

На правах рукописи



ГОЛОМОЛЗИНА Ирина Владимировна

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

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)

Научный руководитель: **Толстиков Святослав Евгеньевич**
кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Николаевский Станислав Александрович**
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Шестопалов Михаил Александрович
доктор химических наук, главный научный сотрудник,
ФГБУН Новосибирский институт неорганической
химии им А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород

Защита состоится «14» декабря 2022 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
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 «25» октября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Химия гетероспиновых координационных соединений (КС) переходных металлов с органическими парамагнетиками относится к числу активно развивающихся направлений современной химии. К настоящему времени получены новые типы магнитоактивных соединений, насыщенных органическими компонентами, что придает им низкую плотность, эластичность, биосовместимость, растворимость в органических растворителях. Среди стабильных радикалов, используемых в качестве парамагнитных органических лигандов в гетероспиновых КС, наиболее широко представлены семихинолятные, вердазильные и нитроксильные радикалы (НР) как кинетически наиболее устойчивые. НР активно используются в органической спинтронике, для создания спиновых датчиков, переключателей, устройств памяти.

Среди гетероспиновых соединений (ГС) на основе КС переходных металлов с НР известны ферро- и ферримагнетики; комплексы, проявляющие эффекты, подобные спиновым переходам; соединения, способные выполнять функцию переключателей и актуаторов; «дышащие кристаллы», природе которых присущи *single-crystal-to-single-crystal* (SC-SC) фазовые переходы; кристаллы, проявляющие механическую активность; соединения, способные выполнять функцию высоко чувствительных сенсоров на включенные молекулы растворителя или малые внутримолекулярные смещения атомных группировок при воздействии температуры или/и внешнего гидростатического давления. Это обуславливает актуальность изучения особенностей фазовых превращений в комплексах переходных металлов с НР, что особенно важно в тех случаях, когда в круг исследования включаются малоизученные органические парамагнетики на основе ациклических НР, которым в настоящей работе уделено значительное внимание.

Степень разработанности темы исследования

Ранее наиболее широко исследовались комплексы переходных металлов с производными НР 3-имидазолинового ряда, а также комплексы с пиразолил- и пиридилзамещенными нитроксилами 2-имидазолинового ряда. В ряду синтезированных ранее и структурно охарактеризованных ациклических НР – *трет*-бутилнитроксидов – функцию заместителя у атома N в подавляющем большинстве случаев выполняли разнообразные производные ароматических углеводов, примеры же гетероциклических заместителей были единичны. В литературе описано семейство 1-алкил-пиразол-4-ил замещенных *трет*-бутилнитроксидов, ГС $Cu(hfac)_2$ с которыми проявляли SC-SC фазовые переходы. Вопрос влияния

смены положения спиновой метки в парамагнитном лиганде на структуру и магнитные свойства данных ГС оставался открытым.

Повышенное внимание привлекали механически активные гетероспиновые кристаллы. В рамках ранее проведённых исследований эффекта «прыгающих» кристаллов, была произведена модификация как металлосодержащей матрицы, так и парамагнитного лиганда, и продемонстрирована ключевая роль упаковки гетероспиновых комплексов в кристалле для возможности механической активности. Однако экспериментальные данные о влиянии алкильного заместителя в парамагнитном лиганде на упаковку структурных фрагментов и механическую активность кристаллов отсутствовали, что побудило 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**:

- 1) разработка методик синтеза целевых парамагнитных, диамагнитных органических лигандов и координационных соединений гексафторацетилацетонатов металлов I-ого переходного ряда с ними;
- 2) разработка методик выращивания качественных монокристаллов нитроксильных радикалов, их ключевых предшественников и координационных соединений, пригодных для рентгеноструктурного анализа;
- 3) физико-химическая паспортизация полученных соединений с использованием различных методов (РСА, магнетохимические измерения, ЯМР, ЭПР, ИК спектроскопия, масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, элементный анализ);
- 4) изучение характера изменения структуры соединений при изменении температуры и выявление магнитно-структурных корреляций, присущих природе соединений;
- 5) установление особенностей фазовых трансформаций в изучаемой группе соединений.

