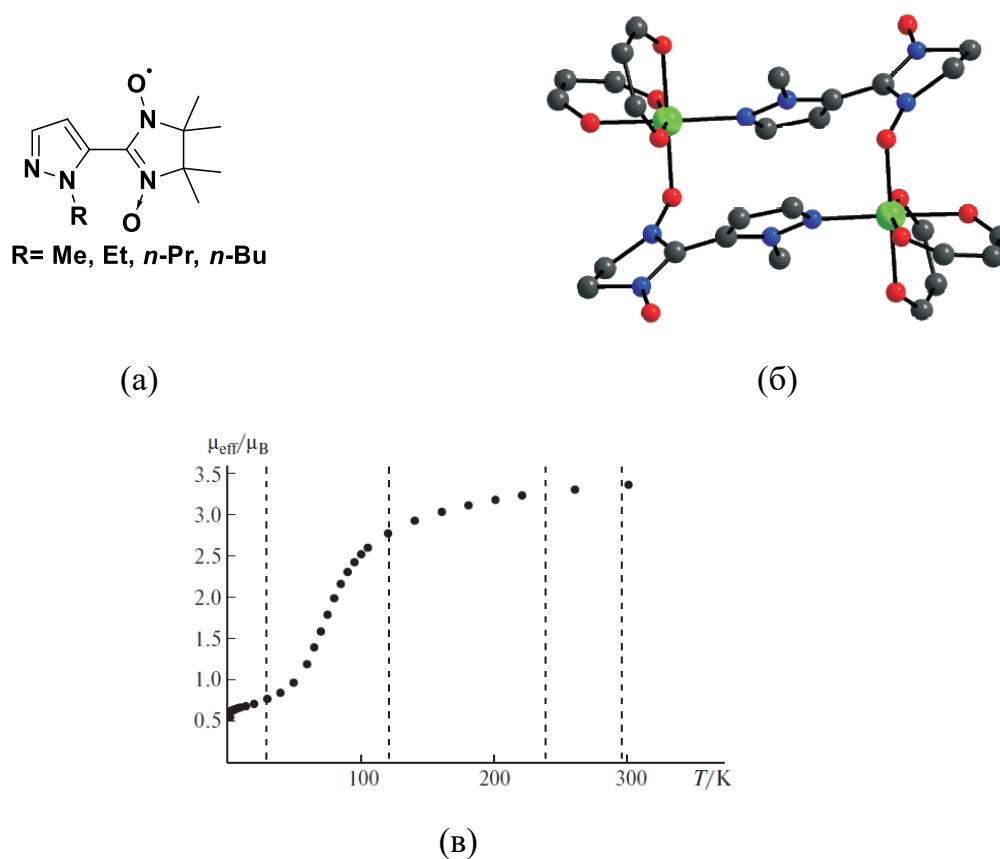


Рис. 21. (а) Структура L^{9R} ; (б) строение молекулы $[Cu(hfac)_2(L^{9Me})_2]_2$; (в) экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[Cu(hfac)_2(L^{9Me})_2]_2$ [89].

1.3 Комплексы с имидазолилзамещенными ННР

Взаимное расположение нитроксильного фрагмента и иминного атома N в молекуле имидазолилзамещенного ННР L^{10} (Рис. 22 а) топологически одинаково с расположением в пиразолил- или мета-пиридил-замещенных НР, чьим комплексам с $Cu(hfac)_2$ характерны спиновые переходы [42,85,90]. По этой причине спин-меченые производные имидазола также были вовлечены в исследования, посвященные спиновым переходам. Однако такая замена лиганда привела к обнаружению нового для ГС на основе нитроксильного эффекта.

Взаимодействие $Cu(hfac)_2$ с L^{10} при соотношении 1:2 приводит к образованию комплекса $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2]$ (Рис. 22 б), кристаллы которого под действием света или температуры самопроизвольно совершают прыжки и перемещения, в связи с чем они получили название «прыгающие» кристаллы [44].

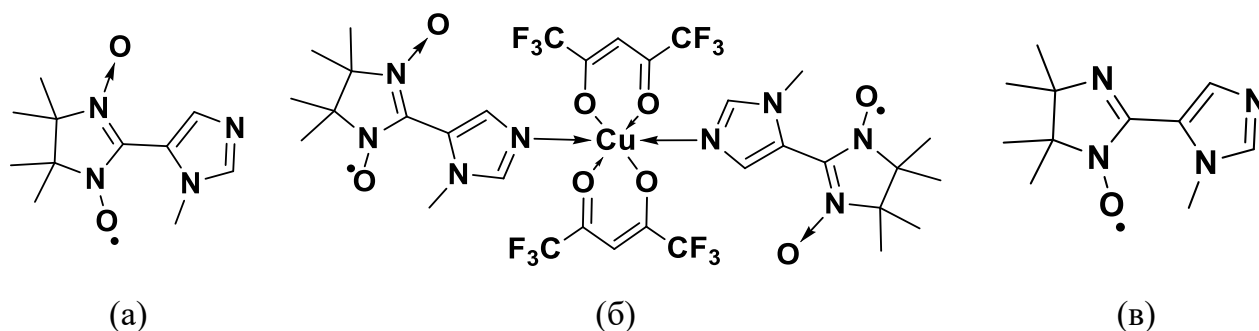


Рис. 22. (а) Структура L^{10} ; (б) Строение комплекса $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2]$; (в) структура L^{11} .

Было установлено, что наблюдаемые движения «прыгающих» кристаллов связаны с процессом отщепления кислорода под воздействием тепла и света, который сопровождается механической активностью кристаллов — «прыжками» — следствия резкого растрескивания кристаллов и последующего быстрого разлета образующихся осколков. Предположительно, O_2 сначала накапливается в полостях кристаллов как в контейнерах, а затем резко высвобождается, разрушая их. Образование кислорода происходит вследствие реакции дезоксигенирования, в ходе которой ГС с ННР постепенно превращается в комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{11})_2]$ с соответствующим ИНР (Рис. 22 в) и сопровождается выделением O_2 (Рис. 23).

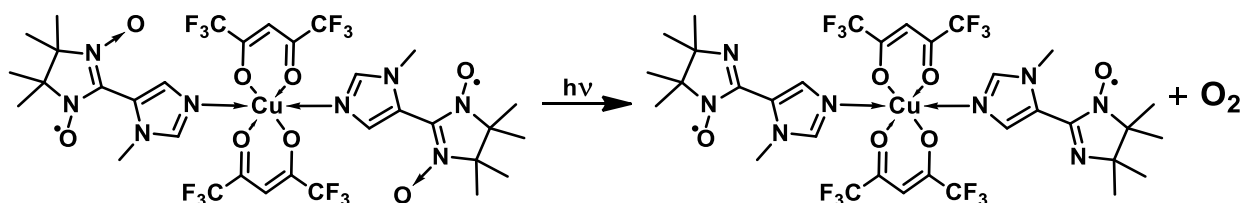


Рис. 23. Фотохимическое превращение $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2] \rightarrow [Cu(hfac)_2(L^{11})_2] + O_2$.

Также было показано, что данный эффект сохраняется при изменении иона металла. Так, при взаимодействии $M(hfac)_2$ (где $M = Cu, Mn, Co, Ni$) с L^{10} были получены комплексы $[M(hfac)_2(L^{10})_2]$, которые обладают практически идентичным строением молекул. По данным РСА в кристаллической структуре молекулы $[M(hfac)_2(L^{10})_2]$ упакованы схожим образом (Рис. 24). Особенностью строения молекулярной упаковки заключается в том, что атомы O_{NO} групп соседних молекул группируются четверками с более коротким расстоянием $O \dots O$ (3.67 – 3.77 Å) между центральными атомами.

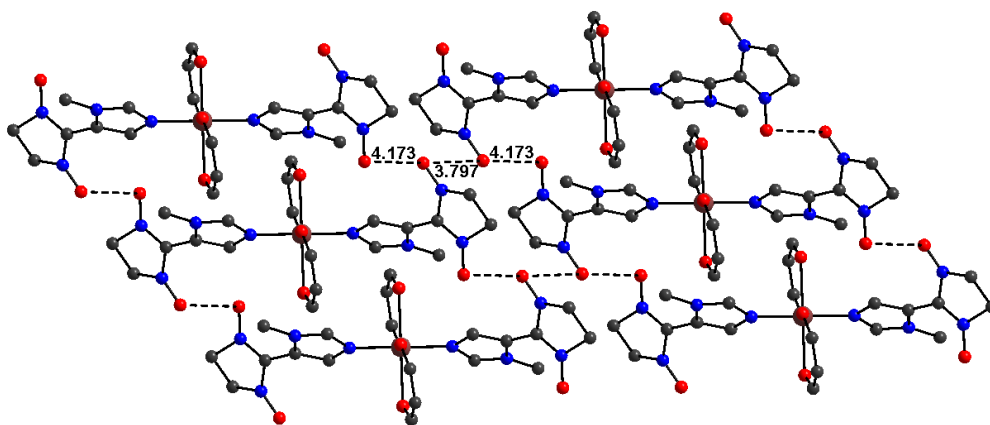


Рис. 24. Упаковка молекул $[M(\text{hfac})_2(\text{L}^{10})_2]$ на примере $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{10})_2]$, CH_3 - группы в имидазолиновом цикле, CF_3 - группы hfac и атомы H не показаны [44].

Дальнейшие исследования были посвящены модификации матрицы hfac металлосодержащих фрагментов (Рис. 25), которые приводили к получению комплексных ГС с отличной от $[M(\text{hfac})_2(\text{L}^{10})_2]$ упаковкой молекул и исчезновению какой-либо хемомеханической активности кристаллов [91].

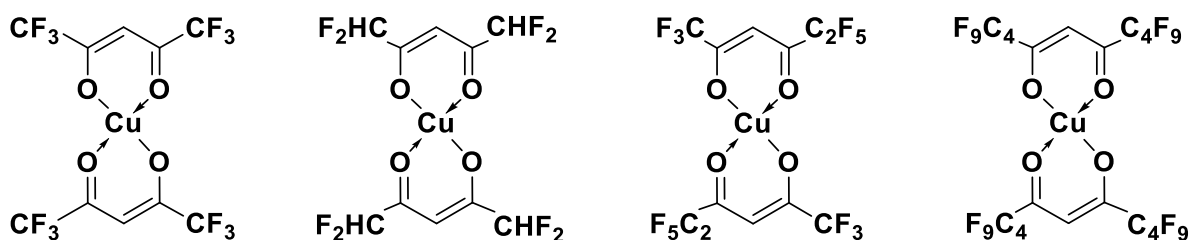


Рис. 25. Модифицированные матрицы hfac металлосодержащих фрагментов.

Следующий этап исследований был направлен на модификацию парамагнитного лиганда, а именно синтез дейтерированного аналога L^{12} и L^{13} – 2-(*N*-метил-1,2,3-триазол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил (Рис. 26). Близость структурных характеристик лигандов L^{12} и L^{13} к таковым для L^{10} позволяла надеяться на сходство упаковок твердых фаз их комплексов с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Было установлено, что только при изотопном замещении в парамагнитном лиганде сохранялась упаковка и наблюдалась хемомеханическая активность кристаллов. Комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{13})_2]$ хемомеханическую активность не проявлял.

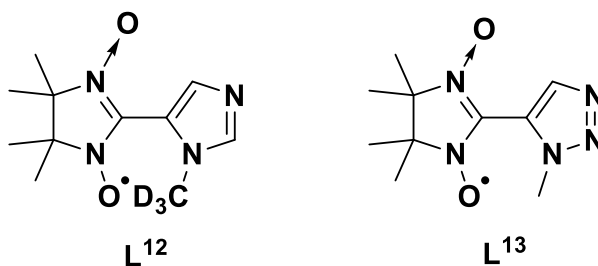


Рис. 26. Структуры НР L^{12} и L^{13} .

Наряду с модификацией парамагнитного лиганда и металлосодержащего фрагмента были исследованы твердые растворы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^{10})_x(L^{11})_{2-x}]$, в которых варьировали соотношение нитронилнитроксила L^{10} и иминонитроксила L^{11} . Было продемонстрировано, что $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^{10})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^{11})_2]$ образуют ограниченные области твердых растворов, примыкающие к индивидуальным фазам $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^{10})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^{11})_2]$. И только кристаллы твердых растворов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^{10})_x(L^{11})_{2-x}]$ с преобладанием L^{10} (в проведенных экспериментах $x > 1.72$) имеют упаковку, сходную с таковой для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^{10})_2]$, и способны к хемомеханической активности. Напротив, кристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^{10})_x(L^{11})_{2-x}]$ с преобладанием L^{11} характеризуются структурными параметрами, близкими к параметрам для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(L^{11})_2]$, и не проявляют никаких хемомеханических движений [92].

Поскольку литературный обзор построен так, что рассматриваются различные модификации парамагнитного лиганда, то стоит упомянуть об 2-имидазолиновых нитронилнитроксильных и иминонитроксильных радикалах, содержащих заместитель имидазол-4-ил (Рис. 27). Было показано, что полученные гетероспиновые комплексы с ними не проявляют ярких магнитно-структурных корреляций [93]. Однако, данные парамагнитные лиганды оказались перспективными для использования в качестве контрастных агентов для МРТ [94,95].

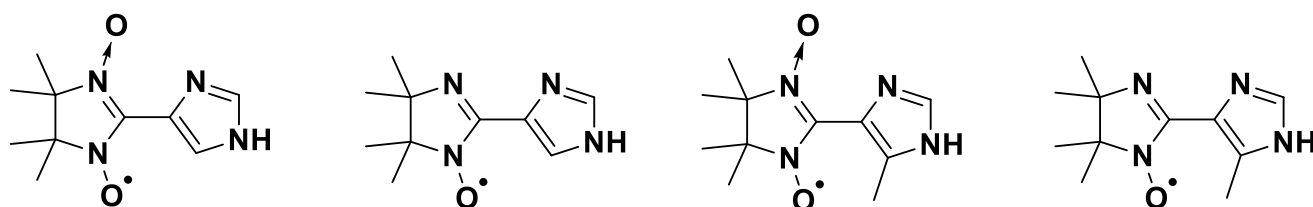


Рис. 27. Структуры нитронилнитроксильных и иминонитроксильных радикалов.

Замена алкильных заместителей в 4 и 5-ом положении 2-имидазолинового цикла на более объемные, а именно спироциклопентильные (Рис. 28), увеличила экранирование

нитроксильной группы и повысила кинетическую устойчивость в водных растворах, что благоприятно для использования нитроксильных радикалов в медицинской практике, например, в качестве контрастных агентов для МРТ. В частности, был синтезирован радикал L^{14} и проверена его устойчивость в водном растворе в обычных условиях и при нагревании [82,96]. Однако гетероспиновых комплексов с парамагнитным лигандом L^{14} получено не было.

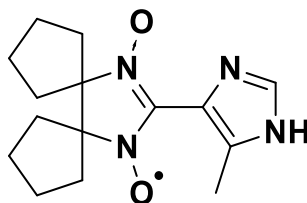
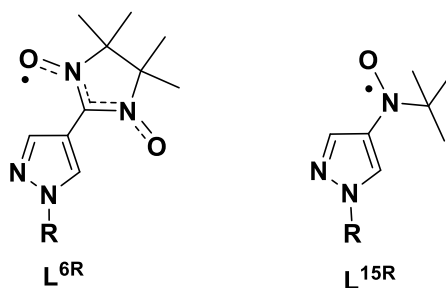


Рис. 28. Структура L^{14} .

1.4 Комплексы с ациклическими НР

Химия ациклических нитроксильных радикалов, в особенности арил-гетарилзамещенных НР, в последнее время находится в центре внимания исследователей, что обусловлено широкой возможностью их практического применения: редокс-активные материалы, фотопереключаемые молекулярные системы и т.д. [18]. Рассмотрим избранные примеры ГС на основе переходных ионов металлов с ациклическими (сопряженными) НР, проявляющих интересующие нас структурно-фазовые переходы.

Авторы [51] синтезировали топологически подобные L^{6R} *трет*-бутилнитроксилы L^{15R} (Рис. 29), что позволило экспериментально показать необходимость наличия координированного нитроксильного фрагмента в структуре ГС для реализации эффекта «дышащих кристаллов».



R= Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu

Рис. 29. Структуры НР.

Взаимодействие $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ со спин-мечеными пиразолами $\text{L}^{15\text{R}}$ в *n*-гексане или *n*-гептане приводит к образованию полимерно-цепочечных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{R}}]_\infty$ с мотивом «голова-голова». Было установлено, что при кристаллизации из *n*-гексана в твердую фазу выделялись комплексы с сольватными молекулами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{R}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$. Если же в качестве растворителя использовали *n*-гептан, то образовывались сольваты комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Et}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, при этом комплексы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15n\text{-Pr}}]_\infty$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15n\text{-Bu}}]_\infty$ – без сольватных молекул, но выяснить причину такого поведения авторам не удалось. Однако, стоит отметить, что $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ после удаления их из маточного раствора быстро теряли молекулы включенных растворителей. Тогда как комплексы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Et}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Et}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ были кинетически устойчивы (Рис. 30).

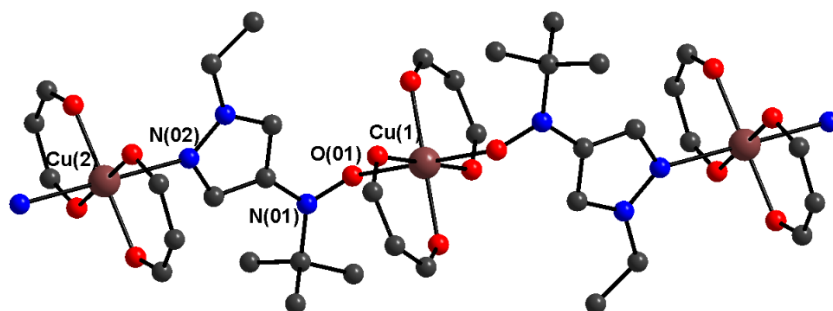
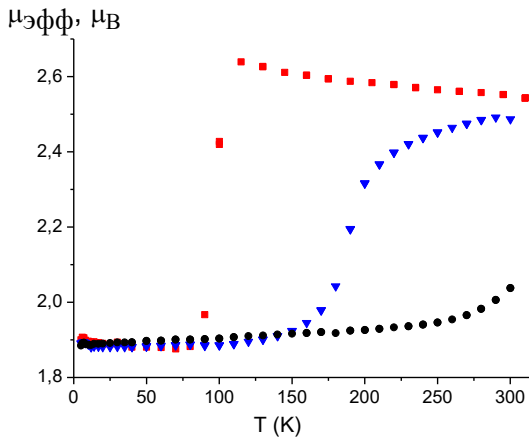


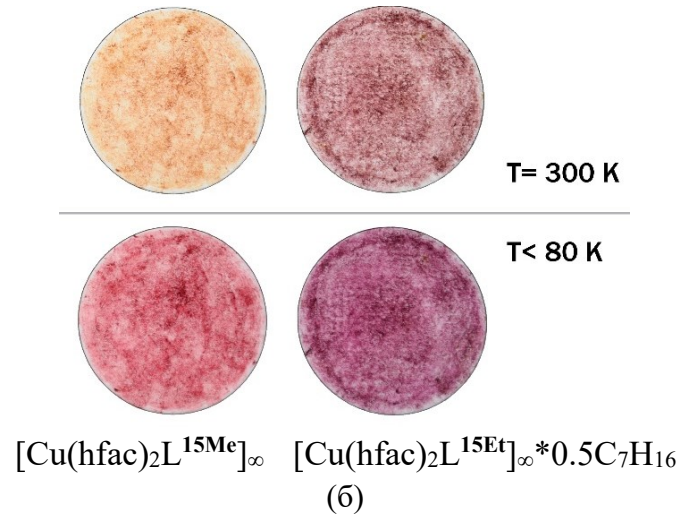
Рис. 30. Фрагмент цепи $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Et}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, молекула растворителя не изображена [51].

При исследовании структур методом РСА было показано, что при низких температурах для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ наблюдается сокращение расстояний $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ в узлах $\{\text{CuO}_6\}$. Для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15n\text{-Pr}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ в узлах $\{\text{CuO}_6\}$ расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ при 240 К намного короче, чем в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Et}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ и равны 2.220(3) Å, а при дальнейшем снижении температуры до 85 К они сокращаются до 2.019(2) Å. В комплексе $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15n\text{-Bu}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ уже при 240 К атомы O_{NO} располагаются в экваториальной плоскости (расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ 2.000(2) Å, $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ 1.930(2) Å), вытесняя в аксиальные позиции два атома O_{hfac} ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ 2.358(2) Å). Авторами было выдвинуто предположение, что в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15n\text{-Bu}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ уже при комнатной температуре геометрия соответствует низкоспиновому состоянию кластеров $>\text{N}=\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}=\text{N}<$.

Результаты магнетохимического исследования представлены на Рис. 31 а. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_\infty$ (■) при 310 К составляет 2.54 μB и согласуется с теоретической чисто спиновой величиной 2.45 μB для двух невзаимодействующих спинов с $S = \frac{1}{2}$ при $g = 2$. При дальнейшем охлаждении кривая $\mu_{\text{эфф}}(T)$ постепенно увеличивается до 2.64 μB при 115 К, указывая на доминирование ферромагнитных обменных взаимодействий. При охлаждении образца ниже 115 К, значение $\mu_{\text{эфф}}$ резко уменьшается до 1.88 μB , которое соответствует системе с одним неспаренным электроном, далее величина $\mu_{\text{эфф}}$ практически не меняется до гелиевых температур. Для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Et}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ (▼) величина $\mu_{\text{эфф}}$ при комнатной температуре равняется 2.49 μB и затем при охлаждении постепенно уменьшается до 2.35 μB , далее при пересечении температурной области 200–180 К быстро уменьшается до 1.90 μB и практически не изменяется до 2 К. В случае $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15n\text{-Pr}}]_\infty$ (●) значение $\mu_{\text{эфф}}$ равно 2.04 μB при 300 К и постепенно уменьшается, выходя на плато ~ 1.93 μB ниже 260 К. Из приведенных выше магнетохимических и рентгеноструктурных исследований авторы делают вывод, что комплексы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_\infty$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Et}}]_\infty \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ являются первыми примерами комплексов с *N-tert*-бутил-*N*-алкилпиразолонитроксилами, для которых зарегистрированы спиновые переходы, сопровождающиеся термохромным эффектом.



(a)



(б)

Рис. 31. (а) Экспериментальные данные для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_{\infty}$ (■), $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Et}}]_{\infty} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ (▼) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15n\text{-Pr}}]_{\infty}$ (●), (б) термохромизм для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_{\infty}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Et}}]_{\infty} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ [51].

На монокристалле комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_{\infty}$ было изучено воздействие облучения [97]. Авторы ожидали, что облучение монокристалла переведет магнитное состояние из высокотемпературного в низкотемпературное. Однако было установлено, что при облучении монокристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_{\infty}$ на длине волны 540 нм, происходит фрагментация кристалла, начинают отделяться и разлетаться мелкодисперсные частицы, занимая весь доступный им объем, с образованием тонкой поликристаллической пленки (Рис. 32). Авторы подчеркивают, что фотоиндуцированная фрагментация происходит только ниже температуры спинового перехода (<115 K), а также, что полученная поликристаллическая пленка сохраняет все свойства, присущие ее кристаллическому аналогу.

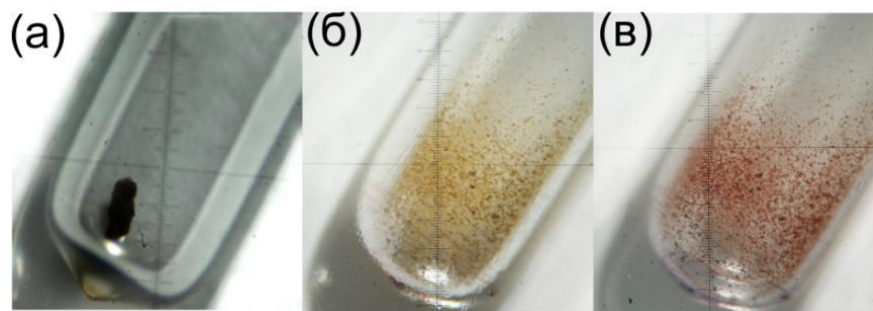


Рис. 32. (а) Монокристалл $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{15\text{Me}}]_{\infty}$ перед облучением; кристаллическая пленка, образовавшаяся под действием облучения, фотография сделана (б) при комнатной температуре, (в) при температуре жидкого азота [97].

Яркий результат описали японские ученые в статье [98]. При взаимодействии $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с пиридилзамещенным *tert*-бутилнитроксидом L^{16} (Рис. 33 а) образуется молекулярный комплекс состава $[\text{Cu}(\text{L}^{16})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (Рис. 33 б), в котором NO-группа участвует в образовании хелатного металлоцикла.

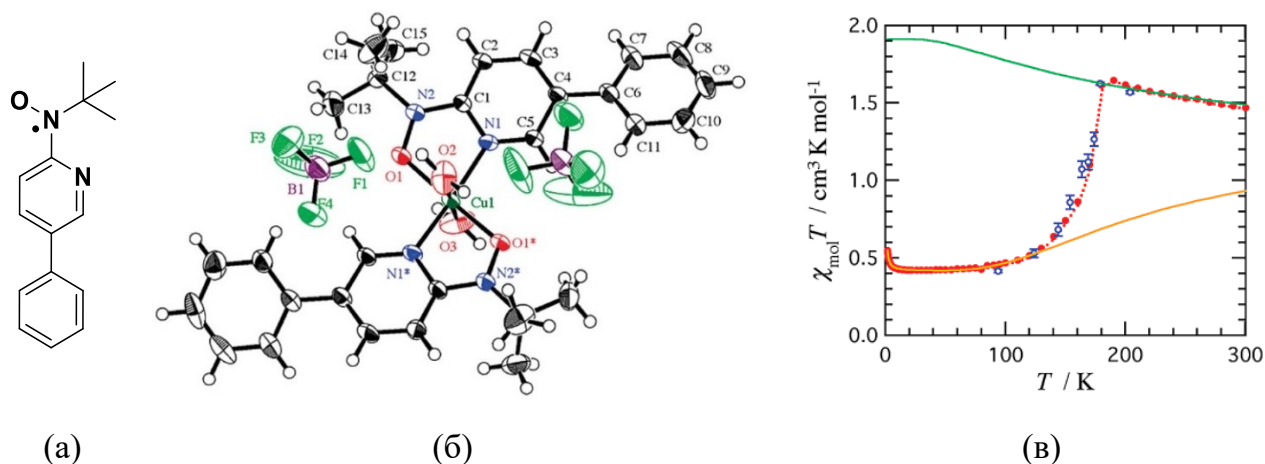


Рис. 33. (а) Структура L^{16} , (б) молекулярная структура $[\text{Cu}(\text{L}^{16})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$, (в) экспериментальная зависимость $\chi T(T)$ [98].

Было установлено, что происходит структурно-фазовый переход, сопровождающийся резким изменением величины $\chi T(T)$, в результате которого основное спиновое состояние изменяется с $S=3/2$ на $S=1/2$ при 175 К, а при нагревании изменяется пространственная группа этого соединения. Авторам удалось снять структуру монокристалла до и после перехода. При 204 К элементарная ячейка кристалла соответствует ромбической базоцентрированной ($C222_1$), при 94 К – ромбической примитивной ($P2_12_12_1$). Ион Cu имеет геометрию искажённого октаэдра, в котором аксиальные позиции занимают молекулы воды, а экваториальные – атомы N фенилпиридина и ONO группы, расстояние $\text{Cu}-\text{ONO}$ составляет 1.945(2) Å. Авторы обращают внимание на торсионный угол $\langle \text{Cu}-\text{O}-\text{N}-\text{C}_{2\text{py}} \rangle$ в зависимости от температуры, который при 204 К составил 3.3° , а при 94 К изменяется до 3.1° и 31.1° . Т.е. в процессе фазового перехода происходит изменение одного из двугранных углов: при 204 К комплекс практически плоский, в то время как при охлаждении плоскость, в которой располагается хелатный цикл, остается неизменной, а вторая часть выходит из нее. Таким образом, происходит изменение в геометрии перекрывания π^* -орбитали лиганда и $3d(x^2-y^2)$ – орбитали иона $\text{Cu}(\text{II})$, что и подтверждается магнетохимическими исследованиями (Рис. 33 в). При комнатной температуре величина χT равняется

$1.47 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($3.43 \text{ } \mu_B$), значение намного выше теоретического для 3 невзаимодействующих ПМЦ со спином равным $S=1/2$ ($3 \text{ } \mu_B$), при дальнейшем охлаждении образца до 175 К наблюдается небольшой рост χT , что указывает на наличие ферромагнитного обменного взаимодействия. Затем наблюдается резкое уменьшение χT до $0.38 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($1.74 \text{ } \mu_B$), что совпадает с теоретической величиной для одного невзаимодействующего ПМЦ с $S=1/2$ ($1.73 \text{ } \mu_B$). Переход является обратимым.

Также стоит выделить *трет*-бутиларилинитроксильный бирадикал L^{17} (Рис. 34 а). При взаимодействии смеси растворов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ в $\text{Et}_2\text{O}/n$ -гептан с L^{17} $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ при соотношении 1:1.5 образуется трехъядерный комплекс $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(L^{17})_2]$ (Рис. 34 б), который обладает магнитной аномалией с узкой петлей гистерезиса [38].

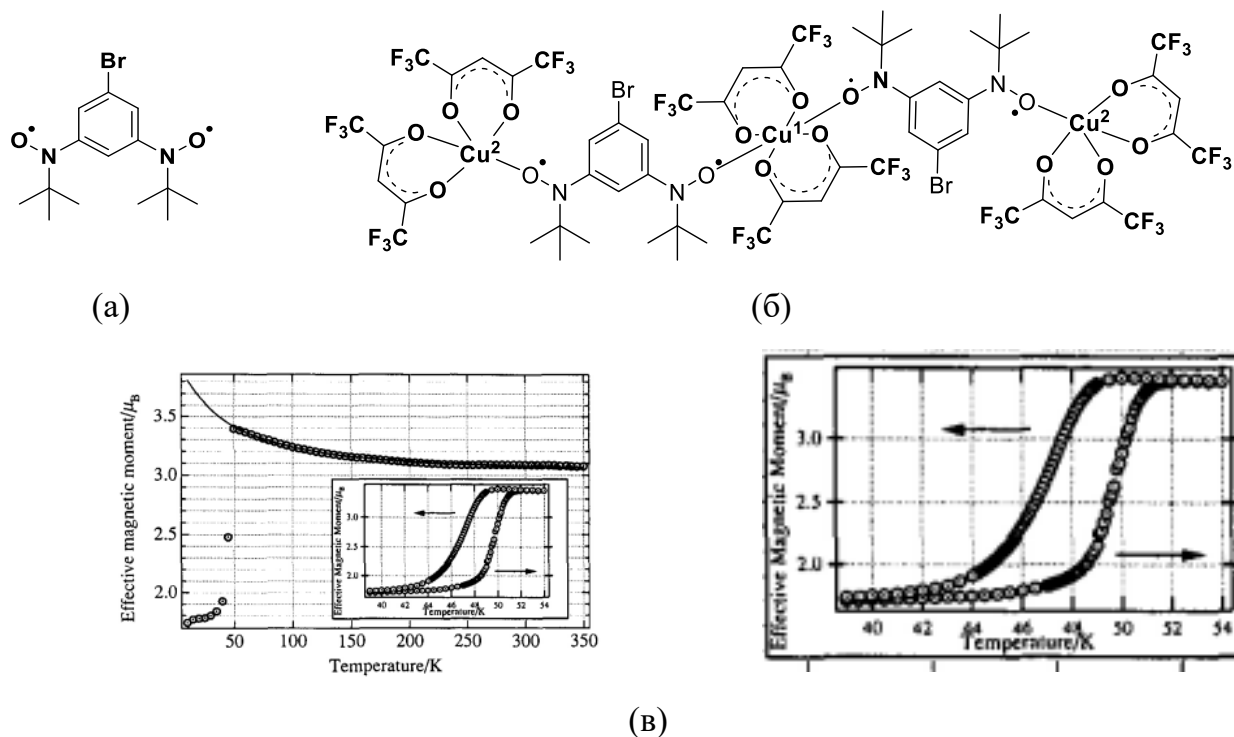


Рис. 34. (а) Структура L^{17} , (б) строение комплекса $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(L^{17})_2]$, (в) экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(L^{17})_2]$ [99].

Исследование $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(L^{17})_2]$ методом РСА показало, что в структуре имеется два типа атомов меди: центральный атом $\text{Cu}1$ имеет квадратно-бипирамидальное окружение, в аксиальном положении которого находятся атомы O_{NO} группы с расстоянием $\text{Cu}1-\text{O}_{\text{NO}}$ равным 2.4 \AA , в экваториальной плоскости располагаются атомы O_{hfac} с расстояниями $\sim 1.9-2.0 \text{ \AA}$. Атомы O_{NO} группы занимают вершины квадратных

пирамид у терминальных атомов меди с расстоянием $\sim 1.9 \text{ \AA}$, в основании которой расстояния $\text{Cu2-O}_{\text{hfac}} \sim 1.9 - 1.96 \text{ \AA}$. Такие расстояния между парамагнитными центрами благоприятны для реализации антиферромагнитного обменного взаимодействия в координационном узле $\{\text{Cu2O}_5\}$ и ферромагнитного обменного взаимодействия в $\{\text{Cu1O}_6\}$, эти предположения хорошо согласуются с магнетохимическими данными, представленными на Рис. 34 в. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 350 К составляет $3.08 \mu_{\text{В}}$ и при понижении температуры постепенно увеличивается, достигая максимума при 47 К. Дальнейшее охлаждение образца приводит к резкому уменьшению величины $\mu_{\text{эфф}}$ до $1.75 \mu_{\text{В}}$, что хорошо согласуется с теоретической чисто спиновой величиной для одного невзаимодействующего ПМЦ $1.73 \mu_{\text{В}}$ с $S=1/2$. Нагревание образца показало, что обратный резкий скачок происходит при 50 К, поэтому наблюдается петля гистерезиса.

Немного позже было изучено влияние внешнего давления на магнитные свойства твердой фазы $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{17})_2]$. На Рис. 35 представлена зависимость $\chi_p T(T)$. При атмосферном давлении кривая совпадает с Рис. 34 в. Однако при давлении 6 кбар на кривой зависимости не наблюдается никаких аномалий во всем температурном диапазоне, что указывает о подавлении каких-либо структурных перестроек в твердой фазе $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{17})_2]$ [100].

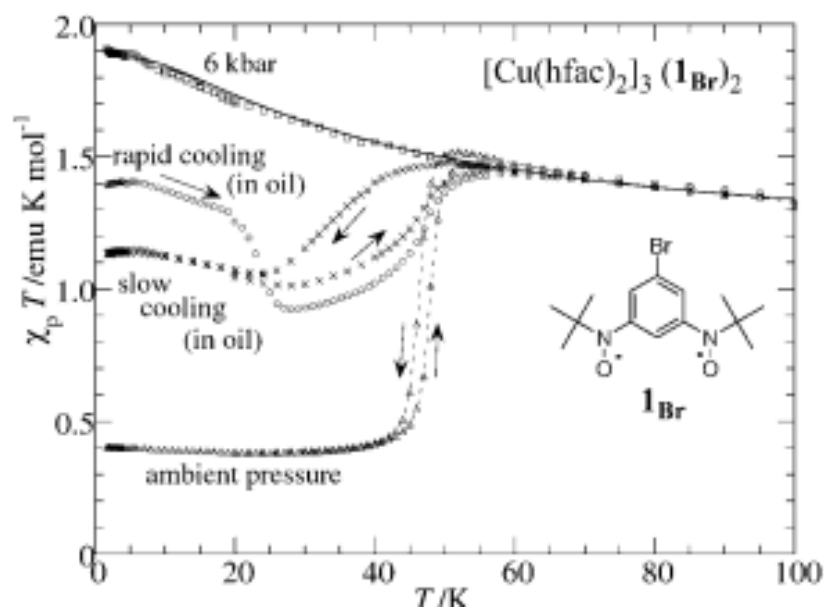


Рис. 35. Температурная зависимость $\chi_p T(T)$ для $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{17})_2]$ при атмосферном давлении (Δ), 6 кбар (\square) [100].

1.5 Постановка задачи исследования

Как видно из представленного в настоящем литературном обзоре материала, на сегодняшний день накоплен достаточно большой объем информации, связанный с разработкой синтеза как кинетически стабильных НР, так и гетероспиновых комплексов. Химия органических парамагнетиков и ГС на их основе продолжает непрерывно совершенствоваться, используя как известные методики, так и создавая новые. Несмотря на это, до сих пор вопрос предсказания проявления структурных фазовых переходов в тех или иных гетероспиновых соединениях остается открытым. Поэтому синтез и изучение новых парамагнитных радикалов и комплексов с ними в настоящее время является актуальной задачей.

В качестве заключения стоит отметить, что больше всего модификаций было осуществлено у пиразол- и пиридилзамещенных НР и детально изучены свойства ГС на их основе. В рамках данной диссертационной работы было решено расширить круг ациклических пиразолзамещенных НР путем смены положения парамагнитного фрагмента в $L^{15R} - L^R$ (5-(*N*-трет-бутил-*N*-оксиламино)-1-алкил-1*H*-пиразолы), а также получить и исследовать ГС с ними. Отдельной задачей также стояло изучение влияния увеличения алкильного заместителя в 1-ом положении имидазолзамещенного ННР L^{10} на эффект «прыгающих» кристаллов, а также на структуру и магнитные свойства образующихся КС.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

Используемые в работе 1-алкил-1*H*-пиразол [101], 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутан [102], 4,4,5,5-тетраметил-2-(1*H*-имидазол-4-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил [103], бис(гексафторацетилацетонато)-медь(II) [104], хлорохромат пиридиния (PCC) [105] были синтезированы по известным методикам. Коммерческие реактивы 1*H*-имидазол-4-карбальдегид (98%), диэтилсульфат (98%), 2-метил-2-нитропропан ($\geq 98\%$), *n*-бутиллития раствор (2.5 М в гексане), *трет*-бутиллития раствор (1.7 М в пентане) фирмы Sigma-Aldrich. ЗАО «Сода» - NaHCO₃ (сода пищевая). Растворители: ЗАО «Мосреактив» – этилацетат (ч), ООО Кузбассоргхим – эфир диэтиловый (ЧДА); АО «База № 1 Химреактивов» – хлористый метилен стабилизированный 0.5% этанола (хч), Sigma-Aldrich – Pentane (98%), ОАО «Реактив» – *n*-гептан (эталонный нормальный), Acros organics – *n*-октан (99+%), «Реахим» – *n*-нонан (ч), MERCK -*n*-декан ($\geq 94\%$), ОГУП «Омская фармацевтическая фабрика» – EtOH (95%) использовали без дополнительной очистки. *n*-гексан (х.ч., «компонент-реактив») АО «ВЕКТОН» – *n*-додекан (ч), MeOH для синтеза очищали по стандартным методикам, АО «База № 1 Химреактивов» – хлористый метилен (хч)[106].

