

На правах рукописи

АРТЮХОВА Наталья Андреевна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ  
2-ИМИДАЗОЛИНОВОГО РЯДА И КОМПЛЕКСОВ  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  С НИМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

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

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте «Международный томографический центр»  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор, чл.-к. РАН, директор МТЦ СО РАН  
Овчаренко Виктор Иванович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук Артемьев Александр Викторович,  
ведущий научный сотрудник  
ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
г. Иркутск

кандидат химических наук Бурдуков Алексей Борисович,  
ведущий научный сотрудник  
ФГБУН Института неорганической химии им. А.Е. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск

**Ведущая организация:**

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
г. Москва

Защита состоится «21» декабря 2016г. в 12.00  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации по адресу:  
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/>

Автореферат разослан «28» октября 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Дизайн молекулярных магнетиков на основе парамагнитных комплексных соединений (КС) переходных металлов со стабильными органическими свободными радикалами в качестве парамагнитных лигандов – активно развивающееся научное направление современной химии. Поскольку твердые фазы данных магнетиков насыщены фрагментами органической природы, то им могут быть присущи необычные свойства, а именно: растворимость в органических растворителях, эластичность, прозрачность в видимом диапазоне электромагнитного спектра, высокое электрическое сопротивление, биосовместимость. Благодаря неординарному сочетанию физических характеристик и практически неограниченным возможностям химического конструирования, магнитноактивные гетероспиновые КС интенсивно используются как при решении проблем фундаментального характера, так и при решении задач их практического использования в устройствах спинтроники, системах записи информации и магнитной визуализации, защитных экранах от низкочастотных полей, в качестве контрастных агентов для МР-томографии и рабочих тел квантовых компьютеров. Среди широкого круга стабильных парамагнитных органических лигандов особое место занимают нитроксильные радикалы (НР) 2-имидазолинового ряда. Они обладают высокой кинетической стабильностью, что позволяет получать их разнообразные функциональные производные и вводить в реакцию с комплексами переходных металлов. Последнее служит удобным способом получения гетероспиновых соединений. К настоящему времени на основе КС с НР получены гетероспиновые комплексы, способные претерпевать переход в магнитноупорядоченное состояние, полямерные соединения, представляющие собой магниты на основе одной молекулы (single molecular magnets), КС с необычными механическими свойствами – прыгающие кристаллы, а также соединения Cu(II), проявляющие магнитные аномалии, сходные со спиновыми переходами. В настоящее время исследование КС с НР 2-имидазолинового ряда ведутся во многих индустриально развитых странах (РФ, США, Канада, Германия, Франция, Испания, Италия, Великобритания, Австралия, Япония, Индия, Китай).

**Степень разработанности темы.** В данном научном направлении был получен ряд ценных научных результатов, которые в настоящее время представлены практически на каждом крупном международном научном форуме по химии. Самая представительная Международная конференция по молекулярным магнетикам (International Conference on Molecule-Based Magnets) проводится каждые 2 года. В 2014 году она впервые была проведена в России, в Санкт-Петербурге. В ее работе приняли участие более 350 ученых из 30 стран мира. Ежегодно российские ученые принимают участие в совместном русско-японском семинаре «Open shell compounds and molecular

spin devices», который выполняет функцию объединения исследований в области молекулярных магнетиков как российских, так и японских ученых (последний 10-ый Семинар проходил в Новосибирске, 19-23 сентября 2016г). Автор настоящей работы принимала активное участие в работе международных и отечественных конференций по высокоспиновым молекулам и молекулярным магнетикам.

К настоящему времени синтезированы тысячи КС переходных металлов с НР 2-имидазолинового ряда. Только Кембриджская база структурных данных (CCDC) содержит более 2 тысяч структурных решений для соединений данного класса. Однако среди них единичны примеры КС с нитронилнитроксильными радикалами (ННР), содержащими в положениях 4 и 5 имидазолинового цикла заместители отличные от метильных. ННР со спироциклическими заместителями в указанных положениях и КС металлов с ними до настоящей работы не были известны.

**Цель** данной работы состояла в разработке методов синтеза новых кинетически устойчивых в водных растворах органических парамагнетиков – спироциклопентилзамещенных ННР 2-имидазолинового ряда и использовании полученных ННР в дизайне гетероспиновых КС.

Достижение поставленной цели предполагало решение комплекса задач, включавших:

1) разработку синтеза 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов, содержащих спироциклопентильные заместители в 4-ом и 5-ом положениях имидазолинового цикла;

2) исследование кинетической устойчивости в водных растворах, в том числе и при нагревании, ННР с имидазол-4-ильным заместителем, потенциального контрастного агента для магнитно-резонансной томографии (МРТ);

3) синтез гетероспиновых КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с новыми ННР;

4) разработку методик выращивания ННР и гетероспиновых КС в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа (РСА);

5) проведение физико-химической паспортизации полученных соединений (элементный анализ, РСА, рентгенофазовый анализ, магнетохимические измерения, ЯМР, ИК-спектроскопия, ЭПР);

6) изучение температурной динамики структур кристаллических фаз гетероспиновых магнитоактивных образцов и исследование магнитно-структурных корреляций, присущих природе изучаемых соединений;

7) изучение влияния гидростатического давления на параметры магнитного эффекта

**Научная новизна работы.** В ходе проведенного исследования были разработаны методики синтеза 9 новых спироциклопентилзамещенных ННР 2-имидазолинового ряда и 16 гетероспиновых КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с этими лигандами. Для всех твердых фаз соединений определена молекулярная и

кристаллическая структура (для 9 соединений при разной температуре) и изучены магнитные свойства в интервале 2–300К.

Проведены измерения кинетической устойчивости стерически затрудненного ННР в воде, в том числе в присутствии в растворе аскорбиновой кислоты.

Установлено, что взаимодействие  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с 2-(1-алкилпиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилами приводит к образованию цепочечно-полимерных КС с мостиковыми молекулами ННР, координированными атомами Cu атомом O группы NO и атомом N пиразольного фрагмента. С помощью магнетохимического исследования показано, что цепочечно-полимерный комплекс  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с 2-(1-этилпиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидом способен претерпевать термически индуцируемый спиновый переход. Обнаружена высокая чувствительность параметров спинового перехода данного соединения к гидростатическому давлению, что служит благоприятным фактором для использования данного соединения в качестве датчика внешнего давления.

Получен ряд КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с пиридин-3-ил-замещенными нитроксильными радикалами 2-имидазолинового ряда, отличающимися заместителем в положении 4 пиридинового цикла (H, Me, Et). Продемонстрировано, что изменение окружения 14-членного металлоцикла, содержащего парамагнитные центры (ПМЦ), связанные обменным взаимодействием, может служить инструментом управляемого воздействия на температуру спинового перехода.

**Практическая значимость.** Методики получения новых органических парамагнетиков и КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с ними носят общий характер, и могут быть полезны исследователям, работающим в области дизайна гетероспиновых соединений. Найденные магнитно-структурные корреляции позволяют в перспективе прогнозировать целенаправленный синтез гетероспиновых КС с заранее заданными магнитными свойствами.

Обнаруженная при исследовании одного из синтезированных КС высокая чувствительность параметров спинового перехода к гидростатическому давлению, демонстрирует принципиальную возможность использования гетероспиновых КС переходных металлов с НР в качестве перспективных датчиков давления.

Синтезированный спин-меченый имидазол обладает высокой кинетической устойчивостью в воде, в том числе при нагревании, что делает возможным его применение в качестве органического контрастного агента для МРТ.