Научная новизна работы

Разработаны методики синтеза 8 новых органических лигандов: 1-этилимидазол-4(5)-ил замещенные нитронилнитроксильные радикалы

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

В ходе проведенного исследования обнаружен ранее неизвестный химический процесс: монокристалл [Cu(hfac)₂L^{*n*-Pr}]_∞ при T=303 К претерпевает самопроизвольное необратимое твердофазное превращение в полимерно-цепочечный комплекс [Cu(hfac)₂L^{**n*-Pr}]_∞, в котором L^{**n*-Pr} – продукт трансформации радикала в результате окисления L^{*n*-Pr} и миграции атома O_{NO} на гетероцикл с образованием 5-(*трет*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-она (L^{**n*-Pr}) с изменением координации лиганда ионом Cu(II).

Теоретическая и практическая значимость работы

В ходе исследования разработаны методики синтеза парамагнитных, диамагнитных органических лигандов и КС M(hfac)₂ (M = Cu(II), Zn(II), Mn(II)) с ними, которые носят общий характер, что дает возможность их использования исследователям, работающим в области дизайна молекулярных магнетиков.

Установленные особенности превращений монокристалл-монокристалл могут быть полезны специалистам, занимающимся разработкой

фармацевтических продуктов, производством качественных продуктов питания, красителей и высокоэнергетических материалов.

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

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, изучение структуры. Для достоверной характеристики полученных соединений использован 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 проведено методом циклической вольтамперометрии. Магнитные свойства новых НР и КС были изучены методом статической магнитной восприимчивости.

Положения, выносимые на защиту

- Методики синтеза 8 новых органических соединений: имидазолил-замещенных ННР $L^{(4-5)lm}$, 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-онон PL^R (R = Et, *n*-Pr).
- Методики синтеза комплексов гексафторацетилацетонатов металлов I-ого 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) $_2L^{5lm}$] $_{\infty}$ в β -[Cu(hfac) $_2L^{5lm}$] $_{\infty}$ при 75 К.
- Данные по фазовым трансформациям (single-crystal-to-single-crystal transformation) комплексов $Cu(hfac)_2$ с ациклическими нитроксилами 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 $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_{\infty}$ при нагревании.
- Результаты анализа факторов, благоприятных для реализации фазовых трансформаций в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ациклическими нитроксилами.

Личный вклад автора

Весь объем синтетической части работы, включающий разработку методик синтеза новых соединений, их получение и выделение, подбор условий для роста качественных монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, подготовку экспериментальных образцов для физико-химических измерений, интерпретация полученных данных выполнен лично диссертантом. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи, разработке плана исследований, 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 International 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 одна – в рецензируемом российском и две – в международных научных журналах, 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, воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных с результатами высокочувствительных современных физико-химических методов исследования. Результаты работы многократно обсуждала на отечественных и международных конференциях, их публикация в российских и международных рецензируемых журналах, свидетельствует об информированности,

значимости и признании полученных данных научным мировым сообществом.

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, содержит 80 рисунков, 21 таблицу. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, насчитывающего 135 наименований и пяти 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)".

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, цель исследования и основные задачи, определяющие в совокупности научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, формулируются основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы представляет собой литературный обзор, включающий 5 частей, в которых рассмотрены наиболее яркие примеры фазовых трансформаций соединений на основе КС переходных металлов с ННР содержащими пиразольный, имидазольный или пиридиновый заместители во 2 положении имидазолинового цикла или ациклическими НР при внешнем воздействии. Особое внимание уделено примерам соединений, монокристаллы которых способны претерпевать фазовые превращения с сохранением целостности монокристалла (SC-SC трансформациям). Обзор литературы завершается постановкой задачи исследования.

Вторая глава содержит подробное описание использованных в работе реактивов и оборудования, физико-химических методов исследования и анализа соединений. Приведен список полученных органических соединений, представлены их методики синтеза и комплексов с ними.

Третья глава диссертации посвящена результатам проведенных исследований и их обсуждению. Рассмотрены особенности методик синтезов целевых соединений, комплексов с ними, детали кристаллических структур, магнитных свойств и выявленных фазовых превращений. Глава разделена на 5 разделов.