2.2 Приборы и методы исследования

Для хроматографических процедур использовали пластины для ТСХ марки «Silica Gel 60 F₂₅₄, aluminium sheets», силикагель марки «0.063–0.200 мм для колоночной хроматографии» фирмы Merck и Al₂O₃ марки «ч», для хроматографии Донецкого завода. ИК-спектры в области 400-4000 см⁻¹ образцов, запрессованных в таблетки с KBr, записывали на спектрофотометре VECTOR-22 фирмы Bruker. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике BOETIUS и аппарате SMP3 фирмы «STUART». Микроанализы выполнены на CHNS-анализатор EA-3000, спектры ЯМР регистрировали на приборах «Bruker AV-300» (300 МГц для ¹H) и Bruker AV-400 (400.13 МГц для ¹H) BrukerDRX-500 (500.13 МГц для ¹H, 125.76 МГц для ¹³C) при температуре

25–30°C в качестве внутреннего стандарта использовали сигнал растворителя CDCl_3 δ_{H} 7.24 м.д., δ_{C} 77.16 м.д., в химическом сервисном центре коллективного пользования (ЦКП) Новосибирского института органической химии СО РАН им. Н. Н. Ворожцова. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) были выполнены в ЦКП «масс-спектроскопические исследования» МТИ СО РАН. Спектры были получены при прямом введении образцов с ионизацией на квадруполь-времяпролетном электроспрейном масс-спектрометре сверхвысокого разрешения Maxis 4G (Bruker Daltonics, Germany).

Магнетохимические измерения были проведены к.х.н. Богомяковым А.С. на СКВИД-магнетометре MPMSXL фирмы Quantum Design в температурном диапазоне 2-320 К. Эффективный магнитный момент вычисляли по формуле:

$$\mu_{\text{eff}}(T) = \left(\frac{3k}{N\beta^2} \cdot \chi T \right)^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2},$$

где N , k , β – число Авогадро, постоянная Больцмана и магнетон Бора соответственно.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов был выполнен д.х.н. Романенко Г.В., к.ф.-м.н. Летягиным Г.А.. Наборы отражений для монокристаллов соединений получены на автоматическом дифрактометре Apex Duo (Bruker) с криосистемой Cobra (Oxford Cryosystems) по стандартной методике. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов анизотропно для неводородных атомов. Позиции атомов H рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели наездника. Все расчеты проводились с использованием пакета программ SHELX [107,108].

Квантово-химические расчеты были проведены д.ф.-м.н. Морозовым. В.А.. Расчеты обменных интегралов выполнялись методом broken symmetry, [109] реализованным в квантовохимическом пакете ORCA 5.0 [110]. Для нахождения энергий спин-поляризованных состояний использовался гибридный функционал TPSSh и базис def2-TZVP (базис def2-QZVPP для Cu). Расчёт спиновой мультиплетной структуры гетероспиновых комплексов, проводили в рамках квантово-химического CASSCF/NEVPT2 подхода, значения параметров обменных взаимодействий получали на

основе решения обратной задачи в магнетохимическом пакете PH1 [111] с использованием спин-гамильтониана общего вида $H = \sum -2J_{ij} S_i S_j$.

Данные ЭПР были получены к.ф.-м.н. Вебером С.Л., Тумановым С.В.. Все ЭПР спектры были получены на коммерческом ЭПР спектрометре X/Q диапазона Bruker Elexsys E580, оснащенного системой гелиевого проточного охлаждения и температурным контроллером Oxford Instruments ($T = 4\text{--}300\text{ K}$). Образцы помещались в кварцевую ампулу ($OD = 2.8\text{ мм}$) в виде поликристаллических порошков. Спектры были получены в Q-диапазоне ($\nu \approx 34.1\text{ GHz}$) в процессе охлаждения от комнатной температуры до 30 K и последующего нагрева обратно до комнатной температуры. В течение эксперимента спектры записывались с температурным шагом в 25 K. Точность стабилизации температуры составляла $\pm 5\text{ K}$. Моделирование спектров производилось с помощью пакета easyspin для Matlab [112].

Данные температурной зависимости ИК-спектров были получены к.ф.-м.н. Вебером С.Л. и Минаковой О.В.. ИК-спектры поликристаллического порошка исследуемого соединения $\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_\infty$ были измерены в среднем ИК-диапазоне $4000\text{--}550\text{ см}^{-1}$ в температурном интервале $T = 8\text{--}300\text{ K}$ с шагом 2 K с помощью ИК-спектрометра Bruker Vertex 80v (Bruker Optics, Germany). Последовательность изменения температуры образца в ходе эксперимента была следующая: $300\text{K} \rightarrow 8\text{K} \rightarrow 300\text{K} \rightarrow 8\text{K} \rightarrow 300\text{K}$. Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} . Для записи ИК-спектров исследуемый поликристаллический порошок $\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_\infty$ был нанесен на внутреннюю поверхность таблетки KBr (200 мг), а затем накрыт второй аналогичной таблеткой. Такой способ приготовления образца позволяет избежать влияния прессования исследуемого комплекса на характер термоиндуцированных магнитоструктурных перестроек [113].

Циклическая вольтамперометрия была выполнена сотрудниками ИОХ РАН Сыроешкиным М.А., Акыевой А.Я.. Циклические вольтамперограммы для 1^{R} и L^{R} записывали на приборе digital potentiostat IPC-Pro-MF (Econix) в диапазоне от -3.5 до 2.5 В для 1^{R} и от -2 до 2.5 В для L^{R} . Измерения проводили в сухом боксе в атмосфере Ar ($\text{CO}_2 < 2\text{ ppm}$) в фоновом электролите с концентрацией $1^{\text{R}}, \text{L}^{\text{R}}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}$) $3 \cdot 10^{-3}\text{ М}$ в стандартной трехэлектродной ячейке при скорости развертки потенциала 100 мВ/с . Рабочим электродом служил стеклоуглеродный дисковый электрод с диаметром диска

1.7 мм. Перед использованием его поверхность полировали до достижения зеркального блеска. В качестве вспомогательного электрода использовали прокаленную Pt проволоку, а в качестве электрода сравнения Ag/AgCl. Калибровали электрод сравнения относительно пары ферроцен/ферроцений ($E^0 = 0.400 \text{ V}$ отн. НВЭ). Фоновый электролит представлял собой 0.1 М раствор Bu_4NBF_4 (99%, Sigma Aldrich) в CH_3CN ($\geq 99.9\%$, HPLC Gradient grade, Fisher Chemical) с содержанием воды, не превышающим 20 ppm (Mettler-Toledo Titrator C10SD).

2.3. Синтез целевых соединений

2.3.1. Перечень синтезированных органических лигандов

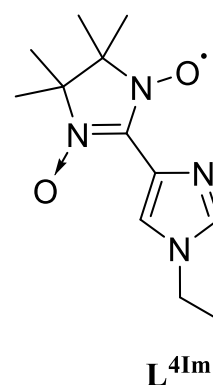
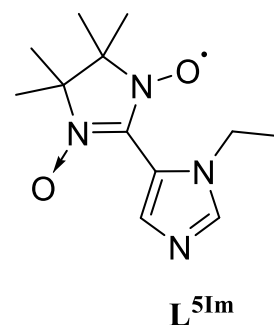
В разделе приведена сводная Таблица 2 по целевым синтезированным лигандам. Для более легкого восприятия каждому соединению присвоено обозначение, которое фигурирует в экспериментальной части и в обсуждении результатов.

Таблица 2. Синтезированные лиганды

Название	Формула	Обозначение
4,4,5,5,-тетраметил-2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил		L^{5Im}
4,4,5,5,-тетраметил-2-(1-этилимидазол-4-ил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил		L^{4Im}
5-(<i>N</i> - <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -оксиламино)-1-метил-1 <i>H</i> -пиразол		L^{Me}
5-(<i>N</i> - <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -оксиламино)-1-этил-1 <i>H</i> -пиразол		L^{Et}
5-(<i>N</i> - <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -оксиламино)-1-пропил-1 <i>H</i> -пиразол		L^{n-Pr}
5-(<i>N</i> - <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -оксиламино)-1-изопропил-1 <i>H</i> -пиразол		L^{i-Pr}
2,2-диметил-1-(1-этил-1 <i>H</i> -пиразол-5-ил)пропан-1-он		PL^{Et}
2,2-диметил-1-(1-пропил-1 <i>H</i> -пиразол-5-ил)пропан-1-он		PL^{n-Pr}

2.3.2 Синтез 2-имидазолин-1-оксидов ряда имидазола

2-(1-Этилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (**L^{4Im}**) и 2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (**L^{5Im}**). К суспензии имидазол-4-карбальдегида (1.5 г, 16 ммоль) в сухом ацетоне (15 мл) прибавляли диэтилсульфат (2.4 г, 16 ммоль) и перемешивали при кипении без доступа влаги в течение 18 ч. Реакционную смесь нейтрализовывали смоченным водой избыточным количеством NaHCO₃, осадок отфильтровывали и промывали EtOH. Фильтрат высушивали над Na₂SO₄ и упаривали на ротационном испарителе. Остаток фильтровали через слой Al₂O₃ (1.5 × 10 см), используя в качестве элюента EtOAc. Фильтрат концентрировали в вакууме и получали 1.0 г светло-желтого масла, содержащего смесь изомеров 1-этил-1*H*-имидазол-4-карбальдегида и 1-этил-1*H*-имидазол-5-карбальдегида, которую далее вместе с 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутаном (1.2 г, 8 ммоль) растворяли в MeOH (10 мл). Раствор перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре и упаривали. К маслообразному остатку прибавляли EtOAc, выпавший осадок отфильтровывали, промывали EtOAc. Полученный осадок (0.752 г) растворяли в EtOH (15 мл), к раствору прибавляли MnO₂ (3.7 г), смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, фильтровали и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке с SiO₂ (1.5 × 50 см), используя в качестве элюентов смесь EtOAc с MeOH (10:1). Первой выходила фракция, содержащая нитроксил **L^{5Im}**, второй – его изомер **L^{4Im}**. Обе фракции упаривали, полученные продукты кристаллизовали из смеси CH₂Cl₂ с *n*-гептаном. Выход **L^{5Im}** 0.342 г (8.5% при расчете на 1*H*-имидазол-4-карбальдегид), кристаллы темно-синего цвета. Т.пл. 141-142°C (из смеси CH₂Cl₂/*n*-гептан), *R_f* 0.83 с EtOAc:MeOH (3:2) на пластинах “Aluminium oxide N/UV₂₅₄”. ИК-спектр, (KBr): $\tilde{\nu}$ 3415, 3096, 2990, 2933, 1715, 1676, 1583, 1493, 1456, 1421, 1399, 1386, 1364, 1351, 1327, 1250, 1231, 1216, 1166, 1140, 1122, 1050, 960, 925, 871, 840, 805, 754, 661, 608, 539 см⁻¹. Найдено (%): С, 57.1; Н, 7.4; N, 22.4. C₁₂H₁₉N₄O₂. Вычислено (%): С, 57.4; Н, 7.6; N, 22.3.



Выход L^{4Im} 0.223 г (5.6% при расчете на 1*H*-имидазол-4-карбальдегид), кристаллы темно-синего цвета. Т.пл. 121-122°C, R_f 0.70 с EtOAc:MeOH (3:2) на пластинах “Aluminium oxide N/UV₂₅₄”. ИК-спектр, (KBr): $\tilde{\nu}$ 3422, 3184, 3114, 2982, 2936, 1632, 1580, 1510, 1450, 1396, 1366, 1338, 1286, 1259, 1232, 1213, 1167, 1131, 1110, 1052, 1012, 987, 964, 867, 816, 786, 755, 665, 633, 542 cm^{-1} . Найдено (%): С, 57.3; Н, 7.6; N, 22.6. $C_{12}H_{19}N_4O_2$. Вычислено (%): С, 57.4; Н, 7.6; N, 22.3.

2-(1-Этилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (L^{4Im}). Смесь 4,4,5,5-тетраметил-2-(1*H*-имидазол-4-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (0.223 г, 1.0 ммоль), tBuOK (0.115 г, 1.02 ммоль) и ДМФА (5 мл) перемешивали в атмосфере Ar в течение 20 мин. К реакционной смеси прибавляли диэтилсульфат (0.154 г, 1.0 ммоль), после чего ее перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре и упаривали в вакууме. Продукт очищали с использованием колоночной хроматографии и получали 0.186 г (83%) нитроксила L^{4Et} .

2.3.3. Синтез комплексов $Cu(hfac)_2$ с нитроксилом L^{5Im}

$[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$. Раствор $Cu(hfac)_2$ (0.076 г, 0.16 ммоль) и L^{5Im} (0.08 г, 0.32 ммоль) в 2 мл ацетона разбавляли 3 мл EtOH и выдерживали 48 часов при $-18^\circ C$. Выпавшие кристаллы синего цвета отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 0.13 г (85%). Найдено (%): С, 42.3; Н, 4.4; N, 11.1; F 22.4. $C_{34}H_{40}CuF_{12}N_8O_8$. Вычислено (%): С, 41.7; Н, 4.1; N, 11.4; F, 23.3.

$[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_2$. Смесь навесок $Cu(hfac)_2$ (0.076 г, 0.16 ммоль) и L^{5Im} (0.04 г, 0.16 ммоль) растворяли в 2 мл $CH_2Cl_{2,сух.}$ затем добавляли 4 мл *n*-гексана и выдерживали 48 часов при $-18^\circ C$ без доступа влаги. Образовавшиеся кристаллы в виде сростков темно-синих призм отфильтровывали и промывали ледяным *n*-гексаном. Выход 0.098 г (80%). Найдено (%): С, 36.8; Н, 3.1; N, 7.5; F, 29.5. $C_{44}H_{42}Cu_2F_{24}N_8O_{12}$. Вычислено (%): С, 36.3; Н, 2.9; N, 7.7; F, 31.3.

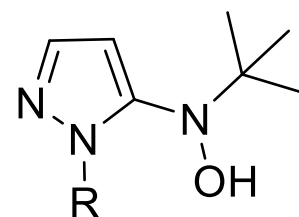
$\alpha-[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_\infty$. К раствору $Cu(hfac)_2$ (0.095 г, 0.2 ммоль) и L^{5Im} (0.05 г, 0.2 ммоль) в 1.5 мл CH_2Cl_2 , прибавляли 3 мл *n*-гексана и выдерживали при $-18^\circ C$ в течение 2 ч. Образовавшуюся смесь кристаллов, состоящую из темно-синих призм $[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_2$ и сине-зеленых иголок $\alpha-[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_\infty$ отфильтровывали, промывали

ледяным *n*-гексаном и высушивали на воздухе. Полученную смесь комплексов разделяли механически. Выход α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ – 0.078 г (53%), [Cu(hfac)₂L^{5Im}]₂ – 0.01 г (6%). После фильтрации, в течение 30 мин. из оставшегося маточного раствора, как правило, выпадали кристаллы исключительно фазы α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, что позволяло увеличить суммарный выход целевого продукта до 73%. Найдено (%): С, 36.1; Н, 3.3; N, 7.7; F 30.8. С₂₂H₂₁CuF₁₂N₄O₆. Вычислено (%): С, 36.3; Н, 2.9; N, 7.7; F, 31.3.

β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ получали термовыдержкой ампулы с α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ в жидком азоте в течение 20 минут.

2.3.4 Синтез ациклических нитроксильных радикалов L^R

Общая методика синтеза гидроксиламинов 1^R (на примере *N*-трет-бутил-*N*-(1-этил-1*H*-пиразол-5-ил)гидроксиламина) (1^{Et}). К интенсивно перемешиваемому раствору 1-этил-1*H*-пиразола (0.6 г, 6.2 ммоль) в абсолютном ТГФ (30 мл) при –90°C в атмосфере Ar прибавляли по каплям 2.5М раствор *n*-BuLi в гексане (2.7 мл, 6.8 ммоль).



Реакционную смесь нагревали до –30°C, перемешивали в течение 30 мин, затем вновь охлаждали до –90°C и прибавляли раствор 2-метил-2-нитрозопропана (0.59 г, 6.8 ммоль) в 10 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь перемешивали ещё в течение 1 ч при –90°C и оставляли нагреваться до комнатной температуры. К полученной смеси прибавляли 10 мл воды и 20 мл CH₂Cl₂. Органическую фазу отделяли, водную фазу дополнительно обрабатывали CH₂Cl₂ (2x15 мл). Объединенные экстракты сушили над Na₂SO₄, растворитель отгоняли. Жидкий остаток желтого цвета фильтровали через слой Al₂O₃ (2x10 см), используя в качестве элюента CH₂Cl₂. Элюат бледно-желтого цвета упаривали, прибавляли к остатку *n*-гептан и оставляли на 12 ч при –15°C. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывали. Аналитически чистый продукт получали дополнительной перекристаллизацией из смеси Et₂O/*n*-гептан. Выход 0.46 г (41%). Т.пл. 112–113°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3198, 2976, 2938, 2875, 1733, 1521, 1470, 1445, 1413, 1388, 1358, 1308, 1207, 1163, 1091, 1062, 1026, 980, 958, 936, 893, 780, 722, 638, 567, 489, 426 см⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.15 (s, 9 H, *t*-Bu), 1.33 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, Me), 4.08 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, N-CH₂),

6.17 (s, 1H, 4-H (pz)), 6.36 (s, 1H, 3-H (pz)), 7.41 (d, $J = 2$ Hz, 1H, O-H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 146.9 [5-C (pz)], 138.0 [3-C (pz)], 99.8 [4-C (pz)], 60.2 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 42.1 [CH_2CH_3], 25.4 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 15.0 [CH_2CH_3]. Найдено (%): C, 58.8, H, 9.3, N, 22.6. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ Вычислено (%): C, 59.0, H, 9.4, N, 22.9. HRMS (ESI⁺, 35eV) Найдено: 184.1445, [$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}$]⁺ вычислено: 184.1444. Найдено: 206.1263, [$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{ONa}$]⁺, вычислено: 206.1264.

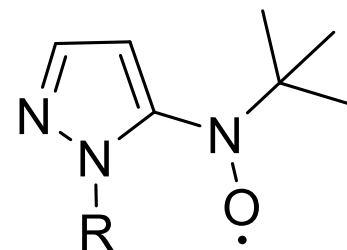
***N*-трет-бутил-*N*-(1-метил-1*H*-пиразол-5-ил)гидроксиламин (**1^{Me}**). Выход 0.54 г (52%). Т.пл. 127–129°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3210, 2978, 2937, 2872, 1741, 1526, 1478, 1463, 1414, 1389, 1359, 1292, 1231, 1205, 1166, 1056, 1015, 955, 941, 894, 779, 732, 701, 636, 566, 463 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.14 (s, 9 H, t-Bu), 3.65 (s, 3H, Me), 6.16(d, $J = 2$ Hz, 1 H, 4-H (pz)), 6.60 (s, 1 H, 3-H (pz)), 7.37 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, O-H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 147.7 [5-C (pz)], 137.9 [3-C (pz)], 100 [4-C (pz)], 60.5 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.1 [N- CH_3], 25.3 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. Найдено (%) C, 56.5, H, 8.9, N, 24.8. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ Вычислено (%): C, 56.8, H, 8.9, N, 24.8. HRMS (ESI⁺, 35eV) Найдено: 170.1285, [$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}$]⁺, вычислено: 170.1288. Найдено: 192.1107 [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{ONa}$]⁺, вычислено: 192.1107.**

***N*-трет-бутил-*N*-(1-пропил-1*H*-пиразол-5-ил)гидроксиламин (**1^{n-Pr}**). Выход 0.55 г (61%). Т.пл. 70–72 °C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3202, 2965, 2939, 2879, 1741, 1519, 1470, 1439, 1409, 1389, 1361, 1310, 1272, 1230, 1205, 1157, 1072, 1056, 1023, 959, 947, 906, 894, 876, 782, 755, 728, 703, 661, 651, 566, 471 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.85 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 1.15 (s, 9 H, t Bu), 1.81 (m, $J = 7.2$ Hz, 2 H, CH_2), 3.99 (m, $J(\text{CH}_2) = 7.3$ Hz, 2 H, N- CH_2), 6.02 (s, 1 H, 4-H (pz)), 6.17 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-H (pz)), 7.42 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, O-H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 147.2 [5-C (pz)], 138.0 [3-C (pz)], 99.8 [4-C (pz)], 60.3 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 49.0 [CH_2Et], 25.4 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 23.1 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$], 11.2 [$\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3$]. Найдено (%): C, 60.9, H, 9.2, N, 21.3. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено (%): C, 60.9, H, 9.7, N, 21.3. HRMS (ESI⁺, 35eV) Найдено: 198.1601. [$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}$]⁺, вычислено.: 198.1601. Найдено: 220.1421. [$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{ONa}$]⁺, вычислено: 220.1420.**

***N*-трет-бутил-*N*-(1-изопропил-1*H*-пиразол-5-ил)гидроксиламин (**1^{i-Pr}**). Выход 0.43 г (47%). Т.пл. 127-128°C, IR: $\tilde{\nu} = 3173, 2972, 2933, 2870, 1631, 1518, 1461, 1446, 1411, 1385, 1359, 1333, 1316, 1264, 1205, 1133, 1109, 1070, 1051, 1026, 957, 942, 896, 797, 787, 719, 687, 574, 516, 500, 437$ cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ (s, 9 H, t Bu), 1.36 (d,**

$J = 6.7$ Hz, 6 H, $C(\underline{C}H_3)_2$), 4.87 (m, $J_{CH} = 6.7$ Hz, 1 H, N-CH), 5.94 (s, 1 H, 4-H (pz)), 6.17 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, 3-H (pz)) 7.44 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H, O-H). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 146$ [5-C (pz)], 138.0 [3-C (pz)], 99.7 [4-C (pz)], 60.1 [$\underline{C}(\underline{C}H_3)_3$], 47.5 [$\underline{C}H(\underline{C}H_3)_2$], 25.5 [$\underline{C}(\underline{C}H_3)_3$], 22.4 [$\underline{C}H(\underline{C}H_3)_2$]. Найдено (%): C, 60.9, H, 10.6, N, 21.5. $C_{10}H_{19}N_3O$. Вычислено (%): C, 60.9, H, 9.6, N, 21.3. HRMS (ESI⁺, 35eV) Найдено: 198.1599. [$C_{10}H_{20}N_3O$]⁺, вычислено: 198.1601.

Общая методика синтеза ациклических нитроксилов L^R
(на примере 5-(*N*-*tert*-бутил-*N*-оксиламино)-1-этил-1*H*-пиразола (L^{Et})). К перемешиваемой при 0°C смеси (1^{Et}) (0.12 г, 6,5 ммоль), $NaHCO_3$ (0.12 г, 14.4 ммоль), CH_2Cl_2 (10 мл) и H_2O (4 мл) порциями прибавляли $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.22 г, 6.5 ммоль).



Органическая фаза приобретала ярко-оранжевую окраску. Двухфазную реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч, затем органическую фазу отделяли. Водную фазу дважды обрабатывали порциями CH_2Cl_2 по 10 мл. Объединённые органические экстракты сушили над Na_2SO_4 , фильтровали и упаривали в вакууме. Полученный остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (2×10 см, элюент – диэтиловый эфир). Растворитель из элюата отгоняли при пониженном давлении, полученный радикал L^{Et} – ярко-оранжевое масло, которое использовали для получения комплексов. HRMS (ESI⁺, 35eV) Найдено: 184.1444. [$C_9H_{18}N_3O$]⁺, вычислено: 184.1444. EPR: $g = 2.0118$; $a_N (>N-\bullet O) = 1.2086$ мТ.

5-(*N*-*tert*-бутил-*N*-оксиламино)-1-метил-1*H*-пиразол (L^{Me}) получали по аналогичной методике с тем отличием, что двухфазную реакционную смесь перемешивали в течение 2-3 ч. HRMS (ESI⁺, 35eV) Найдено: 170.1288. [$C_8H_{16}N_3O$]⁺, вычислено: 170.1288.

5-(*N*-*tert*-бутил-*N*-оксиламино)-1-пропил-1*H*-пиразол (L^{n-Pr}). Получали аналогично L^{Et} . HRMS (ESI⁺, 35eV) Найдено: 198.1601. [$C_{10}H_{20}N_3O$]⁺, вычислено: 198.1601. EPR: $g = 2.0128$; $A_N (>N-\bullet O) = 1.208$ мТ.

5-(*N*-*tert*-бутил-*N*-оксиламино)-1-изопропил-1*H*-пиразол (L^{i-Pr}) Получали аналогично L^{Et} . HRMS (ESI⁺, 35eV) Найдено: 198.1606. [$C_{10}H_{20}N_3O$]⁺, вычислено 198.1601.

2.3.5. Синтез комплексов с ациклическими нитроксильными радикалами

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_{\infty}$. $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (0.096 г, 0.20 ммоль) растворяли в 3 мл *n*-гептана при нагревании 50°C. К полученному горячему раствору прибавляли порциями по 100 мкл раствор нитроксила L^{Me} в 1 мл *n*-гептана, полученный из 0.04г (0.24 ммоль) $\mathbf{1}^{\text{Me}}$. Реакционную смесь выдерживали при 4°C в течение 12 ч. Выпавшие игольчатые кристаллы оранжево-коричневого цвета отфильтровали, промывали ледяным *n*-гептаном. Выход 0.76 г, (58%). Т.пл. 89.6-90°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3413, 2992, 1677, 1556, 1527, 1464, 1402, 1383, 1260, 1202, 1151, 1034, 846, 799, 727, 672, 591, 520, 490 cm^{-1} . Найдено (%) С, 33.5; Н, 2.5; N, 6.5, F, 34.9. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{CuF}_{12}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено (%) С, 33.5; Н, 2.5; N, 6.5; F, 35.3.

По аналогичной методике получали $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Me}})_2]$ с тем отличием, что кристаллизацию осуществляли при -18°C. Образовавшуюся смесь кристаллов, состоящую из оранжево-коричневого игл $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_{\infty}$ и оранжевых пластин $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Me}})_2]$, отфильтровывали, промывали ледяным *n*-гептаном и высушивали на воздухе. Полученную смесь комплексов разделяли механически. Выход $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Me}})_2]$ – 0.023 г (32%), $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_{\infty}$ – 0.01 г (14 %). Т.разл. 60.5-61.5°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3431, 3160, 2988, 1652, 1553, 1530, 1502, 1435, 1392, 1367, 1341, 1257, 1209, 1147, 1085, 1026, 951, 911, 794, 742, 720, 670, 592, 526 cm^{-1} . Найдено (%) С, 38.5; Н, 3.7; N, 10.0, F, 28.4. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{CuF}_{12}\text{N}_6\text{O}_6$. Вычислено (%) С, 38.4; Н, 3.7; N, 10.3; F, 28.0.

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ -I, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ -II, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ -III. Раствор нитроксила L^{Et} в 0.5 мл *n*-додекана, полученного из $\mathbf{1}^{\text{Et}}$ (0.04 г, 0.22 ммоль), прибавляли порциями по 100 мкл к раствору $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (0.089 г, 0.19 ммоль) в 3 мл *n*-додекана, полученного при нагревании до 50°C. Реакционную смесь выдерживали при 4°C в течение 15 мин. Выпавшие игольчатые кристаллы светло-оранжевого цвета, представляющие собой смесь всех трех модификаций $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$, быстро отфильтровали. Выход 0.06 г (50 %). Со временем кристаллы (от нескольких минут до нескольких суток) приобретают тёмно-зелёную окраску, вследствие твердофазной трансформации цепочечно-полимерных модификаций в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -II.

[Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-I. Cu(hfac)₂ (0.114 г, 0.24 ммоль) растворяли в 5 мл петролейного эфира (см. Приложение 5) при нагревании 50°C. К горячему раствору Cu(hfac)₂ порциями по 100 мкл прибавляли раствор нитроксила L^{Et} в 1 мл петролейного эфира, полученного из 1^{Et} (0.05 г 0.27 ммоль), и выдерживали при –18°C в течение 12 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали ледяным *n*-гексаном и сушили током воздуха в течение 5 мин. Продукт хранили в холодильнике при –18°C. Выход 0.075 г (48%), игольчатые кристаллы тёмно-зелёного цвета. Найдено (%): С, 34.6; Н, 2.8; N, 6.2; F, 34.6. C₁₉H₁₈CuF₁₂N₃O₅. Вычислено (%): С, 34.6; Н, 2.7; N, 6.4; F, 34.6. При выдерживании кристаллов [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-I в течение суток даже при низкой температуре они переходят в [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-II.

[Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-II. Синтез проводили по аналогичной [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-I методике с использованием в качестве растворителя *n*-гептана и выдерживанием реакционной смеси при 4°C в течение 12 ч. Образовавшиеся кристаллы в виде сростков игл зелёно-коричневого цвета промывали ледяным *n*-гептаном и сушили током воздуха в течение 5 мин. Выход 0.07 г (43%). Т. пл. 63.5-64.5°C. Найдено (%): С 35.3; Н 2.6; N 6.4; F 34.7. C₁₉H₁₈CuF₁₂N₃O₅. Вычислено (%): С 34.6; Н 2.7; N 6.4; F 34.6.

[Cu(hfac)₂L^{*n*-Pr}]_∞. Синтез проводили по аналогичной [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-I методике с использованием в качестве растворителя *n*-октана и выдерживанием реакционной смеси при 4°C в течение 12 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали холодным *n*-пентаном и сушили током воздуха в течение 10 мин. Продукт хранили в холодильнике при 4°C. Выход 0.77 г (66%), кристаллы в виде кубиков от темно-красного до желтого цвета. При проведении синтеза в *n*-нонane выход 0.93 г (80%), в *n*-декане 0.150 г (90%). Найдено (%): С, 35.7; Н, 2.9; N, 6.1; F, 33.9. C₂₀H₂₀CuF₁₂N₃O₅. Вычислено (%): С, 35.7; Н, 3.0; N, 6.2; F, 33.9.

[Cu(hfac)₂L^{*n*-Pr}]₂-I. Синтез проводили по аналогичной [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-I методике с использованием в качестве растворителя *n*-гексана и выдерживанием реакционной смеси при 4°C в течение 12 ч. Выход 0.30 г (26%); дихроичные кристаллы зелёно-коричневого цвета. Найдено (%): С, 35.6; Н, 2.8; N, 6.1; F, 33.9. C₂₀H₂₀CuF₁₂N₃O₅. Вычислено (%): С, 35.7; Н, 3.0; N, 6.2; F 33.9.

[Cu(hfac)₂L^{n-Pr}]₂-II. Cu(hfac)₂ (0.11 г 0.22 ммоль) растворяли в 2 мл *n*-нонана при нагревании 50°C. К горячему раствору Cu(hfac)₂ прибавляли раствор L^{n-Pr} в 0.5 мл *n*-нонана полученный из 1^{n-Pr} (0.05 г, 0.25 ммоль) и оставляли на 12 ч при 4°C. Выпавшую смесь кристаллов [Cu(hfac)₂L^{n-Pr}]_∞ и [Cu(hfac)₂L^{n-Pr}]₂-II отфильтровывали, промывали ледяным *n*-пентаном, сушили током воздуха в течение 5 мин, разделяли кристаллы механически и хранили их в холодильнике при 4°C. Выход [Cu(hfac)₂L^{n-Pr}]_∞ составил 0.053 г (37%), [Cu(hfac)₂L^{n-Pr}]₂-II – 0.035 г (24%), кристаллы зелёно-коричневого цвета. Найдено (%): С, 35.7; Н, 2.8; N, 6.0; F, 34.5. C₂₀H₂₀CuF₁₂N₃O₅. Вычислено (%): С, 35.7; Н, 3.0; N, 6.2; F, 33.9.

[Cu(hfac)₂L^{i-Pr}]_∞. Синтез проводили по аналогичной [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-I методике с использованием в качестве растворителя *n*-гексан и выдерживанием реакционной смеси при –18°C в течение 12 ч. Образовавшиеся кристаллы в виде пластинок оранжево-коричневого цвета промывали ледяным *n*-гексаном и сушили током воздуха в течение 5 мин. Выход 0.072 г (50%). Т. разл. 46.3–47.3°C. Найдено (%): С, 35.3; Н, 2.8; N, 5.9; F, 34.0. C₂₀H₂₀CuF₁₂N₃O₅. Вычислено (%): С, 35.6; Н, 3.0; N, 6.2; F, 33.8.

[Zn(hfac)₂L^{Et}]₂. Zn(hfac)₂*2H₂O (0.06 г, 0.12 ммоль) растворяли в 5 мл *n*-гептана и 10 мкл Et₂O при нагревании 50°C. К полученному раствору прибавляли порциями по 100 мкл раствор L^{Et} в 1 мл *n*-гептана, полученный из 1^{Et} (0.03 г, 0.16 ммоль) и оставляли на 12 ч при 4°C. Выпавший кристаллический продукт оранжево-коричневого цвета отфильтровывали, промывали холодным *n*-гептаном, сушили на воздухе в течение 10 мин и хранили в холодильнике при 4 °C. Выход 0.032 г (21%). Т. разл. 50°C. IR(KBr): $\tilde{\nu}$ 3414, 2989, 1650, 1558, 1532, 1489, 1258, 1206, 1148, 1096, 798, 743, 668, 586 см⁻¹. Найдено (%): С, 34.3; Н, 2.6; N, 6.1, F, 34.6. C₃₈H₃₆F₂₄N₆O₁₀Zn₂. Вычислено (%): С, 34.5; Н, 2.7; N, 6.4 F, 34.5.

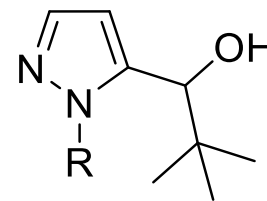
[Zn(hfac)₂L^{n-Pr}]₂. Комплекс получали в *n*-октане по методике аналогичной синтезу [Zn(hfac)₂L^{Et}]₂. Выход 0.046 г (20%). Т. разл. 48-49°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3402, 2981, 1651, 1558, 1532, 1490, 1409, 1372, 1259, 1206, 1148, 1096, 798, 743, 668, 586, 528 см⁻¹. Найдено (%): С, 35.1; Н, 3.0; N, 6.1, F, 33.4. C₂₀H₂₀F₁₂N₃O₅Zn. Вычислено (%): С, 35.5; Н, 3.0; N, 6.2, F, 33.7.

[Mn(hfac)₂L^{Et}]₂. Комплекс получали в *n*-гексане по методике аналогичной синтезу [Zn(hfac)₂L^{Et}]₂; кристаллы тёмно-синего цвета в виде сростков игл. Выход 0.023 г (13%).

Т. разл. 85°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3436, 2993, 1649, 1604, 1557, 1530, 1496, 1445, 1405, 1351, 1257, 1223, 1148, 1099, 1063, 943, 799, 742, 665, 584, 528 cm^{-1} . Найдено (%): С, 34.3; Н, 2.8; N, 6.5; F, 34.8. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{MnF}_{12}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено (%): С, 35.0; Н, 2.8; N, 6.5; F, 35.0.

2.3.6 Синтез диамагнитных структурных аналогов ациклических нитроксильных радикалов

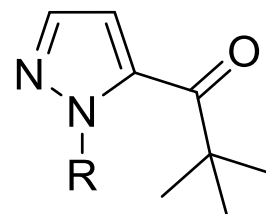
2,2-Диметил-1-(1-этил-1*H*-пиразол-5-ил)-пропан-1-ол (2^{Et}) К перемешиваемому при -90°C раствору 1-этил-1*H*-пиразола (1.3 г, 13.5 ммоль) в ТГФ (20 мл) прибавили в атмосфере аргона 2.5 М раствор *n*-BuLi в *n*-гексане (5.9 мл, 14.9 ммоль), затем охлаждение прекратили. После того как температура повысилась до -10°C реакционную смесь снова охладили до -90°C и по каплям прибавили к ней ДМФА (1.3 мл, 16.6 ммоль). Охлаждающую баню убрали, а смесь оставили нагреваться ~ 1.5 часа, затем добавили конц. HCl (2 мл) и нейтрализовали насыщенным водным раствором NaHCO_3 . Полученный продукт экстрагировали CH_2Cl_2 (2×20 мл); объединенные органические экстракты сушили над Na_2SO_4 , фильтровали через небольшой слой силикагеля (1×8 см) и упаривали. Полученный 1-этил-1*H*-пиразол-5-карбальдегид (1.45 г, 11.6 ммоль) вводили без дополнительной очистки, в растворе ТГФ (25 мл), в реакцию с 1.7 М раствором *t*-BuLi в *n*-пентане (7.6 мл, 12.8 ммоль), который прибавляли по каплям, в среде Ar при -80°C и интенсивном перемешивании. Охлаждение прекращали; после достижения комнатной температуры в реакционную смесь добавили конц. HCl (2 мл), нейтрализовали насыщенным раствором NaHCO_3 . Продукт экстрагировали CH_2Cl_2 (2×15 мл), объединенные экстракты сушили над Na_2SO_4 и концентрировали в вакууме. Остаток растворяли в минимальном количестве CH_2Cl_2 . Полученный раствор хроматографировали на колонке SiO_2 (2×10 см). Сначала элюировали побочные продукты CH_2Cl_2 , затем – целевой продукт с помощью EtOAc. Раствор упаривали, остаток перекристаллизовывали из смеси $\text{Et}_2\text{O}/n$ -гептан (3:1). Выпавшие кристаллы бледно-желтого цвета отфильтровывали. Выход 0.9 г (44%). Т. пл. $67.5\text{--}69.5^\circ\text{C}$. R_f 0.89 (SiO_2 , EtOAc). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3236, 3099, 3014, 2974, 2872, 1737, 1520, 1466, 1410, 1390, 1360, 1341, 1325, 1308, 1296, 1240, 1197, 1141, 1074, 1059, 1014, 973, 937, 896, 793, 768, 728, 663, 651, 479, 455, 415 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.95 (s, 9 H, ^tBu), 1.41 (t,



$J = 7.2$ Hz, 3 H, CH₃), 2.20 (br.s, 1 H, -OH), 4.13 (m, 2 H, N-CH₂), 4.50 (br. s, 1 H CH-OH), 6.18 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H, C(4)-H), 7.40 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H, C(3)-H). Найдено (%): C, 66.1; H, 10.0; N, 15.3. C₁₀H₁₈N₂O. Вычислено (%): C, 65.9; H, 9.9; N, 15.4.

2,2-Диметил-1-(1-пропил-1*H*-пиразол-5-ил)-пропан-1-ол (2^{n-Pr}) получали аналогично **2^{Et}**. $R_f = 0.80$ (SiO₂, EtOAc). Выход 1.2 г, 66%, масло жёлтого цвета. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.89 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz, CH₃), 0.95 (s, 9 H, ^tBu), 1.84 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.17 (br. s, 1 H, -OH), 4.01, (m, N-CH₂), 4.50 (s, 1 H, CH-OH), 6.19 (s, 1 H, C(4)-H), 7.40 (s, 1 H, C(3)-H). HRMS (ESI⁺, 35eV). Найдено: 197.1649. [C₁₁H₂₁N₂O]⁺, вычислено: 197.1648. Найдено: 219.1470 [C₁₁H₂₀N₂ONa]⁺, вычислено 219.1469.