Результаты рентгеноструктурного исследования новых ННР и гетероспиновых КС вошли в активно используемую научной общественностью CCDC и могут быть полезны другим исследователям.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Разработка методик синтеза новых органических лигандов – свободных радикалов в данной работе осуществлялась с опорой на развитую методологию синтеза нитроксильных радикалов и их предшественников. Синтез КС, исследование их структуры и свойств осуществлялись на основе известных подходов к синтезу комплексных соединений, теории координационных соединений и теории строения вещества. Основными методами исследования полученных соединений были элементный анализ, РСА, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, метод статической магнитной восприимчивости. Изменение характера зависимости эффективного магнитного момента ( $\mu_{эфф}$ ) от температуры при изменении внешнего гидростатического давления изучали с использованием специально сконструированных ячеек высокого давления. Изменение окраски гетероспинового КС, сопровождающее фазовый переход при изменении внешнего давления, регистрировали в алмазной ячейке высокого давления.

#### **На защиту выносятся:**

- синтез 9 новых спироциклопентилзамещенных ННР, содержащих (1-*R*-пиразол-4-ил)- (*R* = H, Me, Et, Pr, *i*-Pr), (4-*R*-пиридин-3-ил)- (*R* = H, Me, Et) и (5-метил-1*H*-имидазол-4-ил)-заместители в боковой цепи;
- методики получения гетероспиновых комплексов на основе Cu(hfac)<sub>2</sub> с полученными ННР, а также методики выращивания их монокристаллов;
- данные о структуре высоко- и низкотемпературных фаз монокристаллов полученных гетероспиновых комплексов;
- заключение о наличии обратимых спиновых переходов в комплексах на основе Cu(hfac)<sub>2</sub> с ННР, подтвержденное рентгеноструктурным исследованием соединений при разной температуре;
- данные о чувствительности магнитной аномалии комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub> и 2-(1-этилпиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксида к гидростатическому давлению;
- данные о кинетической стабильности 2-(5-метил-1*H*-имидазол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксида в водном растворе

**Апробация работы.** Основные результаты работы обсуждались и докладывались на 13 конференциях и симпозиумах: Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2012; 2013), Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённой памяти проф. С.В. Земскова (Новосибирск, 2013), VI, IX, X Российско-японских семинарах «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices» (Ростов-на-Дону, 2012; Аваджи,

Хьюго, Япония, 2015; Новосибирск, 2016), международной конференции «Magnetic and Spin Phenomena in Chemistry and Biology» (Новосибирск, 2011), симпозиуме «Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation» (Хиросима, Япония, 2014), на 14-ой и 15-ой международных конференциях «International Conferences on Molecule-based Magnets» (Санкт-Петербург, 2014; Сендай, Япония, 2016), на 5-ой международной конференции «European Conference on Molecular Magnetism» (Сагаога, Испания, 2015), на европейском конгрессе «European congress on magnetic resonance», (Прага, Чешская республика, 2015), на 8-ом международном симпозиуме «International Symposium on Bioorganometallic Chemistry» (Москва, 2016).

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом НИР и госзаданием ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО РАН (тема 0333-2014-0002 «Органические парамагнетики для молекулярного дизайна магнитноактивных соединений и биомедицинских целей») в части проведения исследований по разработке синтеза нитроксидов и комплексов с ними; структурные исследования в области низких температур поддержаны грантом РФФИ 15-13-30012; сравнительный структурный анализ приведен в рамках гранта РФФИ (14-03-00517), данные магнетохимических измерений получены при поддержке РФФИ (15-53-10009) и Совета по грантам Президента РФ (МК-8345.2016.3). Отдельные разделы работы в 2012-2015 гг. частично поддерживались грантами У.М.Н.И.К., МК-247.2014.3, РФФИ (12-03-00067, 12-03-00010, 13-03-12401).

**Личный вклад соискателя.** Весь объем экспериментальных данных по разработке методик синтеза новых соединений, подбору оптимальных условий для роста качественных монокристаллов, идентификации новых соединений, подготовке образцов для физико-химической характеристики выполнен лично соискателем. Автор участвовала также в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах и тезисах 17 докладов в материалах конференций. По материалам диссертации опубликованы 2 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в международную базу цитирования Web of Science, из них 1 статья опубликована в Российском журнале, входящем в перечень ВАК РФ.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком уровне проведения исследований, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов. Результаты работы автор многократно обсуждала на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области молекулярного

магнетизма; они также прошли экспертизу перед публикацией статей в научных журналах.

**Соответствие специальности 02.00.01 – 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» и п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 107 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературных данных (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов, списка цитируемой литературы, насчитывающего 112 наименований, и 5 приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, описана практическая значимость работы и приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор, посвященный описанию наиболее распространенных подходов к синтезу НР 2-имидазолинового ряда, а также КС на основе хелатов Cu(II) с НР, проявляющих магнитные эффекты, сходные со спиновыми переходами, рассмотрены найденные в литературе магнитно-структурные корреляции. Особое внимание уделено рассмотрению возможностей использования НР в качестве контрастных агентов для МР-диагностики, кинетике разложения НР и фармакологическим аспектам их распределения в живых организмах. Глава состоит из пяти частей.

В первой части обсуждаются основные подходы к синтезу производных 4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидов, которые в литературе называют ННР 2-имидазолинового ряда. Их отличает высокая кинетическая стабильность и эффективная внутримолекулярная делокализация электронной плотности по протяженному многоатомному фрагменту ( $O\cdot-N-C=N\rightarrow O \leftrightarrow O\leftarrow N=C-N\cdot O$ ). Данный фрагмент способен выполнять мостиковую функцию при взаимодействии с парамагнитными ионами металлов, что представляет собой удобный способ сборки молекулярных гетероспиновых обменных кластеров с высокими энергиями обменных взаимодействий. И это одна из причин, обуславливающих интерес к химии ННР и их ключевых предшественников. Исходя из целей работы, особое



влияние уделено ННР, содержащим азотистый гетероцикл во 2-ом положении 2-имидазолинового цикла. Рассмотрены методики синтеза пиразолил-, имидазолил- и пиридил-замещенных ННР.

Во второй части главы рассмотрены ННР, отличающиеся заместителями в 4-ом и 5-ом положениях 2-имидазолинового цикла, а также комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с ними.

В третьей части главы автор в хронологическом порядке рассматривает избранные примеры соединений  $\text{Cu}(\text{II})$ , в твердой фазе которых были обнаружены скачки на температурной зависимости  $\mu_{\text{эф}}$ . Данные соединения демонстрируют разнообразные магнитные аномалии, индуцируемые внешними воздействиями, природа которых заключается в изменении спинового состояния в гетероспиновом обменно-связанном кластере. Рассмотрено влияние модификации парамагнитного лиганда на характер магнитной аномалии гетероспинового КС. Отмечено, что в комплексах  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с диамагнитным аналогом пиразолил-замещенного ННР не наблюдается структурной перестройки и, как следствие, магнитной аномалии. Для соединений  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с НР, в которых спиновый переход является термически недостижимым, описывается эффект индуцируемого облучением перехода в возбужденное спиновое состояние (англ. LIESST=Light-Indused Excited Spin State Trapping).