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

С целью изучения влияния строения органического лиганда на хемомеханическую активность «прыгающих» кристаллов была проведена модификация нитроксила, путем замены метильного заместителя на этильный в имидазольном цикле. Синтез целевого 2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила (L^{5Im}) был осуществлен согласно схеме, представленной на Рис.1. Следует отметить, что L^{5Im} и его изомер L^{4Im} удалось разделить на финальной стадии с помощью колоночной хроматографии.

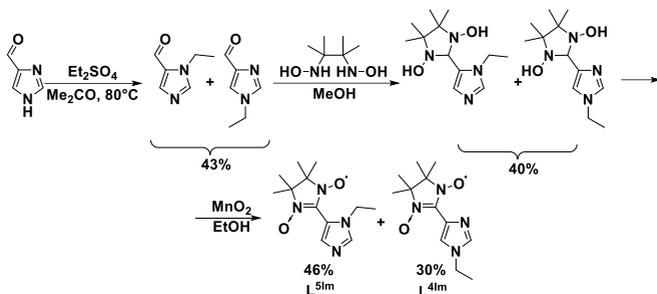


Рис. 1. Схема синтеза L^{51m} .

В результате L^{51m} и L^{41m} были выделены с выходами 46% и 30%, получены их качественные монокристаллы, что позволило провести рентгеноструктурные и магнетохимические исследования.

Синтез и исследование комплекса $[Cu(hfac)_2(L^{51m})_2]$

Моноядерный комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{51m})_2]$ был получен в результате реакции $Cu(hfac)_2$ с L^{51m} при соотношении 1:2 из смеси растворителей ацетон/EtOH с выходом 85%. Было показано, что синтезированный комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{51m})_2]$ имеет упаковку аналогичную изученным ранее «прыгающим» кристаллам $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2]$. Продемонстрировано, что удлинение межмолекулярных контактов $O\dots O$ между атомами ONO соседних нитроксильных групп на 0,3 – 0,5 Å в полученном $[Cu(hfac)_2(L^{51m})_2]$ по сравнению с $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2]$ (где L^{10} – 2-(1-метилимидазол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил) приводит к исчезновению хемомеханической активности кристаллов (Рис. 2).

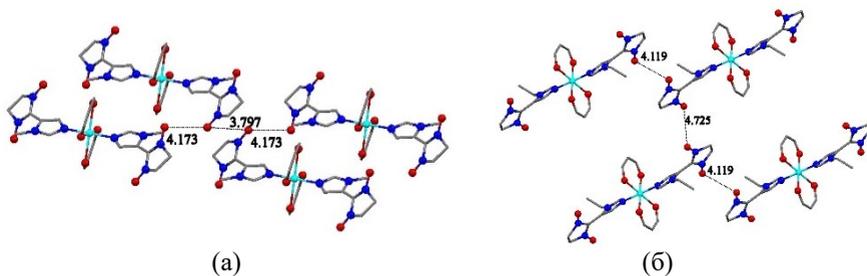
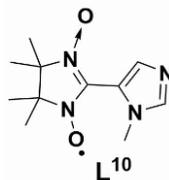


Рис. 2. Упаковка молекул в структурах (а) $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2]$, (б) $[Cu(hfac)_2(L^{51m})_2]$.

Синтез и исследование циклического биядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})]_2$

При взаимодействии эквимольных количеств $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и $\text{L}^{51\text{m}}$ в смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{сух})/\text{н-гексан}$ образуются в виде сростков кубиков кристаллы комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})]_2$ (Рис. 3 а). Исследование методом РСА при разных температурах показало, что величины длин связей и углов мало изменяются, отображая термическое сжатие монокристалла. В то время как на кривой зависимости эффективного магнитного момента от температуры ($\mu_{\text{эфф}}(T)$) при охлаждении ниже 120 К величина $\mu_{\text{эфф}}$ резко уменьшается и выходит на небольшое плато $\sim 2.5 \mu_{\text{B}}$ ниже 30 К, что соответствует двум невзаимодействующим парамагнитным центрам со спинами $S=1/2$ (Рис. 3 б). Такой скачок для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})]_2$ можно связать с описанным для «дышащих» кристаллов исчезновением половины спинов в четырехцентровых обменных кластерах на основе двухъядерных молекул, строение которых аналогично строению $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})]_2$. Но РСА в широком температурном диапазоне не позволяет отнести данный комплекс к «дышащим кристаллам». Было показано, что при охлаждении кристаллов биядерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_2$ реализуются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера между неспаренными электронами групп $>\text{N}\cdot\text{O}$ соседних молекул, которые приводят к полному спариванию спинов нитроксидов при $T \sim 40\text{--}50$ К. При низкой температуре вклад в парамагнетизм соединения вносят лишь ионы $\text{Cu}(\text{II})$.