2,2-Диметил-1-(1-этил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-он (PL^{Et}).
 К перемешиваемому раствору **2^{Et}** (0.2 г, 11 ммоль) в CH₂Cl₂ (15 мл) прибавили PCC (0.71 г, 33 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч, разбавляли Et₂O (20 мл), перемешивали в течение 20 мин и фильтровали через слой силикагеля (1×20 см, элюент - Et₂O). Фильтрат концентрировали в вакууме. Полученный раствор хроматографировали на колонке Al₂O₃ (1×10 см, элюент – CH₂Cl₂). Растворитель из элюата отгоняли при пониженном давлении, полученный **PL^{Et}** – масло бледно-желтого цвета. Выход 0.11 г (56%). $R_f = 0.87$ (Al₂O₃, CH₂Cl₂). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3111, 2978, 2936, 2874, 1730, 1668, 1504, 1478, 1445, 1400, 1368, 1311, 1261, 1238, 1203, 1170, 1070, 1028, 974, 932, 921, 793, 763, 699, 611, 538 см⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.32 (s, 9 H, ^t-Bu), 1.37 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, Me), 4.46 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, N-CH₂), 6.79 (br. s, 1H, 4-H (pz)), 7.45 (br. s, 1H, 3-H (pz)). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 198.7 [C(O)C(CH₃)₃], 137.1 [3-C (pz)], 135.9 [5-C (pz)], 110.2 [4-C (pz)], 47.6 [CH₂CH₃], 44.4 [C(CH₃)₃], 27.7 [C(CH₃)₃], 15.6 [CH₂CH₃]. HRMS (ESI⁺, 35eV). Найдено: 181.1334 [C₁₀H₁₇N₂O]⁺, вычислено 181.1335.



2,2-Диметил-1-(1-пропил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-он (PL^{n-Pr}) получали аналогично **PL^{Et}**; масло бледно-желтого цвета. Выход 0.38 г (79%). $R_f = 0.84$ (Al₂O₃, CH₂Cl₂). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3324, 2968, 2876, 1670, 1504, 1479, 1463, 1398, 1366, 1311, 1202, 1170, 1069, 1014, 941, 922, 899, 793, 764, 657, 612, 544 см⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H, Me), 1.31 (s, 9 H, ^tBu), 1.76 (m, $J = 7.4$ Hz, 2 H, -CH₂-CH₂-CH₃), 4.38 (m, $J = 7.4$ Hz, 2 H, N-CH₂), 6.80 (br.s, 1 H, 4-H (pz)), 7.44 (br.s, 1 H, 3-H

(pz)). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 136.9 [3-C (pz)], 136.0 [5-C (pz)], 110.3 [4-C (pz)], 53.9 [NCH_2], 44.39 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 23.8 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 10.9 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]. HRMS (ESI⁺, 35eV). Найдено: 195.1493 [$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$]⁺, вычислено 195.1492.

2.3.7. Синтез комплексов с пивалоилпиразолами PL^{R}

[Cu(hfac)₂PL^{Et}]_∞. Смесь Cu(hfac)₂ (0.08 г, 0.17 ммоль) и PL^{Et} (0.03 г, 0.17 ммоль) растворяли в 1.5 мл CH_2Cl_2 и добавляли 0.5 мл *n*-гептана. Полученную смесь зелёного цвета выдерживали в открытом сосуде при 4°C. Через 20 ч выпавшие кристаллы зелёного цвета отфильтровывали. Выход 0.1 г (92%). Т. разл. 50-52°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3446, 2985, 1666, 1643, 1604, 1560, 1531, 1482, 1403, 1356, 1316, 1256, 1224, 1148, 1108, 971, 944, 922, 800, 766, 746, 680, 596, 528 cm^{-1} . Найдено (%): C, 36.6; H, 2.6; N, 4.0, F, 35.4. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuF}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено (%): C, 36.5; H, 2.7; N, 4.3 F, 34.7.

[Cu(hfac)₂(PL^{*n*-Pr})₂]. Смесь $\text{PL}^{\text{n-Pr}}$ (0.07 г, 0.36 ммоль) и Cu(hfac)₂ (0.086 г, 0.18 ммоль) растворяли в 5 мл Et_2O и оставляли на 12 ч при 4°C. Выпавший кристаллический продукт светло-зелёного цвета отфильтровывали, промывали ледяным *n*-гептаном, сушили на воздухе в течение 5 мин и хранили в холодильнике при 4°C. Выход 0.012 г (4%). Т. разл. 42°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3442, 2970, 2878, 1665, 1644, 1510, 1485, 1400, 1369, 1315, 1257, 1216, 1150, 1105, 1088, 1036, 946, 921, 831, 809, 770, 679, 595 cm^{-1} . Найдено (%): C 45.0; H 4.7; N, 6.3, F 25.9. $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{CuF}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено (%): C, 44.4; H, 4.4; N, 6.5 F, 26.3.

[(Cu(hfac)₂)₃(PL^{*n*-Pr})₂]. Смесь $\text{PL}^{\text{n-Pr}}$ (0.05г, 0.26 ммоль) и Cu(hfac)₂ (0.18 г, 0.39 ммоль) растворяли в 5 мл Et_2O и оставляли на 12 ч при -18°C. Выпавший кристаллический продукт зелёного цвета отфильтровывали, промывали ледяным *n*-гептаном, сушили на воздухе и хранили при 4°C. Выход 0.13 г (28%). Т. разл. 45°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ 3435, 2979, 1642, 1610, 1561, 1534, 1480, 1401, 1357, 1260, 1029, 1149, 1107, 950, 922, 804, 767, 746, 681, 597, 529 cm^{-1} . Найдено (%): C, 35.2; H, 2.4; N, 3.2, F, 37.1. $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{Cu}_3\text{F}_{36}\text{N}_4\text{O}_{14}$. Вычислено (%): C, 34.3; H, 2.3; N, 3.1 F, 37.5.

[Cu(hfac)₂(PL^{*n*-Pr})₂] и [(Cu(hfac)₂)₃(PL^{*n*-Pr})₂]. Смесь $\text{PL}^{\text{n-Pr}}$ (0.05 г, 0.26ммоль) и Cu(hfac)₂ (0.12 г, 0.26 ммоль) растворяли в 5 мл Et_2O и оставляли на 12 ч при 4°C. Выпавшую кристаллическую смесь продуктов отфильтровывали, промывали ледяным *n*-гептаном, сушили на воздухе и хранили при 4°C. Выход Σ 0.15 г.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.

3.1. Синтез, строение и свойства 2-(1-этилимидазол-5(4)-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидов (L^{5Im}) и (L^{4Im})

В литературном обзоре главы 1.3 показано, что к настоящему моменту с целью выявления факторов, благоприятствующих проявлению хемомеханической активности гетероспиновых комплексов $[M(hfac)_2(L^{10})_2]$, были проведены исследования, преимущественно направленные на модификацию металлосодержащей матрицы. При этом влияние строения парамагнитного органического лиганда, а именно увеличение алкильного заместителя в 1-ом положении имидазольного цикла, на проявление эффекта в комплексах до настоящего времени не было изучено. По этой причине на первом этапе данного исследования стояла задача, посвященная разработке метода синтеза L^{5Im} – 2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила.

Опираясь на данные из литературного обзора [44], было опробовано два пути синтеза целевого соединения L^{5Im} . Первый из них предполагал введение этильного заместителя в имидазольный цикл готового НР (Схема 1). Для этого дигидроксиимидазолидин, полученный в результате реакции конденсации имидазол-4-карбальдегида и 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутана (БГА), окисляли действием PbO_2 , что приводило к образованию промежуточного радикала **3**. Однако последующая стадия алкилирования калиевой соли **3** действием диэтилсульфата (Et_2SO_4) приводила к образованию смеси изомеров нитроксидов, в которой основным продуктом являлся 2-(1-этилимидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил L^{4Im} (выход 83%), а выход целевого L^{5Im} составил лишь ~5 %.

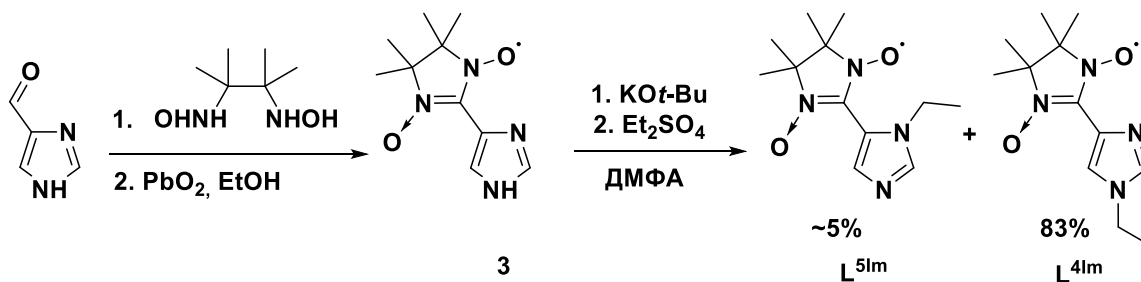


Схема 1. Первый подход к синтезу нитроксидов L^{5Im} и L^{4Im} .

Результативным оказался второй подход к синтезу L^{5Im} (Схема 2), предполагающий введение этильного заместителя в имидазольный цикл предшествующего дигидроксиимидазолидину имидазол-4(5)-карбальдегида [114]. Взаимодействие последнего с Et_2SO_4 в ацетоне давало смесь изомеров 1-этил-1*H*-имидазол-4- (4) и 1-этил-1*H*-имидазол-5-карбальдегида (5) с общим выходом 43%, которую далее без разделения вводили в конденсацию с БГА в MeOH. Полученную таким образом смесь продуктов конденсации 6 и 7 окисляли MnO_2 в EtOH, образующиеся при этом целевой нитроксил L^{5Im} и его изомер L^{4Im} разделяли с помощью колоночной хроматографии. В результате L^{5Im} и L^{4Im} были выделены с выходами 46% и 30%, что из расчета на исходный 1*H*-имидазол-4-карбальдегид составляли 8.5% и 5.6% соответственно.

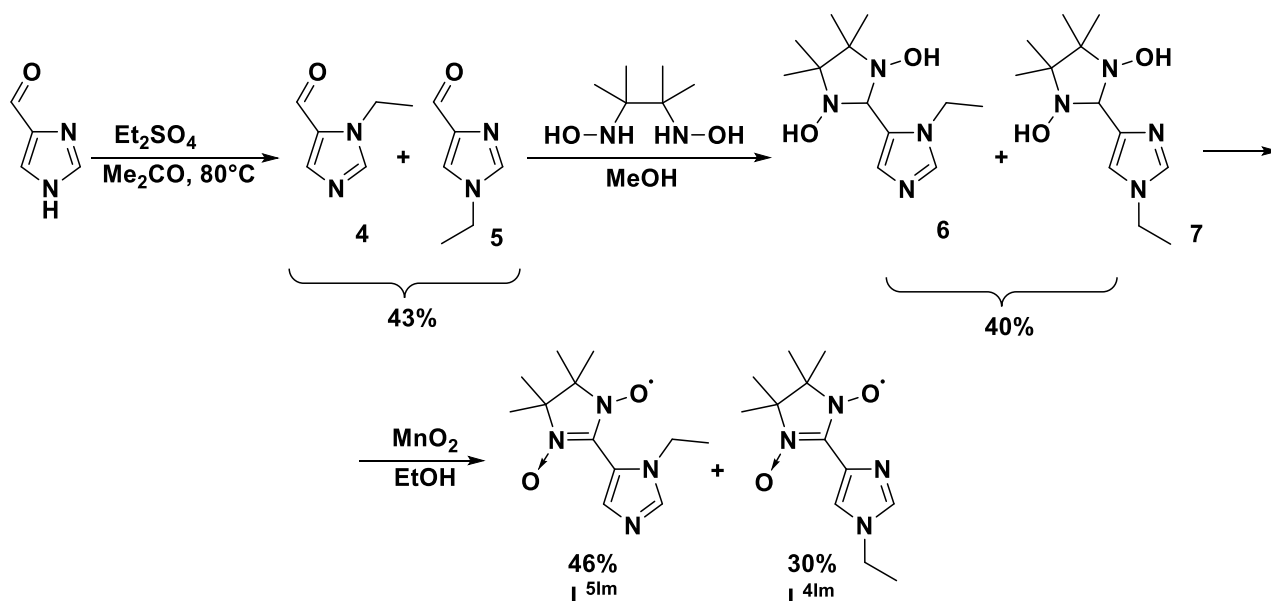


Схема 2. Второй подход к синтезу нитроксилов L^{5Im} и L^{4Im} .

НР L^{5Im} и L^{4Im} удалось вырастить в виде качественных монокристаллов, что позволило провести их рентгеноструктурное исследование. Строение молекул радикалов показано на Рис. 36. В молекулах L^{5Im} и L^{4Im} расстояния в N-O группах типичны для нитроксилов и лежат в интервале 1.279(2)–1.285(2) Å [9]. Угол между плоскостями имидазольного цикла и нитронилнитроксильного фрагмента $O\cdot-N-C=N\rightarrow O$ равен 39.0° для L^{5Im} и 13.0° для L^{4Im} , а угол между этильным фрагментом (Et-N) и имидазольным циклом – 77.2 и 60.5° соответственно.

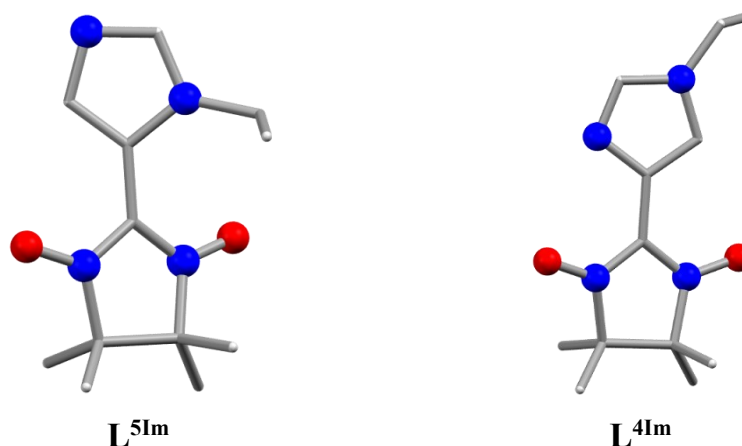


Рис. 36. Строение молекул L^{5Im} и L^{4Im} .

По данным магнетохимических измерений для L^{5Im} и L^{4Im} в области комнатных температур значение эффективного магнитного момента для обоих радикалов равно $1.74 \mu_B$, которое хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением $1.73 \mu_B$ для одного парамагнитного центра со спином $S=1/2$ и $g=2$, что подтверждает чистоту выделенных радикалов (Рис. 37). При охлаждении образцов величина $\mu_{эфф}$ для L^{5Im} постепенно уменьшается и становится равной $0.09 \mu_B$ при 2 K , в то время как для L^{4Im} значение $\mu_{эфф}$ постоянно в широком температурном интервале, что свидетельствует о малой величине обменных взаимодействий между неспаренными электронами парамагнитных центров, которые проявляются лишь при низкой температуре. Их ферромагнитный характер обуславливает небольшое увеличение $\mu_{эфф}$ до $1.88 \mu_B$ при 2 K .

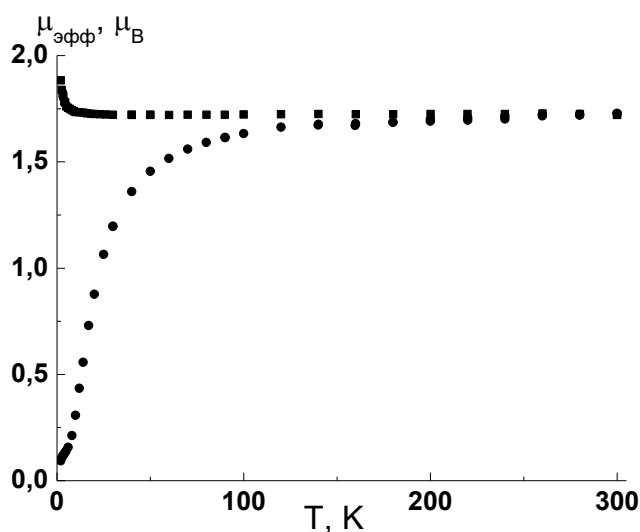


Рис. 37. Зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для L^{5Im} (●), L^{4Im} (■) [114].

Таким образом, была осуществлена модификация нитроксила L^{10} путем замены заместителя при атоме азота имидазольного цикла с метильного на этильный, что позволило изучить влияние данного изменения на строение и свойства комплексов $Cu(hfac)_2$ с L^{5Im} .

3.2. Синтез и исследование комплексов $Cu(hfac)_2$ с L^{5Im}

При взаимодействии $Cu(hfac)_2$ и L^{5Im} в зависимости от условий проведения реакции в твердую фазу были выделены комплексы молекулярного $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$, $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})]_2$ и полимерно-цепочечного строения $[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_\infty$.

3.2.1 Синтез и исследование комплекса $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$

Моноядерный комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$ был получен в результате реакции $Cu(hfac)_2$ с L^{5Im} при соотношении 1:2 из смеси растворителей ацетон/EtOH с выходом 85%. По данным РСА строение комплекса $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$ аналогично строению ранее описанного $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2]$ [44,114], кристаллы которого проявляют хемомеханическую активность. Как было показано, благоприятным фактором для возникновения эффекта «прыгающих» кристаллов служила упаковка молекул в кристалле $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2]$ такая, что атомы O_{NO} группировались четверками с коротким центральным расстоянием $O...O$ (3.797 Å) и более длинными концевыми (4.173 Å) (Рис. 38 а). В $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$ представленного на Рис. 38 б также присутствуют подобные четверки из атомов O_{NO} , образуя цепочки с чередующимся расстоянием $O...O$, но расстояния в них существенно больше. Это дает основание предположить, что наличие больших межмолекулярных расстояний служит причиной отсутствия хемомеханической активности у кристаллов $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$ (кристаллы комплекса не проявляли какой-либо механической активности ни при облучении, ни при нагревании). При этом нельзя не отметить, что различия в геометрии самих молекул $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2]$ и $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$ минимальны (Таблица 3).

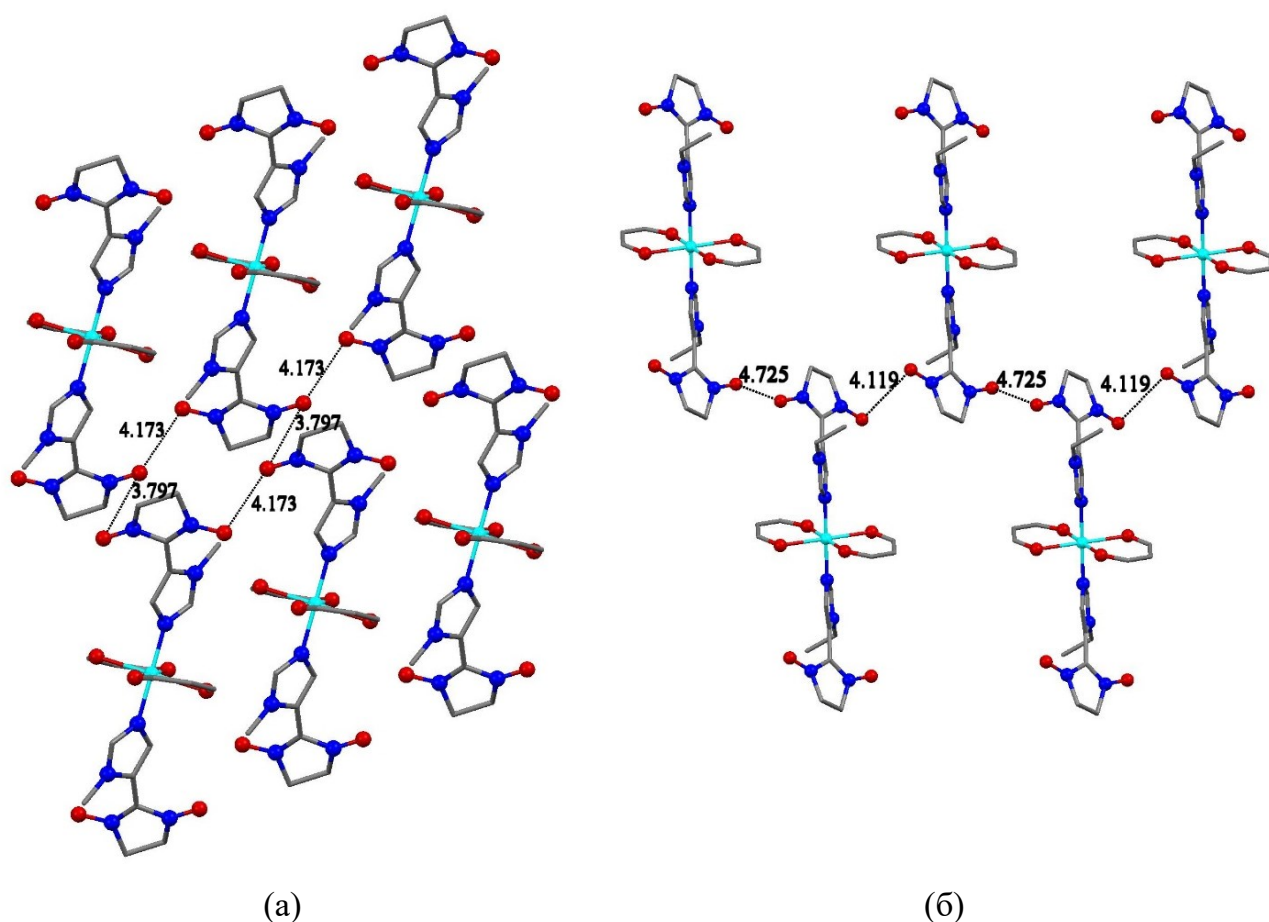


Рис. 38. Упаковка молекул в структурах (а) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{10})_2]$, (б) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})_2]$.

Таблица 3. Избранные значения длин связей (Å) и углов (град) в молекулах молекулах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{10})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})_2]$ [114]

Параметр	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{10}_2]$	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})_2]$
T/K	305	295
Cu–O	1.995(2), 2.292(3)	1.997(5), 2.262(6)
Cu–N _{Im}	1.998(3)	1.981(6)
N–O	1.278(4), 1.272(4)	1.280(8), 1.253(8)
$\angle(\text{Et–N})\text{–Im}$	-	69.2
$\angle\text{CN}_2\text{–Im}$	45.8	45.7

Магнетохимическое исследование для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})_2]$ показало, что значение $\mu_{\text{эфф}}$ в области температур 300 – 80 К практически не меняется и равно 3.04 $\mu_{\text{В}}$, после чего уменьшается до 1.76 $\mu_{\text{В}}$ при 2 К (Рис. 39). Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 3.0 $\mu_{\text{В}}$ для трех невзаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S=1/2$ и $g=2$: двух нитроксильных радикалов и одного иона $\text{Cu}(\text{II})$. При охлаждении величина $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается, что указывает на наличие достаточно сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий между ПМЦ, обусловленных наличием коротких контактов между нитроксильными группами соседних молекул. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 2 К соответствует одному невзаимодействующему парамагнитному центру со спином $S=1/2$.

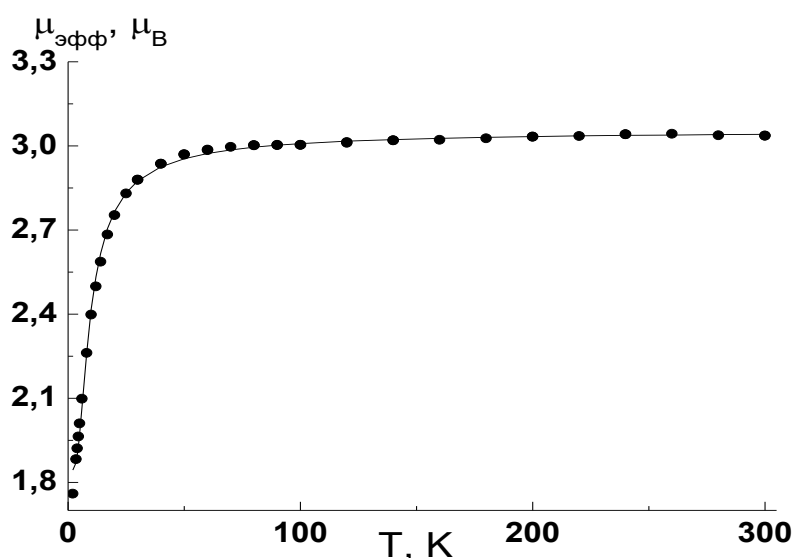


Рис. 39. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ (Т) для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})_2]$ сплошная линия - теоретическая кривая [114].

Таким образом, в результате проведенного исследования был синтезирован моноядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})_2]$, имеющий упаковку аналогичную изученным ранее «прыгающим» кристаллам $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{10})_2]$. Продемонстрировано, что удлинение межмолекулярных контактов $\text{O} \dots \text{O}$ между атомами O_{NO} соседних нитроксильных групп на 0.3 – 0.5 Å в полученном $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})_2]$ по сравнению с $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{10})_2]$ приводит к исчезновению хемомеханической активности кристаллов.

3.2.2 Синтез и исследование циклического биядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$

При взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{5\text{Im}}$ и соотношении реагентов 1:1 в смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{сух})/\text{н-гексан}$ образуются кристаллы в виде сростков кубиков комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$. Стоит подчеркнуть, что только использование очищенного свежеперегнанного хлористого метилена [106], приводило к образованию данного комплекса, в котором в результате мостиковой координации молекул радикалов образуются 14-членные металлоциклы (Рис. 40) [114].

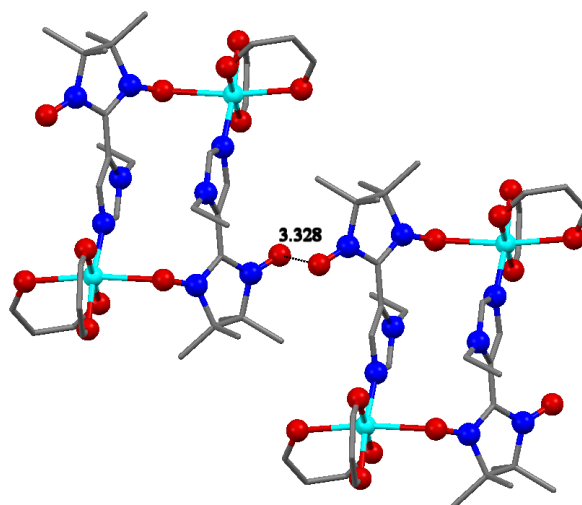


Рис. 40. Строение молекул $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$, указан кратчайший контакт между молекулами.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$ при различных температурах (Таблица 4) показало, что величины длин связей и углов мало изменяются при понижении температуры. Наблюдающиеся изменения отражают обычное термическое сжатие монокристалла, вызванное охлаждением. Здесь стоит отметить, что в данном случае особенно важен факт несущественного изменения структурных характеристик в широком температурном интервале в кристаллах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$.

Таблица 4. Избранные значения длин связей (Å) и углов (рад) в молекуле $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$ [114]

Параметр	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$			
	296	240	95	30
T/K	296	240	95	30
Cu-O _{NO}	2.476(4)	2.4356(18)	2.3952(15)	2.414(11)
Cu-N	1.971(4)	1.9846(18)	1.9785(16)	1.993(12)
Cu-O _{hfac}	2.302(4)	2.2998(19)	2.3002(15)	2.318(11)
	1.961(4)	1.9570(16)	1.9595(14)	1.974(10)
	1.963(4)	1.9655(16)	1.9631(14)	1.971(10)
	1.943(3)	1.9686(17)	1.9686(14)	1.987(10)
∠CuON	131.4(3)	128.08(15)	125.83(11)	126.9(9)
	1.278(5)	1.287(2)	1.289(2)	1.295(16)
N-O	1.268(5)	1.268(3)	1.272(2)	1.280(16)
∠(Et-N)-Im	75.1	71.8	71.5	71.8
∠CN ₂ O ₂ -Im	38.3	37.5	37.7	38.0
-O...O-	3.328(5)	3.313(3)	3.282(2)	3.31(2)

Магнетохимическое исследование комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$ представлено на Рис. 41. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К равно 3.45 μ_{B} , которое соответствует чисто спиновой величине 3.46 μ_{B} для четырех невзаимодействующих парамагнитных центров – двух нитроксильных радикалов и двух ионов Cu(II). Величина $\mu_{\text{эфф}}$ практически не изменяется в интервале температур 300–120 К, при дальнейшем охлаждении значение резко уменьшается и выходит на небольшое плато ~2.5 μ_{B} ниже 30 К, что соответствует двум невзаимодействующими парамагнитными центрами со спинами $S=1/2$. Описанный скачок на кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ (Т) для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$ при понижении температуры можно было бы связать с описанным для «дышащих кристаллов» исчезновением половины спинов в четырехцентровых обменных кластерах на основе двухъядерных молекул, строение которых аналогично строению $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$ [63,66,115]. Но РСА комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$ в широком температурном диапазоне не позволяет отнести его к семейству «дышащих кристаллов». Поэтому для получения возможности корректного

описания экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$, твердая фаза комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})]_2$ была изучена методом ЭПР.

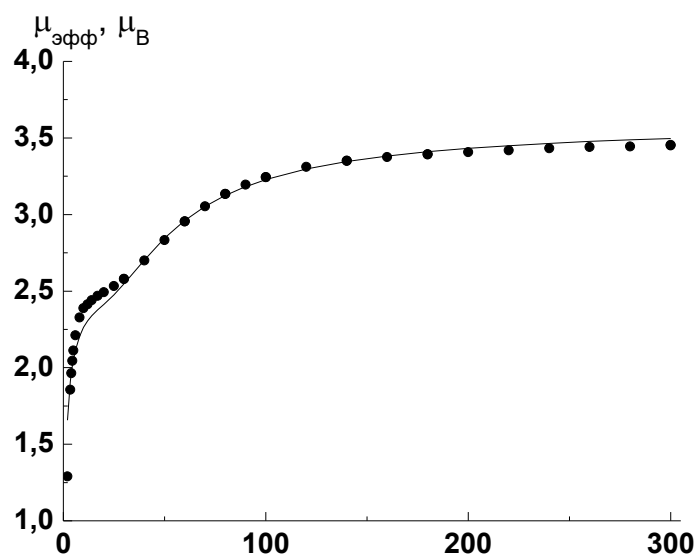


Рис. 41. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_2$ (●), сплошная линия – теоретическая кривая [114].

На Рис. 42 показан экспериментальный ЭПР спектр порошка $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_2$. При 300 К спектр представляет собой слабо разрешенную обменно-суженную линию, но при охлаждении образца до 5 К происходит постепенная трансформация обменно-суженного спектра в характерный спектр ЭПР иона Cu^{2+} в аксиально-симметричном октаэдрическом окружении. Такой спектр характеризуется анизотропным g -тензором с $g_{\parallel} > g_{\perp}$. При этом, типичного расщепления за счет сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядерным спином иона меди ($I = 3/2$) на продольной компоненте (g_{\parallel}) не наблюдается. Последнее позволяет предположить, что обменное сужение реализуется и при гелиевых температурах. В то время как спины нитроксильных радикалов не дают вклада в наблюдаемые спектры, ни в качестве компоненты обменно-связанной системы, ни как отдельные сигналы магнитно-изолированных центров. Таким образом, на основании температурной трансформации спектров ЭПР можно однозначно утверждать, что при понижении температуры происходит исчезновение спинов нитроксильных радикалов, т.е. их спаривание, и остается сигнал только от ионов меди, что согласуется с магнетохимическими и рентгеноструктурными данными.

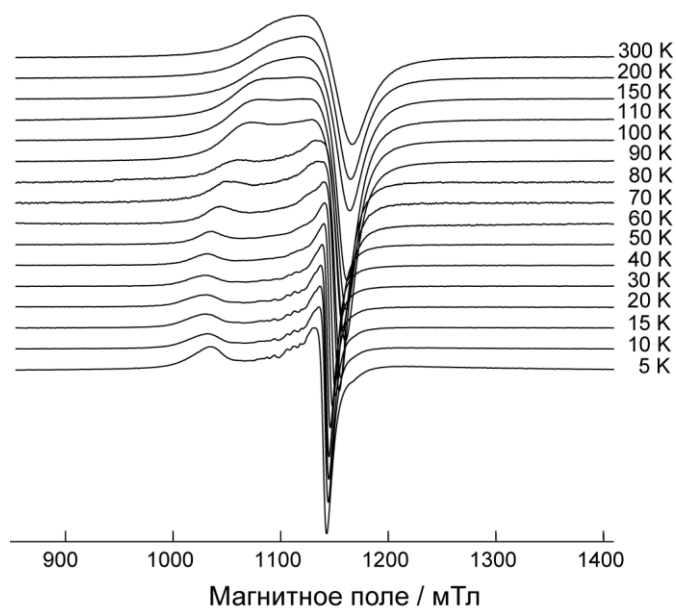


Рис. 42. Температурная зависимость спектров ЭПР Q-диапазона ($\nu_{mw} \approx 34.18$ ГГц) порошкового образца $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_2$. Значения температуры указаны на рисунке [114].

Таким образом, показано, что при охлаждении кристаллов биядерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_2$ антиферромагнитный обмен между неспаренными электронами групп $>\text{N}\cdot\text{O}$ соседних молекул приводит к полному спариванию спинов нитроксидов при $T \sim 40\text{--}50$ К. При низкой температуре вклад в парамагнетизм соединения вносят лишь ионы $\text{Cu}(\text{II})$.

3.2.3 Исследование полимерно-цепочечных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_\infty$

При взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и $\text{L}^{5\text{Im}}$ и соотношении реагентов 1:1 в смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -гексан (CH_2Cl_2 стабилизированный 0.5% EtOH) при -18°C образуются игольчатые кристаллы сине-зеленого цвета иногда с примесью тонких единичных призматических кристаллов коричневого цвета и синих призм $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$, которую разделяли механическим способом для дальнейших исследований. Для удобства фазу, соответствующую кристаллам сине-зеленого цвета обозначим α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_\infty$, а фазу коричневых кристаллов – β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_\infty$. Рентгеноструктурное исследование установило, что эти кристаллы образованы близкими по строению цепочками с мотивом "голова-хвост" и *цис*-координацией НР (Рис. 43). Такая координация НР в полимерно-цепочечных комплексах, встречается крайне редко [116].

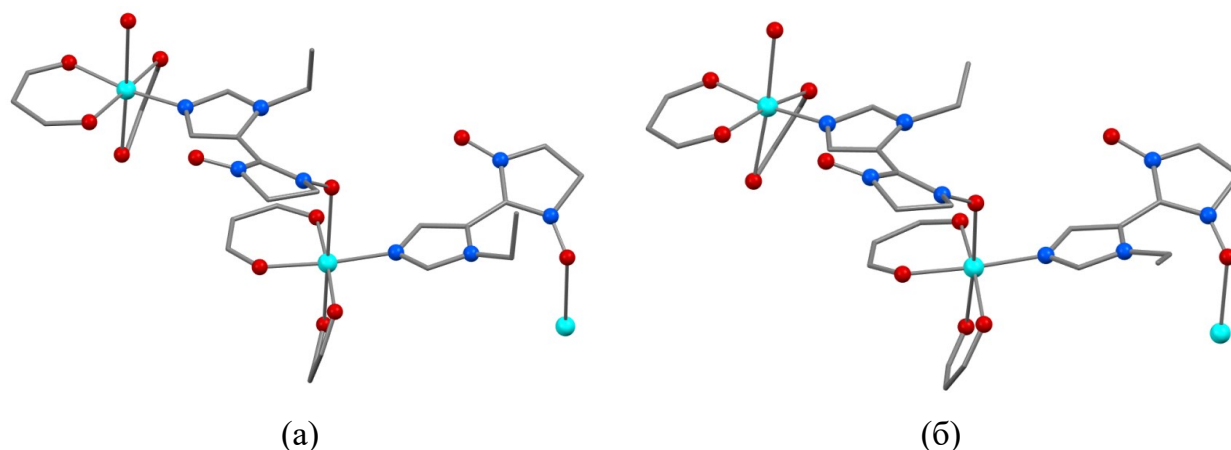


Рис. 43. Строение цепей в (а) α - и (б) β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ [116].

В квадратно-бипирамидальном окружении атома Cu на удлиненной оси находятся атом O_{NO} и один из O_{hfac}, а в экваториальной плоскости – три оставшихся O_{hfac} и атом N_{Im} на расстояниях ~2 Å. Основные различия в строении α - и β -модификаций заключаются в значениях длин связей Cu–O_{NO}, которые существенно меньше в β -модификации, и углов между плоскостью имидазольного цикла и этильной группой Et-Im 68.0° в α - и 12.6° β -модификации (Таблица 5). Расстояния N–O лежат в интервале 1.268(3)÷1.303(4), что типично для координированных нитронилнитроксилов [117].

Таблица 5. Избранные значения длин связей (Å) и углов (рад) в молекулах α - и β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ [116]

	α -[Cu(hfac) ₂ L ^{5Im}] _∞		β -[Cu(hfac) ₂ L ^{5Im}] _∞	
Т, К	296	100	296	100
Cu-O _{NO}	2.594(2)	2.446(9)	2.312(6)	2.011(2)
	2.273(3)	2.257(8)	2.252(10)	2.028(3)
Cu-O _{hfac}	1.954(2)	1.949(8)	1.936(5)	1.938(2)
	1.963(2)	1.969(8)	2.036(6)	2.268(3)
	1.975(2)	1.975(9)	2.039(7)	2.289(3)
Cu-N	1.966(2)	1.943(10)	1.949(5)	1.950(3)
∠Et-Im	68.0	71.1	12.6	10.6
-O...O-	4.629(3)	4.845(15)	4.200(9)	4.165(4)

При проведении рентгеноструктурных экспериментов с кристаллами было обнаружено, что они существенным образом реагируют на температуру проведения эксперимента. Кристаллы α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ при охлаждении растрескивались. Несмотря на предпринимаемые меры предосторожности при выполнении структурного исследования, постепенное разрушение кристаллов значительно ухудшало качество рентгеновского эксперимента, что в итоге не позволило провести рентгеноструктурное исследование при температуре ниже 100 К. В то же время, кристаллы β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ при комнатной температуре всегда давали массив экспериментальных данных низкого качества, значительно улучшавшийся при охлаждении. Причины обусловлены обстоятельствами, которые будут рассмотрены ниже.