В четвертой части главы кратко рассмотрена возможность использования НР в качестве контрастных агентов для МРТ. В настоящее время в основном используются КС  $\text{Gd}(\text{III})$  с полидентатными лигандами, (препараты «Magnevist», «Omniscan»); или соединения  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  («Teslascan», «Abdoscan»). Однако их применение связано с определенными рисками. Описаны случаи проявления анафилактических реакций со стороны иммунной системы и повреждения почек. Альтернативным подходом к решению проблемы безопасности применяемых контрастных агентов может служить использование органических парамагнетиков на основе нетоксичных стабильных НР. Однако выяснилось, что подавляющее большинство из имевшегося арсенала НР обладало крайне низкой растворимостью в воде, что является неблагоприятным фактором для использования соединения в качестве контрастного агента. Те же нитроксилы, которые в какой-то мере удавалось растворить, либо были неустойчивы в водных растворах, либо при контакте с живыми тканями восстанавливались до диамагнитных производных или диспропорционировали, теряя парамагнетизм. Отмечается, что удалось найти прототипы НР 2-имидазолинового ряда, которые перспективны для использования в качестве контрастных агентов для МРТ. Их отличает низкая токсичность, высокая растворимость в воде, а также хорошие визуализационные свойства по отношению к патологическим очагам.

Последняя часть – заключение, в котором обобщаются литературные данные и ставится задача исследования.

**Во второй главе** подробно описаны условия и результаты проведенных экспериментов, использованные физико-химические методы исследования и анализа соединений, приведен список полученных ННР, описаны методики синтеза ННР и КС с ними.

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

**Первая часть** посвящена синтезу и исследованию кинетической устойчивости новых ННР 2-имидазолинового ряда. В литературном обзоре было отмечено, что имидазол-замещенные ННР оказались перспективными для использования в качестве контрастных агентов для МРТ. Однако вследствие высокой гидрофильности и низкой липофильности полученных ННР возникли специфические особенности контрастирования тканей этими ННР – усиления сигнала от нормальных тканей установлено не было, за исключением мочевого пузыря, что обусловлено накоплением контрастных метаболитов в моче. В качестве решения этой проблемы было предложено увеличить устойчивость и липофильность данных радикалов за счет введения объемных алкильных заместителей в 2-имидазолиновый цикл.

В результате проведенных исследований удалось найти ННР, устойчивый в водном растворе как при комнатной температуре, так и при нагревании. Радикал не претерпевает изменений при хранении его водного раствора в течение нескольких недель. Для него не регистрировались продукты разложения при выдерживании в водном растворе при 60–80°C в течение 1 ч. Этого вполне достаточно для термической стерилизации водных растворов соединения. Что касается твердого образца, то по данным термогравиметрии в обычной атмосфере ННР начинал терять массу при нагревании выше 120°C. Результаты исследования устойчивости полученного ННР по отношению к восстановлению аскорбатом натрия показали, что константа скорости реакции разложения (k) ННР равна  $760 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , что примерно в 4 раза больше константы для самого устойчивого из ранее исследованных ННР. Высокая кинетическая устойчивость нового ННР делает потенциально возможным его использование в качестве контрастного агента для МР-томографии.

**Во второй части** представлены результаты исследования КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с пиразолол-замещенными спироциклопентильными ННР  $\text{L}^{\text{PzR}}$ . Синтез  $\text{L}^{\text{PzR}}$  осуществлялся по схеме, представленной на рис. 1.

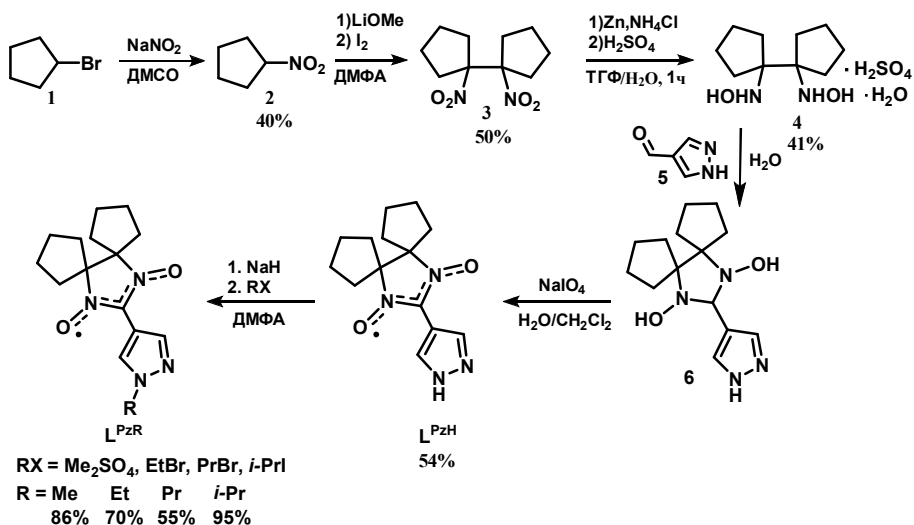
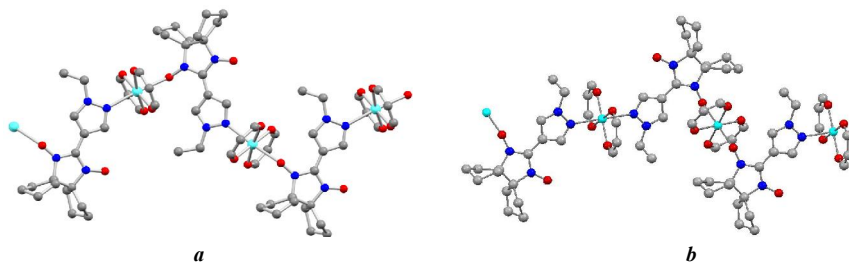


Рис. 1. Схема синтеза  $\text{L}^{\text{PzR}}$

Исходный нитроциклопентан **2** был получен при обработке бромциклопентана **1** нитритом натрия в ДМСО. 1,1'-Динитро-1,1'-бициклопентан **3** был получен с выходом 50% в ходе реакции окислительного сдвоявания. Были подобраны синтетические условия восстановления **3** до 1,1'-бис(гидроксиамино)-1,1'-би(циклопентана) и выделения конечного продукта в виде моногидрата сульфата **4**. Циклопентилзамещённый бис(гидроксиламин) **4** конденсировали с альдегидом **5** в водном растворе. Ввиду наличия объёмных заместителей, процесс конденсации стерически затруднён, поэтому протекает дольше, чем в случае тетраметилзамещённого бис(гидроксиламина). Следует отметить, что окисление аддукта **6** действием  $\text{NaIO}_4$  также идёт медленнее, чем в случае тетраметилзамещённых ННР, раствор постепенно меняет окраску с бесцветной на ярко-синюю примерно в течение 30 мин. Алкилирование полученного радикала  $\text{L}^{\text{PzH}}$  проводилось действием  $\text{NaH}$ , и затем – алкилирующего агента.