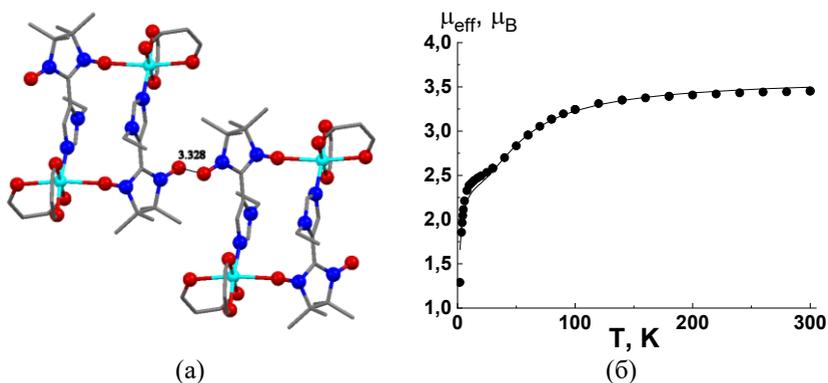


Рис. 3. (а) Строение молекул $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})]_2$, указан кратчайший контакт между молекулами, (б) экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_2$ (●), сплошная линия – теоретическая кривая.

Исследование полимерно-цепочечных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$

При взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{51\text{m}}$ при соотношении реагентов 1:1 в смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{н-гексан}$ при -18°C образуются игольчатые кристаллы сине-зеленого цвета α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$, иногда с примесью тонких единичных призматических кристаллов коричневого цвета β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$. Несмотря на структурное подобие обеих модификаций (Рис. 4), твердые фазы которых образованы полимерными цепями с *цис*-координацией НР, их магнитные свойства оказались существенно разными.

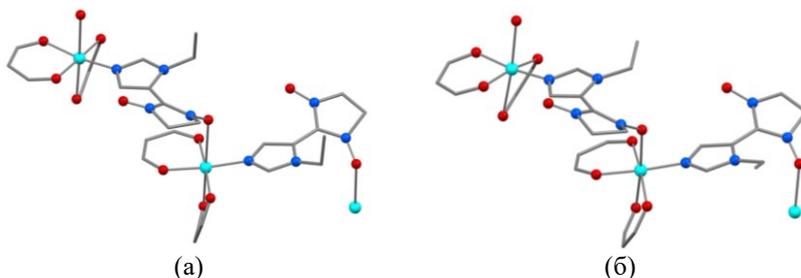


Рис. 4 Структура цепей в (а) α - и (б) β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$.

Магнетохимическое исследование показало, что в случае β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$ при повторении циклов охлаждение-нагревание в интервале температур 260–180 К наблюдается обратимый спиновый переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние, возникающий в результате значительного изменения расстояний $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ в гетероспиновых обменных кластерах $\text{Cu}-\text{O}-\text{N}$ от $\sim 2.3 \text{ \AA}$ до $\sim 2.0 \text{ \AA}$ и, соответственно, переключением в них ферромагнитного обмена на антиферромагнитный (Рис. 5). При первом охлаждении α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$ на кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(\text{T})$ также регистрируется резкое уменьшение значения $\mu_{\text{эфф}}$ от 2.6 мВ при 200 К до 0.35 мВ при 75 К, что типично для спиновых переходов. Однако удалось показать, что в данном случае это не спиновый переход, присущий исходному α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$, а следствие необратимого фазового превращения α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$ в β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$, индуцируемого охлаждением метастабильной α -модификации ниже 100 К. Дальнейшее повторение циклов нагревание-охлаждение воспроизводит обратимый спиновый переход, присущий β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_\infty$.