В ходе рентгеноструктурного исследования коричневых кристаллов β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ было обнаружено, что при охлаждении от 260 до 100 К происходит фазовый переход, сопровождающийся перестройкой координационных узлов, в результате которой атом O_{NO} и расположенный с ним на одной оси атом O_{hfac} из аксиальных позиций перемещаются в экваториальные, а в аксиальные позиции переходят два атома O_{hfac}. При этом расстояние Cu–O_{NO} уменьшается от 2.312(6) до 2.011(2) Å и Cu–O_{hfac} – от 2.252(10) до 2.028(3) Å (Таблица 5). Такая трансформация гетероспиновых обменных кластеров Cu–O•–N< должна приводить к изменению слабых ферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами иона Cu(II) и радикала на сильные антиферромагнитные [61,79], что и наблюдается на зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ (Рис. 44). В интервале температур 260–180 К происходит обратимый спиновый переход между высокотемпературной (HT) и низкотемпературной (LT) фазой β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞-HT (●) ↔ β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞-LT (○).

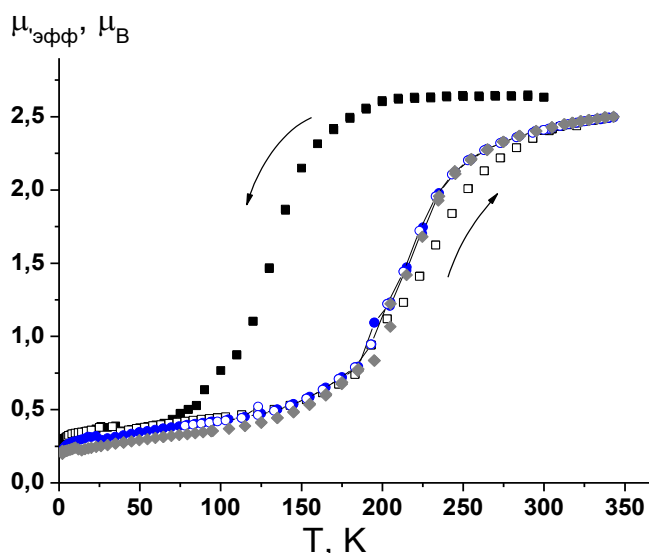


Рис. 44. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ при повторении циклов «охлаждение–нагревание». Первичное охлаждение α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ (■); нагрев охлажденного α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ (□); первичное охлаждение β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ (●); нагрев охлажденного β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ (○); повторное охлаждение β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ (◆) [116].

Магнетохимическое исследование для α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ также представлено на Рис. 44. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет 2.63 $\mu\text{В}$ и практически не изменяется при понижении температуры до 200 К, затем резко уменьшается, выходя ниже 75 К на плато ~ 0.35 $\mu\text{В}$. Это означает, что при $T < 75$ К комплекс находится в синглетном состоянии; ненулевое значение $\mu_{\text{эфф}}$ обусловлено наличием небольшого количества парамагнитной примеси ($\sim 2\%$). Высокотемпературная величина $\mu_{\text{эфф}}$ хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 2.45 $\mu\text{В}$ для двух парамагнитных центров – нитроксильного радикала и иона $\text{Cu}(\text{II})$. При повышении температуры и последующем повторении циклов охлаждение-нагревание зависимости воспроизводятся и соответствуют кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$. Эти данные показывают, что при первом охлаждении α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ полностью превращается в β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$. Более того, визуально было зафиксировано, что после охлаждения в SQUID-магнетометре до гелиевых температур синие-зеленые кристаллы α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ изменяют цвет на коричневый. Данный факт позволяет предположить, что получаемые в ходе синтеза кристаллы α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ представляют собой метастабильную фазу, охлаждение которой до низкой температуры (~ 75 К) приводит к полному переходу в более устойчивый β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$. Основываясь на этом, желаемые количества

β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ были легко наработаны. Как уже было отмечено, при повторении синтеза в схожих условиях лишь иногда регистрировалось образование очень малых количеств кристаллов β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞. Основным продуктом реакции всегда был α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞. Если же выдержать игольчатые сине-зеленые кристаллы α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ в течение 10 мин при температуре жидкого азота, то они растрескиваются и полностью переходят в β -модификацию, что сопровождается изменением цвета на характерный коричневый (Рис. 45).

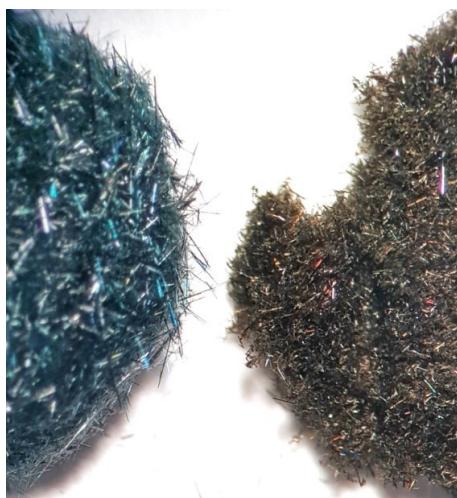


Рис. 45. Слева – фрагмент отфильтрованной в обычных условиях массы тонких игольчатых кристаллов α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, справа – после выдержки при 77 К в течение 10 минут, соответствующие β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ [116].

Подтверждением плавного перехода α - в β -модификацию при охлаждении также служат магнетохимические данные, представленные на Рис. 46. Если кристаллы исходного α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ (□) охладить не до 75 К, а например, лишь до температуры 140 К и затем начать нагревать до комнатной температуры, то при нагревании кривая $\mu_{эфф}(T)$ не совпадет с кривой первичного охлаждения (●), поскольку при охлаждении определённая часть метастабильного α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ необратимо переходит в стабильный β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞. Если полученный таким образом образец вновь начать охлаждать, то при понижении температуры до 140 К зависимость $\mu_{эфф}(T)$ соответствует полученной смеси α - и β -модификаций, затем при $T < 140$ К соответствует экспериментальной кривой $\mu_{эфф}(T)$, получаемой при первичном охлаждении α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, вплоть до 2 К. Нагревание же образца от 2 до 320 К (●) воспроизводит

экспериментальные значения $\mu_{\text{эфф}}(T)$, присущие природе β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, поскольку, как отмечалось, охлаждение α -модификации комплекса до низкой температуры вызывает его переход в β -модификацию. Эти результаты позволяют понять отмечавшиеся выше особенности, с которыми пришлось столкнуться в ходе рентгеноструктурного исследования модификаций. Кристаллы α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ при охлаждении растрескиваются, потому что в них накапливается примесь β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, молекулы которого к тому же при каждом значении температуры присутствуют в определённом соотношении между высокотемпературной и низкотемпературной формой. Массив экспериментальных данных для β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ значительно улучшался при охлаждении, поскольку при T~100 К в кристаллах β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ практически все молекулы комплекса присутствуют в одной и той же низкотемпературной форме. Таким образом, нами был зарегистрирован необратимый фазовый переход, при котором экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ при первом охлаждении α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ была названа «спиновым переходом зарождающейся фазы», чтобы отличить её от кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, соответствующей обратимому спиновому переходу для гетероспинового комплекса переходного металла с органическим радикалом, ранее подобный эффект не наблюдался. Для подтверждения нашей гипотезы нами были проведены исследования методами ИК–спектроскопии и ЭПР.

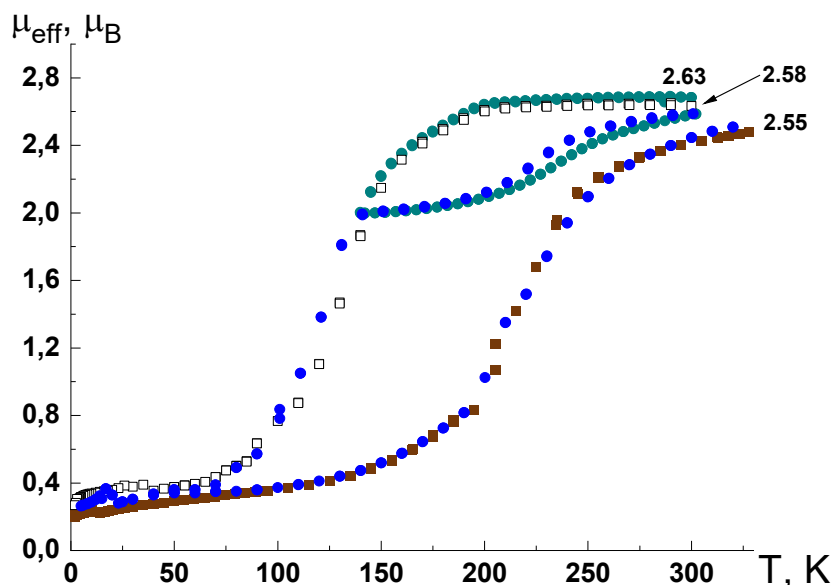


Рис. 46. Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ (□) и β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ (■), наложены результаты измерений, полученные при охлаждении α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ до 140 К и последующего нагрева образца до 300 К (●), а также

последующего охлаждения от 300 К до 2 К и последующего нагрева от 2 К до 320 К (●) [116].

ИК-спектроскопия в широком температурном диапазоне (FTIR-spectroscopy) проявила себя как информативный метод исследования фазовых переходов в соединениях подобного класса [49,71,113,118]. Цель данной работы заключалась в том, чтобы проследить за положением и интенсивностью линий в зависимости от температуры, как это было продемонстрировано для спин-кроссоверных соединений [119–121].

На Рис. 47 а представлен спектр среднего ИК-диапазона комплекса α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, записанный при температуре 300 К, а так же спектры, полученные при охлаждении образца до 8 К и при его последующем нагревании до 300 К. При изменении температуры фазовая трансформация α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ хорошо прослеживается на спектрах. Наиболее выраженные изменения наблюдаются в области 1650-1350 см⁻¹ (появление новых колебательных полос), которые отмечены вертикальными полосами с соответствующими волновыми числами 1633, 1561, 1357 см⁻¹. На Рис. 47 б продемонстрировано несколько циклов охлаждение-нагревание, измеренных в следующих температурных точках: 300 К→8 К→300 К→8 К→300 К, уже после первого охлаждения образец соответствует β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞-ЛТ. Однако форма спектра практически полностью восстанавливается к первоначальной. Тем не менее удалось найти различия в спектрах α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ и β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞-НТ, они наблюдаются в области ниже 900 см⁻¹. Наиболее информативные полосы расположены вблизи 650 см⁻¹: полоса поглощения с центром при 652 см⁻¹ (выделена желтым цветом), которая проявляется в исходном спектре комплекса α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, уменьшается при охлаждении и не восстанавливается во время последующих циклах нагревания-охлаждения. Полоса поглощения с центром при 646 см⁻¹ отсутствует в исходном спектре α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, но появляется при охлаждении и показывает выраженную температурную зависимость ширины линии в последующих циклах нагревания-охлаждения (эта полоса была отнесена, как характерная полоса поглощения β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞). Детальная температурная зависимость двух полос 652 см⁻¹ и 646 см⁻¹ показана на Рис. 47 с. Во время первого охлаждения α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, полоса поглощения 652 см⁻¹ сначала уменьшается по ширине и постепенно меняет свое положение. Затем ее интенсивность уменьшается до нуля при определенной температуре.

Полоса поглощения 652 см^{-1} не восстанавливается в последующих циклах нагревания-охлаждения, что подтверждает то, что переход $\alpha\text{-[Cu(hfac)}_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty \rightarrow \beta\text{-[Cu(hfac)}_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$ является необратимым. Стоит обратить внимание, что полоса 646 см^{-1} появляется одновременно с исчезновением полосы 652 см^{-1} , что также отражает трансформацию $\alpha\text{-[Cu(hfac)}_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty \rightarrow \beta\text{-[Cu(hfac)}_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$.

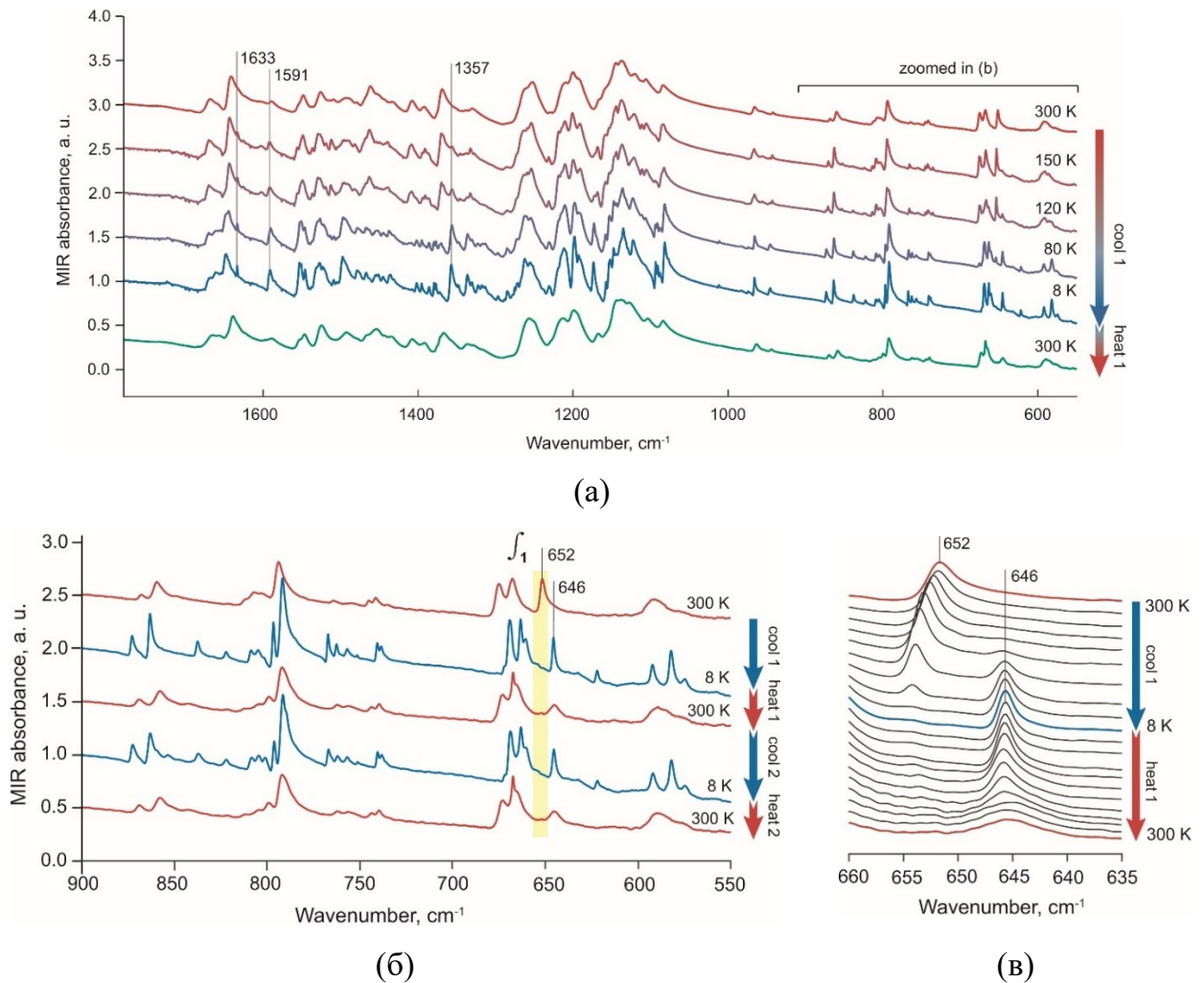


Рис. 47. ИК-спектры исследуемых соединений, записанные в интервале температур 300-8 К. (а) ИК-спектр $\alpha\text{-[Cu(hfac)}_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$ и спектры, записанные при охлаждении образца до 8 К с последующим нагреванием до 300К, (б) Фрагмент ИК-спектра ($900\text{-}550\text{ см}^{-1}$) $\alpha\text{-[Cu(hfac)}_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$, записанный в температурных точках: $300\text{K} \rightarrow 8\text{K} \rightarrow 300\text{K} \rightarrow 8\text{K} \rightarrow 300\text{K}$. Выделенная желтым цветом область указывает на положение колебательной полосы 652 см^{-1} , связанной с полиморфом $\alpha\text{-[Cu(hfac)}_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$. Колебательная полоса при 646 см^{-1} связана с $\beta\text{-[Cu(hfac)}_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$, (в) Детальная температурная зависимость ИК-спектров, показывающая характерные полосы 652 и 646 см^{-1} для температурного цикла $300\text{K} \rightarrow 8\text{K} \rightarrow 300\text{K}$ [116].

Фазовый переход α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ в β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ также был зафиксирован методом ЭПР в Q-диапазоне ($\nu_{mw} \sim 34$ ГГц) (Рис. 48). Спектры для комплекса α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ записывали при охлаждении в температурных точках 300, 200, 75, 30 К (спектр - фиолетового цвета). Затем образец нагревали, спектры изображены красной линией. Установлено, что при 300-200 К спектр имеет почти симметричную обменно-суженную линию ЭПР, которая указывает на заметное межмолекулярное взаимодействие. Дальнейшее охлаждение и последующее нагревание не приводит к появлению сигнала ЭПР и только при T= 200 К появляется сигнал, который абсолютно отличается от сигнала, измеренного при первом охлаждении при 200 К, таким образом косвенно подтверждая структурный переход для исследуемого соединения. Результаты магнитных измерений коррелируют с данными ИК-спектроскопии и данными ЭПР.

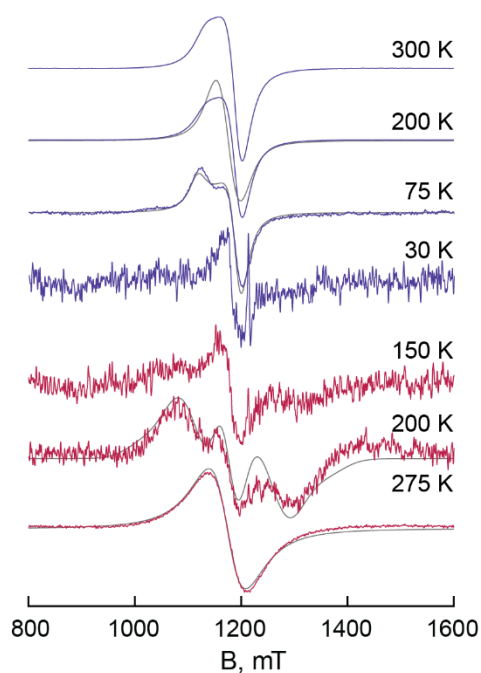


Рис. 48. Температурная зависимость спектров ЭПР поликристаллического порошка α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞. (Охлаждение образца - фиолетовые линии, нагревание - красные) Моделированные спектры – серые линии [116]. Параметры g- см. Приложение 1.

В результате проведенного исследования был синтезирован цепочно-полимерный комплекс α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, демонстрирующий магнитное поведение, которое, насколько нам известно, никогда ранее не наблюдалось. Стоит еще раз подчеркнуть, что если магнитные измерения $\mu_{эфф}(T)$ для изучаемого образца провести

начиная с гелиевых температур, то полученную экспериментальную кривую можно отнести к исходному соединению, в нашем случае это была бы фаза α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞. Но на самом же деле эти данные уже относятся к фазе β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, в которую необратимо перешло исходное соединение. Уменьшение значения $\mu_{\text{эфф}}$ при охлаждении α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ есть результат постепенного перехода α - в β -модификацию. Все регистрируемые значения $\mu_{\text{эфф}}$ для охлаждаемого образца α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ в области 200–100 К выше, чем значения для β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞ до $T \sim 75$ К, поскольку вклад в величину $\mu_{\text{эфф}}$ вносят как фрагменты α -модификации, так и β -модификации, обменные кластеры которых находятся в триплетном состоянии. Это продолжается до тех пор, пока вся исходная α -модификация не превратится в β -модификацию. Экспериментальную зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$, наблюдающуюся при первом охлаждении α -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, была названа “спиновым переходом зарождающейся фазы”, чтобы отличить её от кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, соответствующей типичному обратимому спиновому переходу для гетероспинового комплекса переходного металла с нитроксильным радикалом.

Подведем общий итог этого блока исследований. Осуществлен целенаправленный синтез парамагнитного лиганда 2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (L^{5Im}) и получены комплексы с ним. Показано, что [Cu(hfac)₂(L^{5Im})₂] является структурным аналогом ранее исследуемых «прыгающих» кристаллов, при этом увеличение алкильного заместителя повлияло на упаковку молекул, что привело к исчезновению хемомеханической активности кристаллов.

Гетероспиновые комплексы состава 1:1 различного строения ([Cu(hfac)₂L^{5Im}]₂, [Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞) удалось выделить и структурно охарактеризовать при незначительных изменениях проведения реакции. Продемонстрировано, что в биядерном комплексе [Cu(hfac)₂L^{5Im}]₂ при охлаждении в результате межмолекулярного антиферромагнитного обмена происходит полное спаривание спинов нитроксильных групп при $T \sim 40$ – 50 К, и при низкой температуре вклад в парамагнетизм соединения вносят лишь ионы Cu(II).

Впервые для имидазолил-замещенных ННР был получен комплекс полимерно-цепочечного строения [Cu(hfac)₂L^{5Im}]_∞, на котором был обнаружен ранее неизвестный эффект, названный «спиновый переход как результат зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе».

3.3 Синтез, строение и свойства 5-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)-1-алкил-1*H*-пиразолов (L^R)

Согласно литературному обзору и данным Кембриджского банка структурных данных, можно заключить, что к настоящему времени структурно охарактеризованных примеров соединений ациклических *трет*-бутилгетарилнитроксидов описано крайне мало [122]. Однако среди них были найдены соединения, способные претерпевать спиновые переходы под внешним воздействием [123–127]. Таковыми являются ГС на основе $Cu(hfac)_2$ и 4-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)-1-алкил-1*H*-пиразолов (L^{15R}). Данный факт побудил нас расширить семейство ациклических *трет*-бутил-замещенных нитроксильных радикалов, в частности на основе пиразола, путем переноса парамагнитного фрагмента ближе (по сравнению с L^{15R}) к донорному атому азота пиразольного цикла, и исследовать комплексы $Cu(hfac)_2$ с ними на предмет их возможной механической активности и чувствительности к внешнему воздействию.

Синтез целевых 5-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)-1-алкил-1*H*-пиразолов (L^R , $R = Me, Et, n-Pr, i-Pr$) был проведен по классической схеме для подобных объектов [18] (Схема 3), который включает следующие стадии органического синтеза: алкилирование пиразола [101], реакцию 1-алкил-1*H*-пиразолов с *n*-BuLi с получением соответствующих литиевых производных, и дальнейшее их взаимодействие с 2-метил-2-нитрозопропаном. Образующиеся *N*-*трет*-бутилгидроксиламины (1^R) в результате окисления действием $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде давали целевые НР L^R с выходами близкими количественным. Свежеприготовленные радикалы L^R представляли собой масла красного цвета, которые при длительном хранении постепенно разлагаются, поэтому для косвенного подтверждения их строения были получены в виде качественных монокристаллов и структурно охарактеризованы предшествующие им гидроксиламины 1^R [128].

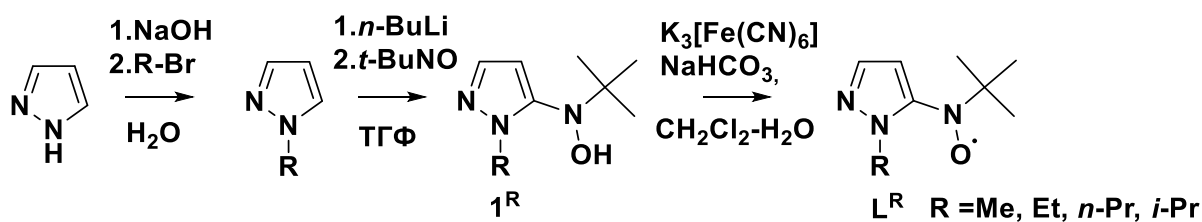


Схема 3. Схема синтеза *трет*-бутилнитроксидов L^R

Кристаллы 1^R образованы цепочками молекул, связанных между собой водородными связями $O-H...N_{Pz}$ с расстояниями $O...N$ 2.770(2)–2.834(6) Å. Длины связей $N-O$ находятся в интервале 1.436(4)–1.460(5) Å, *трет*-бутильная группа и алкильный заместитель расположены по разные стороны пиразольного цикла. Значение угла между плоскостями цикла и фрагмента $\{C^{tBu}-N^{OH}-C^{Pz}\}$ равно для $R = Me$, $n-Pr$ (~73–73.5°) и несколько меньше для $R = Et$ и $i-Pr$ (68.5 и 66.0° соответственно) (Таблица 6). На Рис. 49 в качестве примера показан фрагмент такой цепочки в структуре 1^{n-Pr} .

Таблица 6. Избранные длины связей и углы для 1^R

Соединение	1^{Me}	1^{Et}	1^{n-Pr}	1^{i-Pr}
T, K	240	240	296	296
N–O	1.451(1)	1.450(2)	1.436(4)	1.446(2)
O–H...N _{Pz}	2.811(1)	2.809(2)	2.796(6)	2.770(2)
C ^{tBu} -N ^{OH} -C ^{Pz}	72.97	68.46	73.52	65.95

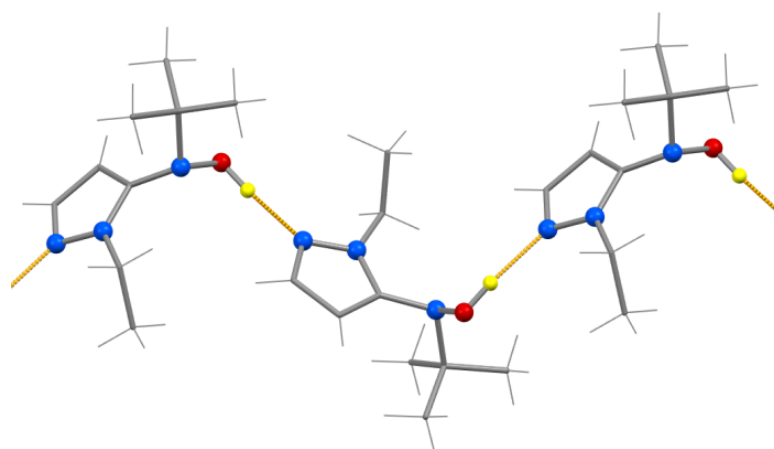


Рис. 49. Фрагмент цепочки в структуре 1^{n-Pr} .

На стадии окисления острой проблемой стало получение целевых радикалов без каких-либо примесей, поэтому гидроксиламины 1^R и соответствующие радикалы L^R были изучены с помощью метода циклической вольтамперометрии, которую проводили в сухом боксе в атмосфере Ar ($C(O_2) < 2$ ppm) в растворе фонового электролита на основе CH_3CN . Исследование показало, что для всех гидроксиламинов 1^R отсутствуют процессы на кривых восстановления до разложения фонового электролита, в качестве примера приведена ЦВА кривая для 1^{Me} на Рис. 50. (остальные см. Приложение 2). На кривых

окисления присутствовал набор пиков схожий для всех соединений 1^R , потенциал первого пика, отвечающего за отрыв одного электрона от исходной молекулы, практически не меняется в ряду рассматриваемых соединений и соответствует 720 – 750 мВ; исключением стал 1^{i-Pr} , для которого потенциал первого пика окисления выше и равен 870 мВ. Во всех случаях данный пик имеет ответную волну восстановления, ток которой заметно ниже, что свидетельствует о квазиобратимости процесса (Рис. 51). Последующие два близко расположенные друг к другу пика имеют схожие потенциалы для всех соединений (1530-1550 и 1670-1690 мВ), кроме 1^{i-Pr} , для которого наблюдается один пик при 1640 мВ. В дальней области окисления присутствует необратимый слабо различимый пик при 2210-2230 мВ для 1^{Me} и 1^{Et} . Потенциалы всех пиков для гидросиламинов представлены в Таблица 7.

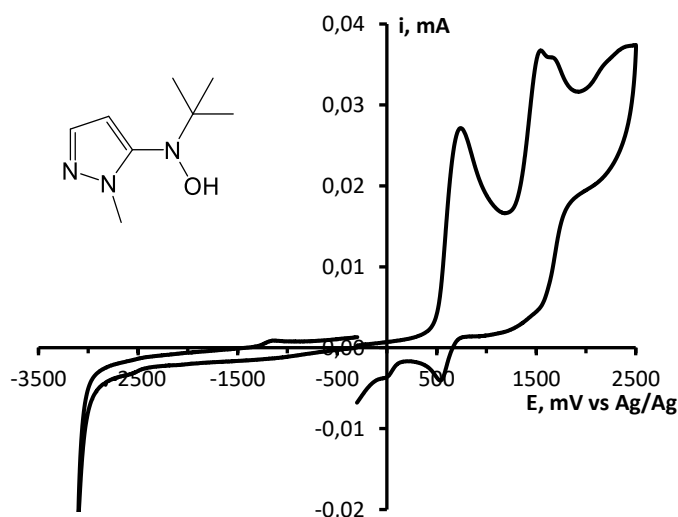


Рис. 50. ЦВА кривые окисления и восстановления для 1^{Me} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ M), полученные в 0.1 M Bu_4NBF_4/CH_3CN на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

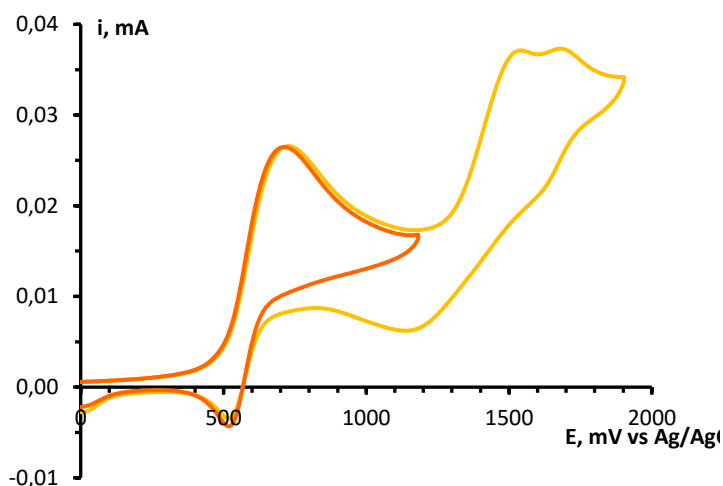
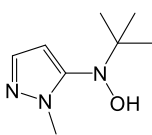
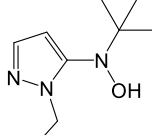
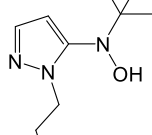
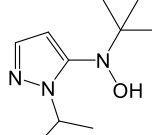


Рис. 51. ЦВА кривые окисления для 1^{Me} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в 0.1 М $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Таблица 7. Потенциалы пиков окисления для 1^{R}

Соединение	1^{Me}	1^{Et}	$1^{n\text{-Pr}}$	$1^{i\text{-Pr}}$
				
$E_p^{\text{ox}}, \text{В}$	0.73 1.54 1.68 n/a	0.73 1.55 1.67 n/a	0.87 1.54 1.69 2.22	0.75 1.64 2.23

Изучение электрохимических свойств *трет*-бутилнитроксидов L^{R} ($R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}$) также проводили в сухом боксе в атмосфере Ar ($C(\text{O}_2) < 2$ ppm) в растворе фонового электролита на основе ацетонитрила. Было показано, что радикалы также схожи между собой по электрохимическому поведению. Кривые восстановления для рассматриваемых радикалов имеют сложную форму из-за наложения ряда процессов с наиболее выраженным пиком при 1130-1160 мВ (Рис. 52). На ответной части кривой также присутствует пик сложной формы, что может свидетельствовать об обратимости

процессов, но подтвердить количественно не удалось. На Рис. 53 и в Приложение 3 показаны циклические вольтамперные кривые для L^R , на которых наблюдаются сходные пики. В диапазоне 300 – 1100 мВ присутствует группа из трех плохо разделимых пиков, которая имеет малоинтенсивную ответную волну восстановления. За ней следует пик при 1250 – 1270 мВ, форма кривой которого характерна для обратимого процесса. В дальней области окисления присутствует пик при 2210-2240 мВ (для L^{Et} слабо различим). Потенциалы всех пиков для *трет*-бутилнитроксильных радикалов представлены в Таблица 8.

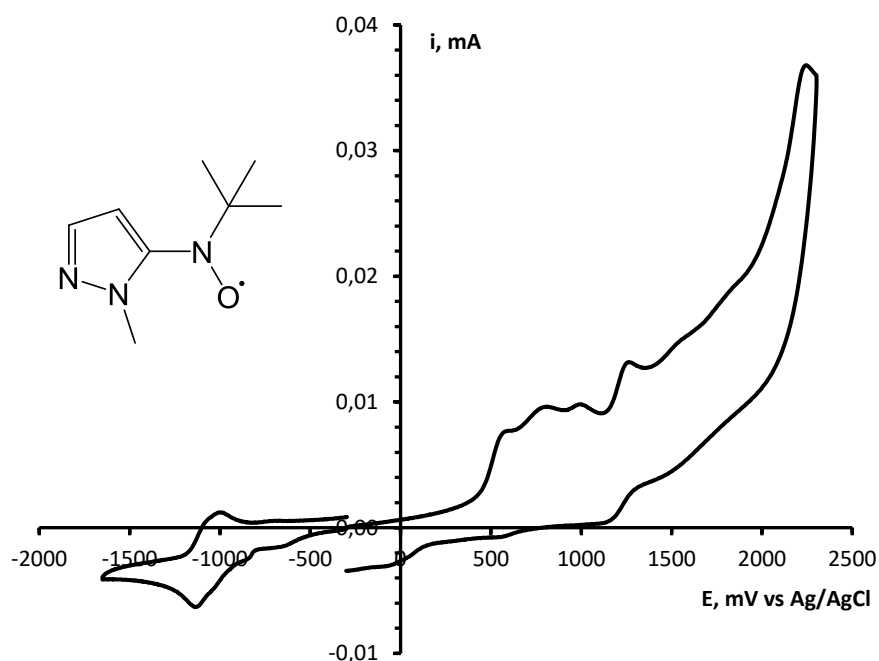


Рис. 52. ЦВА кривые окисления и восстановления для L^{Me} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в 0.1 М Bu_4NBF_4/CH_3CN на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

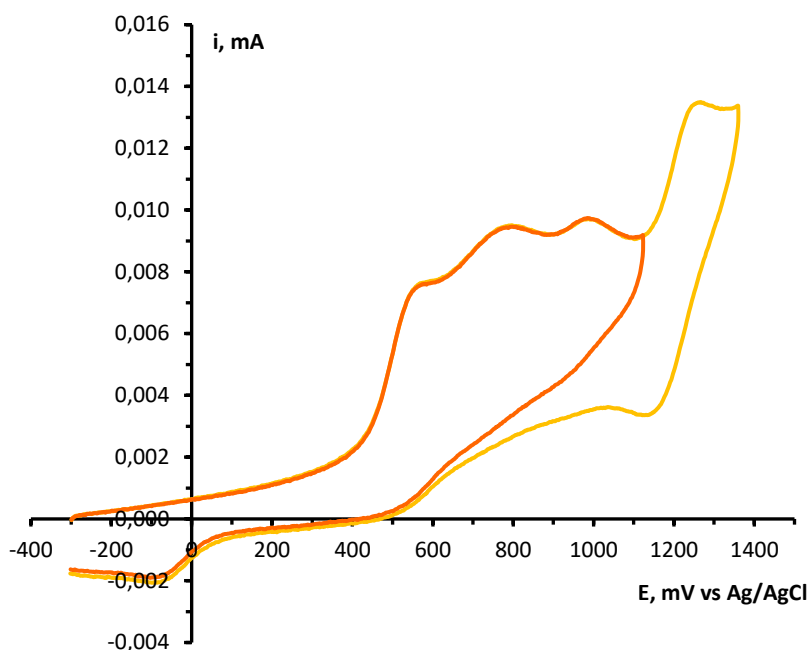


Рис. 53. ЦВА кривые окисления для L^{Me} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ M), полученные в 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Таблица 8. Потенциалы пиков окисления и восстановления для L^{Me} , L^{Et} и $L^{n\text{-Pr}}$

Соединение	L^{Me}	L^{Et}	$L^{n\text{-Pr}}$
	0.58	0.59	0.59
	0.81	0.84	0.86
E_p^{ox} , В	1.00	0.98	n/a
	1.26	1.25	1.27
	2.24	n/a	2.24
E_p^{red} , В	-1.13	-1.16	-1.16

Таким образом, в результате проведенного изучения электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии было показано, что окисление гидросиламинов 1^{R} происходит обратимо по одноэлектронному механизму, восстановление не протекает.

Окисление радикалов L^R происходит по сложному механизму, а их восстановление происходит обратимо, что не удалось подтвердить количественно.

3.4 Синтез и исследование комплексов на основе L^R

3.4.1. Синтез и исследование комплексов $Cu(hfac)_2$ с L^{Me}

Как было не раз отмечено, система $Cu(hfac)_2$ -НР является стереохимически нежесткой, что обуславливает образование большого разнообразия координационных соединений на ее основе. Это оказалось справедливым и для комплексов, образующихся при взаимодействии $Cu(hfac)_2$ с 5-(*N*-мет-бутил-*N*-оксиламино)-1-алкил-1*H*-пиразолами (L^R), что в свою очередь потребовало тщательной работы по подбору условий для выделения КС в индивидуальном виде.

Взаимодействие эквимолярных количеств $Cu(hfac)_2$ и L^{Me} , приводит к образованию смеси молекулярного $[Cu(hfac)_2(L^{Me})_2]$ и цепочечно-полимерного $[Cu(hfac)_2(L^{Me})]_{\infty}$ комплексов. Варьирование условий проведения реакции показало, что в индивидуальном виде комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{Me})_2]$ с выходом 74% воспроизводимо можно получить при соотношении реагентов 1:2 и выдерживании реакционной смеси при $-18^{\circ}C$ в *n*-гептане. Рентгеноструктурное исследование показало, что в молекуле $[Cu(hfac)_2(L^{Me})_2]$ (Рис. 54) у атома Cu на удлиненной оси бипирамиды находятся атомы O_{hfac} 2.250(2) Å, а экваториальную плоскость формируют два атома O_{hfac} 1.985(2) Å и атомы N_{Pz} 2.060(2) Å. Торсионный угол между $\angle CuN_{Pz}NC$ составляет 175.8° . Особенностью его кристаллической структуры служат короткие расстояния между нитроксильными группами O..O и O..N, равные соответственно 2.612(2) и 2.307(2) Å (Таблица 9).

Наличие коротких контактов между НР соседних молекул способствует реализации сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий. В результате чего парамагнетизм $[Cu(hfac)_2(L^{Me})_2]$ обусловлен только спинами ионов Cu(II). Так, значение $\mu_{эфф}$ при 300 К составляет ~ 1.96 мВ и слабо меняется при понижении температуры (Рис. 55).