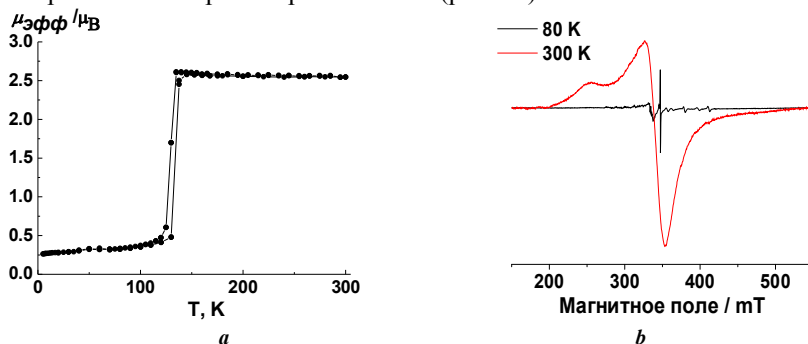
При взаимодействии эквимольных количеств  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  и  $\text{L}^{\text{PzR}}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \textit{i}\text{-Pr}$ ) в смеси ацетон–гексан был получен ряд КС цепочечно-полимерного строения  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]_\infty$ . Следует отметить, что в случае  $\text{L}^{\text{PzMe}}$  всегда выпадала твердая фаза КС с мотивом цепи «голова-хвост», тогда как реакции с  $\text{L}^{\text{PzPr}}$  и  $\text{L}^{\text{Pz*i*-Pr}}$  давали только КС с мотивом цепи «голова-голова». Для  $\text{L}^{\text{PzEt}}$  удалось выделить обе модификации: при медленном испарении смеси растворителей при 4°C образовывалось исключительно КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  с мотивом «голова-голова» (рис. 2а), тогда как при комнатной температуре в результате быстрого концентрирования раствора за

счет обдувания его поверхности током воздуха в твердую фазу выделялась модификация КС с мотивом «голова-хвост» (рис 2b).



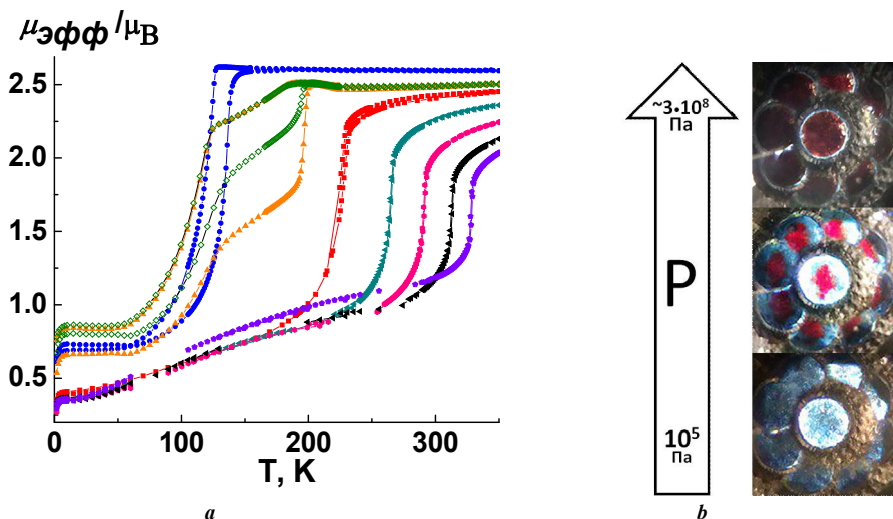
**Рис. 2.** Мотив цепи «голова-хвост» (a) и «голова-голова» (b) в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$ . (Здесь и далее: Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки. Атомы H и  $\text{CF}_3$  группы не показаны)

Магнетохимическое исследование зарегистрировало магнитную аномалию только для КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  с мотивом «голова-хвост». На кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  «голова-хвост» в области 120–130K наблюдается спиновый переход, сопровождающийся узкой петлёй гистерезиса (рис. 3а), вследствие перехода нитроксильных групп во всех гетероспиновых кластерах из аксиальной в экваториальную координацию. Во всех координационных узлах происходит процесс смены удлиненной оси октаэдра с  $\text{N}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$  на  $\text{O}_{\text{hfac}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$  в результате значительного уменьшения длин связей  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$  и  $\text{Cu}-\text{N}$  до 2.002(4) и 2.034(5) Å соответственно при одновременном увеличении двух расстояний  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$  от 1.950(2) и 1.955(2) Å до 2.263(4) и 2.213(4) Å соответственно. Данное соединение является *первым примером* цепочно-полимерного КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с НР, имеющим в твердой фазе мотив цепей «голова-хвост», в котором при фазовом переходе происходит переориентация ян-теллеровской оси *во всех* координационных полиэдрах. Это приводит к тому, что в результате фазового перехода, вызываемого охлаждением соединения ниже 125K, оно практически теряет парамагнетизм (рис. 3b).



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (a) и стационарные ЭПР спектры при температурах 80 и 300K (b) для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  «голова-хвост»

Было проведено исследование отклика твердой фазы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  с мотивом «голова-хвост» на изменение гидростатического давления. Температурные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}$  для поликристаллического образца  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  при давлениях от  $1.01 \cdot 10^5$  до  $4.8 \cdot 10^8$  Па представлены на рис. 4а. Необходимо отметить, что фазовый переход в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$ , сопряженный с магнитной аномалией, сопровождается ярко выраженным термохромизмом: образец меняет цвет с синего на тёмно-коричневый как при охлаждении жидким азотом, так и при приложении давления (рис. 4б).



**Рис. 4.** Экспериментальные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  «голова-хвост» при давлении  $1.01 \cdot 10^5$  Па (●-),  $0.03 \cdot 10^8$  Па (▲- и ◇-, два цикла нагревание–охлаждение),  $0.8 \cdot 10^8$  (■-),  $2.0 \cdot 10^8$  (◀-),  $2.8 \cdot 10^8$  (●-),  $3.5 \cdot 10^8$  (▶-) и  $4.8 \cdot 10^8$  Па (◆-) (а) и термохромизм при приложении давления (б)

Таким образом, в работе показано, что увеличение давления от атмосферного до  $4.8 \cdot 10^8$  Па приводит к смещению фазового перехода  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  в область комнатной и более высокой температуры. Чувствительность КС в области линейной зависимости температуры перехода от давления составляет  $\sim 260(\pm 30)$   $\text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ , что позволяет рассматривать данный комплекс в частности и комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с НР в целом в качестве перспективных твердотельных датчиков давления.

**Третья часть** посвящена синтезу и исследованию структуры и магнитных свойств продуктов взаимодействия  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с 2-(пиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом ( $\text{L}^{\text{Py}}$ ). Лиганд  $\text{L}^{\text{Py}}$  синтезировали конденсацией бис(гидроксиламина) **4** с 3-формилпиридином и последующим окислением полученного аддукта **7** действием  $\text{MnO}_2$  в  $\text{EtOH}$ .

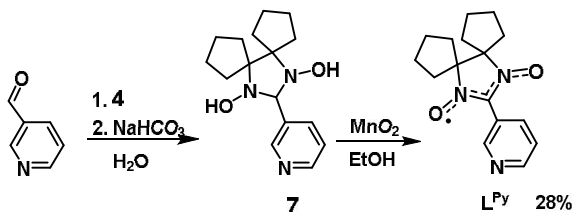


Рис. 5. Схема синтеза  $L^{\text{Py}}$

В ходе исследования синтетической системы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{-}L^{\text{Py}}$  удалось показать, что варьирование исходного соотношения реагентов позволяет воспроизводимо получать целый ряд различных гетероспиновых КС. Как правило, исходное соотношение  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{-}L^{\text{Py}}$  «переходило» в состав конечного продукта; это справедливо для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Py}}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Py}}]_2\cdot 3\text{PhCH}_3$ ,  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(L^{\text{Py}})_2]$  и  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(L^{\text{Py}})_2]_\infty$ . Лишь при синтезе  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Py}}]_2$ , несмотря на соотношение реагентов, равное 1:1, в твёрдую фазу одновременно выделялись как  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Py}}]_2$ , так и  $[\text{Cu}(\text{hfac})L^{\text{Py}}]$ . Кристаллы этих КС удалось разделить механически.

Экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Py}}]_2$  и его строение представлены на рис. 6а,б. При комнатной температуре значение  $\mu_{\text{эфф}}$  составляет 3.52  $\mu_B$ , что соответствует четырем не взаимодействующим ПМЦ со спином  $S = 1/2$  при  $g = 2$  (рис. 6б). При охлаждении до  $\sim 125\text{K}$  величина  $\mu_{\text{эфф}}$  плавно понижается до значения  $\sim 2.82 \mu_B$ . Это хорошо согласуется с данными по температурной динамике структуры  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Py}}]_2$ . В области 300–120K в половине кристаллографически независимых биядерных молекул  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Py}}]_2$  происходит переход координированных атомов  $\text{O}_{\text{NO}}$  из аксиальных положений в экваториальные, что приводит к возникновению в обменных кластерах  $>\text{N}\cdot\text{O}-\text{Cu}^{2+}$  сильного антиферромагнитного обмена и, как следствие, полной компенсации спинов в этой половине молекул. Рентгеноструктурное исследование  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Py}}]_2$  показало, что в окружении  $\text{Cu}(2)$  происходит постепенное сокращение длин связей  $\text{Cu}(2)\text{-O}_{\text{NO}}$  от 2.214(2) до 1.970(3) Å и  $\text{Cu}(2)\text{-O}_{\text{hfac}}$  – от 2.251(2) до 2.010(3) Å, сопровождающееся увеличением длин связей  $\text{Cu-O}_{\text{hfac}}$  в перпендикулярном направлении от 2.037(2) до 2.252(3) и от 2.036(2) до 2.280(3) Å. При дальнейшем охлаждении величина  $\mu_{\text{эфф}}$  возрастает, что указывает на наличие внутримолекулярного ферромагнитного обмена во второй половине димерных молекул, в которых спаривания спинов  $\text{Cu}(1)$  и координированного нитроксила не происходит.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что в твёрдом  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Py}}]_2$  магнитная аномалия обусловлена структурной перестройкой, происходящей в половине молекул биядерного комплекса.

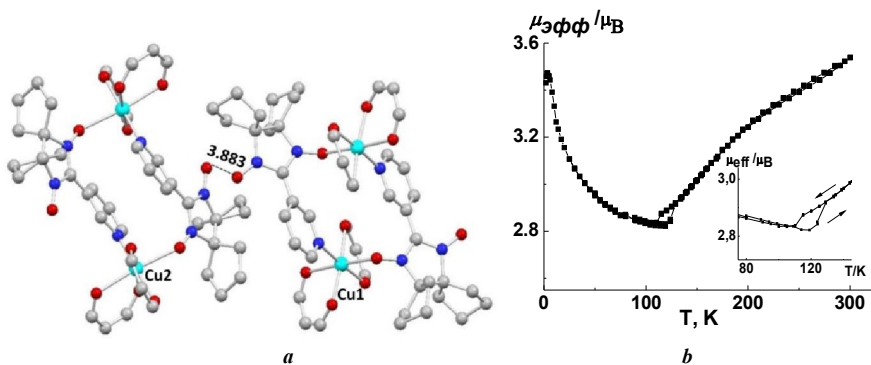


Рис. 6.  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ : молекулярное строение (а), и экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (б).  
На вставке – гистерезис в области перехода

То, что аномалия – следствие существенной *структурной реорганизации лишь половины молекул*  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ , служит еще одной никогда ранее не наблюдавшейся особенностью гетероспинового КС.

Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для тетраядерного КС  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$  (рис. 7а) приведена на рис. 7б. В температурном интервале 100–300К величина  $\mu_{\text{эфф}}$  практически не меняется и составляет 4.0  $\mu_{\text{B}}$ , что близко к теоретической чисто спиновой величине 4.24  $\mu_{\text{B}}$  для шести не взаимодействующих ПМЦ со спином  $S = \frac{1}{2}$  при  $g = 2$ . Ниже 100К  $\mu_{\text{эфф}}$  резко уменьшается, выходя на плато 2.54  $\mu_{\text{B}}$  в интервале температур 80–5К. Значение  $\mu_{\text{эфф}} = 2.54 \mu_{\text{B}}$  соответствует двум независимым спином с  $S = \frac{1}{2}$ . Это полностью согласуется с данными РСА о структурной перестройке  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$ , в ходе которой координированные атомы  $\text{O}_{\text{NO}}$  внутри циклических фрагментов переходят из аксиальных положений в экваториальные, длины связей  $\text{Cu}(2)\text{--O}(2\text{R})$  и  $\text{Cu}(2)\text{--O}_{\text{hfac}}$  резко сокращаются на 0.3 и 0.25 Å соответственно, что приводит к полной компенсации спинов ПМЦ во фрагментах  $\{\text{Cu}(2)\text{--O}(2\text{R})\}$ . В результате ниже 100К парамагнетизм КС обусловлен только спинами терминальных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

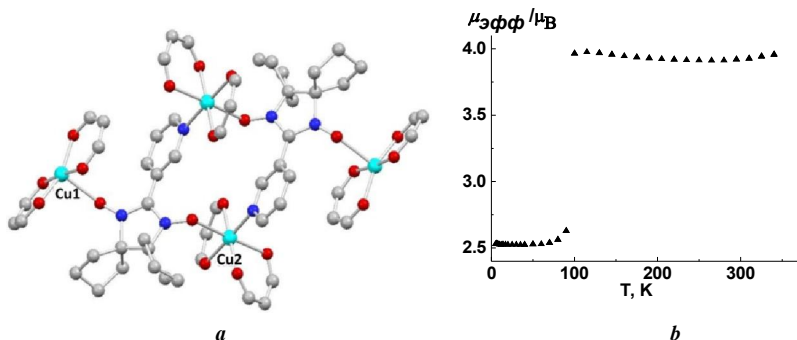


Рис. 7.  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$ : строение (а) и экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (б)

Кроме уже описанных соединений был выделен гетероспиновый цепочно-полимерный комплекс  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]_\infty$  с соотношением  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]:\text{L}^{\text{Py}}$  равным 3:2. В его твёрдой фазе также можно выделить циклические димерные фрагменты  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ , которые соединены в цепь  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ -фрагментами, координирующими свободные атомы  $\text{O}_{\text{NO}}$  (рис. 8а). Исследование структуры КС при 323, 295, 240, 175 и 130К не выявило значительных изменений каких-либо структурных параметров, в твёрдом  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]_\infty$  уже при комнатной температуре происходит компенсация части спинов, поэтому парамагнетизм соединения обусловлен только спинами экзоциклических ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 8б).

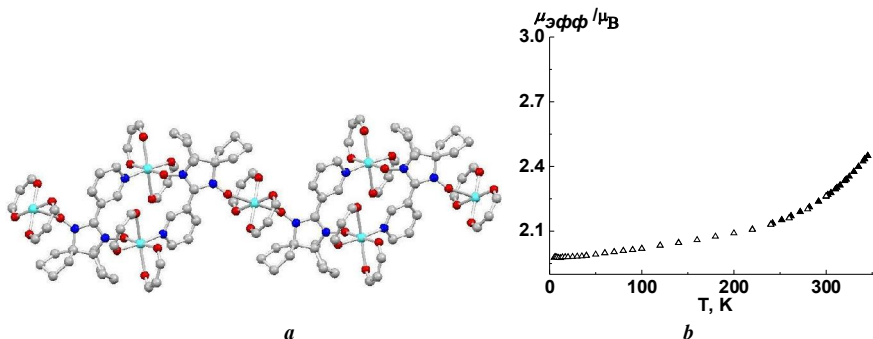


Рис. 8.  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]_\infty$ : строение фрагмента цепи (а) и экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (б)

В **четвертой части** обсуждается синтез и исследование КС на основе  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с 4-метилпиридилзамещенным ННР  $\text{L}^{\text{PyMe}}$ . Введение метильной группы в положение 4 пиридинового цикла нитроксила  $\text{L}^{\text{Py}}$  способствовало увеличению двугранного угла между гетероциклами в молекуле радикала, что повлияло как на строение, так и на магнитные свойства полученных КС с ним (рис. 9). Нитроксил  $\text{L}^{\text{PyMe}}$  синтезировали конденсацией **4** с 4-метилникотинальдегидом **9**, полученным из соответствующего бромпроизводного **8**, с последующим окислением образующегося аддукта **10** действием  $\text{MnO}_2$  в  $\text{EtOH}$ .