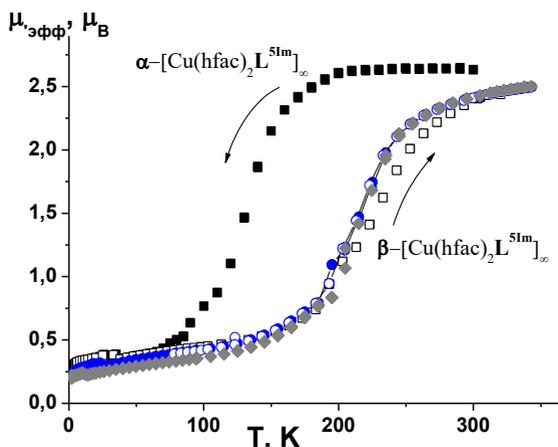


Рис. 5. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51m}]_{\infty}$ при повторении циклов «охлаждение-нагревание». Первичное охлаждение α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51m}]_{\infty}$ (■); нагрев охлажденного α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51m}]_{\infty}$ (□); первичное охлаждение β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51m}]_{\infty}$ (●); нагрев охлажденного β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51m}]_{\infty}$ (○); повторное охлаждение β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51m}]_{\infty}$ (◆).

Таким образом, впервые для имидазолил-замещенных нитронилнитроксильных радикалов получен комплекс полимерно-цепочечного строения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51m}]_{\infty}$, для которого обнаружен ранее неизвестный эффект, названный «спиновый переход как результат зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе».

Синтез, строение и свойства

5-(N-трет-бутил-N-оксиламино)-1-алкил-1H-пиразолов (L^R)

Разработана методика синтеза целевых 5-(*N*-трет-бутил-*N*-оксиламино)-1-алкил-1*H*-пиразолов (L^R , $R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}$) (Рис. 6), которая включает следующие стадии: алкилирование пиразола, генерация литигированных 1-алкил-1*H*-пиразолов с последующим их взаимодействием с 2-метил-2-нитропропаном и окисление образующихся *N*-трет-бутилгидроксиламинов (1^R) в соответствующие нитроксилы L^R с выходами близкими количественным. Радикалы L^R представляют собой масла красного цвета, которые при длительном хранении постепенно разлагаются, поэтому для косвенного подтверждения их строения в виде качественных монокристаллов были получены и структурно охарактеризованы предшествующие им гидроксиламины 1^R .

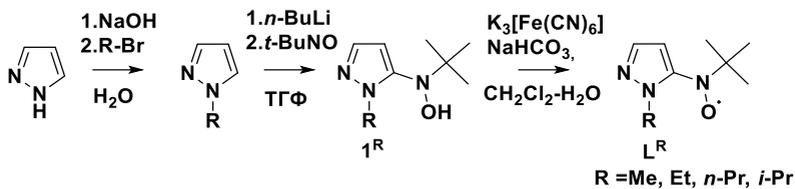


Рис. 6. Схема синтеза *tert*-бутилнитроксилов L^R .

Синтез и исследование комплексов на основе L^R .

Синтез и исследование комплексов $Cu(hfac)_2$ с L^{Me} и L^{i-Pr}

В ходе изучения синтетических систем $Cu(hfac)_2 - L^{Me}$ и $Cu(hfac)_2 - L^{i-Pr}$ было установлено следующее. При соотношении реагентов 1:2 и выдерживании реакционной смеси при $-18^\circ C$ в *n*-гептане образуется мооядерный комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{Me})_2]$ с выходом 74% (Рис. 7 а). Цепочно-полимерные комплексы $[Cu(hfac)_2L^{i-Pr}]_\infty$ и $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_\infty$ (Рис. 7 б) получаются в результате проведения реакции в *n*-гептане при соотношении 1:1 или небольшом избытке радикала в случае с L^{Me} ($Cu(hfac)_2:L^{Me} = 1:1.2$). Цепи имеют строение с мотивом «голова-голова», которое реализуется в результате мостиковой координации L^R через иминный атом N пиразольного цикла и атом O_{NO} нитроксильного фрагмента.