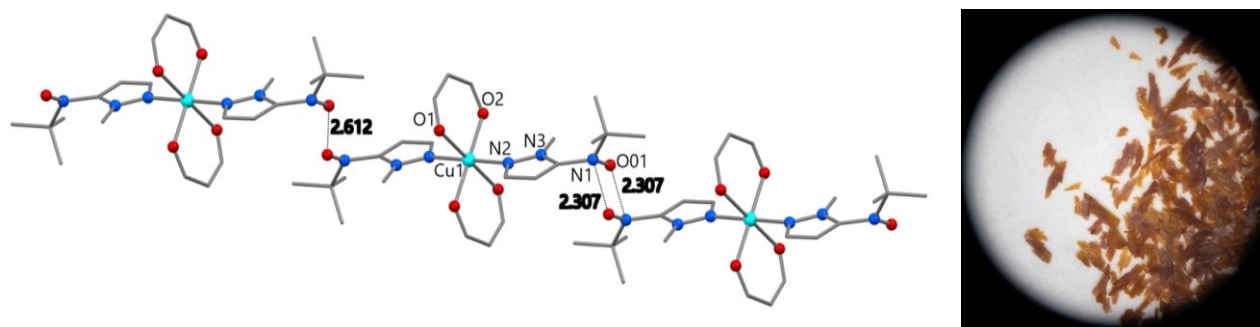


Рис. 54. Структура молекул $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Me}})_2]$ (слева) и фотография кристаллов при увеличении (справа).

Таблица 9. Избранные геометрические параметры $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Me}})_2]$

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Me}})_2]$
T, К	296
Cu–N	2.060(2)
Cu–O _{hfac}	1.985(2), 2.250(2)
N–O	1.293(3)
$\angle \text{CuN}_p\text{zNC}$	175.8

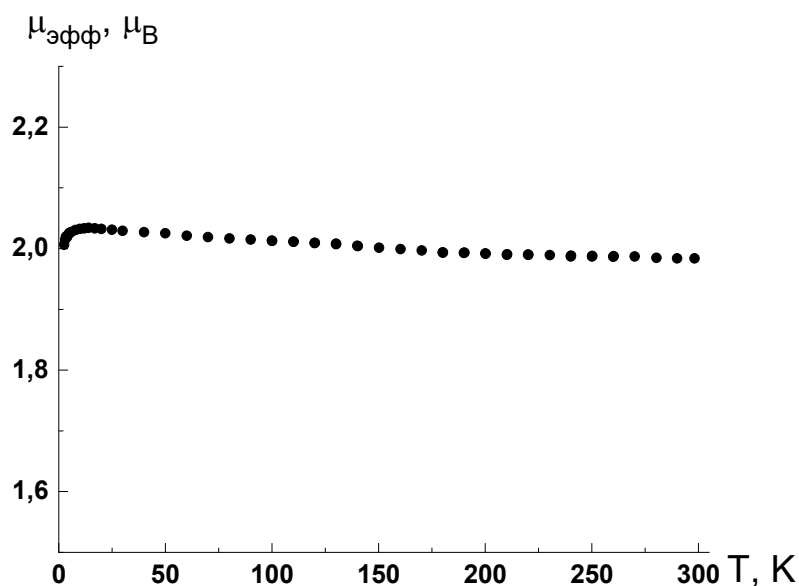


Рис. 55. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Me}})_2]$.

Цепочно-полимерный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_{\infty}$ в индивидуальном виде можно получить при проведении реакции в *n*-гептане и небольшом избытке радикала (соотношение $\text{Cu}(\text{hfac})_2:\text{L}^{\text{Me}} = 1:1.2$). По данным РСА кристаллическая структура

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_{\infty}$ образована цепочками с мотивом "голова-голова" в результате мостиковой координации L^{Me} (Рис. 56).

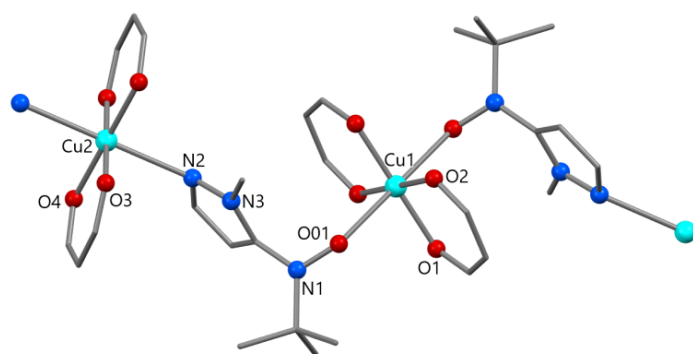


Рис. 56. Фрагмент цепи $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_{\infty}$ (слева) и фотография кристаллов при увеличении (справа).

Центросимметричное плоско-квадратное окружение атома $\text{Cu}(\text{II})$ во фрагментах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (1.921(3)–1.976(2) Å) дополняется до искаженно-октаэдрического либо двумя атомами N_{Pz} пиразольных циклов (2.422(3) Å), либо двумя атомами O_{NO} нитроксильных групп (2.437(2) Å).

Таблица 10. Значения избранных длин связей (Å) и углов (град) в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_{\infty}$

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_{\infty}$	
T, K	240	105
Cu1– O_{NO}	2.437(2)	2.399(3)
Cu2–N	2.422(3)	2.424(4)
Cu1– O_{hfac}	1.928(2)	1.921(3)
	1.937(2)	1.938(3)
Cu2– O_{hfac}	1.943(2)	1.952(2)
	1.976(2)	1.965(3)
N–O	1.271(3)	1.298(4)
$\angle \text{CuON}$	130.2(2)	127.6(2)
$\sphericalangle \text{ONCN}_{\text{Pz}}$	-60.9(4)	-52.0(5)

При охлаждении кристалла от 240 до 105 К расстояния Cu2–N практически не меняются (Таблица 10), тогда как в координационных узлах {Cu1O₆}, представляющих собой трехспиновые обменные кластеры {>N–O–Cu²⁺–O–N<}, расстояния Cu1–O_{NO} сокращаются на ~0.04 Å, на ~2.5° уменьшаются углы ∠CuON и более чем на 8° – торсионные углы ∠ONCN_{pz} (Таблица 10). Такие изменения соответствуют усилению обменных взаимодействий ферромагнитного характера, что согласуется с данными магнетохимических исследований.

Для комплекса [Cu(hfac)₂L^{Me}]_∞ зависимость μ_{эфф}(Т) представлена на Рис. 57. Значение μ_{эфф} при 300 К составляет 2.7 мВ, что согласуется с теоретическим значением 2.54 мВ для двух невзаимодействующих ПМЦ – нитроксила (S = 1/2 и g=2) и иона Cu(II) (S = 1/2, g = 2.15). При понижении температуры значение μ_{эфф} увеличивается и достигает 3.1 мВ при 8 К, что указывает на наличие ферромагнитных обменных взаимодействий, реализующихся во всех обменных кластерах {>N–O–Cu²⁺–O–N<} и согласуется с данными РСА об аксиальной координации нитроксилов. При дальнейшем охлаждении до 5 К значение μ_{эфф} немного уменьшается.

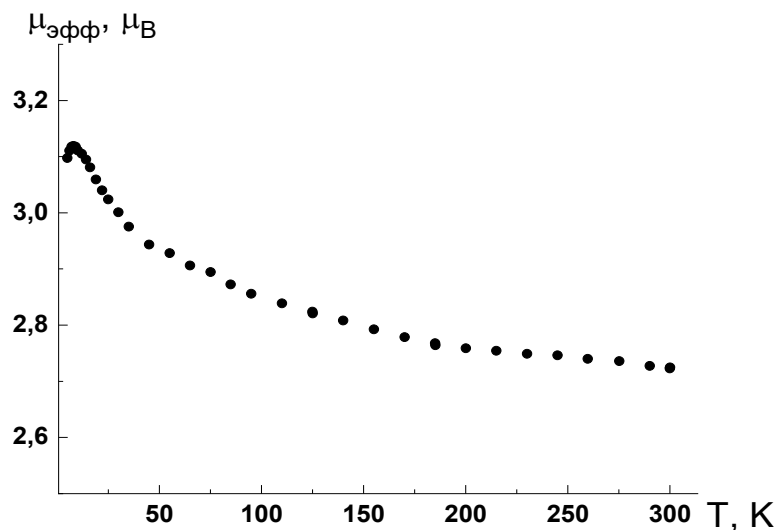


Рис. 57. Экспериментальная зависимость μ_{эфф} (Т) для [Cu(hfac)₂L^{Me}]_∞.

3.4.2. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Et}

Комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Et} также были выделены в виде нескольких полиморфных модификаций. Три полиморфа жёлто-оранжевого цвета одновременно образуются в ходе синтеза цепочечно-полимерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$: $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ -I, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ -II, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ -III. Две модификации двухъядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -I и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -II удалось получить, используя разные растворители.

Комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -I был выделен в виде сростков игл тёмно-зелёного цвета при -18°C из петролейного эфира. Сростки игл зелёно-коричневого цвета $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -II образовывались при 4°C в *n*-гептане (Рис. 58) [128].

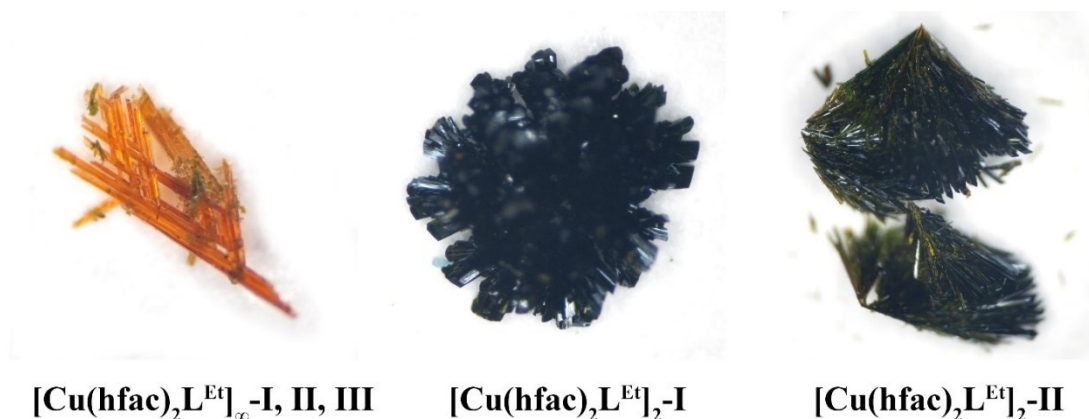


Рис. 58. Фотографии кристаллов комплексов меди $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Et} при увеличении [128].

Рентгеноструктурное исследование показало, что строения centrosymmetric двухъядерных молекул $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -I и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -II близки (Рис. 59). Окружение атома Cu – тетрагонально-искаженный октаэдр с тремя атомами O_{hfac} и O_{NO} в экваториальной плоскости (1.905(1)–1.986(1), 1.925(2)–1.986(2) Å), на удлиненной оси находятся атомы O_{hfac} (2.316(2)–2.347(2) Å) и N_{pz} (2.448(2)–2.669(2) Å). Связь N–O незначительно удлинена до ~ 1.29 Å, по сравнению с типичным для некоординированных групп $d(\text{N}–\text{O}) = 1.275$ Å [9]. Основное различие в строении молекул двух модификаций заключается в расстояниях Cu– N_{pz} – более 0.2 Å (Таблица 11), что хорошо видно при наложении молекул (Рис. 59 б, в). Расчет суммарной энергии упаковки (total packing energy) [129–131] показал, что для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -I при 296 К данная величина составляет -225.1 кДж/моль, для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -II она равна -245.1 кДж/моль. Следовательно, в

данных условиях термодинамически более устойчив $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$, в который $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I}$ может переходить самопроизвольно. Действительно, такая трансформация надежно регистрируется методом РСА. Если в обычных условиях контролировать ПЭЯ свежеприготовленного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I}$ во времени, то через 18 часов они уже соответствуют ПЭЯ $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$. Таким образом, за указанный отрезок времени происходит самопроизвольное SC-SC превращение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I}$ в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$. Полиморфная модификация $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ устойчива как при нагревании, так и при длительном хранении при температуре -18°C .

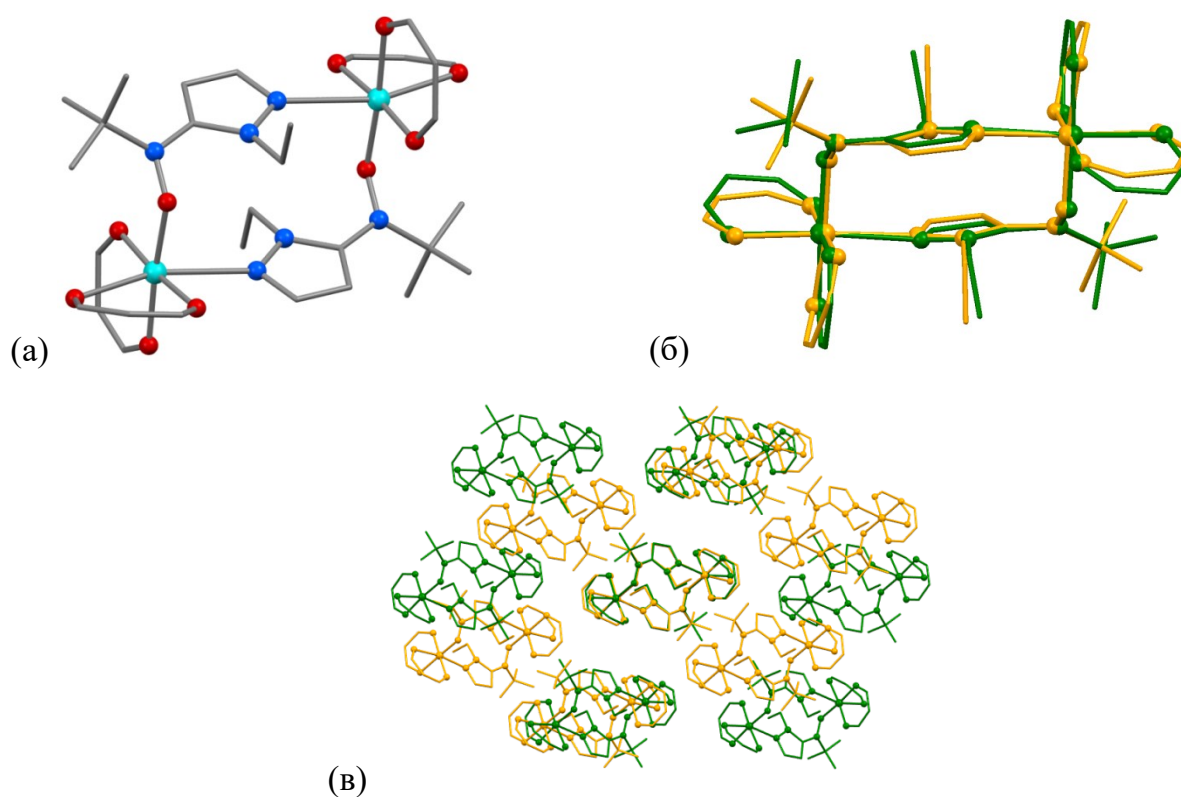


Рис. 59. (а) Строение молекулы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$, сравнение молекул (б) и упаковок (в) полиморфов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$. Зеленым цветом показана модификация I, желтым – II [128].

Таблица 11. Избранные длины связей (Å) и углов (град) в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ [128]

Compound	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I}$	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$
T, K	296	240	296
Cu-O _{NO}	1.978(2)	1.976(1)	1.977(1)
Cu-N	2.448(2)	2.643(2)	2.669(2)
Cu-O _{hfac}	1.925(2)–1.986(2)	1.897(2)–1.984(2)	1.905(1)–1.986(1)
	2.316(2)	2.350(2)	2.347(2)
N–O	1.288(3)	1.297(2)	1.291(2)
∠Cu-O-N	126.1(2)	125.3(1)	126.0(1)

Все три зарегистрированные модификации полимерно-цепочечного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ образуются в виде неразделяемой смеси кристаллов жёлто-оранжевого цвета при взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и L^{Et} в *n*-додекане. При 4°C комплекс образуется уже через 15 минут, кроме этого, было замечено, что под слоем маточного раствора на образовавшихся жёлто-оранжевых кристаллах наблюдалось образование мелких кристаллов зелёного цвета. Многократное повторение синтетических экспериментов показало, что скорость образования зелёных кристаллов на кристаллах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-I}$ была больше, чем на $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-II}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$. В свою очередь, зелёные кристаллы внутри оранжевых в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$ росли быстрее, чем в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-II}$. Так, например, через 15 часов почти четверть поверхности монокристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$ была покрыта зелёными кристаллами размером ~0.1 мм, тогда как на поверхности $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-II}$ такого размера зелёные кристаллы достигли только через 44 часа (Рис. 60). Определение ПЭЯ зелёных кристаллов показало, что независимо от модификации исходного полимера $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ всегда происходит процесс SC-SC превращения в димерный $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ (Рис. 60).

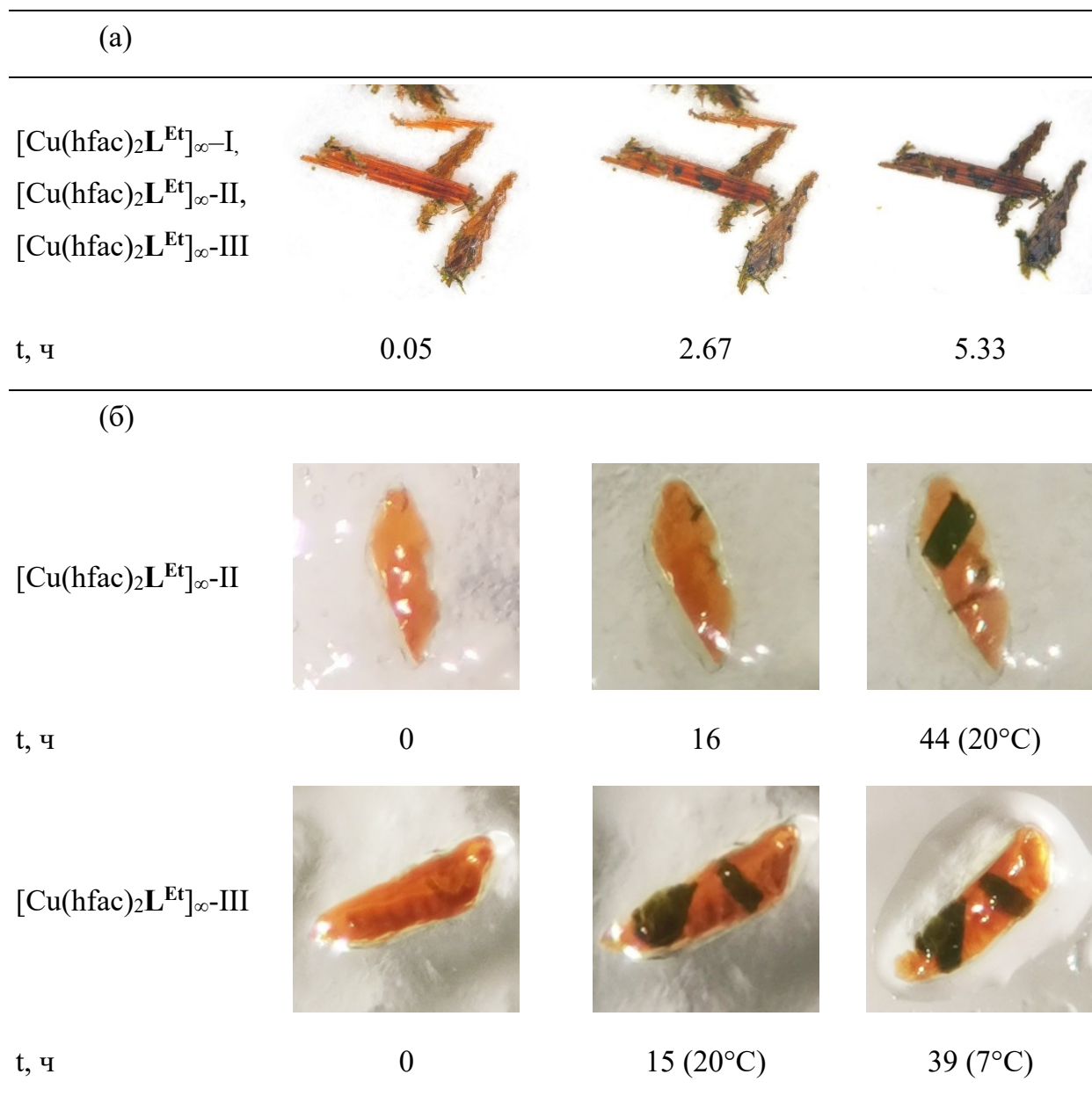


Рис. 60. (а). Превращение смеси кристаллов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-I}$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-II}$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$ после фильтрации: через 0.05 ч, 2.67 ч., 5.33 ч., (б) трансформации кристаллов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-II}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$. Фото сделаны с помощью микроскопа, кристаллы закреплены на предметном стекле с помощью тонкого слоя вазелина [128].

Достаточно быстрое самопроизвольное превращение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{2\text{-II}}$ требовало немедленного рентгеноструктурного исследования $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ после извлечения монокристалла из под слоя маточного раствора. Выяснилось, что полимерные цепочки во всех трех модификациях построены по типу "голова-голова". Модификации I и II содержат два кристаллографически независимых типа цепочек (А и В), а структура $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$ – один (Рис. 61). Внутри цепей

чередуются координационные узлы $\{CuO_6\}$ и $\{CuO_4N_2\}$. В квадратно-бипирамидальном окружении Cu на удлиненной оси находятся два атома O_{NO} *трет*-бутилнитроксильных фрагментов или два атома N_{Pz} пиразольных циклов. Модификации различаются длинами связей $Cu-O_{NO}$ и $Cu-N_{Pz}$ (они самые короткие в $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_{\infty}$ -III), а также углом разворота плоскости нитроксильного фрагмента относительно гетероцикла (Таблица 12).

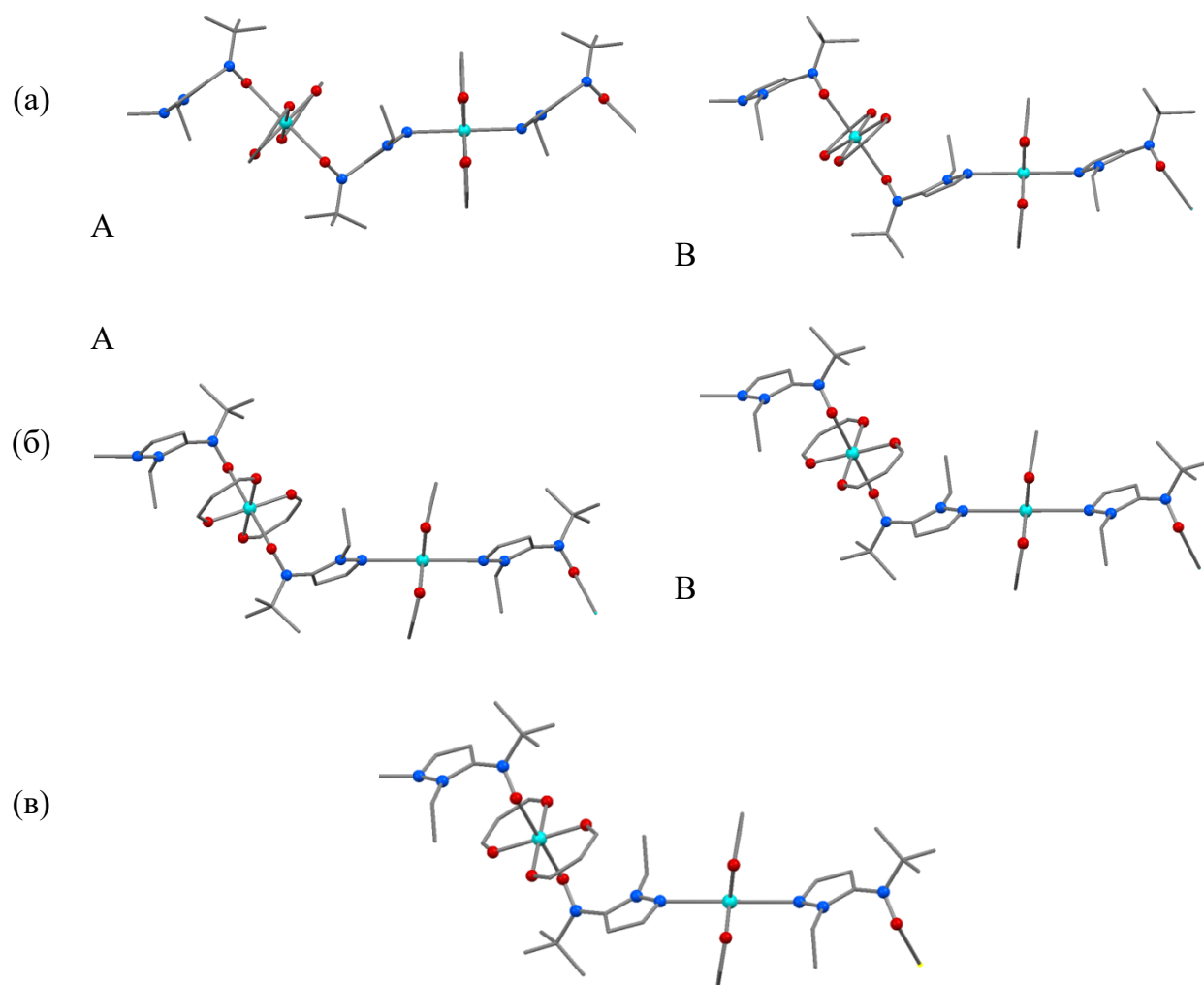


Рис. 61. Фрагменты цепочек в структурах $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_{\infty}$ -I (a), $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_{\infty}$ -II (б) и $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_{\infty}$ -III (в) [128].

Таблица 12. Избранные параметры полимерно-цепочечных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ [128]

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$				
	I		II		III
T, К	296		296		240
Цепь	A	B	A	B	
Cu1–O _{NO}	2.449(2)	2.435(5)	2.495(3)	2.460(3)	2.432(4)
Cu2–N	2.564(2)	2.411(6)	2.518(3)	2.592(3)	2.439(6)
Cu1–O _{hfac}	1.940(2)	1.931(4)	1.923(2)	1.933(2)	1.928(4)
	1.941(2)	1.937(4)	1.937(2)	1.949(2)	1.945(4)
Cu2–O _{hfac}	1.950(2)	1.953(4)	1.951(2)	1.945(3)	1.959(4)
	1.950(1)	1.964(4)	1.953(2)	1.947(3)	1.968(4)
N–O	1.284(3)	1.288(6)	1.277(4)	1.278(4)	1.284(4)

Трансформация $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$, подтвержденная рентгеноструктурными экспериментами, полностью согласуется с результатами магнетохимических исследований (Рис. 62 а). Во избежание перехода $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$, кристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ сразу же после отделения от маточного раствора охлаждали до температуры жидкого гелия. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ при 5 К составляет ~ 3.6 $\mu_{\text{В}}$ и уменьшается до 2.66 $\mu_{\text{В}}$ при 275 К, что указывает на наличие в них ферромагнитного обменного взаимодействия. Величина 2.66 $\mu_{\text{В}}$ хорошо согласуется с теоретическим значением 2.45 $\mu_{\text{В}}$ для двух невзаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S = \frac{1}{2}$ и $g=2$. Последующая выдержка образца при 275 К в течение 4 часов (Рис. 62б), как и следовало ожидать, привела к фазовому переходу $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$, что вызвало уменьшение величины $\mu_{\text{эфф}}$ до 0.3 $\mu_{\text{В}}$. Дальнейшее охлаждение до 5 К и нагрев до 300 К практически не повлияли на величину $\mu_{\text{эфф}}$ (Рис. 62а). Близкое к 0 К значение $\mu_{\text{эфф}}$ соответствует димерному комплексу $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$, в котором расстояния Cu–O_{NO} короткие и доминируют сильные обменные взаимодействия в обменных кластерах

$\{>N\dot{O}-Cu^{2+}\}$, приводящие практически к полному спариванию спинов. Такая смена ферромагнитного обмена на антиферромагнитный при переходе атома O нитроксильного фрагмента из аксиальной координации в экваториальную была подробно описана ранее [43,132,133].

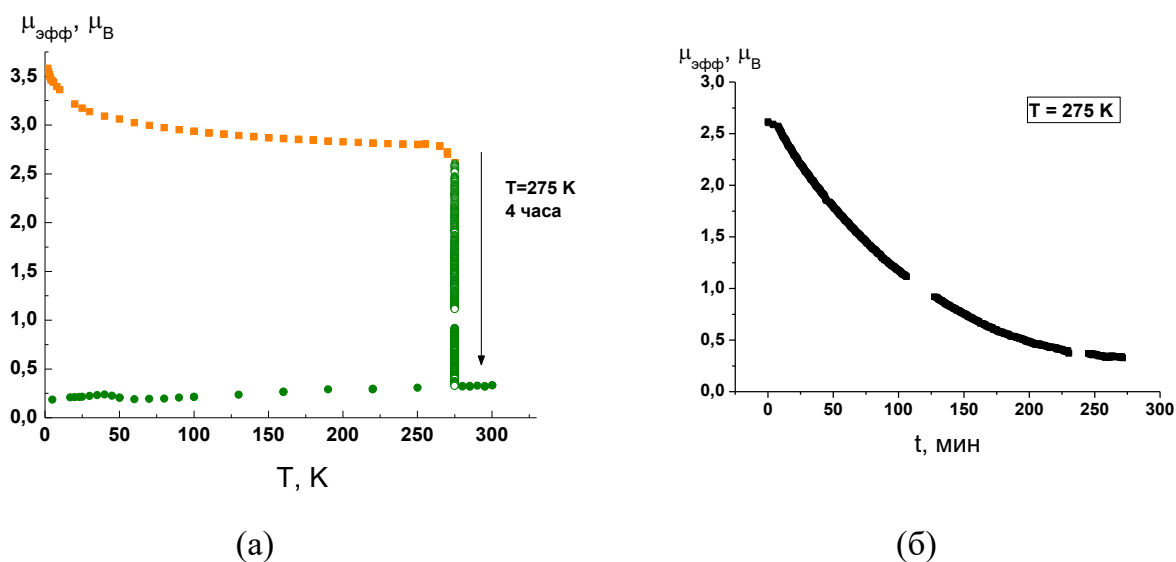


Рис. 62. (а) Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$: нагрев $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_{\infty}$ от 5 до 275 К и последующая термовыдержка образца при 275 К (■), охлаждение образовавшегося $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_2$ -II до 5 К и последующий его нагрев до 300 К (●), б) изменение величины $\mu_{\text{эфф}}$ $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_{\infty}$ во времени при его термовыдержке при 275 К [128].

Магнетохимические и рентгеноструктурные исследования хорошо согласуются с данными квантовохимических расчетов, которые были проведены для цепочно-полимерного $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_{\infty}$ -III и молекулярного $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_2$ -II с использованием данных РСА при 240 К. Расчеты были выполнены двумя методами: broken symmetry DFT (BS DFT) и CASSCF, которые давали близкие значения параметров обменного взаимодействия для каждой из молекулы (Таблица 13).

Таблица 13. Значения параметров обменного взаимодействия в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ согласно кватовохимическим расчетам

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$		
Т, К	240	
Метод	BS-DFT	CASSCF
$J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-Cu})$	28 cm^{-1}	29 cm^{-1}
$J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-O}_{\text{NO}})$	–	–12 cm^{-1}
$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$		
Т, К	240	
Метод	BS-DFT	CASSCF
$J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-Cu})$	–900 cm^{-1}	–952 cm^{-1}
$J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-O}_{\text{NO}})$	–	–4 cm^{-1}

Для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$ с расстоянием $\text{Cu}\text{-O}_{\text{NO}} \sim 2.43 \text{ \AA}$ BS-DFT даёт ферромагнитный обмен $J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-Cu}) = 28 \text{ cm}^{-1}$ в трехспиновом обменном кластере $\{\text{>N}\dot{\text{O}}\text{-Cu}^{2+}\text{-O}\dot{\text{N}}\langle\}$, а методом CASSCF(9,7)/NEVPT2 ферромагнитный обмен соответствует обменному параметру $J(\text{R}\text{-Cu}) = 29 \text{ cm}^{-1}$ и суперобменному интегралу $J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-O}_{\text{NO}}) = -12 \text{ cm}^{-1}$.

В случае димера $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ BS-DFT показал, что обменное взаимодействие является сильно антиферромагнитным с величиной обменного интеграла $J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-Cu}) = -900 \text{ cm}^{-1}$, что согласуется с длиной связи $\text{Cu}\text{-O}_{\text{NO}} \sim 1.98 \text{ \AA}$. Аналогичный подход с использованием CASSCF(8,8)/NEVPT2 дает значение обменного взаимодействия равное $J(\text{R}\text{-Cu}) = -952 \text{ cm}^{-1}$ и небольшой суперобмен между нитроксильными фрагментами через промежуточный ион меди с интегралом $J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-O}_{\text{NO}}) = -4 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.3. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{n\text{-Pr}}$

При взаимодействии эквимольных количеств $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и $\text{L}^{n\text{-Pr}}$ в зависимости от условий проведения реакций были получены цепочечно-полимерный $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$ и циклические димеры $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$. Сrostки тёмных зелёно-коричневых кристаллов модификации $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ образуются при

проведении реакции в *n*-гексане при температуре -18°C или 4°C . Взаимодействие $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и $\text{L}^{n\text{-Pr}}$ приводит также к образованию димерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ и цепочно-полимерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$. При синтезе комплексы могут выделяться в виде смеси кристаллов, которая поддается механическому разделению, поскольку они отличаются и по цвету, и по форме. Кристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$ представляют собой объёмные образования от тёмно-красного до желтого цвета, тогда как кристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ – пластинки зелёно-коричневого цвета (Рис. 63). $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$ может быть также выделен в индивидуальном виде.



Рис. 63. Комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{n\text{-Pr}}$, вид кристаллов через микроскоп.

После отделения от маточного раствора кристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ следует немедленно переместить в морозильную камеру (-18°C) для их сохранения. Если поликристаллический образец оставить при обычных условиях или перенести из морозильной камеры (-18°C) в окружающую среду с температурой 22°C , то через 3–5 минут кристаллы начинают самопроизвольно растрескиваться, от них начинают отделяться и разлетаться мелкодисперсные частицы, имеющие более интенсивную зеленую окраску по сравнению с исходными кристаллами зелёно-коричневого цвета. Повышение температуры до $30\text{--}50^{\circ}\text{C}$ заметно ускоряет фрагментацию кристаллов. Исследование ПЭЯ отлетающих осколков показало, что это уже кристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$. При повышении температуры разрушаются даже монокристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$, покрытые слоем эпоксидной смолы: растрескивание кристалла, помещенного в дифрактометр, происходило при нагревании от 240 до 300 К. При этом в полученном массиве данных (короткий эксперимент по получению набора отражений для определения ПЭЯ) удалось выделить три группы наиболее сильных отражений,

индексирование которых показало, что одна из них соответствует исходному $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$, а две других – $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$. Эксперимент, проведенный с охлаждением заведомого монокристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ от комнатной температуры до 240 К, показал, что в этой области разрушения данного кристалла не происходит и изменения в структуре не превышают значений, типичных для температурного сжатия образца. При дальнейшем охлаждении ниже 225 К монокристалл $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ растрескивается, и определение параметров ячеек для двух выделенных групп отражений показало, что они относятся к $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$. Таким образом, было установлено следующее: фазовый переход $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ обратим; повышение температуры приводит к образованию $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$, тогда как при понижении происходит структурная трансформация в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$. При этом переход в любую сторону приводит к измельчению исходных кристаллов. Отметим, что при 255 К кристаллы обеих модификаций могут сохраняться без признаков разложения в течение года.

Сопоставление результатов рентгеноструктурного исследования при 240 К показало, что полиморфы I и II образованы близкими по строению двухъядерными молекулами (Рис. 64). Поскольку кристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ устойчивы при комнатной температуре, то для них структура была определена также и при 296 К. В приведены избранные длины связей для обсуждаемых молекул. Как в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$, так и в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ квадратно-пирамидальное окружение атома Cu образуют в экваториальной плоскости три атома O_{hfac} и атом O_{NO} , аксиальные позиции занимают атомы O_{hfac} и N_{Pz} . В координационных узлах расстояния Cu–O and Cu–N различаются мало. Близки по величине и углы $\angle\text{Cu-O-N}$. Основное различие молекул заключается в развороте *трет*-бутильных групп (Рис. 64а). Их положение в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ приводит к наличию коротких внутримолекулярных контактов C–H... O_{hfac} (C...O 3.16 Å), которые значительно длиннее в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$. Расчёт суммарной энергии упаковки дал величину –393.4 и –374.9 кДж/моль для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ при 240 К соответственно. Это свидетельствует о большей термодинамической устойчивости полиморфа I при понижении температуры.

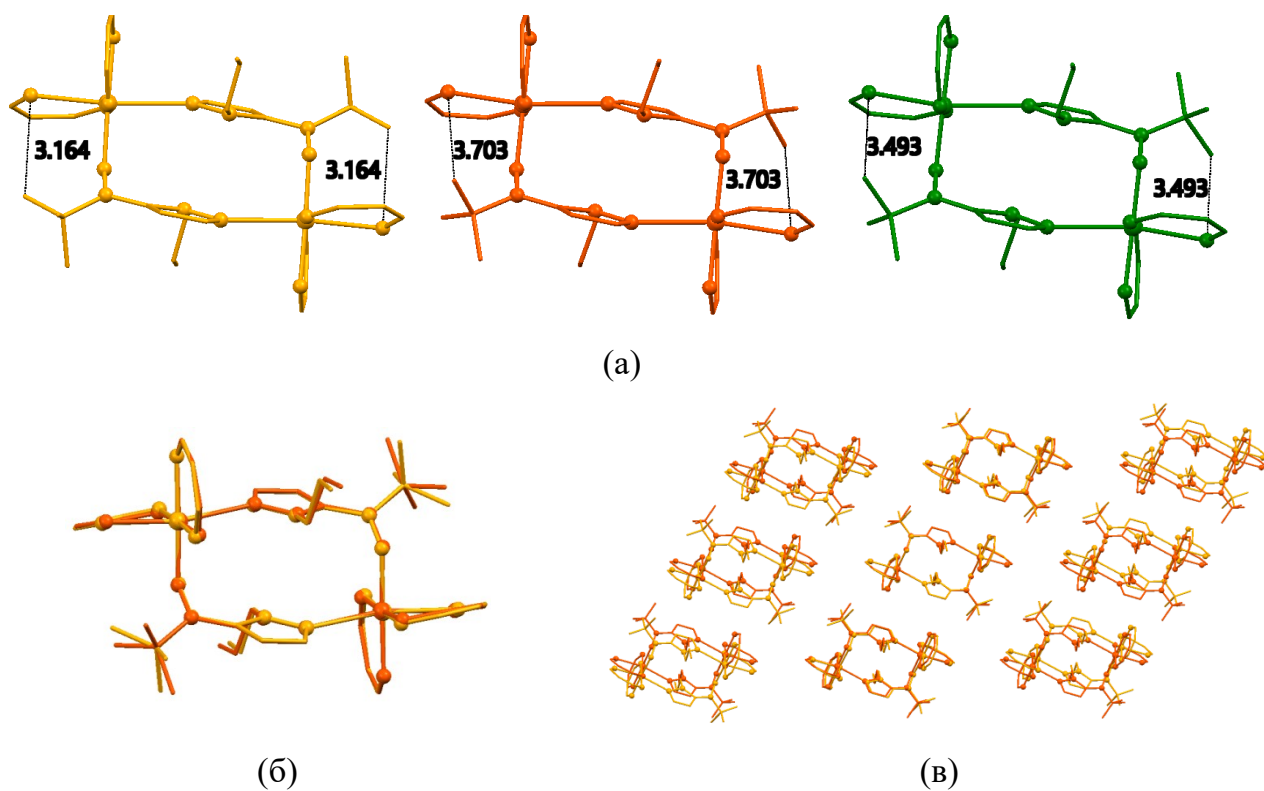


Рис. 64. Биядерные молекулы (а) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ (желтая), Т-240 К; $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ (оранжевая) 296 К; (тонкие черные линии - короткие внутримолекулярные контакты), (б) сравнение молекул и (в) сравнение упаковок $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ [128].