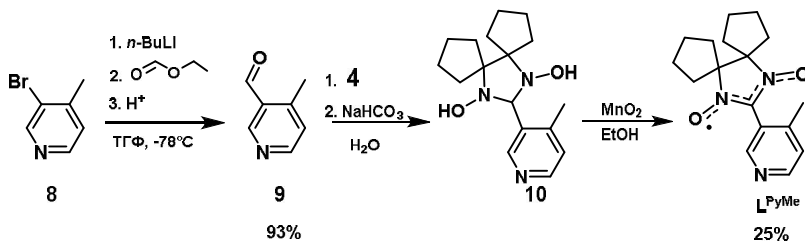


Рис. 9. Схема синтеза  $\text{L}^{\text{PyMe}}$

В реакции  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{PyMe}}$  при соотношении реагентов, равном 1:1, были получены сольваты биядерных КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$



(Solv = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, *n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) (рис. 10a). Эти соединения имеют сходные зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  (рис. 10b) и близкое строение.

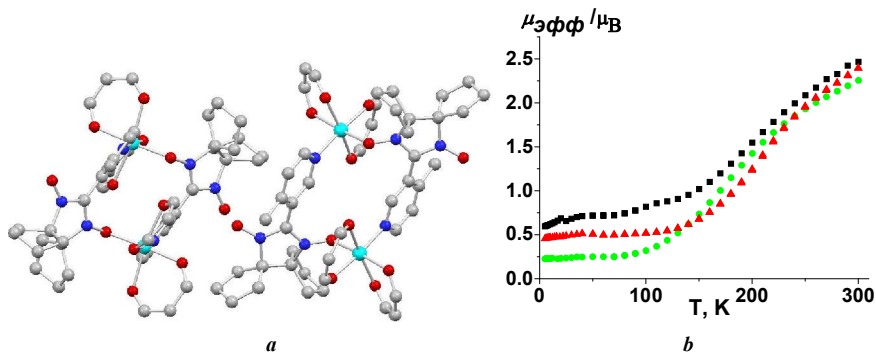


Рис. 10. Строение димерного комплекса в сольвате  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot n\text{-C}_6\text{H}_{14}$

Кристаллическая структура  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$  (Solv = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, *n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) образована двумя типами кристаллографически независимых centrosymmetric молекул КС, в которых атомы Cu находятся в искаженно-октаэдрическом окружении. В молекулах первого типа (А) атом O<sub>NO</sub> расположен в экваториальной плоскости Cu-бипирамиды с расстояниями Cu–O<sub>NO</sub> при  $T = 295\text{K}$ , равными 2.040–2.021 Å для Solv = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> и *n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>; аксиальные позиции занимают атомы O<sub>hfac</sub> ( $d_{\text{Cu-O}}$  2.230(4)–2.303(2) Å). Во втором типе молекул (В) при комнатной температуре окружение атомов Cu ближе к уплощенному октаэдру с расстояниями Cu–O<sub>NO</sub> (2.165(4)–2.188(2) Å). При охлаждении кристаллов этих соединений в координационных узлах молекулы типа А происходит незначительное сокращение всех расстояний, тогда как в молекуле типа В происходит сближение атома O<sub>NO</sub> и расположенного с ним на одной оси O<sub>hfac</sub>. При этом расстояния Cu–O сокращаются от 2.174(3) до 1.983(2) Å и 2.186(4) до 2.019(2) Å в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ . Для всех этих соединений при комнатной температуре значение  $\mu_{эфф}$  составляет 2.4–2.5  $\mu_B$ , что близко к теоретическому чисто спиновому значению для двух парамагнитных центров со спином  $S = 1/2$  и  $g = 2$ . При охлаждении величина  $\mu_{эфф}$  плавно понижается до значения  $\sim 0.3\text{--}0.8 \mu_B$ , что говорит о практически полном исчезновении спинов в системе.

Таким образом, было показано, что длина углеводородной цепочки молекулы растворителя в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$  практически не оказывает влияния как на строение биядерных КС, так и на их магнитное поведение. Это существенным образом отличает  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$  от исследованных ранее цепочечно-полимерных сольватов гетероспиновых КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  со спин-мечеными пиразолами, магнитные свойства которых высокочувствительны не только к природе и геометрии молекулы растворителя, но и к её ориентации в межцепочечном пространстве.

В *пятой части* обсуждается синтез и физико-химическое исследование КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с 4-этилпиридилзамещенным ННР.  $\text{L}^{\text{PyEt}}$  получали реакцией конденсации 4-этилникотинальдегида **13** с бис(гидроксиламином) **4** и последующим окислением полученного аддукта **14** действием  $\text{MnO}_2$  в  $\text{EtOH}$ . Исходный альдегид **13** синтезировали путем бромирования 4-этилпиридина **11** и последующего формилирования полученного производного **12** (рис. 11).

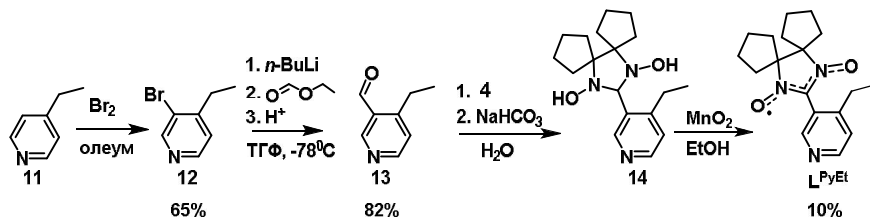


Рис. 11. Схема синтеза  $\text{L}^{\text{PyEt}}$

При взаимодействии  $\text{L}^{\text{PyEt}}$  с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  в соотношении реагентов 1:1 образовался центросимметричный биядерный комплекс состава  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$  (рис. 12а). При 295К в молекуле  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$  вершины квадратной бипирамиды занимают атом О нитроксильной группы  $\text{O}_{\text{NO}}$  ( $d_{\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}}$  равно 2.193(4) Å) и один из атомов  $\text{O}_{\text{hfac}}$  ( $d_{\text{Cu}-\text{O}}$  составляет 2.204(3) Å). В экваториальной плоскости находятся три атома  $\text{O}_{\text{hfac}}$  ( $d_{\text{Cu}-\text{O}}$  образуют интервал 1.965(7)–2.104(8) Å) и атом N пиридинового цикла  $\text{L}^{\text{PyEt}}$  ( $d_{\text{Cu}-\text{N}}$  1.996(9) Å). При охлаждении до 50К происходит сокращение длин связей  $\text{Cu}-\text{O}$ , сближение атома  $\text{O}_{\text{NO}}$  и расположение с ним на одной оси  $\text{O}_{\text{hfac}}$ . При этом расстояния  $\text{Cu}-\text{O}$  сокращаются от 2.193(4) до 1.961(2) Å и от 2.204(3) до 1.993(2) Å. Магнетохимические данные хорошо согласуются с результатами РСА о структурной перестройке, в ходе которой координированные атомы  $\text{O}_{\text{NO}}$  переходят из аксиальных положений в экваториальные, что служит причиной возникновения сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий в кластерах  $>\text{N}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ , приводящих к практически полной компенсации спинов во всех ПМЦ (рис. 12б).