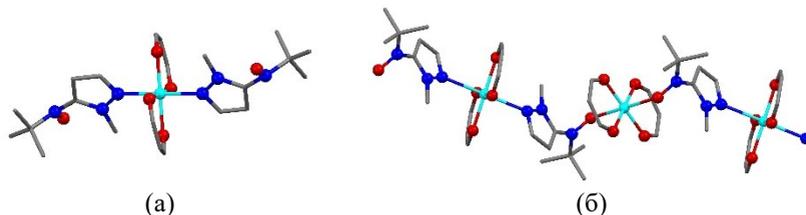


Рис. 7. Строение молекул (а) $[Cu(hfac)_2(L^{Me})_2]$ и (б) $[Cu(hfac)_2L^{Me}]_\infty$.

Гетероспиновые комплексы $Cu(hfac)_2$ с L^{Et}

Комплексы $Cu(hfac)_2$ с L^{Et} были выделены в виде нескольких полиморфных модификаций. Взаимодействие $Cu(hfac)_2$ и L^{Et} в *n*-додекане при соотношении 1:1 приводит к образованию смеси жёлто-оранжевых кристаллов трех полиморфов цепочно-полимерного $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_\infty$. Две модификации двухъядерного комплекса $[Cu(hfac)_2L^{Et}]_2$ -I, II удалось получить, используя петролейный эфир и *n*-гептан соответственно (Рис. 8).

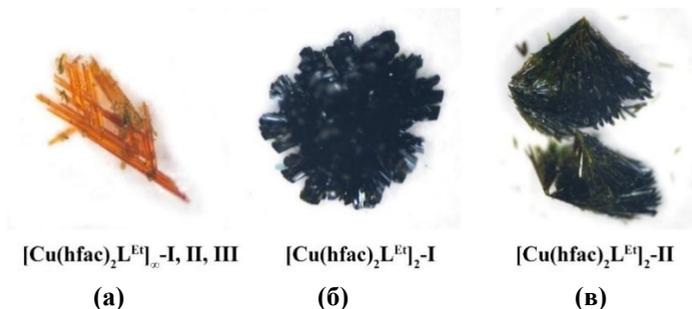
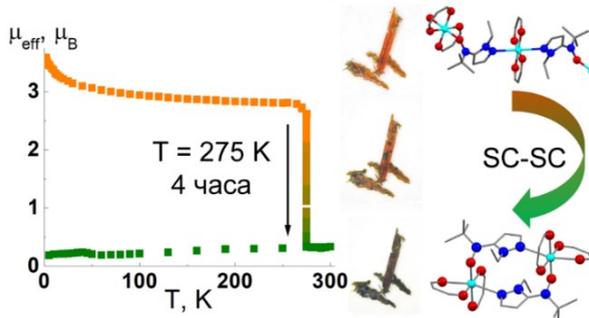


Рис. 8. Фотографии кристаллов комплексов меди $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Et} при увеличении.

Было обнаружено, что фазы цепочно-полимерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ и двухъядерного молекулярного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I}$ претерпевают самопроизвольное превращение в молекулярный $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$. Переход SC–SC комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I}$ в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ зарегистрирован методом PCA. При $-18 \div 4^\circ\text{C}$ переход $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-I} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ протекал в течение 12–18 часов. Трансформация $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ сопровождалась изменением формы кристаллов, их самопроизвольными механическими смещениями и видимой сменой оранжевой окраски на тёмно-зелёную (Рис. 9 а). Данное превращение также подтверждено PCA и полностью согласуется с результатами магнетохимических исследований (Рис. 9 б). При магнетохимических измерениях 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 полимерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ 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 $\sim 3.6 \mu\text{B}$ и уменьшается до $2.66 \mu\text{B}$ к 275 К, что указывает на наличие ферромагнитного обменного взаимодействия. Величина $2.66 \mu\text{B}$ хорошо согласуется с теоретическим значением $2.45 \mu\text{B}$ для двух невзаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S = \frac{1}{2}$ и $g=2$. Последующая выдержка образца при 275 К в течение 4 часов, 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 $0.3 \mu\text{B}$, соответствующего биядерному комплексу $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$, в котором вследствие коротких расстояний $\text{Cu}-\text{O}_{\text{No}}$ доминируют сильные обменные взаимодействия антиферромагнитного характера в обменных кластерах $\{>\text{N}=\text{O}-\text{Cu}^{2+}\}$, приводящие практически к полному спариванию спинов.