Таблица 14. Избранные длины связей и углы для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ [128]

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$	
Т, К	240	240	296
Cu-O _{NO}	1.983(1)	1.981(1)	1.959(5)
Cu-N	2.594(2)	2.557(2)	2.576(7)
Cu-O _{hfac}	1.910(1)	1.916(8)	1.927(6)
	1.927(1)	1.932(2)	1.935(5)
	1.996(2)	1.985(2)	1.960(6)
	2.331(2)	2.298(2)	2.276(6)
N-O	1.299(2)	1.287(3)	1.307(7)
∠Cu-O-N	125.3(1)	126.1(1)	127.3(5)

При нагревании $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ или $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ до ~ 320 К происходит растрескивание, незначительное оплавление и изменение цвета кристаллов с зелёно-коричневого на оранжевый (Рис. 65).



Рис. 65. Вид кристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ до (слева) и после нагревания до 320 К (справа) [128].

Исследование осколка оплавившегося (но не расплавившегося полностью) кристалла показало, что его ПЭЯ соответствуют параметрам полимерно-цепочечного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_\infty$. Изучение строения заведомо полученного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_\infty$ позволило установить, что комплекс образует два кристаллографически независимых типа цепочек А и Б (Рис. 66).

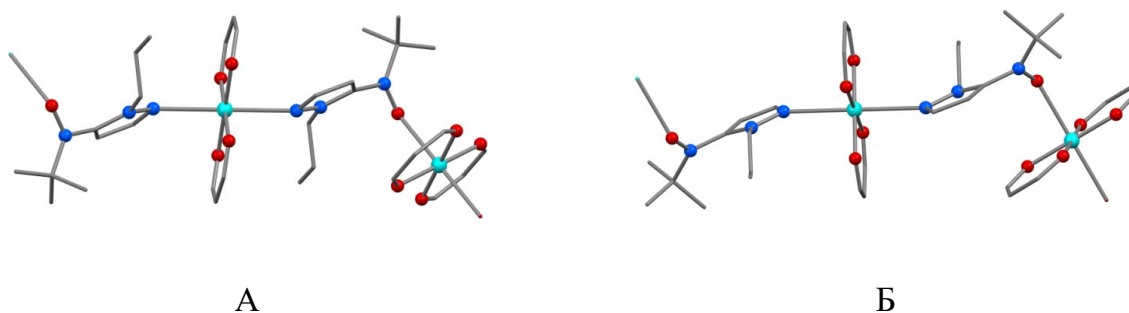


Рис. 66. Строение фрагментов кристаллографически независимых цепей А и Б в структуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_\infty$, Н-атомы и CF_3 -группы hfac скрыты [128].

Внутри цепей чередуются координационные узлы $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$ и $\{\text{CuO}_6\}$, в которых квадратное окружение $\{\text{Cu}(\text{O}_{\text{hfac}})_4\}$ дополняется до искаженно-октаэдрического двумя атомами N_{Pz} пиразольных циклов или двумя атомами O_{NO} трет-бутилнитроксильных фрагментов. Последние входят в состав трехспиновых обменных кластеров $\{\text{>N}\dot{\text{O}}\text{-Cu}^{2+}\text{-O}\dot{\text{O}}\text{N}<\}$. Основное различие в строении цепей заключается в длинах аксиальных связей в координационных узлах и расположении пропильного и

трет-бутильного фрагментов L^{n-Pr} относительно плоскости пиразольного цикла. Значения длин связи Cu–N_{Pz} и Cu–O_{NO} составляют при 296 К в цепочке А 2.464(2) и 2.470(2) Å, в цепочке В – 2.438(2) и 2.573(3) Å соответственно. Изучение температурной динамики структуры $[Cu(hfac)_2L^{n-Pr}]_\infty$ показало, что при охлаждении кристалла от 240 до 90 К расстояния Cu–O_{NO} и Cu–N сокращаются незначительно (Таблица 15). Установлено также, что $[Cu(hfac)_2L^{n-Pr}]_2-II$ переходит в $[Cu(hfac)_2L^{n-Pr}]_\infty$ и без дополнительного нагревания при выдержке образца при комнатной температуре в течение 1–2 суток.

Таблица 15. Избранные длины связи(Å) и углы (град) в $[Cu(hfac)_2L^{n-Pr}]_\infty$ [128]

	A		B		A		B	
T, К	296		240		90			
Cu–O _{NO}	2.464(2)	2.438(2)	2.449(2)	2.409(1)	2.427(1)	2.365(1)		
Cu–N	2.470(2)	2.573(3)	2.443(2)	2.552(2)	2.400(1)	2.521(2)		
Cu–O _{hfac}	1.917(2)–1.960(2)		1.925(2)–1.961(2)		1.930(1)–1.968(1)			
O	1.286(2)	1.279(3)	1.288(2)	1.284(2)	1.293(2)	1.294(2)		
∠Cu–O–N	126.1(2)	129.8(2)	124.5(1)	128.0(1)	122.2(1)	124.8(1)		

В случае, если монокристалл заведомого $[Cu(hfac)_2L^{n-Pr}]_\infty$ выдерживать более суток на дифрактометре при 303 или 315 К, то рентгеноструктурный контроль над экспериментальным образцом (Рис. 67) обнаруживает протекание химического процесса, в результате которого исходное соединение превращается в цепочечно-полимерный комплекс $[Cu(hfac)_2L^{*n-Pr}]_\infty$, обладающий темно-желтой окраской.

Кристаллическая структура $[Cu(hfac)_2L^{*n-Pr}]_\infty$ содержит чередующиеся координационные узлы $\{CuO_4N_2\}$ и $\{CuO_6\}$. В узлах $\{CuO_6\}$ аксиальные позиции занимают атомы О пиразолоновых фрагментов, образовавшихся во время трансформации L^{n-Pr} . Расстояния Cu–O_{Pz} составляют 2.541(1) и 2.547(6) Å при 315 и 303 К соответственно.

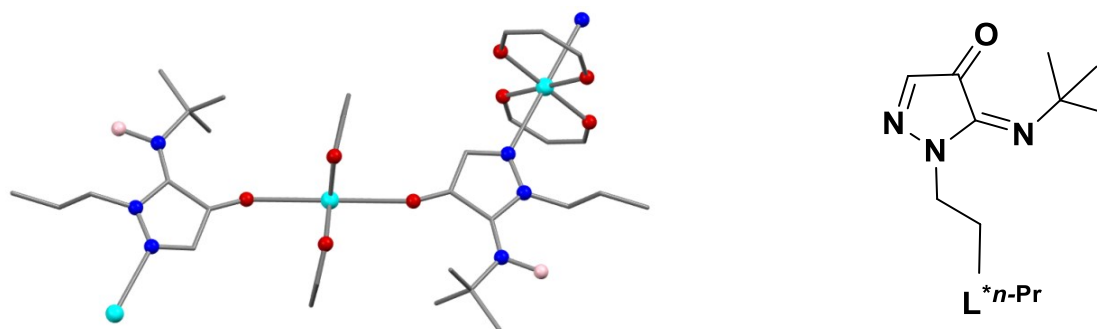


Рис. 67. Фрагмент цепи $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]_\infty$ (положение атома O_{NO} с частичной занятостью показано розовым цветом). $\text{L}^{*n\text{-Pr}}$ – 5-(*tert*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидро-4*H*-пиразол-4-он [128].

Образование цепочечно-полимерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]_\infty$ воспроизводимо фиксировалось при повторении рентгеноструктурного эксперимента. Изменение температуры (303 или 315 К, Таблица 16) также не влияло на результат. Не исключено, что во время эксперимента процесс трансформации соединения протекал не до конца. Этим можно объяснить то, что уточнение занятости позиции для пика, располагающегося вблизи атома $\text{N}^{\text{t-Bu}}$, позволило идентифицировать её как частично (7-16%) занятую атомом O_{NO} (Рис. 67).

Таблица 16. Избранные длины связей и углы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]_\infty$ [128]

Compound	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]_\infty$	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]_\infty$
	16% NO	7% NO
T, K	315	303
Cu–O _{C=O}	2.547(6)	2.541(1)
Cu–N	2.612(7)	2.615(2)
Cu–O _{hfac}	1.919(5)–1.938(4)	1.9329(15)–1.9449(15)
N–O	1.24(4)	1.29(2)
C=O	1.224(8)	1.216(3)
∠Cu–O–C	158.3(1)	157.79(17)

Целая серия превращений происходит при нагревании $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-II}$, что подтверждают данные Рис. 68.

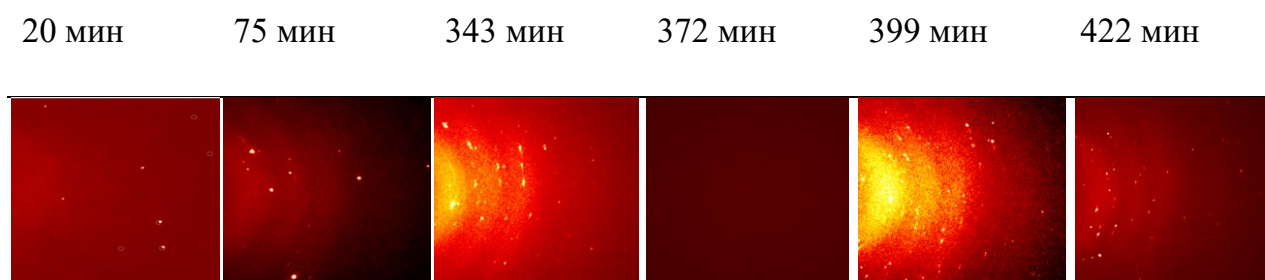


Рис. 68. Последовательное изменение картины отражений в течение всего рентгеновского эксперимента трансформации $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-II}$ в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n-\text{Pr}}]_\infty$ (пояснения в тексте) [128].

Первый кадр на Рис. 68 соответствует 20 мин с момента начала эксперимента. Монокристалл был помещен на стеклянный держатель при 290 К, покрытый слоем быстросохнущего клея для защиты от действия внешней среды. После индексации 98% отражений, были определены ПЭЯ и подтверждено, что это монокристалл $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-II}$. Повышение температуры до 303 К и выдержка при ней еще в течение ~60 минут приводит к понижению качества кристалла и постепенному нарастанию “лишних” отражений (Рис. 68, 75 мин). После этого был запущен полный эксперимент. Через 95 мин обнаруживались два основных набора отражений, соответствующих $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ при отсутствии отражений от $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-II}$. По прошествии 300 минут экспериментальные данные были проинтегрированы по одному из доменов как для монокристалла, которые однозначно подтвердили, что произошла SC–SC трансформация биядерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-II}$ в полимерно-цепочечный $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$. При дальнейшей термовыдержке кристалла отражения от $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ становились слабее по интенсивности и постепенно исчезли. Одновременно с этим на дифракционной картине появлялись новые слабые отражения, соответствующие другой фазе (Рис. 68, 399 мин). Экспериментальный образец принял тёмно-желтую окраску, по новым отражениям (Рис. 68, 422 мин) стало возможным определить ПЭЯ и решить структуру новой фазы. Образовавшийся монокристалл соответствует новому цепочечно-полимерному комплексу $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n-\text{Pr}}]_\infty$ (Рис. 67).

Зарегистрированные структурные трансформации полностью согласуются с результатами магнетохимических исследований. Поскольку $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-I}$ при комнатной температуре переходит в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-II}$, магнетохимические исследования начинали с низкой температуры (Рис. 69).

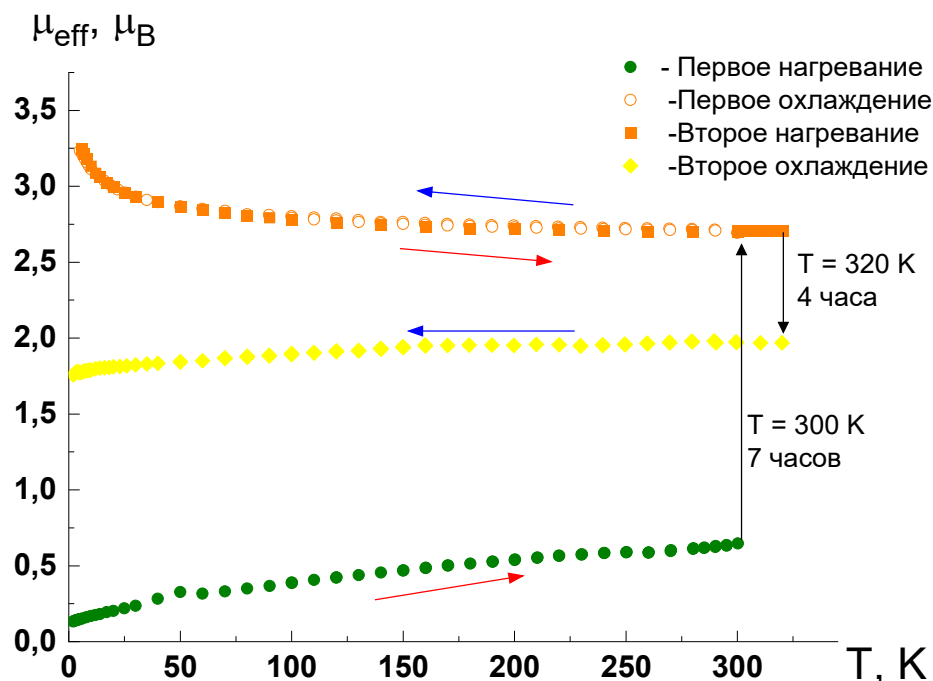


Рис. 69. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-I}$ первое нагревание от 5 до 300 К (●), охлаждение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_{\infty}$ (○) до 3,2 К, второе нагревание $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_{\infty}$ от 3,2 до 320 К (■), дальнейшее охлаждение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_{\infty}$ через 4 часа от 320 до 3,2 К (◆) [128].

Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 5 К составляет 0,1 мкВ, которое возрастает до $\sim 0,6$ мкВ при нагревании образца до 300 К (Рис. 69, данные приведены в расчёте на фрагмент $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]$, включающий один ион $\text{Cu}(\text{II})$). Характер зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ указывает на сильный антиферромагнитный обмен между спинами $\text{Cu}(\text{II})$ и нитроксидов, что согласуется с экваториальной координацией атома O_{NO} . На зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ трансформация $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-I} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-II}$ никак не отражается, поскольку в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2\text{-II}$ нитроксиды также экваториально координированы (Рис. 64), что обуславливает сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами, приводящими к спариванию спинов в обменных кластерах $\{>\text{N}\div\text{O}-\text{Cu}^{2+}\}$.

После выдержки экспериментального образца при 300 К в течение 7 ч происходит его превращение в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$, что приводит к увеличению $\mu_{\text{эфф}}$ до 2.66 μ_{B} , что хорошо согласуется с теоретическим значением 2.45 μ_{B} для двух невзаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S = \frac{1}{2}$ и $g=2$. При последующем охлаждении $\mu_{\text{эфф}}$ возрастает до 3.2 μ_{B} при 5 К. Переход к режиму нагрева воспроизводит ход кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$, полученной при охлаждении. В области комнатных температур значение $\mu_{\text{эфф}}$, равное 2.66 μ_{B} , сохраняется до 320 К. Данный характер зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ идентичен наблюдаемому для заведомого полимерно-цепочечного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ (Приложение 4). Однако выдержка образца при 320 К вызывает постепенное уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ до 1.95 μ_{B} , что близко к теоретическому чисто спиновому значению 1.73 μ_{B} для одного неспаренного электрона. Таким образом, магнетохимические данные подтверждают результаты рентгеноструктурного исследования, свидетельствующие о трансформации парамагнитного лиганда $\text{L}^{n-\text{Pr}}$ в диамагнитный $\text{L}^{*n-\text{Pr}}$, а также показывают, что полный переход $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n-\text{Pr}}]_\infty$ происходит за 4 часа.

Квантовохимические расчеты методом BS-DFT показали, что в комплексе $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2$ -II реализуются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами и величина $J(\text{O}_{\text{NO}}-\text{Cu})$ составляет $\sim -800 \text{ см}^{-1}$, что характерно для экваториальной координации нитроксила. Расчет методом CASSCF(8,8)/NEVPT2 показал величину $J(\text{O}_{\text{NO}}-\text{Cu}) = -851 \text{ см}^{-1}$. В полимерно-цепочечном комплексе $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ внутри кристаллографически независимых цепочек А и Б присутствуют трёхцентровые обменные кластеры $\{>\text{N}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{N}<\}$ и изолированные ионы $\text{Cu}(\text{II})$. В трехспиновом обменном кластере параметр $J(\text{O}_{\text{NO}}-\text{Cu}) \sim 80-100 \text{ см}^{-1}$, что говорит о ферромагнитном характере обменного взаимодействия. Полученные значения обменных интегралов полезно сравнить с результатами расчёта спиновой мультиплетной структуры гетероспинового комплекса, получаемой в рамках CASSCF/NEVPT2. Так, для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ CASSCF(9,7)/NEVPT2 расчетное значение отвечает ферромагнитному обмену с интегралом $J(\text{O}_{\text{NO}}-\text{Cu}) = 25-40 \text{ см}^{-1}$ и суперобменному интегралу между нитроксильными фрагментами лигандов (через промежуточный ион меди) $J(\text{O}_{\text{NO}}-\text{O}_{\text{NO}}) = -7 \div -16 \text{ см}^{-1}$. Полученные значения параметров обменного взаимодействия близки к оптимальным значениям $J(\text{O}_{\text{NO}}-\text{Cu}) = 65 \text{ см}^{-1}$ и $J(\text{O}_{\text{NO}}-\text{O}_{\text{NO}}) = -26 \text{ см}^{-1}$, получаемым при анализе экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$

(Рис. 69, оранжевая кривая), тогда как значения обменных интегралов в расчетах DFT примерно в два-три раза выше (Таблица 17).

Таблица 17. Значения параметров обменного взаимодействия в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$ согласно квантовохимическим расчетам

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}}$				
Т, К	296			
Метод	BS-DFT		CASSCF	
$J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-Cu}), \text{см}^{-1}$	-800		-851	
$J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-O}_{\text{NO}}), \text{см}^{-1}$	-			
$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$				
Т, К	90			
Метод	BS-DFT		CASSCF	
Молекула	А	Б	А	Б
$J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-Cu}), \text{см}^{-1}$	80	100	25	40
$J(\text{O}_{\text{NO}}\text{-O}_{\text{NO}}), \text{см}^{-1}$	-	-	7	16

Подведем общий итог исследований по главам 3.4.2 и 3.4.3. Обнаружены гетероспиновые соединения, обладающие механической активностью и множественными фазовыми трансформациями. Предположено, что факторами, благоприятными для реализации структурных превращений являются одновременное присутствие в твёрдой фазе стереохимически нежесткой координационной матрицы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, содержащей ян-теллеровский ион, и координированный нитроксильным фрагментом ациклический радикал. С целью экспериментального подтверждения данного утверждения, нами был осуществлен целенаправленный синтез специальных групп соединений, а именно: диамагнитных аналогов радикалов и комплексов с ними, и гетероспиновые соединения на основе $\text{M}(\text{hfac})_2$, где М – металлы первого переходного ряда, и L^{R} (R = Et, *n*-Pr). Подробно исследования будут описаны в главах 3.4.5, 3.5, 3.5.1.

3.4.4. Гетероспиновый комплекс $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{i\text{-Pr}}$

Взаимодействие $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и $\text{L}^{i\text{-Pr}}$ при соотношении 1:1 приводит к образованию комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{i\text{-Pr}}]_\infty$ полимерно-цепочечного строения с мотивом «голова-голова», которое реализуется в результате мостиковой координации $\text{L}^{i\text{-Pr}}$ через иминный атом N пиразольного цикла и атом O_{NO} нитроксильного фрагмента (Рис. 70). Комплекс образован двумя типами центросимметричных координационных узлов – $\{\text{CuO}_6\}$ и $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$. $\{\text{CuO}_6\}$ представляет собой квадратную бипирамиду, а в $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$ координационное окружение таково, что на удлинённой оси Cu находятся атомы N пиразольного цикла и расстояние Cu2-N составляет более 2.8 Å (Таблица 18).

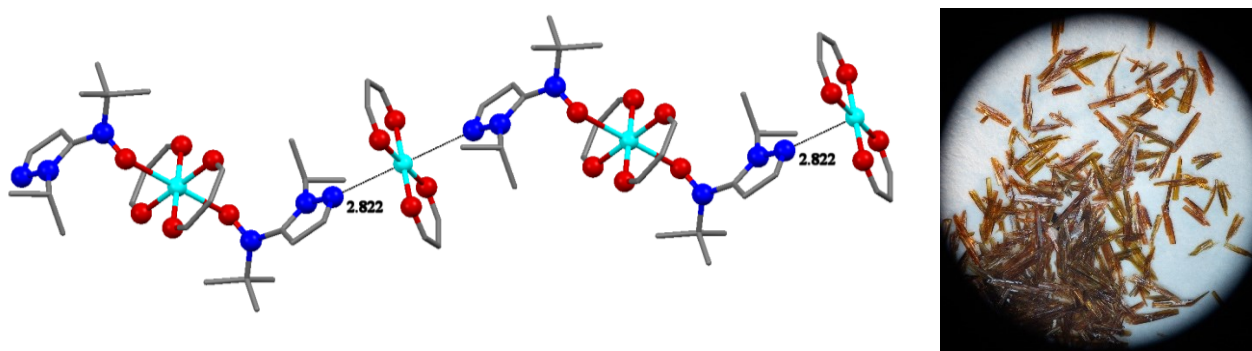


Рис. 70. Фрагмент цепочки в структуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{i\text{-Pr}}]_\infty$, вид кристаллов под микроскопом.

Таблица 18. Избранные длины связей в комплексе $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{i\text{-Pr}}]_\infty$

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{i\text{-Pr}}]_\infty$
T, K	296
Cu1- O_{NO}	2.423
Cu1- O_{hfac}	1.937, 1.935
Cu2-N	2.822
Cu2- O_{hfac}	1.930, 1.919
N-O	1.272(3)

Магнетохимическое исследование показало, что значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ составляет $2.7 \mu_{\text{В}}$ при 300 К и хорошо согласуется с теоретической величиной для двух невзаимодействующих ПМЦ: одного нитроксила $S = 1/2$, $g = 2$ и одного иона Cu(II) со спином $S = 1/2$ при g -факторе, равном 2.15, для комплекса. Дальнейшее постепенное увеличение значения $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры до $3.2 \mu_{\text{В}}$ при 5 К свидетельствует о наличии ферромагнитного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами.

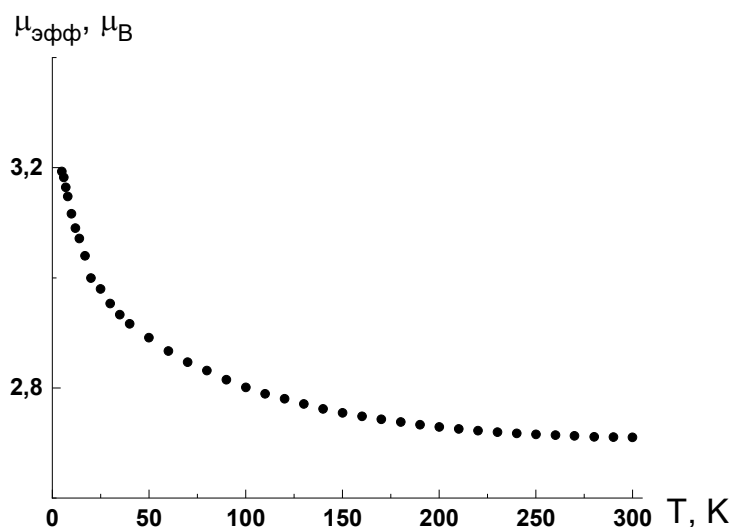


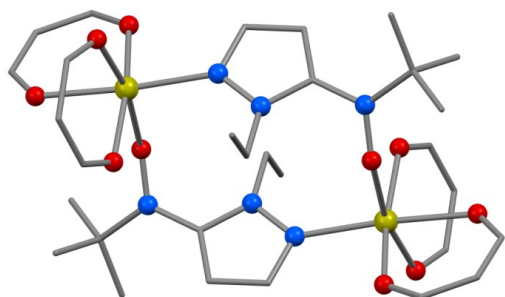
Рис. 71. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{i\text{-Pr}}]_{\infty}$.

Стоит отметить, что всевозможные вариации условий синтеза всегда приводили к образованию именно комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{i\text{-Pr}}]_{\infty}$. Максимальный выход 50% данного соединения реализуется в результате проведения реакции при -18°C в *n*-гептане.

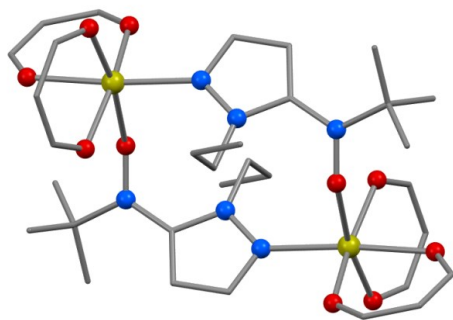
3.4.5. Гетероспиновые комплексы $\text{M}(\text{hfac})_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$) с L^{R} ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}$).

С целью выявления факторов, благоприятствующих стереохимической нежесткости гетероспиновых кристаллов, был осуществлен синтез КС L^{R} ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}$) с гексафторацетилацетонатами других 3d металлов, а именно $\text{M}(\text{hfac})_2$ (где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$). В ходе изучения взаимодействия нитроксилов L^{R} с $\text{M}(\text{hfac})_2$ удалось получить в кристаллическом виде только биядерные комплексы $[\text{M}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$) и

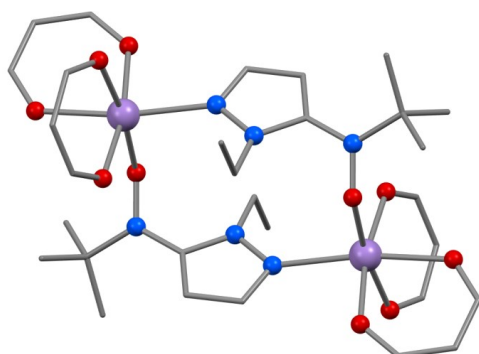
$[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2$ [128]. По данным РСА их строение близко соответствующим $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$ и молекулы также центросимметричны, однако в комплексе $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$ расстояния Cu-O_{NO} не превышают 2 Å, тогда как в комплексе Mn(II) оно равно 2.120(2) Å, а в комплексах Zn(II) составляют ~2.3 Å. Значения углов <MON больше на ~10°, по сравнению с комплексами Cu(II). Длины связей N–O типичны для координированных нитроксильных групп и равны 1.288(2)–1.297(2) Å (Таблица 19).



(a)



(б)

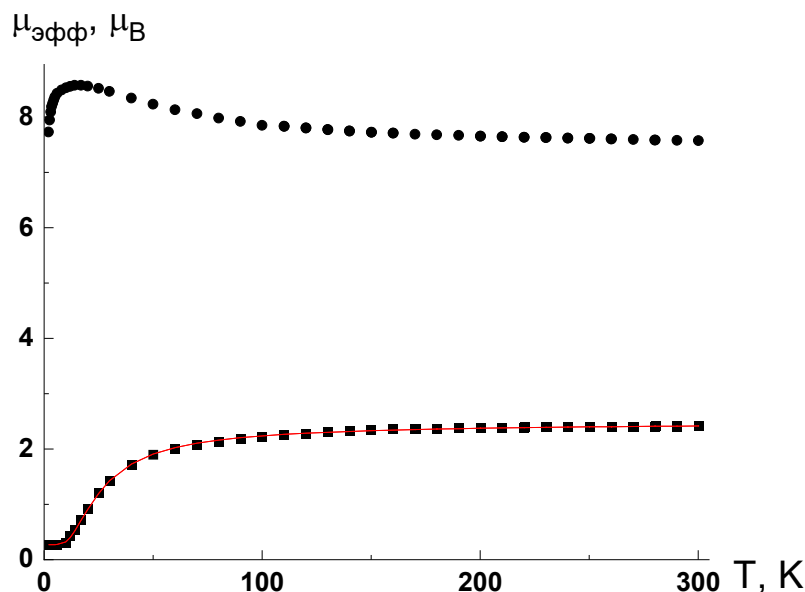


(в)

Рис. 72. Строение молекул комплексов $[\text{M}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ (а), Mn (в)), $[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2$; (б) фотографии их кристаллов при увеличении [128].

Таблица 19. Значения избранных длин связей и углов в молекулах $[M(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$

Соединение	M–O _{NO}	M–N	N–O	∠MON	∠ONCN
$[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$	2.268(2)	2.142(2)	1.291(2)	135.5(1)	41.0(3)
$[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{n-Pr}}]_2$	2.312(1)	2.135(1)	1.288(2)	139.9(1)	37.5(3)
$[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$	2.120(2)	2.265(2)	1.297(3)	130.3(1)	44.3(3)

**Рис. 73.** Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{M}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ ($M = \text{Zn}$ (■), Mn (●)), красная сплошная линия — теоретическая кривая.

Значение $\mu_{\text{эфф}}$ для комплекса $[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ при 300 К составляет 2.42 мВ и хорошо согласуется с теоретической чисто спиновой величиной 2.45 мВ для двух невзаимодействующих спинов нитроксидов ($S = 1/2$, $g = 2$) (Рис. 73, ■). При понижении температуры до 100 К значение $\mu_{\text{эфф}}$ практически не меняется, после чего уменьшается, выходя на плато ~ 0.27 мВ ниже 10 К, что указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами нитроксидов. Ненулевое значение $\mu_{\text{эфф}}$ ниже 10 К обусловлено небольшим содержанием парамагнитной примеси ($\sim 1.2\%$). Анализ экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ проводили с использованием модели димера (спин-гамильтониан $H = -2J \cdot S_1 S_2$). Оптимальные значения g - фактора и параметра обменного взаимодействия J составляют 2.03 и -24.5 см^{-1} соответственно.

Для $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет 7.57 мВ и постепенно возрастает, достигая 8.57 мВ при 15 К, после чего уменьшается до 7.73 мВ при 2 К (Рис.

73, ●). Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ ниже теоретической чисто спиновой величины 8.72 $\mu_{\text{В}}$ для четырех невзаимодействующих центров – двух ионов Mn(II) ($S = 5/2$, $g = 2$) и двух нитроксидов ($S = 1/2$, $g = 2$), и немного выше теоретического значения 6.93 $\mu_{\text{В}}$ для двух парамагнитных центров со спинами $S = 2$. Можно предположить, что в $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ реализуются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия при координации нитроксильной группы ионом Mn(II) и происходит частичная компенсация спинов. Тогда как увеличение $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры вызвано обменными взаимодействиями ферромагнитного характера между оставшимися спинами в циклических димерных фрагментах. Уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ ниже 10 К обусловлено, по-видимому, более слабыми межмолекулярными антиферромагнитными взаимодействиями.

Для $[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{n-Pr}}]_2$ значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет 2.4 $\mu_{\text{В}}$, что согласуется с теоретической величиной 2.45 $\mu_{\text{В}}$ для двух невзаимодействующих нитроксильных радикалов ($S = 1/2$, $g \sim 2$) (Рис. 74). При уменьшении температуры до 100 К величина $\mu_{\text{эфф}}$ практически не меняется, после чего резко уменьшается до $\sim 0.03 \mu_{\text{В}}$ ниже 5 К, что указывает на возникновение сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия между спинами нитроксильных радикалов. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ хорошо описывается в модели димера (спин-гамильтониан $H = -2J \cdot S_1 S_2$) с величиной g - фактора, равной 1.99, и параметром обменного взаимодействия $J = -27.0 \text{ см}^{-1}$.

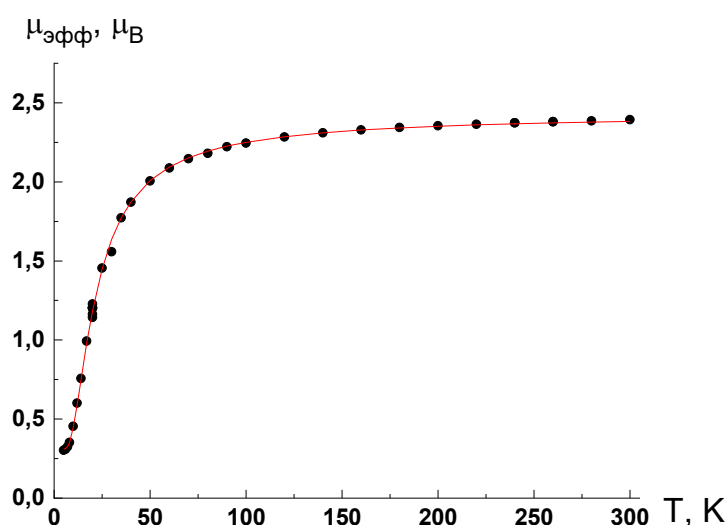


Рис. 74. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{n-Pr}}]_2$, красная сплошная линия – теоретическая кривая.

Необходимо отметить, что полиморфные превращения, свойственные комплексам Cu(II), для $[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$, $[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2$, $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ обнаружены не были и это свидетельствует об исключительной роли Cu(II) для реализации подобных трансформаций. В следующем разделе будет изучена роль парамагнетизма лиганда в реализации рассматриваемых превращений.

3.5. Синтез диамагнитных аналогов ациклических нитроксидов

В ходе работы, посвященной исследованию благоприятствующих факторов для возникновения стереохимической нежесткости и многократных фазовых переходов в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, было выдвинуто предположение, что парамагнетизм лиганда является одним из необходимых условий. Поэтому, опираясь на опыт авторов работ [51,134], были синтезированы соединения, являющиеся диамагнитными структурными аналогами нитроксидов L^{R} – 2,2-диметил-1-(1-алкил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-оны (PL^{R}) ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}$), содержащие вместо $> \text{N}\dot{\text{O}}$ группу $> \text{C}=\text{O}$, и получены комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ними (Рис. 75) [128].

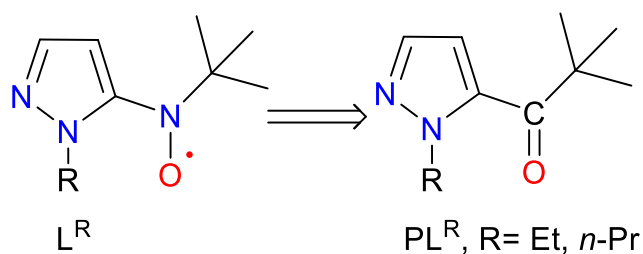


Рис. 75. Строение диамагнитных структурных аналогов PL^{R} [128].

С целью получения пивалоилпиразолов PL^{R} было опробовано несколько подходов. Один из них предполагал взаимодействие соответствующего пиразолиллития и хлорангидрида пивалиновой кислоты, но в данном случае выход целевых продуктов PL^{R} составил не более 5% (Схема 4).

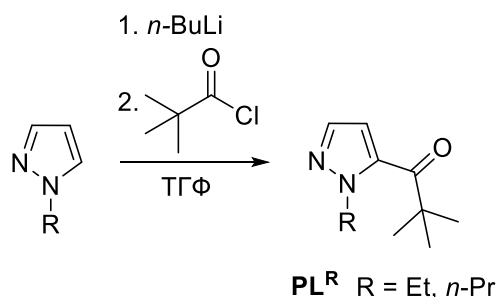


Схема 4. Первый подход к синтезу диамагнитных аналогов.

Эффективным оказался синтетический подход, ключевой стадией которого является реакция 1-алкил-пирозол-5-илкарбальдегидов и *tert*-бутиллития с образованием соответствующих вторичных спиртов 2^{R} с выходами для R = Et – 44% и *n*-Pr – 66% (Схема 5).

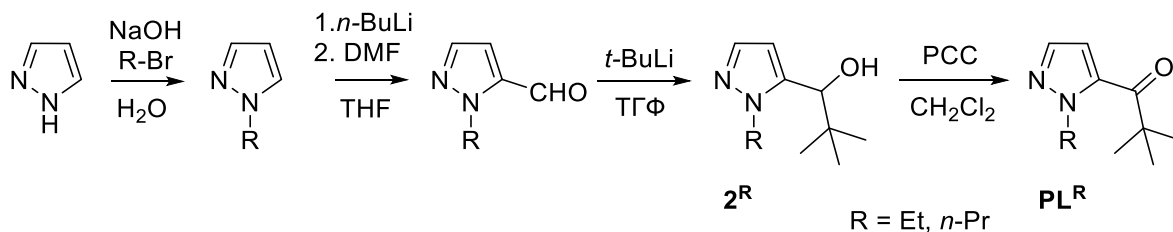


Схема 5. Синтез диамагнитных аналогов PL^{R} [128].

Соединение 2^{Et} удалось выделить в виде бесцветных кристаллов при кристаллизации из смеси $\text{Et}_2\text{O}/n$ -гептан (3:1), в то время как его пропильный аналог представляет собой маслообразный продукт желтого цвета.

Сравнение строения молекул 2^{Et} и *tert*-бутилгидроксиламина 1^{Et} выявило их близкое сходство. Это хорошо наблюдается при наложении молекул 2^{Et} и 1^{Et} , а также схожей упаковкой молекул в кристаллах, в которых они связаны в цепи водородными связями O-H...N_{Pz} (Рис. 76).