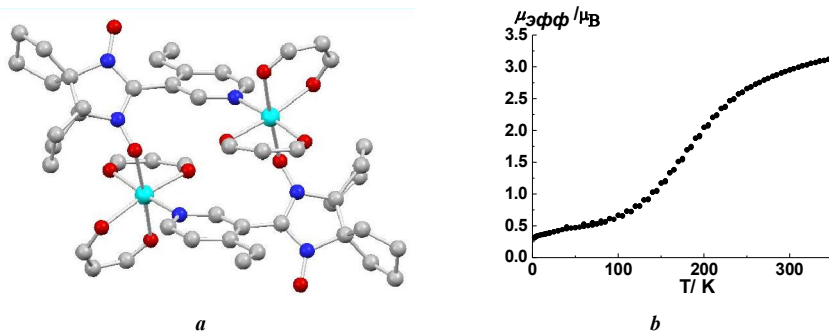


Рис. 12. Молекулярное строение  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$  (а), и экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (б)

Тетраядерный КС  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$  получали по реакции  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{PyEt}}$  при соотношении реагентов 2:1. Твёрдая фаза  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$  содержит центросимметричный димерный фрагмент  $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2\}$  с 14-членным металлоциклом, дополненный двумя бисхелатами  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ , атомы Cu которых координируют атомы O экзоциклических групп NO (рис. 13а).

При охлаждении кристалла от 295 до 154К расстояния Cu–O изменяются незначительно, но уже при 150К в твердой фазе появляются две независимые молекулы  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$ , причем одна из них остается центросимметричным с расстояниями Cu–O<sub>R</sub> (экзоциклический) 2.290(2) Å и Cu–O<sub>R</sub> (эндоциклический) 2.490(2) Å, а во второй расстояния между симметричными ранее атомами становятся разными – Cu–O<sub>R</sub> (экзоцикл.) 2.308(2) и 2.290(2) Å, Cu–O<sub>R</sub> (эндоцикл.) 2.526(2) и 2.413(2). При дальнейшем понижении температуры вновь происходит структурная перестройка, в результате которой остается только один тип молекул в твердой фазе, причем расстояния Cu–O<sub>R</sub> для одного из терминальных атомов Cu резко сокращается ( $d_{\text{Cu-O}_R} = 1.954(3)$  при  $T = 100\text{K}$ ) при одновременном увеличении одной из длин связи Cu–O<sub>hfac</sub>(экзоцикл.) более чем на 0.2 Å. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$  приведена на рис. 13б. В температурном интервале 115–300К величина  $\mu_{\text{эфф}}$  практически не меняется и составляет 4.73  $\mu_B$ , что близко к теоретической чисто спиновой величине 4.24  $\mu_B$  для шести не взаимодействующих ПМЦ со спином  $S = 1/2$  и  $g = 2$ . Ниже 115К  $\mu_{\text{эфф}}$  резко уменьшается до 3.96  $\mu_B$ , что соответствует четырем независимым спином с  $S = 1/2$ . При дальнейшем охлаждении величина  $\mu_{\text{эфф}}$  возрастает, что подтверждает наличие внутримолекулярного ферромагнитного обмена в оставшихся ПМЦ, в которых спаривания спинов меди (II) и координированного нитроксила не происходит.

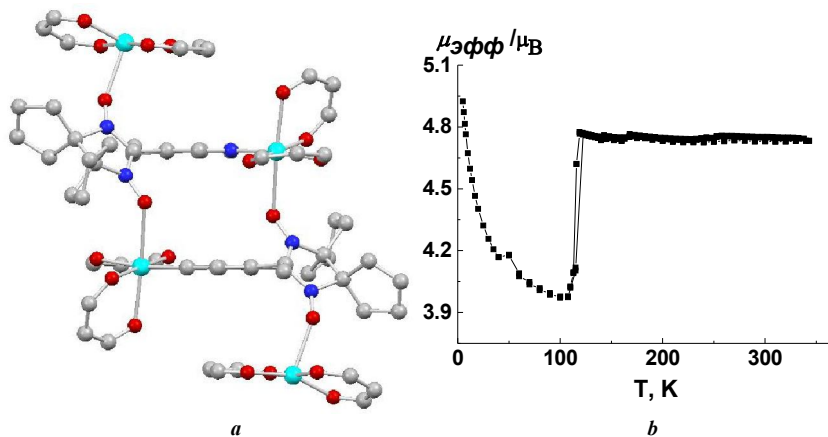


Рис. 13. Строение  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$  (а), и экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (б)

Данное соединение представляет собой первый пример молекулярного комплекса Cu(II) с ННР, в котором спаривание спинов внутри одной молекулы происходит лишь частично, в спиновом переходе участвует только один из двух терминальных ионов  $Cu^{2+}$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза 9 новых спироциклопентил-замещенных нитронилнитроксильных радикалов (ННР) 2-имидазолинового ряда, содержащих фрагменты имидазола, пиразола и пиридина, а также 16 гетероспиновых комплексных соединений (КС)  $Cu(hfac)_2$  с этими ННР.
2. Для всех твердых фаз соединений определена молекулярная и кристаллическая структура (для 9 соединений при разной температуре) и изучены магнитные свойства в интервале 2–300К.
3. Показано, что имидазолсодержащий ННР обладает кинетической устойчивостью в водном растворе, в том числе в присутствии в растворе аскорбиновой кислоты, что делает перспективным использование данного соединения в качестве контрастного агента для МРТ живых организмов.
4. Установлено, что взаимодействие  $Cu(hfac)_2$  с 2-(1-*R*-пиразол-4-ил)-4,5-*бис*(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидом приводит к образованию цепочечно-полимерных КС с мостиковыми молекулами нитроксила, координированными к атомам Cu атомом O группы NO и атомом N пиразольного фрагмента.
5. Найдено, что цепочечно-полимерный комплекс  $Cu(hfac)_2$  с 2-(1-этилпиразол-4-ил)-4,5-*бис*(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидом способен претерпевать термически индуцируемый спиновый переход. Обнаружена высокая чувствительность параметров спинового перехода данного КС к гидростатическому давлению, что служит благоприятным фактором для использования как данного соединения, так и других гетероспиновых КС  $Cu(hfac)_2$  с ННР в качестве датчиков давления.
6. Продемонстрировано, что ряд КС  $Cu(hfac)_2$  с 4*R*-пиридин-3-ил замещенными ННР 2-имидазолинового ряда, отличающимися заместителем в 4-ом положении пиридинового цикла (H, Me, Et), обладает спиновыми переходами. Показано, что изменение окружения 14-членного металлоцикла, содержащего обменно-связанные парамагнитные центры, может служить инструментом управляемого воздействия на температуру спинового перехода.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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. Спироциклические производные нитронилнитроксилов в дизайне гетероспиновых комплексов  $Cu^{II}$ , проявляющих спиновые переходы // Изв. АН, Серия химическая – 2013. – № 10 – С. 2132-2140.