(a)



(б)

Рис. 9. (а) Превращение смеси кристаллов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$; (б) экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$: нагрев $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ от 5 до 275 К и последующая термовыдержка образца при 275 К (■), охлаждение образовавшегося $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ до 5 К и последующий его нагрев до 300 К и охлаждение (●).

Таким образом, впервые для комплексов с нитроксильными радикалами был обнаружен необратимый фазовый переход цепочно-полимерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ в молекулярный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2\text{-II}$ с сохранением парамагнитных центров. Схема всех фазовых превращений комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Et} представлена на Рис. 10.

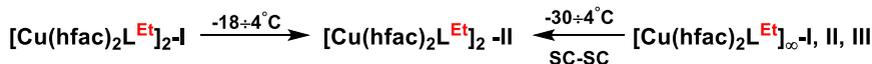


Рис. 10. Схема фазовых превращений комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{Et} .

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

Взаимодействие стереохимически нежестких $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и $\text{L}^{n\text{-Pr}}$ приводит к образованию полиморфных модификаций соединений, схожих по строению с комплексами с L^{Et} , и требует тщательного соблюдения

условий проведения реакций. Реакция в *n*-гексане дает модификацию биядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-I}}$ в виде сростков тёмных зелёно-коричневых кристаллов. Вторая модификация $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}}$, как правило, образуется вместе с цепочечно-полимерным $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$ (реакция проводится в *n*-нонане), смесь которых поддаётся механическому разделению, поскольку они отличаются по цвету и 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. 11). Комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$ также может быть получен в индивидуальном виде при проведении реакции в *n*-октане.



Рис. 11. Вид кристаллов комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{n\text{-Pr}}$ через микроскоп.

Было замечено, что при комнатной температуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-I}}$ претерпевает трансформацию в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}}$. На макроуровне переход $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-I}} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}}$ сопровождается самопроизвольным измельчением кристаллов, причем последние имеют более интенсивную окраску по сравнению с исходными кристаллами (Рис. 12, фото 1 и 2). Методом РСА было установлено, что этот фазовый переход является обратимым $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-I}} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}}$ при охлаждении ниже 225 К.

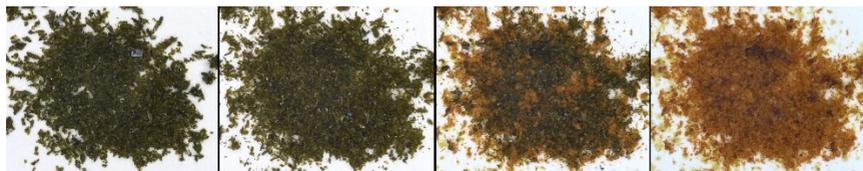


Рис. 12. Переход $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-I}} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}}$ (первое и второе фото), демонстрирующий измельчение кристаллов, дальнейшая трансформация $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}} \rightarrow [\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$.

При нагревании $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}}$ выше 300 К наблюдается необратимый SC–SC фазовый переход биядерного молекулярного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{2\text{-II}}$ в цепочечно-полимерный $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$, вызывающий

ярко выраженное изменение цвета кристаллов с тёмно-зелёного на оранжевый (Рис. 12 фото 3 и 4). В случае, если монокристалл $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_\infty$ выдерживать более суток при 303 К или 315 К на дифрактометре, то происходит исчезновение рентгеновских рефлексов от исследуемого образца и появление рефлексов (Рис. 13), отвечающих образованию нового полимерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]_\infty$, где $\text{L}^{*n\text{-Pr}}$ – продукт трансформации исходного радикала, включающей окисление $\text{L}^{n\text{-Pr}}$ и миграцию атома О нитроксильной группы на гетероцикл с образованием $\text{L}^{*n\text{-Pr}}$ – 5-(*трет*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-она (Рис. 14).