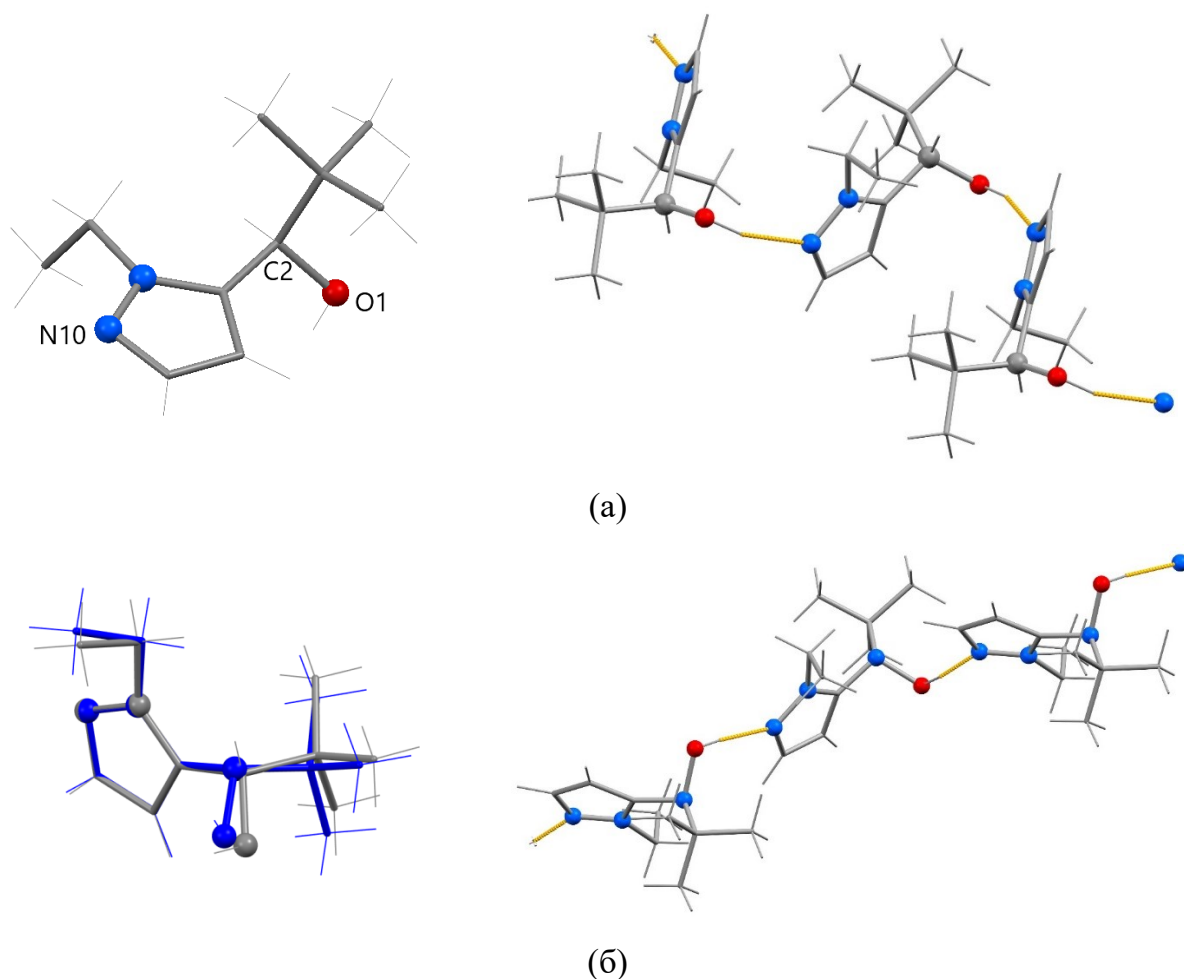


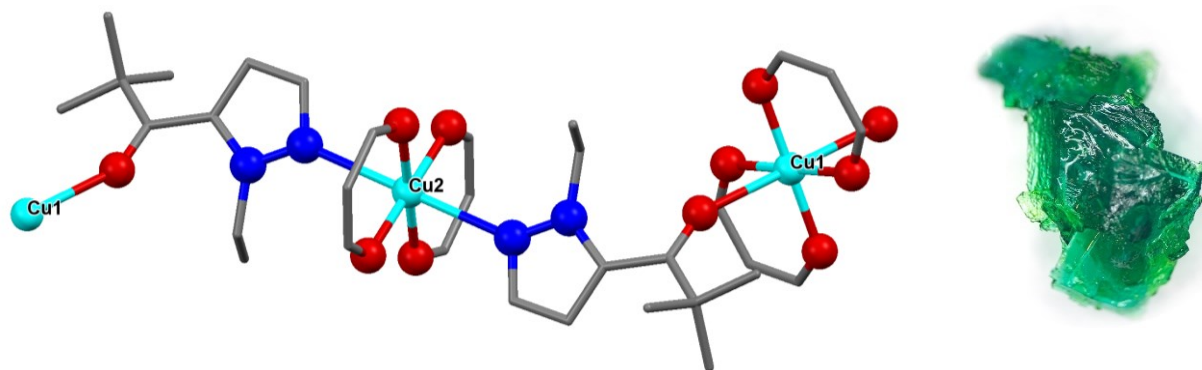
Рис. 76.Строение молекул и цепочек в структурах 2^{Et} (а) и 1^{Et} (б). При наложении молекул серым цветом показана молекула 2^{Et} , синим – 1^{Et} [128].

Окисление спиртов 2^{R} трехкратным избытком хлорхромата пиридиния (PCC) в течение 48 часов приводило к образованию целевых кетонов PL^{Et} и $\text{PL}^{\text{n-Pr}}$ с выходами 56% и 79% соответственно. Кетоны PL^{Et} и $\text{PL}^{\text{n-Pr}}$ представляли собой масла бледно-желтого цвета, строение их было подтверждено спектральными методами анализа. Далее полученные кетоны вводили в реакцию с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$.

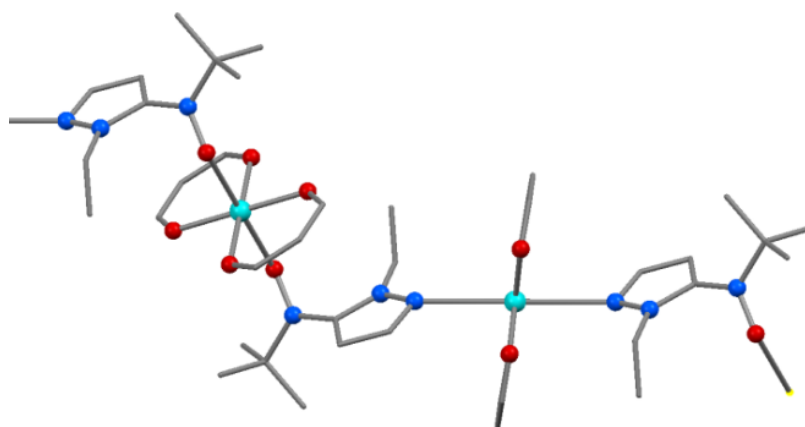
3.5.1. Координационные соединения на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и PL^{R}

Взаимодействие $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с PL^{Et} при соотношении реагентов 1:1 в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-гептан}$ приводит к образованию комплекса полимерно-цепочечного строения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{PL}^{\text{Et}}]_{\infty}$ (Рис. 77 а) со структурным мотивом «голова-голова», строение которого аналогично $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ -III (Рис. 77 б). Комплекс образуют чередующиеся

координационные узлы $\{\text{Cu}(1)\text{O}_6\}$ и $\{\text{Cu}(2)\text{O}_4\text{N}_2\}$, причем на удлинённой оси $\text{Cu}(1)$ находятся атомы $\text{O}_{\text{C=O}}$ кето-группы, а расстояние между ними составляет $2.4578(16)$ Å. В окружении $\text{Cu}(2)$ аксиальные позиции занимают атомы N_{pz} пиразольных циклов, которые находятся от атома $\text{Cu}(2)$ на расстоянии 2.534 Å. Значение $\angle\text{CuOC}$ составляет 151.3° (Таблица 20).



(a)



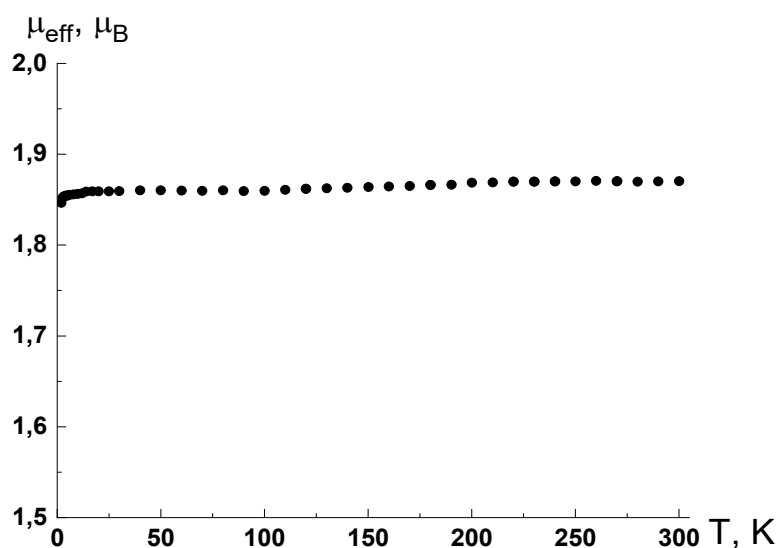
(б)

Рис. 77. Фрагменты цепей (а) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{PL}^{\text{Et}}]_\infty$, (б) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_\infty$ -III; вид кристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{PL}^{\text{Et}}]_\infty$ под микроскопом.

Таблица 20. Избранные значения длин связей и углов в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{PL}^{\text{Et}}]_{\infty}$

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{PL}^{\text{Et}}]_{\infty}$
T, K	296 K
Cu1–O _{co}	2.458(2)
Cu1–O _{hfac}	1.928(1), 1.932(1)
Cu2–N	2.535(2)
Cu2–O _{hfac}	1.945(2), 1.948(1)
C–O	1.207(2)
$\angle\text{CuOC}$	151.30(16)

Исследование магнитных свойств показало, что для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{PL}^{\text{Et}}]_{\infty}$ значение эффективного магнитного момента, равное 1.86 μ_{B} во всем диапазоне измерений 300-10 K, не изменяется во времени и согласуется с теоретическим значением для одного невзаимодействующего парамагнитного центра – иона меди ($S = 1/2$, $g = 2$) (Рис. 78).

Рис. 78. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{PL}^{\text{Et}}]_{\infty}$.

Взаимодействие кетона $\text{PL}^{n\text{-Pr}}$ с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ при соотношении 1:1 (Et_2O или $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -гептан) всегда приводило к образованию парного комплекса – смеси молекулярных $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ и $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$. По этой причине каждый из них был получен и охарактеризован в индивидуальном виде.

Комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ образуется при взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{PL}^{n\text{-Pr}}$ (соотношение 1:2) в Et_2O при 4°C . РСА показал, что в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ в окружение атомов Cu помимо четырех O_{hfac} входят атомы N_{Pz} от двух $\text{PL}^{n\text{-Pr}}$ ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.394(3) и 2.451(2) Å). Значения длин связей C–O типичны для групп C=O [135] (Рис. 79 а, Таблица 21).

Соединение $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ образуется при мольном соотношении 3:2 в Et_2O и -18°C . В $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ квадратно-бипирамидальное окружение центрального атома Cu1 входят атомы O_{Co} , атомы N_{Pz} занимают вершины квадратных пирамид у терминальных атомов Cu2, пирамида в $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ практически не искажена ($\tau = 0.01$). Угол $\angle\text{CuOC}$ составляет 152° (Рис. 79 б, Таблица 21).

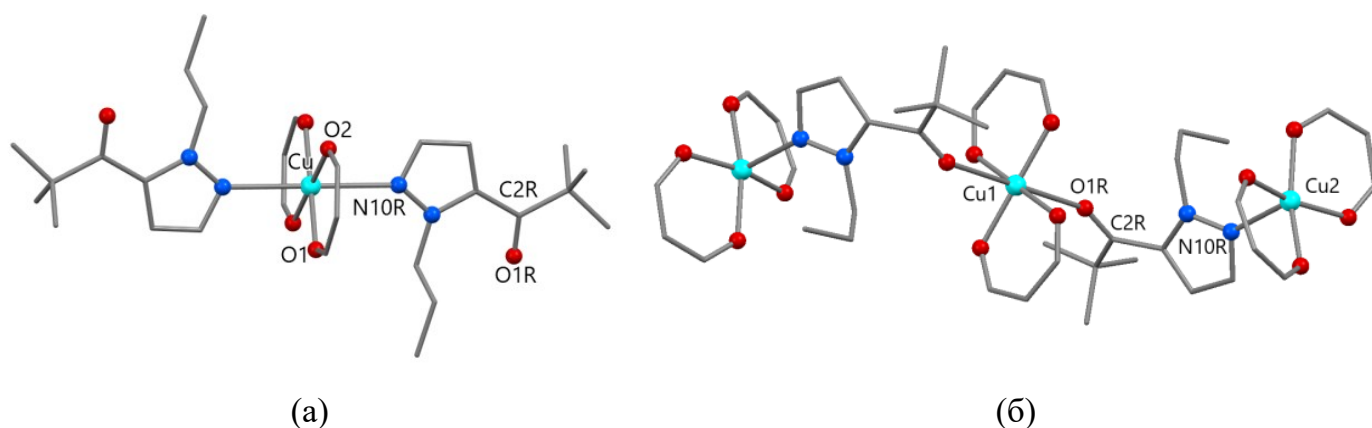


Рис. 79. Строение молекул (а) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$, (б) $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$.

Таблица 21. Избранные значения длин связей и углов в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ и $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$	$[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$
T, K	296	296
Cu–O _{Co}	–	2.4732(19)
Cu–N	2.451(2)	2.2339(19)
C–O	1.215(3)	1.211(3)
$\angle\text{CuOC}$	–	151.95(19)
τ	–	0.01

Результаты исследования магнитных свойств комплексов $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ представлены на Рис. 80. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляют 3.08 $\mu\text{В}$ и 1.93 $\mu\text{В}$, что хорошо согласуется с теоретическими чисто спиновыми значениями 3.22 $\mu\text{В}$ и 1.86 $\mu\text{В}$ для трех ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и одного иона $\text{Cu}(\text{II})$ со спином $S = 1/2$ при g -факторе, равном 2.15, для комплексов $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ соответственно. При понижении температуры значения $\mu_{\text{эфф}}$ практически не меняются, что указывает на отсутствие значимых обменных взаимодействий между спинами ионов $\text{Cu}(\text{II})$.

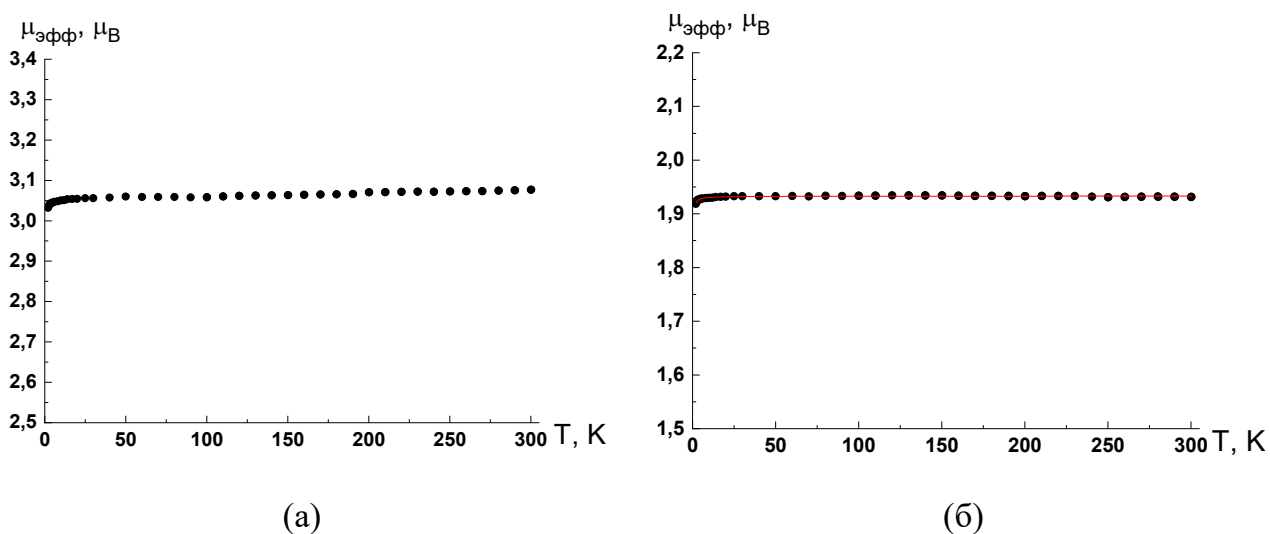


Рис. 80. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для (а) $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$, (б) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$.

Таким образом, были получены диамагнитные структурные аналоги *трет*-бутилнитроксидов и комплексы с ними. Изучение их свойств показало, что ни термо-, ни фотоиндуцированных фазовых трансформаций не происходит. В связи с этим, можно заключить, что необходимыми условиями для возникновения стереохимической нежесткости и многократных фазовых переходов в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ациклическими нитроксильными радикалами служит одновременное присутствие в твёрдой фазе как иона $\text{Cu}(\text{II})$, так и координированного парамагнитного фрагмента ациклического нитроксила.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе представленной диссертационной работы были разработаны методики синтеза новых органических парамагнетиков и их диамагнитных предшественников и структурных аналогов: нитроксильных радикалов ряда имидазола $L^{(4-5)Im}$, пиразола L^R ($R=Me, Et, n-Pr, i-Pr$) и пивалоилпиразолов PL^R ($R=Et, n-Pr$). Получены кристаллические твёрдые фазы молекулярного и/или цепочечно-полимерного строения при взаимодействии синтезированных соединений с $M(hfac)_2$ I-ого переходного ряда ($Cu(II)$, $Zn(II)$ и $Mn(II)$). Выполнена физико-химическая паспортизация соединений, установлена их структура и исследованы магнитные свойства в широком температурном диапазоне (2–320 К).

Показано, что в реакции $Cu(hfac)_2$ с L^{5Im} при соотношении реагентов 1:2 в твёрдую фазу выделяется мооядерный комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$. Установлено, что удлинение межмолекулярных контактов $O...O$ между соседними нитроксильными группами в $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$ является критичным для проявления хемомеханической активности и приводит к ее исчезновению. В отличие от мооядерного $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$, в двухъядерном $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$ доминируют межмолекулярные обменные взаимодействия между спинами нитроксильных радикалов.

Впервые для имидазолил-замещенных 2-имидазолин-(3-оксид)-1-оксидов в виде двух индивидуальных модификаций получен цепочечно-полимерный комплекс (α - $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})]_\infty$ и β - $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})]_\infty$), твердая фаза которого образована цепями с мотивом "голова-хвост" и *цис*-координацией *hfac*-лигандов. При исследовании магнитных свойств гетероспинового комплекса $[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_\infty$ обнаружен ранее неизвестный эффект, которому было дано название "спиновый переход как результат зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе". Продемонстрировано, что суть зарегистрированного эффекта заключается в следующем: при охлаждении фазы α - $[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_\infty$ ниже 75 К происходит её необратимое фазовое превращение в β - $[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_\infty$, что сопровождается изменением цвета кристаллов и значительным уменьшением величины эффективного магнитного момента. Последующее повторение циклов нагревание–охлаждение воспроизводит обратимый спиновый переход, присущий фазе β - $[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_\infty$.

Получено новое семейство комплексов на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ациклическими нитроксилами 1-R-5-(*N*-трет-бутил-*N*-оксиламино)пиразолами (L^{R}) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}$). Установлено, что природе данного круга гетероспиновых соединений присуща стереохимическая нежесткость, провоцирующая образование полиморфных модификаций, переход между которыми на макроуровне может выражаться в самопроизвольных или инициируемых внешним воздействием механических эффектах и/или смене цвета. Продемонстрировано, что при реакции с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Et} возможно образование 3-х ц-п модификаций $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-I}$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-II}$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}\text{-III}$ и 2-х биядерных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I}$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$.

Установлено, что фазовый переход (любая их 3-х модификаций $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$) сопровождается изменением формы кристаллов и сменой цвета с оранжевого на тёмно-зелёный. Твердофазный рост монокристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ внутри монокристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ (single-crystal-to-single-crystal transformation) многократно регистрировался визуально и подтвержден результатами РСА. SC–SC трансформация $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ зарегистрирована также методом РСА.

В зависимости от условий синтеза при взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{n\text{-Pr}}$ образуется либо гетероспиновый двухъядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2$, либо цепочно-полимерный $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$. Показано, что $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ при комнатной температуре самопроизвольно претерпевает SC-SC трансформацию в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$, что визуально воспринимается как хаотичное движение мелких частиц образующейся фазы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$. Доказано, что данный фазовый переход $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ обратим. Трансформация $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-I}$ происходит при охлаждении кристаллов ниже 225 К. При нагревании $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ выше 300 К происходит необратимый SC-SC фазовый переход в цепочно-полимерный $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$, вызывающий ярко выраженное изменение цвета кристаллов с тёмно-зелёного на оранжевый.

Периодически повторяющимся рентгеноструктурным исследованием образца в процессе термовыдержки монокристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$ при 303 К в течение суток зарегистрировано протекание химической реакции, приводящей к образованию полимерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{n\text{-Pr}})^*]_{\infty}$, где $(\text{L}^{n\text{-Pr}})^*$ – продукт трансформации

радикала, включающей окисление L^{n-Pr} и миграцию атома O нитроксильной группы на гетероцикл, приводящую к образованию 5-(*трет*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-она (L^{n-Pr})*.

Установлено, что замена ациклических нитроксидов L^{Et} и L^{n-Pr} на их диамагнитные структурные аналоги PL^{Et} (2,2-диметил-1-(1-этил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-он) и PL^{n-Pr} (2,2-диметил-1-(1-пропил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-он) приводит в результате реакции с $Cu(hfac)_2$ к образованию комплексов $[Cu(hfac)_2PL^{Et}]_\infty$, $[Cu(hfac)_2(PL^{n-Pr})_2]$ и $[(Cu(hfac)_2)_3(PL^{n-Pr})_2]$, для которых SC–SC трансформации не характерны. Полиморфные превращения не присущи и комплексам других металлов с исследованными ациклическими нитроксидами ($[Zn(hfac)_2L^{Et}]_2$, $[Zn(hfac)_2L^{n-Pr}]_2$, $[Mn(hfac)_2L^{Et}]_2$).

Таким образом, было показано, что благоприятными условиями для возникновения стереохимической нежесткости и множественных фазовых трансформаций в соединениях $Cu(hfac)_2$ с ациклическими нитроксидами L^R служат одновременное присутствие в твёрдой фазе как иона $Cu(II)$, так и ациклического нитроксида, координированного радикальным фрагментом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 6 новых органических парамагнетиков и 2 диамагнитных структурных аналога ациклических нитроксидов: имидазолил-замещенные 2-имидазолин-3-оксид-1-оксилы $L^{(4-5)Im}$, *трет*-бутилнитроксиды ряда пиразола L^R ($R = Me, Et, n-Pr, i-Pr$) и пивалоилпиразолы PL^R ($R = Et, n-Pr$). Получено 19 новых координационных соединений на основе гексафторацетилацетонатов металлов I-ого переходного ряда (Cu(II), Zn(II) и Mn(II)) с данными соединениями. Для всех кристаллических твердых фаз определена молекулярная и кристаллическая структура и исследованы магнитные свойства в широком температурном диапазоне (2–320 К).
2. Показано, что взаимодействие $Cu(hfac)_2$ с 2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидом (L^{5Im}) приводит к образованию комплекса $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_2]$ аналогичного по строению «прыгающим» кристаллам с Me-замещенным нитроксидом. Установлено, что увеличение размера заместителя – замена Me на Et – приводит к удлинению межмолекулярных контактов O...O между соседними нитроксильными группами и исчезновению эффекта хемомеханической активности.
3. Впервые для 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов ряда имидазола получен цепочечно-полимерный комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_\infty]$, существующий в виде двух полиморфных модификаций. Магнетохимическое исследование $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_\infty]$ выявило ранее неизвестный для медь-нитроксильных соединений эффект, представляющий собой спиновый переход в результате зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе.
4. Выделено новое семейство комплексов на основе $Cu(hfac)_2$ с ациклическими нитроксидами 1-R-5-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)пиразолами (L^R) ($R = Me, Et, n-Pr, i-Pr$). Установлено, что природе данного круга гетероспиновых соединений присуща стереохимическая нежесткость, провоцирующая образование полиморфных модификаций, переход между которыми на макроуровне может выражаться в самопроизвольных или инициируемых внешним воздействием механических эффектах и/или изменении цвета кристаллов.
5. Экспериментально подтверждены фазовые превращения в комплексах $Cu(hfac)_2$ с *трет*-бутилнитроксидами L^R ($R = Et, n-Pr$) – необратимый переход

цепочечно-полимерного комплекса в молекулярный биядерный в случае Et-замещенного нитроксила и каскад переходов для комплекса с *n*-Pr-замещенным нитроксилом – от молекулярного биядерного до цепочечно-полимерного.

6. Зарегистрировано *in situ* протекание химической реакции в монокристалле комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_\infty$, приводящей к образованию полимера $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{n\text{-Pr}})^*]_\infty$ с диамагнитным 5-(*трет*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-оном $(\text{L}^{n\text{-Pr}})^*$, являющимся продуктом превращения $\text{L}^{n\text{-Pr}}$.
7. Показано, что благоприятными условиями для возникновения стереохимической нежесткости комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ациклическими нитроксилами и присущих им множественных фазовых трансформаций служат одновременное присутствие в твёрдой фазе как иона $\text{Cu}(\text{II})$, так и ациклического нитроксила, координированного радикальным фрагментом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caneschi A., Gatteschi D., Rey P. The Chemistry and Magnetic Properties of Metal Nitronyl Nitroxide Complexes // *Progress in Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 1991. P. 331–429.
2. Iwamura H., Inoue K. Magnetic Ordering in Metal Coordination Complexes with Aminoxy Radicals // *Magnetism: Molecules to Materials* / ed. Miller J.S., Drillon M. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. P. 61–108.
3. Haase W. Oliver Kahn: Molecular magnetism. VCH-Verlag, Weinheim, New York 1993. ISBN 3-527-89566-3, 380 Seiten, Preis: DM 154,- // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1994. Vol. 98, № 9. P. 1208–1208.
4. Oshio H., Ito T. Assembly of imino nitroxides with Ag(I) and Cu(I) ions // *Coordination Chemistry Reviews*. 2000. Vol. 198, № 1. P. 329–346.
5. Sato O., Tao J., Zhang Y.-Z. Control of Magnetic Properties through External Stimuli // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46, № 13. P. 2152–2187.
6. Ovcharenko V. Metal–Nitroxide Complexes: Synthesis and Magnetostructural Correlations // *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds* / ed. Hicks R. John Wiley & Sons Ltd, 2010. P. 461–506.
7. Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Rey P. Toward Molecular Magnets: The Metal–Radical Approach // *Accounts of Chemical Research*. 1989. Vol. 22, № 11. P. 392–398.
8. Ouahab L. Coordination complexes in conducting and magnetic molecular materials // *Coordination Chemistry Reviews*. 1998. Vol. 178–180. P. 1501–1531.
9. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. The chemistry of nitroxide radicals in the molecular design of magnets // *Russ. Chem. Rev.* 2009. Vol. 78, № 11. P. 971–1012.
10. Suzuki S., Okada K. Magnetic properties of multiradicals based on triarylamine radical cations P // *Organic redox Systems synthesis, properties, and applications* / ed. Nishinaga T. John Wiley & Sons, 2016. P. 269–285.
11. Lemaire M.T. Progress and design challenges for high-spin molecules // *Pure and Applied Chemistry*. 2010. Vol. 83, № 1. P. 141–149.
12. Pierpont C.G. Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ3 series // *Coordination Chemistry Reviews*. 2001. Vol. 219–221. P. 415–433.

13. Pierpont C.G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands // *Coordination Chemistry Reviews*. 2001. Vol. 216–217. P. 99–125.
14. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands // *Coordination Chemistry Reviews*. 2014. Vol. 268. P. 23–40.
15. Martyanov K., Kuropatov V. Functionalized o-Quinones: Concepts, Achievements and Prospects // *Inorganics*. 2018. Vol. 6(2), № 48. P. 1–28.
16. Robin G Hicks. Verdazyls and Related Radicals Containing the Hydrazyl [R₂N–NR] Group // *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*. Wiley. P. 245–279.
17. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Чупахин О.Н. Вердазилы: синтез, свойства, применение // *Успехи Химии*. 2013. Vol. 82, № 8. P. 701–734.
18. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. Conjugated nitroxides // *Russ. Chem. Rev.* 2022. Vol. 91, № 2. P. RCR5025.
19. *Stable Radicals Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds* / ed. Hicks R. John Wiley & Sons, 2010. 588 p.
20. Volodarsky L.B., Reznikov V.A., Ovcharenko V.I. *Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides*. Boca Raton: CRC Press, 2017. 236 p.
21. Keana J.F.W. Newer aspects of the synthesis and chemistry of nitroxide spin labels // *Chem. Rev.* 1978. Vol. 78, № 1. P. 37–64.
22. Kim Y., Byeon J.E., Jeong G.Y., Kim S.S., Song H., Lee E. Highly Stable 1,2-Dicarbonyl Radical Cations Derived from N-Heterocyclic Carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2021. Vol. 143, № 23. P. 8527–8532.
23. Forrester A.R., Hay J.M., Thomson R.H. *Organic chemistry of stable free radicals*. London; New York: Academic Press, 1968. 405 p.
24. Likhtenshtein G.I. *Nitroxides: Brief History, Fundamentals, and Recent Developments*. Cham: Springer International Publishing, 2020. Vol. 292. 323 p.
25. Datta S.N., Trindle C.O., Illas F. *Theoretical and Computational Aspects of Magnetic Organic Molecules*. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2014. 346 p.

26. Fidan I., Önal E., Yerli Y., Luneau D., Ahsen V., Hirel C. Synthetic Access to a Pure Polyradical Architecture: Nucleophilic Insertion of Nitronyl Nitroxide on a Cyclotriphosphazene Scaffold // *ChemPlusChem*. 2017. Vol. 82, № 12. P. 1384–1389.
27. Inoue K. Metal-Aminoxyl-Based Molecular Magnets // *π -Electron Magnetism: From Molecules to Magnetic Materials* / ed. Veciana J., Arçon D., Deumal M., Inoue K., Kinoshita M., Novoa J.J., Palacio F., Prassides K., Rawson J.M., Rovira C. Berlin, Heidelberg: Springer, 2001. P. 61–91.
28. Miller J.S. Organic- and molecule-based magnets // *Materials Today*. 2014. Vol. 17, № 5. P. 224–235.
29. Abe M. Diradicals // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113, № 9. P. 7011–7088.
30. Lee J., Lee E., Kim S., Bang G.S., Shultz D.A., Schmidt R.D., Forbes M.D.E., Lee H. Nitronyl Nitroxide Radicals as Organic Memory Elements with Both n- and p-Type Properties // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50, № 19. P. 4414–4418.
31. *Organic redox Systems: Synthesis, Properties, and applications* / ed. Nishinaga T. Wiley, 2016. pin-Crossover Materials: Properties and Applications p.596
32. Iwamura H., Inoue K., Hayamizu T. High-spin polynitroxide radicals as versatile bridging ligands for transition metal complexes with high ferri/ferromagnetic Tc // *Pure and Applied Chemistry*. 1996. Vol. 68, № 2. P. 243–252.
33. Luneau D., Rey P. Magnetism of metal-nitroxide compounds involving bis-chelating imidazole and benzimidazole substituted nitronyl nitroxide free radicals // *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. Vol. 249, № 23. P. 2591–2611.
34. Luneau D., Borta A., Chumakov Y., Jacquot J.-F., Jeanneau E., Lescop C., Rey P. Molecular magnets based on two-dimensional Mn(II)–nitronyl nitroxide frameworks in layered structures // *Inorganica Chimica Acta*. 2008. Vol. 361, № 12. P. 3669–3676.
35. Ikorskii V.N., Ovcharenko V.I., Shvedenkov Y.G., Romanenko G.V., Fokin S.V., Sagdeev R.Z. Molecular Magnets Based on Nickel(II) Complexes with 3-Imidazoline Nitroxides and Alcohols // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37, № 17. P. 4360–4367.
36. Fokin S.V., Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Veber S.L., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I. Molecular magnets based on chain polymer complexes of copper(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) with isoxazolyl-substituted nitronyl nitroxides // *Russ Chem Bull.* 2011. Vol. 60, № 12. P. 2470–2484.

37. Lanfranc de Panthou F., Luneau D., Musin R., Öhrström L., Grand A., Turek P., Rey P. Spin-Transition and Ferromagnetic Interactions in Copper(II) Complexes of a 3-Pyridyl-Substituted Imino Nitroxide. Dependence of the Magnetic Properties upon Crystal Packing // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35, № 12. P. 3484–3491.
38. Iwahori F., Inoue K., Iwamura H. Synthesis and Magnetic Properties of Bis(Hexafluoroacetylacetonato)Copper(II) Complex with 5-Bromo-1,3-Phenylenebis(*N*-*tert*-Butylaminoxyl) as a Bridging Ligand // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 1999. Vol. 334, № 1. P. 533–538.
39. Caneschi A., Chiesi P., David L., Ferraro F., Gatteschi D., Sessoli R. Crystal structure and magnetic properties of two nitronyl nitroxide biradicals and of their copper(II) complexes // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 1993. Vol. 32, № 8. P. 1445–1453.
40. Rey P., Ovcharenko V.I. Copper(II) Nitroxide Molecular Spin-Transition Complexes // *Magnetism: Molecules to Materials.* John Wiley & Sons, Ltd, 2004. P. 41–63.
41. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* / ed. Halcrow M.A. Wiley, 2013. Vol. 1. 546 p.
42. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Шведенков Ю.С., Икорский В.Н., Третьяков Е.В., Василевский С.Ф. Неклассические спиновые переходы // *ЖСХ.* Vol. т.43, № 1. P. 163–179.
43. Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I. Electron paramagnetic resonance of switchable copper-nitroxide-based molecular magnets: An indispensable tool for intriguing systems // *Coordination Chemistry Reviews.* 2015. Vol. 289–290. P. 341–356.
44. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Fursova E.Yu., Kuznetsova O.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S. “Jumping Crystals”: Oxygen-Evolving Metal-Nitroxide Complexes // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 10. P. 4307–4312.
45. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Kostina E.T., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Tretyakov E.V. 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. Vol. 51, № 22. P. 12188–12194.
46. Romanenko G.V., Maryunina K.Yu., Bogomyakov A.S., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I. Relationship between the Thermally Induced Reorientations of Aromatic Solvate Molecules

- in $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ –Nitroxide Breathing Crystals and the Character of the Magnetic Anomaly // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 14. P. 6597–6609.
47. Артюхова Н.А., Романенко Г.В., Летягин Г.А., Богомяков А.С., Толстиков С.Е., Овчаренко В.И. Чувствительность характеристик спинового перехода сольватов молекулярных комплексов Cu^{II} с нитроксилами к типу упаковки // *Известия Академии Наук. Серия Химическая.* 2019. № 4.
48. Okazawa A., Hashizume D., Ishida T. Ferro- and Antiferromagnetic Coupling Switch Accompanied by Twist Deformation around the Copper(II) and Nitroxide Coordination Bond // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 33. P. 11516–11524.
49. Artiukhova N.A., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Barskaya I.Y., Veber S.L., Fedin M.V., Maryunina K.Y., Inoue K., Ovcharenko V.I. Cu(II) complex with nitronyl nitroxide whose paramagnetism is suppressed by temperature decrease and/or pressure increase // *J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 4, № 47. P. 11157–11163.
50. Maryunina K., Zhang X., Nishihara S., Inoue K., Morozov V., Romanenko G., Ovcharenko V. A heterospin pressure sensor // *J. Mater. Chem. C.* 2015. Vol. 3. P. 7788–7791.
51. Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Suvorova A.O., Polushkin A.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Veber S.L., Fedin M.V., Stass D.V., Reijerse E., Lubitz W., Zueva E.M., Ovcharenko V.I. Crucial Role of Paramagnetic Ligands for Magnetostructural Anomalies in “Breathing Crystals” // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 17. P. 9385–9394.
52. Baskett M., Lahti P.M. Crystallography and magnetism of 3-(N-tert-butyl-N-aminoxyl)benzoic acid // *Polyhedron.* 2005. Vol. 24, № 16. P. 2645–2652.
53. Miyazaki Y., Inaba A., Sorai M., Taylor P.S., Lahti P.M. Magnetostructural Study of 2-(4-N-tert-Butylaminoxylphenyl)benzimidazole // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 2008. Vol. 112, № 27. P. 8144–8150.
54. Okazawa A., Nagaichi Y., Nogami T., Ishida T. Magneto-Structure Relationship in Copper(II) and Nickel(II) Complexes Chelated with Stable tert-Butyl 5-Phenyl-2-pyridyl Nitroxide and Related Radicals // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2008. Vol. 47, № 19. P. 8859–8868.
55. Roques N., Gerbier P., Imaz I., Guionneau P., Sutter J.-P. $\{2,5\text{-Bis}[3\text{-}(tert\text{-butyl-aminoxyl})\text{-phenyl}]\text{-1,1-dimethyl-3,4-diphenyl-silole-}\kappa\text{O}\}\text{bis-}(1,1,1,5,5,5\text{-hexa-fluoro-pentane-2,4-dionato})\text{-manganese(II)}$: 9 // *Acta Cryst C. International Union of Crystallography*, 2006. Vol. 62, № 9. P. m386–m388.