2. 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. – V. 100. – P. 132-138.
3. Artiukhova N.A. New 2-imidazoline nitroxide building blocks // *Proc. of International Conference «Magnetic and Spin Phenomena in Chemistry and Biology»*. – Новосибирск. – 2011. – P. 13.
4. Артюхова Н.А., Марюнина К.Ю., Третьяков Е.В., Фокин С.В., Богомяков А.С., Романенко Г.В., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. Синтез и структура пиразолил-замещенных 4,4,5,5-тетраэтил и 4,5-бис(спиропентан)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидов // 50 Международная научная студенческая конференция: Тез. докл. – Новосибирск. – 2012. – С. 34.
5. Artiukhova N., Maryunina K., Tretyakov E., Fokin S., Bogomyakov A., Romamenko G., Sagdeev R., Ovcharenko V. New 2-imidazoline nitroxides in design of Cu(II) complexes manifesting spin-crossover-like phenomenon // VI Российско-Японский семинар «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices»: Тез. докл. – Ростов-на-Дону. – 2012. – С. 69.
6. Артюхова Н.А., Марюнина К.Ю., Третьяков Е.В., Фокин С.В., Богомяков А.С., Романенко Г.В., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. Новые нитроксильные радикалы 2-имидазолинового ряда в дизайне гетероспиновых комплексов, проявляющих магнитные аномалии // 51 Международная научная студенческая конференция: Тез. докл. – Новосибирск. – 2013. – С. 49.
7. Артюхова Н.А., Марюнина К.Ю., Третьяков Е.В., Фокин С.В., Богомяков А.С., Романенко Г.В., Полушкин А.В., Овчаренко В.И. Новые нитроксильные радикалы 2-имидазолинового ряда в дизайне гетероспиновых комплексов, проявляющих магнитные аномалии // Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» посвящённая памяти профессора С.В. Земскова: Тез. докл. – Новосибирск. – 2013. – С. 49.
8. Artiukhova N., Tretyakov E., Maryunina K., Fokin S., Bogomyakov A., Romamenko G., Ovcharenko V. Spirocyclical Derivatives of Nitronylnitroxides in Design of Cu(II)-Heterospin Complexes Manifesting Magnetic Anomaly // *Proc. of Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation*. – Hiroshima, Japan. – 2014. – P. 32.
9. Artiukhova N., Tretyakov E., Maryunina K., Romamenko G., Polushkin A., Bogomyakov A., Ovcharenko V. New 2-imidazoline nitroxides in design of metal complexes manifesting spin-crossover-like phenomenon // *Proc. of the 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets*. – Санкт-Петербург. – 2014. – P. 263.
10. 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. Spin transition in heterospin complexes Cu(hfac)<sub>2</sub>

- with (4-methylpyridin-3-yl) substituted nitronyl nitroxides // Proc. of 5<sup>th</sup> European Conference on Molecular Magnetism. – Zaragoza, Spain. – 2015. – P. 151.
11. Barskaya I., Artiukhova N., Tretyakov E., Tolstikov S., Fokin S., Ovcharenko V., Veber S., Bagryanskaya E., Fedin M. Photo-induced phenomena in molecular magnets Cu(hfac)<sub>2</sub>LR: recent achievements // Proc. of European congress on magnetic resonance. – Prague, Czech Republic. – 2015. – P. 410.
12. Artiukhova N., Maryunina K., Tretyakov E., Romanenko G., Polushkin A., Bogomyakov A., Inoue K., Nishihara S., Ovcharenko V. Copper complex with spirocyclopentane substituted nitroxide: magnetic properties under pressure // Proc. of IX Japanese-Russian workshop «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices». – Awaji, Japan. – 2015. – P. 29.
13. Maryunina K., Nishihara S., Inoue K., Artiukhova N., Romanenko G., Ovcharenko V. Phase Transitions in Cu(II)-Nitroxide Complexes: Pressure Sensitive Effect // Proc. of IX Japanese-Russian workshop «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices»/ – Awaji, Japan. – 2015. – P. 30.
14. Artiukhova N., Fursova E., Ovcharenko V. New Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging // Proc. of 8<sup>th</sup> Int. Symposium on Bioorganometallic Chemistry. – Moscow. – 2016. – P. 64.
15. Artiukhova N.A., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Maryunina K.Yu., Ovcharenko V.I. Cu(II) complexes with 2-imidazoline-1-oxides manifesting spin-crossover-like phenomenon // Proc. of The 15<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets. – Sendai, Japan. – 2016. – P. 393.
16. Artiukhova N.A., Tolstikov S.E., Bogomyakov A.S., Romanenko G.V., Letiagin G.A., and Ovcharenko V.I. Thermally Induced Spin Transitions in Solvates of the Cu(II) Complex with Pyridyl-Substituted Nitronyl Nitroxide // Proc. of X Russian-Japanese workshop «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices». – Novosibirsk. – 2016. – P. 73.
17. Romanenko G., Chubakova E., Artiukhova N., Fokin S., Bogomyakov A., and Ovcharenko V. Temperature Induced Dynamics of Crystal Structure of Cu(hfac)<sub>2</sub>-Nitroxide Molecular Complexes // Proc. of X Russian-Japanese workshop «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices». – Novosibirsk. – 2016. – P. 111.
18. Zvereva D., Artiukhova N., Bogomyakov A., Romanenko G., Sagdeev R. and Ovcharenko V. Partial Spin Coupling in Tetranuclear Cu(II) Complex with Nitroxide // Proc. of X Russian-Japanese workshop «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices». – Novosibirsk. – 2016. – P. 123.
19. Veber S.L., Barskaya I.Yu., Suturina E.A., Sherin P.S., Maryunina K.Yu., Artiukhova N.A., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Gritsan N.P., Fedin M.V. Optical Spectroscopy of Thermally Induced Magnetostructural Transitions in Breathing Crystals // Proc. of X Russian-Japanese workshop «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices». – Novosibirsk. – 2016. – P. 85.

**Благодарности.** Автор выражает свою искреннюю благодарность чл.-к. РАН, д.х.н., профессору Овчаренко В.И. за руководство, постоянную заботу и терпение, к.х.н. Марюниной К.Ю., д.х.н. Третьякову Е.В., к.х.н. Толстикову С.Е., д.х.н. Романенко Г.В. и к.х.н. Богомякову А.С. за ценные советы и непосредственное участие в работе, всей Лаборатории многоспиновых координационных соединений за теплую и дружескую атмосферу, коллегам из Лаборатории магнитного резонанса МТЦ СО РАН за плодотворное сотрудничество, в особенности д.ф.-м.н. Федину М.В., к.ф.-м.н. Веберу С.Л. и к.ф.-м.н. Барской И.Ю., профессору Университета г. Хиросимы К. Иное за помощь в проведении экспериментов и ценные обсуждения, Новосибирскому государственному университету, и в особенности кафедре неорганической химии, и, конечно же, родителям И.В. Артюховой и А.Б. Артюхову за постоянную поддержку.

**АРТЮХОВА Наталья Андреевна**

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ  
2-ИМИДАЗОЛИНОВОГО РЯДА И КОМПЛЕКСОВ  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  С НИМИ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Подписано в печать 18.10.2016 г. Печать офсетная.

Бумага офсетная. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 2

Тираж 130 экз. Заказ № 337

Отпечатано в типографии «Срочная полиграфия»

ИП Малыгин Алексей Михайлович

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 6/1, оф.104

Тел. (383) 217-43-46, 8-913-922-19-07