56. Okazawa A., Nogami T., Ishida T. *tert*-Butyl 2-Pyridyl Nitroxide Available as a Paramagnetic Chelate Ligand for Strongly Exchange-Coupled Metal–Radical Compounds // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2007. Vol. 19, № 11. P. 2733–2735.
57. Zhu Z., Karasawa S., Koga N. Crystal structures and magnetic properties of complexes of $M(\text{NO}_3)_2$; $M=\text{MnII}$, CoII , NiII , and CuII , with pyridine ligands carrying an aminoxyl radical // *Polyhedron*. 2005. Vol. 24, № 16. P. 2102–2107.
58. Bernstein J. *Polymorphism in Molecular Crystals*. Oxford: Oxford University Press, 2007. 424 p.
59. *Handbook of Metalloproteins* / ed. Messerschmidt A., Huber R., Poulas T., Wieghardt K., Cygler M., Bode W. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2001. 1500 p.
60. Seddon K.R. Magnetochemistry // *Journal of Organometallic Chemistry*. 1986. Vol. 309, № 1–2. P. C35.
61. Ovcharenko V., Bagryanskaya E. Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes Spin-Crossover Materials // *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* |. Wiley / ed. Halcrow M. Vol. 1. P. 239–280.
62. Ovcharenko V., Romanenko G., Polushkin A., Letyagin G., Bogomyakov A., Fedin M., Maryunina K., Nishihara S., Inoue K., Petrova M., Morozov V., Zueva E. Pressure-Controlled Migration of Paramagnetic Centers in a Heterospin Crystal // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58, № 14. P. 9187–9194.
63. Lanfranc de Panthou F., Belorizky E., Calemczuk R., Luneau D., Marcenat C., Ressouche E., Turek P., Rey P. A New Type of Thermally Induced Spin Transition Associated with an Equatorial $\text{d}_{x^2-y^2}$ Axial Conversion in a Copper(II)-Nitroxide Cluster // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 1995. Vol. 117, № 45. P. 11247–11253.
64. Dickman M.H., Doedens R.J. Preparation and crystal structure of aqua(3-cyano-2,2,5,5-tetramethylpyrrolinyl-1-oxy)bis(hexafluoroacetylacetonato)copper(II), a metal complex of a nitroxide radical having a hydrogen-bonded one-dimensional chain structure // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22. P. 1591–1594.
65. Hirel C., Li L., Brough P., Vostrikova K., Pécaut J., Mehdaoui B., Bernard M., Turek P., Rey P. New spin-transition-like copper(II)-nitroxide species // *Inorg Chem.* 2007. Vol. 46, № 18. P. 7545–7552.
66. Tolstikov S.E., Artiukhova N.A., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Zueva E.M., Barskaya I.Yu., Fedin M.V., Maryunina K.Yu., Tretyakov E.V., Sagdeev R.Z., Ovcharenko

- V.I. Heterospin complex showing spin transition at room temperature // *Polyhedron*. 2015. Vol. 100. P. 132–138.
67. Sherstobitova T., Maryunina K., Tolstikov S., Letyagin G., Romanenko G., Nishihara S., Inoue K. Ligand Structure Effects on Molecular Assembly and Magnetic Properties of Copper(II) Complexes with 3-Pyridyl-Substituted Nitronyl Nitroxide Derivatives // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, № 17. P. 17160–17170.
68. Rajadurai C., Ostrovsky S., Falk K., Enkelmann V., Haase W., Baumgarten M. Synthesis, crystal structure and magnetism of centrosymmetric linear trinuclear copper(II) complex of pyridine nitronyl nitroxide derivative // *Inorganica Chimica Acta*. 2004. Vol. 357, № 2. P. 581–587.
69. Lescop C., Luneau D., Rey P., Ovcharenko V., Romanenko G., Shvedenkov Y. Chiral induction from ligands to metal centres. A copper(II)–nitroxide complex // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*. 2001. Vol. 4, № 3. P. 215–219.
70. Hirel C., Li L., Brough P., Vostrikova K., Pécaut J., Mehdaoui B., Bernard M., Turek P., Rey P. New Spin-Transition-Like Copper(II)–Nitroxide Species // *Inorg. Chem*. 2007. Vol. 46, № 18. P. 7545–7552.
71. Artiukhova N., Romanenko G., Letyagin G., Bogomyakov A., Veber S., Minakova O., Petrova M., Morozov V., Ovcharenko V. Spin Transition in the Cu(hfac)₂ Complex with (4-Ethylpyridin-3-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide Caused by the “Asymmetric” Structural Rearrangement of Exchange Clusters in the Heterospin Molecule // *Crystals*. 2019. Vol. 9, № 6. P. 285.
72. 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. Vol. 43, № 3. P. 969–977.
73. Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Икорский В.Н. Спиновые переходы в неклассических системах // *Изв. Акад.Наук*. 2004. № 11. P. 2304–2325.
74. Ovcharenko V., Fokin S., Romanenko G., IKORSKII V., Tretyakov E., VASILEVSKY S., SAGDEEV R. Unusual spin transitions // *Molecular Physics*. 2002. Vol. 100. P. 1107–1115.
75. Романенко Г.В. Кристаллохимия координационных соединений металлов первого переходного ряда с имидазолиновыми нитроксильными радикалами: Дис. д. х. н. : 02.00.04 / Романенко Галина Владиславовна. -Н., 2002.-231 с.

76. Ovcharenko V.I., Maryunina K.Yu., Fokin S.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Ikorskii V.N. Spin transitions in non-classical systems // Russ Chem Bull. 2004. Vol. 53, № 11. P. 2406–2427.
77. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Romanenko G.V., Shvedenkov Yu.G., Ikorskii V.N., Tretyakov E.V., Vasilevskii S.F. Nonclassical Spin Transitions // Journal of Structural Chemistry. 2002. Vol. 43, № 1. P. 153–167.
78. Fokin S., Ovcharenko V., Romanenko G., Ikorskii V. Problem of a Wide Variety of Products in the $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ –Nitroxide System // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43, № 3. P. 969–977.
79. Musin R.N., Schastnev P.V., Malinovskaya S.A. Delocalization mechanism of ferromagnetic exchange interactions in complexes of copper(II) with nitroxyl radicals // Inorg. Chem. American Chemical Society, 1992. Vol. 31, № 20. P. 4118–4121.
80. Linares J., Codjovi E., Garcia Y. Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection // Sensors. 2012. Vol. 12, № 4. P. 4479–4492.
81. Gütlich P., Ksenofontov V., Gaspar A.B. Pressure effect studies on spin crossover systems // Coordination Chemistry Reviews. 2005. Vol. 249, № 17-18 SPEC. ISS.
82. Артюхова Н. А. Синтез и физико-химическое исследование спироциклических нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда и комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ними: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Артюхова Наталья Андреевна. - Н., 2016, -132 с.
83. Martínez V., Gaspar A.B., Muñoz M.C., Bukin G.V., Levchenko G., Real J.A. Synthesis and characterisation of a new series of bistable iron(II) spin-crossover 2D metal-organic frameworks // Chemistry. 2009. Vol. 15, № 41. P. 10960–10971.
84. Марюнина К. Ю. Синтез гетероспиновых комплексов на основе гексафторацетилацетоната $\text{Cu}(\text{II})$ и пиразолилзамещённых нитронилнитроксильных радикалов, обладающих термически индуцированными магнитными аномалиями: Дис. канд. хим. наук: 02.00.01/Марюнина Ксения Юрьевна. - Н., 2006. - 128 с.
85. Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Maryunina K.yu., Bogomyakov A.S., Gorelik E.V. Thermally induced magnetic anomalies in solvates of the bis(hexafluoroacetylacetonate)copper(II) complex with pyrazolyl-substituted nitronyl nitroxide // Inorganic Chemistry. 2008. Vol. 47, № 20.
86. Марюнина К.Ю., Романенко Г.В., Зуева Е.М., Фокин С.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И. Комплексы Cu^{II} с нитроксилами и особенности их магнетохимического поведения // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2013. № 11. P. 2337–2344.

87. Романенко Г.В., Фокин С.В., Чубакова Э.Т., Богомяков А.С., Овчаренко В.И. Магнитные аномалии в полимерно-цепочечных комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ со спин-мечеными диалкилпиразолами // *ЖСХ*. 2022. Vol. 63, № 1. P. 48–60.
88. Ovcharenko V., Fokin S., Chubakova E., Romanenko G., Bogomyakov A., Dobrokhotova Z.B., Lukzen N., Morozov V., Petrova M., Petrova M., Zueva E., Rozentsveig I., Rudyakova E., Levkovskaya G., Sagdeev R. A Copper-Nitroxide Adduct Exhibiting Separate Single Crystal-to-Single Crystal Polymerization-Depolymerization and Spin Crossover Transitions. // *Inorganic chemistry*. 2016. P. 5853–5861.
89. Фокин С.В., Костина Э.Т., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. Спиновый переход в молекулярном гетероспиновом комплексе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 2-(1-метилпиразол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксилом // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. 2013. № 3. P. 660–670.
90. Rey P., Ovcharenko V.I. Copper(II) Nitroxide Molecular Spin-Transition Complexes // *Magnetism: Molecules to Materials* / ed. Miller J.S., Drillon M. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. P. 41–63.
91. Овчаренко В.И., Третьяков Е.В., Фокин С.В., Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Толстикова С.Е., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Сагдеев Р.З. “Прыгающие” кристаллы: особенности строения и свойств комплексов Cu^{II} с *N*-метилимидазолили *N*-метилтриазилилами замещенными нитронилнитроксилами // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. 2011. № 12. P. 2411–2422.
92. Третьяков Е.В., Фокин С.В., Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Романенко Г.В., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. Кристаллы комплекса Cu^{II} с нитронил- и иминонитроксилом, проявляющие механическую активность // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. 2013. № 8. P. 1803–1808.
93. Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V., Ovcharenko V. Molecular magnets based on metal complexes with spin-labeled imidazoles. 2004. P. 621–623.
94. Ovcharenko V.I., Fursova E.Yu., Tolstikova T.G., Sorokina K.N., Letyagin A.Yu., Savelov A.A. Imidazol-4-yl 2-Imidazoline Nitroxide Radicals, a New Class of Promising Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging // *Dokl Chem*. 2005. Vol. 404, № 1–3. P. 171–173.

95. Savelov A.A., Kokorin D.A., Fursova E.Yu., Ovcharenko V.I. A stable nitroxide radical as a contrast agent for magnetic resonance imaging // *Dokl Chem.* 2007. Vol. 416, № 2. P. 241–243.
96. Артюхова Наталья Андреевна, Владиславовна Р.Г., Фурсова Елена Юрьевна, Овчаренко Виктор Иванович. Способ получения нитронилнитроксильного радикала 2-(5-метил-1H-имидазол-4-ил)-4,5-бис(спиропентан)-4,5,дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила: pat. 2642468 USA.
97. Drozdyuk I.Yu., Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Veber S.L., Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z., Bagryanskaya E.G., Fedin M.V. Light-Induced Magnetostructural Anomalies in a Polymer Chain Complex of Cu(hfac)₂ with tert-Butylpyrazolyl nitroxides // *J. Phys. Chem. A.* American Chemical Society, 2013. Vol. 117, № 30. P. 6483–6488.
98. Okazawa A., Ishida T. Spin-Transition-Like Behavior on One Side in a Nitroxide-Copper(II)-Nitroxide Triad System // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 21. P. 10144–10147.
99. Iwahori F., Inoue K., Iwamura H. Synthesis and Magnetic Properties of Bis(Hexafluoroacetylacetonato)Copper(II) Complex with 5-Bromo-1,3-Phenylenebis(*N*-tert-Butylaminoxyl) as a Bridging Ligand // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 1999. Vol. 334, № 1. P. 533–538.
100. Hosokoshi Yuko, Suzuki Kentaro, Iwahori Fumiyasu, Inoe Katsuya. Suppression of the Structural Change under Pressure of Cu(hfac)₂ Complex with 5-Bromo-1,3-phenylenebis(*N*-tert-butyl-aminoxyl). 2001. P. 113.
101. Potapov A.S., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. Synthesis of 1-ethylpyrazole-4-carbaldehydes, 1,1'-methylenebis(3,5-dimethylpyrazole-4-carbaldehyde), and Schiff bases derived therefrom // *Russ J Org Chem.* 2006. Vol. 42, № 4. P. 550–554.
102. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Romanenko G.V., Korobkov I.V., Rey P. Synthesis of vicinal bishydroxylamine // *Russian Chemical Bulletin.* 1999. Vol. 48, № 8. P. 1519–1525.
103. Fursova E.Yu., Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Tretyakov E.V. A new method for the reduction of nitronyl nitroxides // *Tetrahedron Letters.* 2003. Vol. 44, № 34. P. 6397–6399.
104. Bertrand J.A., Kaplan R.I. A Study of Bis(hexafluoroacetylacetonato)copper(II) // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 1966. Vol. 5, № 3. P. 489–491.

105. Corey E.J., Suggs J.W. Pyridinium chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds // *Tetrahedron Letters*. 1975. Vol. 16, № 31. P. 2647–2650.
106. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Chapter 4 - Purification of Organic Chemicals // *Purification of Laboratory Chemicals (Fifth Edition)* / ed. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2003. P. 80–388.
107. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // *Acta Crystallogr C Struct Chem*. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
108. Sheldrick G.M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr A Found Adv*. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
109. Soda T., Kitagawa Y., Onishi T., Takano Y., Shigeta Y., Nagao H., Yoshioka Y., Yamaguchi K. Ab initio computations of effective exchange integrals for H–H, H–He–H and Mn2O2 complex: comparison of broken-symmetry approaches // *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 319, № 3. P. 223–230.
110. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 152, № 22. P. 224108.
111. Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D., Soncini A., Murray K.S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear *d*- and *f*-block complexes // *J. Comput. Chem.* 2013. Vol. 34, № 13. P. 1164–1175.
112. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *Journal of Magnetic Resonance*. 2006. Vol. 178, № 1. P. 42–55.
113. Veber S.L., Suturina E.A., Fedin M.V., Boldyrev K.N., Maryunina K.Y., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Gritsan N.P., Bagryanskaya E.G. FTIR Study of Thermally Induced Magnetostructural Transitions in Breathing Crystals // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 7. P. 3446–3455.
114. Сагдеев Р.З., Толстикова С.Е., Фокин С.В., Обшарова И.В., Туманов С.В., Вебер С.Л., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Федин М.В., Третьяков Е.В., Халкроу М., Овчаренко В.И. Синтез и исследование комплекса Cu^{II} с нитроксидом - аналога “прыгающих” кристаллов // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. 2017. № 2. P. 222–230.

115. Артюхова Н.А., Марюнина К.Ю., Фокин С.В., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Полушкин А.В., Богомяков А.С., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. Спироспирочетические производные нитронилнитроксидов в дизайне гетероспиновых комплексов Cu^{II} , проявляющих спиновые переходы // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2013. № 10. P. 2132–2140.
116. Tolstikov S., Golomolzina I., Fokin S.V., Bogomyakov A., Morozov V., Tumanov S., Minakova O., Veber S., Fedin M.V., Romanenko G.V., Ovcharenko V., Gromilov S.A. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase // *Crystal Growth and Design*. 2021. Vol. 21, № 1. P. 260–269.
117. Cambridge Structural Database, Ver. 5.41 (Nov. 2019) University of Cambridge, UK.
118. Barskaya I.Y., Veber S., Fokin S., Tretyakov E., Bagryanskaya E., Ovcharenko V., Fedin M. Structural specifics of light-induced metastable states in copper(II)-nitroxide molecular magnets. // *Dalton transactions*. 2015. Vol. 44. P. 20883–20888.
119. Takemoto J.H., Hutchinson B. Effect of magnetic crossover on the low-frequency IR spectrum of $[\text{Fe}(1,10\text{-phenanthroline})_2(\text{NCS})_2]$ // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 1972. Vol. 8, № 9. P. 769–772.
120. Griaznova T.P., Katsyuba S.A., Shakirova O.G., Lavrenova L.G. Variable temperature IR spectroscopy and quantum chemistry as the tool for diagnostics of metal spin state // *Chemical Physics Letters*. 2010. Vol. 495, № 1. P. 50–54.
121. Herber R., Casson L.M. Light-induced excited-spin-state trapping: evidence from variable temperature Fourier transform measurements // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 1986. Vol. 25, № 6. P. 847–852.
122. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database // *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*. 2016. Vol. 72, № 2. P. 171–179.
123. Ito S., Ishida T. Practically Diamagnetic Macrocyclic Consisting of Nickel-biradical Heterospins with the Largest Out-of-plane Torsion at Coordination Bonds // *Chem. Lett*. 2020. Vol. 49, № 9. P. 1062–1065.
124. Lahti P.M., Baskett M., Field L.M., Carmen Morón M., Palacio F., Paduan-Filho A., Oliveira N.F. Isostructural $\text{M}(\text{RL})_2(\text{hfac})_2$ complexes with $\text{RL} = 5\text{-}(4\text{-}[\text{N}\text{-tert-butyl-N-aminooxyl}]\text{phenyl})\text{pyrimidine}$ // *Inorganica Chimica Acta*. 2008. Vol. 361, № 12. P. 3697–3709.

125. Baskett M., Paduan-Filho A., Oliveira N.F., Chandrasekaran A., Mague J.T., Lahti P.M. Loops, Chains, Sheets, and Networks from Variable Coordination of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ with a Flexibly Hinged Aminoxyl Radical Ligand // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2011. Vol. 50, № 11. P. 5060–5074.
126. Ogawa H., Mori K., Murashima K., Karasawa S., Koga N. One-, Two-, and Three-Dimensional Heterospin Complexes Consisting of 4-(*N*-*tert*-Butyloxylamino)pyridine (4NOpy), Dicyanamide Ion (DCA), and 3d Metal Ions: Crystal Structures and Magnetic Properties of $[\text{MII}(\text{4NOpy})_x(\text{DCA})_y(\text{CH}_3\text{CN})_z]_n$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2016. Vol. 55, № 2. P. 717–728.
127. Field L.M., Morón M.C., Lahti P.M., Palacio F., Paduan-Filho A., Oliveira N.F. $\text{Co}_3(\text{RL})_2(\text{hfac})_6$ ladder complex of 5-[4-(*N*-*tert*-butyl-*N*-aminoxyl)phenyl]pyrimidine // *Inorg Chem.* 2006. Vol. 45, № 6. P. 2562–2567.
128. Golomolzina I., Tolstikov S., Letyagin G., Romanenko G., Bogomyakov A.S., Akyeva A.Ya., Syroeshkin M.A., Egorov M.P., Morozov V., Ovcharenko V. $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ Complexes with Acyclic Nitroxide Prone to Single-Crystal to Single-Crystal Transformation and Showing Mechanical Activity // *Cryst. Growth Des.*, [Doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00741](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00741)
129. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A. *Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction* // *J Appl Crystallogr.* 2020. Vol. 53, № 1. P. 226–235.
130. Gavezzotti A. Are Crystal Structures Predictable? // *Acc. Chem. Res.* 1994. Vol. 27, № 10. P. 309–314.
131. Gavezzotti A., Filippini G. Geometry of the Intermolecular X-H...Y ($\text{X, Y} = \text{N, O}$) Hydrogen Bond and the Calibration of Empirical Hydrogen-Bond Potentials // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, № 18. P. 4831–4837.
132. Fedin M., Ovcharenko V., Sagdeev R., Reijerse E., Lubitz W., Bagryanskaya E. Light-Induced Excited Spin State Trapping in an Exchange-Coupled Nitroxide-Copper(II)-Nitroxide Cluster // *Angewandte Chemie International Edition.* 2008. Vol. 47, № 36. P. 6897–6899.
133. Jung J., Guenic B.L., Fedin M.V., Ovcharenko V.I., Calzado C.J. Mechanism of Magnetostructural Transitions in Copper-Nitroxide-Based Switchable Molecular Magnets: Insights from *ab Initio* Quantum Chemistry Calculations // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2015. Vol. 54, № 14. P. 6891–6899.

134. Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Veber S.L., Fedin M.V., Polushkin A.V., Tkacheva A.O., Ovcharenko V.I. Cu(hfac)₂ Complexes with Nitronyl Ketones Structurally Mimicking Nitronyl Nitroxides in Breathing Crystals // *Aust. J. Chem.* 2015. Vol. 68, № 6. P. 970–980.
135. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part I . Bond Lengths in Organic Compounds // *J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS.* 1987. P. S1–S19.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор признателен всем своим соавторам и коллегам, участвовавшим в проведении исследования. Выражаю свою искреннюю благодарность к.х.н. Толстикovu С.Е. за чуткое руководство, полученный опыт, рекомендации, терпение. Особая глубокая признательность академику РАН, д.х.н., профессору Овчаренко В.И. за полученные знания, всестороннюю поддержку и любовь к теме исследования. Также автор благодарит д.х.н. Романенко Г.В. и к.ф.-м.н. Летягина Г. А. за проведение рентгеноструктурных исследований монокристаллов соединений, к.х.н. Богомякова А.С. за исследование магнитных свойств нитроксидов и синтезированных комплексов. От всей души благодарю сотрудников ЛМКС МТЦ СО РАН за внимательное отношение, ценные замечания во время проведения исследования. Спасибо моей семье за постоянную поддержку, терпение и любовь!

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Параметры g для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_{\infty}$.

Процесс	T, К	S	g_x	g_y	g_z
охлаждение	200	$S = 1/2$	2.03	2.06	2.12
охлаждение	75	$S = 1/2$	2.04	2.04	2.178
		$S_1 = 1/2$		$g_{\text{iso}} = 2.069$	
нагревание	200	$S_2 = 1$		$g_{\text{iso}} = 2.047$	$D = 173$ mT, $E = 0$;
нагревание	275	$S = 1/2$		$g_{\text{iso}} = 2.077$	

Приложение 2. Электрохимические свойства гидроксиламинов 1^R

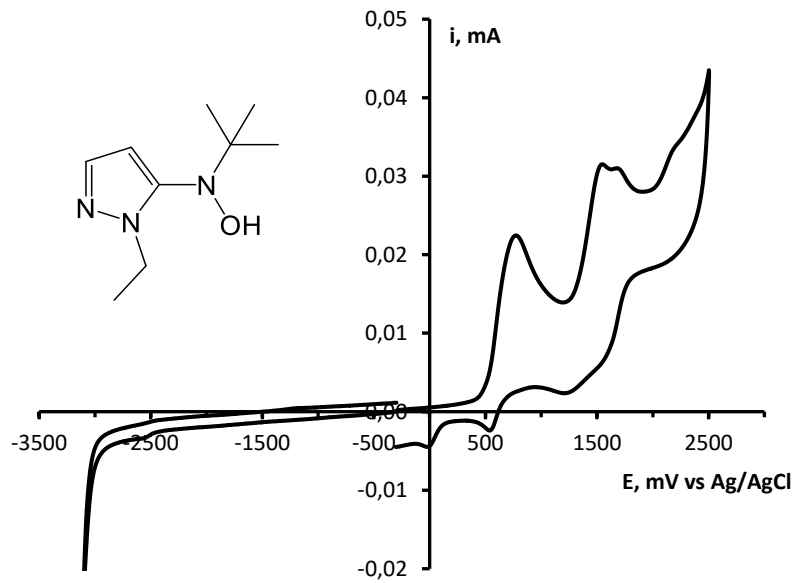


Рис. 81. ЦВА кривые окисления и восстановления для 1^{Et} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в 0.1 М $Bu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

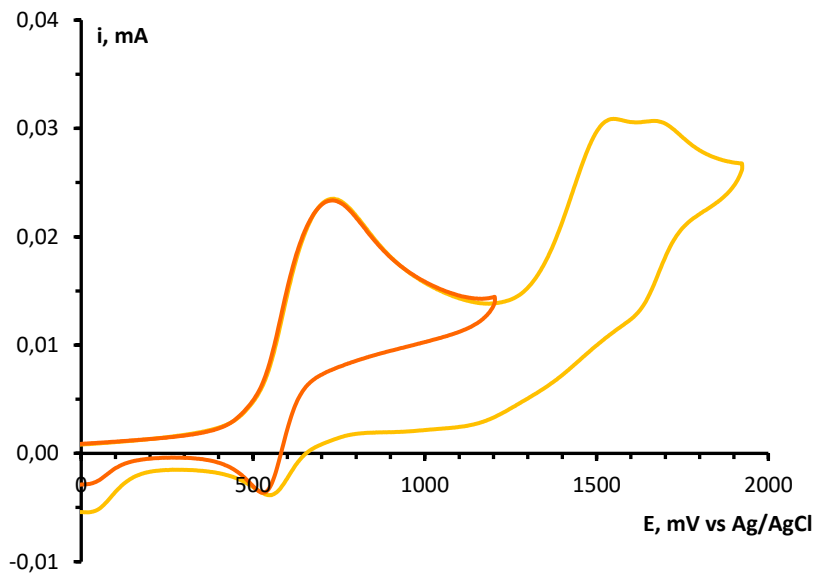


Рис. 82. ЦВА кривые окисления для 1^{Et} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в 0.1 М $Bu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

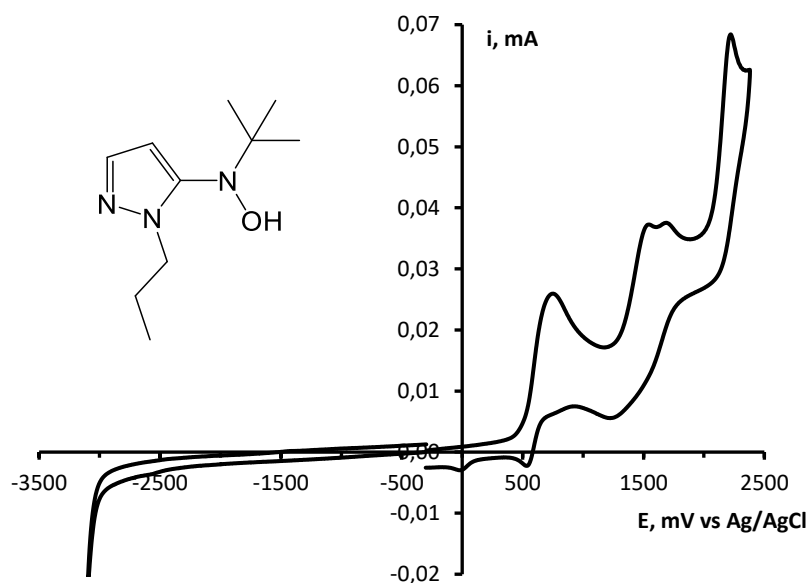


Рис. 83. ЦВА кривые окисления и восстановления для 1^{n-Pr} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в 0.1 М $Bu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

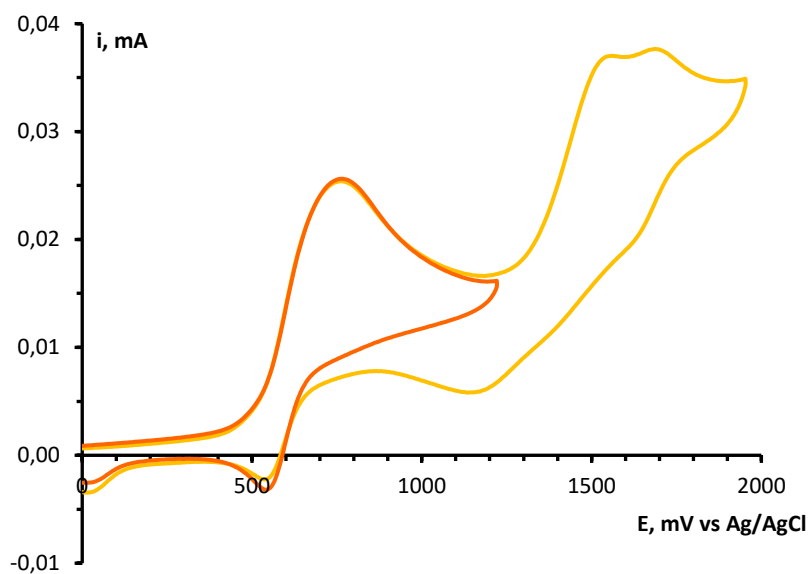


Рис. 84. ЦВА кривые окисления для 1^{n-Pr} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в 0.1 М $Bu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

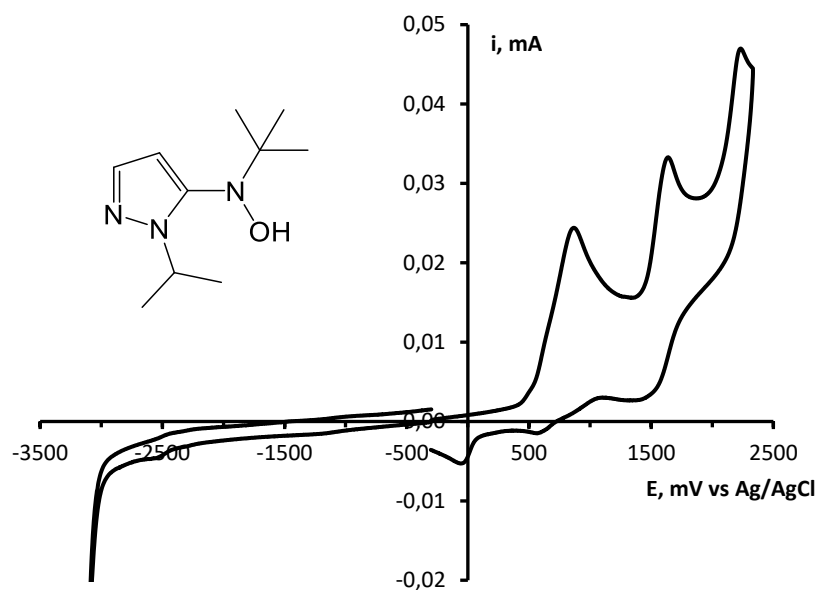


Рис. 85. ЦВА кривые окисления и восстановления для 1ⁱ-Pr ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в 0,1 М $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0,1 В/с.

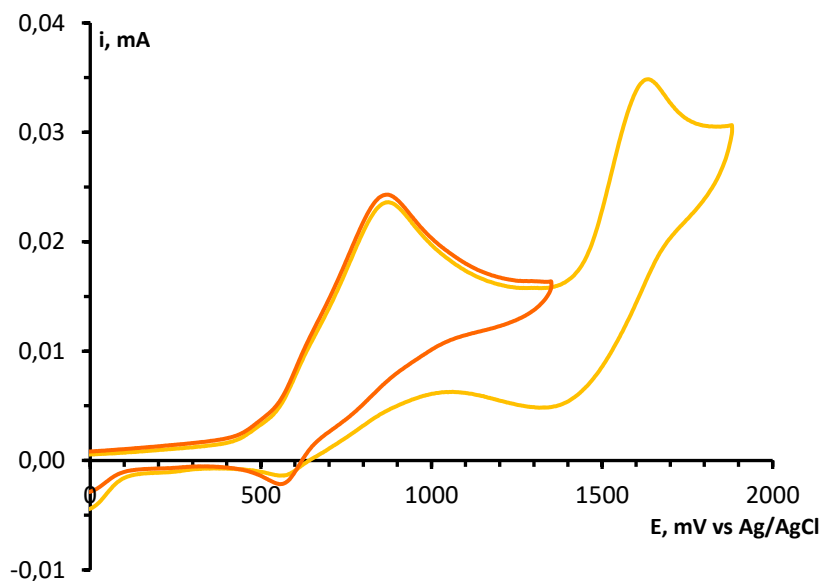


Рис. 86. ЦВА кривые окисления для 1ⁱ-Pr ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в 0,1 М $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0,1 В/с.

Приложение 3. Электрохимические свойства L^R

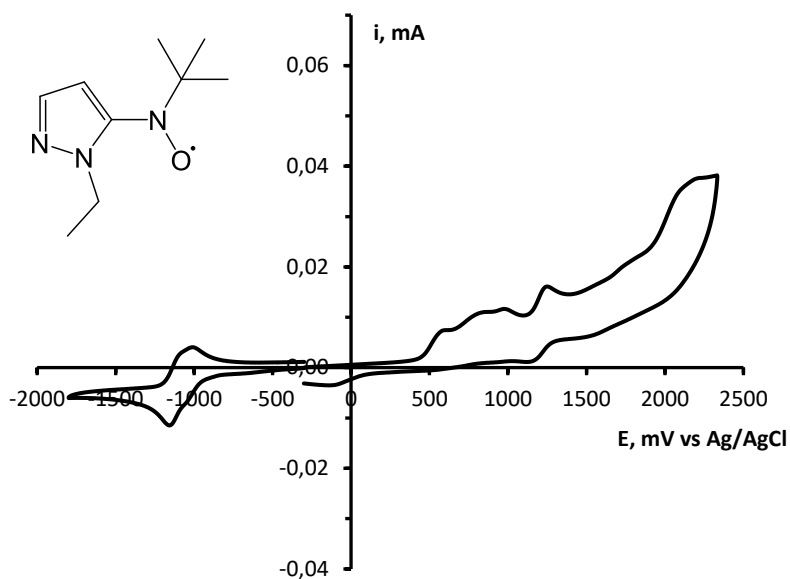


Рис. 87. ЦВА кривые окисления и восстановления для L^{Et} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в присутствии кислорода (синие кривые) и без него (черные кривые) в 0.1 М $Bu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

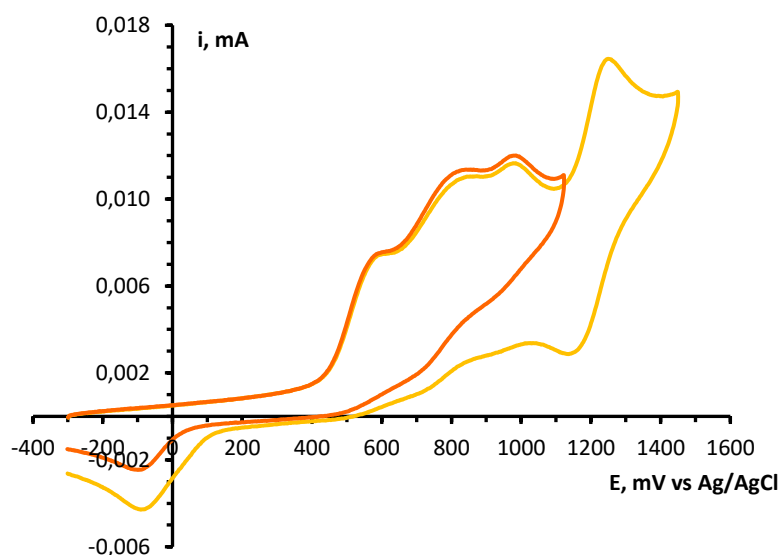


Рис. 88. ЦВА кривые окисления для L^{Et} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ М), полученные в 0.1 М $Bu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

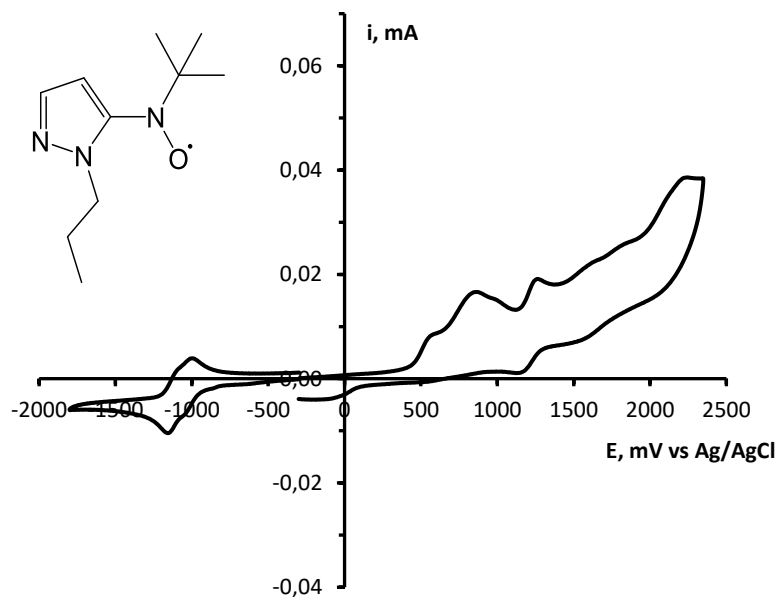


Рис. 89. ЦВА кривые окисления и восстановления для L^{n-Pr} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ M), полученные в присутствии кислорода (синие кривые) и без него (черные кривые) в 0.1 M $Bu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

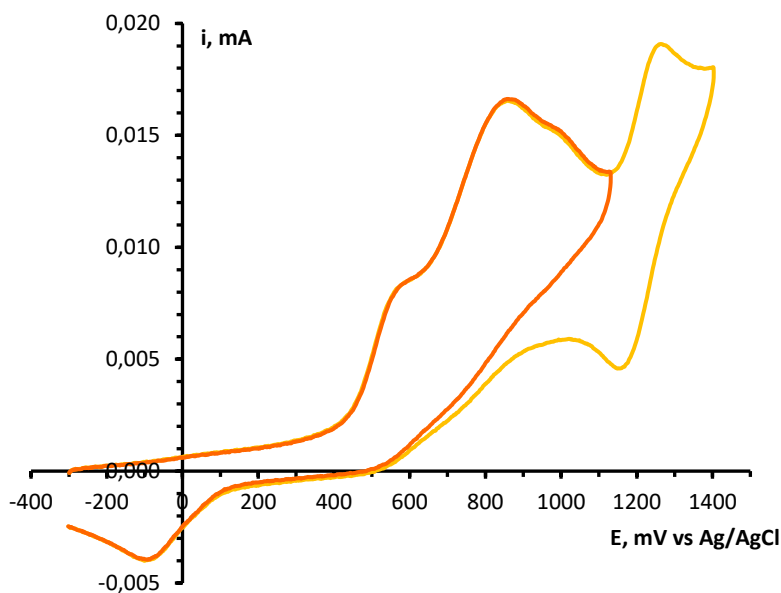


Рис. 90. ЦВА кривые окисления для L^{n-Pr} ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ M), полученные в 0.1 M $Bu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Приложение 4. Сравнение кривых эффективного магнитного момента комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_\infty$

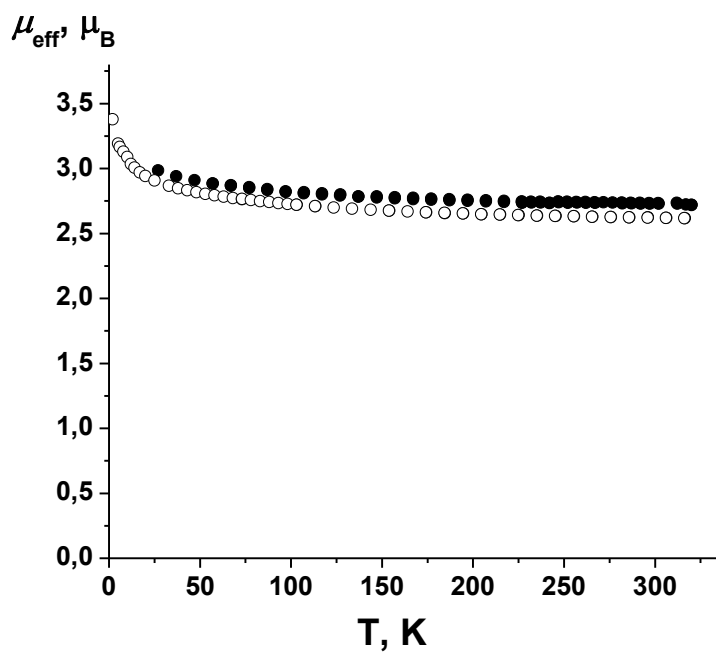


Рис. 91. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для синтезированного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_\infty$ (○) и после трансформации $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_\infty$ (●).

Приложение 5. Состав петролейного эфира по данным хромато-масс-спектрометрии.

Retention Time	Area	Area %	Name
1.487	362806	1.111	m.b. Butane, 2,2-dimethyl-
1.570	8644037	26.460	MM=86 m.b. Pentane, 2-methyl-
1.621	6536422	20.009	MM=86 m.b. Pentane, 3-methyl-
1.677	8994784	27.534	MM=86 m.b. Hexane
1.783	1380369	4.225	m.b. Pentane, 2,2-dimethyl-
1.811	1233976	3.777	m.b. Pentane, 2,4- dimethyl -
1.827	4369404	13.375	MM=84 m.b. Cyclopentane methyl -
1.855	96562	0.296	~ Butane, 2,2,3-trimethyl
1.967	219177	0.671	m.b. Pentane, 3,3-dimethyl-
2.040	613037	1.877	m.b. Cyclohexane + m.b. hexane, 2-methyl - (minor)
2.062	80117	0.245	~ Pentane, 2,3-dimethyl-
2.101	137244	0.420	MM=100 m.b. Hexane, 3-methyl-