20 мин 75 мин 343 мин 372 мин 399 мин 422 мин

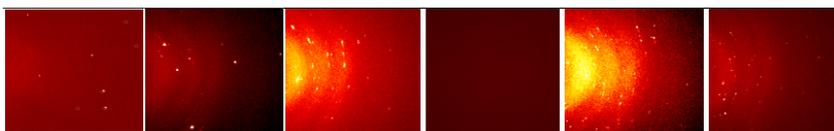


Рис. 13. Последовательное изменение дифракционной картины отражений в течение всего рентгеновского эксперимента трансформации $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2\text{-II}$ (фото 20 мин) переход в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_\infty$ (фото 75 и 343 мин) и в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]_\infty$ (фото 399 и 422 мин).

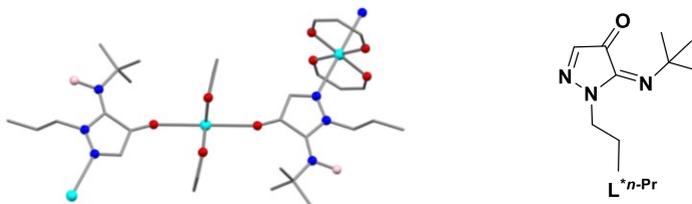


Рис. 14. Фрагмент цепи $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]$ (положение атома O_{NO} с частичной занятостью показано розовым цветом) и структурная формула $\text{L}^{*n\text{-Pr}}$.

Каскад столь необычных фазовых трансформаций также был зафиксирован с помощью магнетохимических измерений (Рис. 15). 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. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 5 К составляет 0.1 мВ, которое возрастает до ~0.6 мВ при нагревании образца до 300 К. Характер зависимости $\mu_{\text{эфф}}(\text{T})$ указывает на сильный антиферромагнитный обмен между спинами $\text{Cu}(\text{II})$ и нитроксидов, что согласуется с экваториальной координацией атома O_{NO}

(Рис. 15, ●). 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 $\mu_{\text{В}}$, которое хорошо согласуется с теоретическим значением 2.45 $\mu_{\text{В}}$ для двух не взаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S = \frac{1}{2}$ и $g=2$. При последующем охлаждении $\mu_{\text{эфф}}$ возрастает до 3.2 $\mu_{\text{В}}$ при 5 К (Рис. 15, ○). 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 $\mu_{\text{В}}$, сохраняется до 320 К. Однако выдержка образца при 320 К вызывает постепенное уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ до 1.95 $\mu_{\text{В}}$, что близко к теоретическому чисто спиновому значению 1.73 $\mu_{\text{В}}$ для одного неспаренного электрона иона $\text{Cu}(\text{II})$ (Рис. 15, ◆). 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 полное превращение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n-\text{Pr}}]_\infty$ происходит за 4 часа.

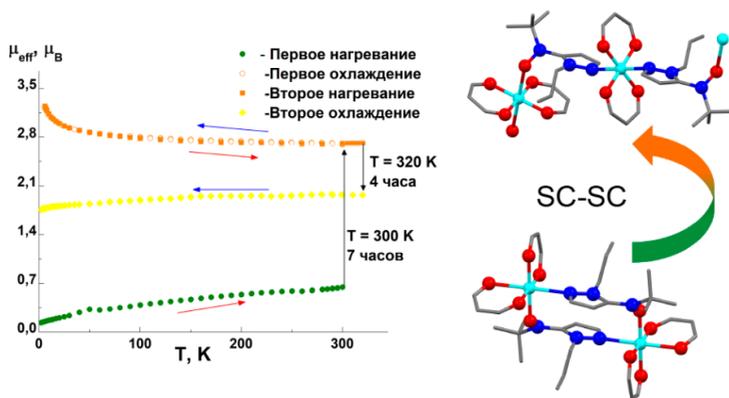


Рис. 15. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_2$ -I первое нагревание от 5 до 300 К (●), охлаждение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ (○) до 3 К, второе нагревание $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_\infty$ от 3 до 320 К (■), дальнейшее охлаждение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n-\text{Pr}}]_\infty$ через 4 часа от 320 до 3 К (◆).

Схема всех фазовых превращений комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{n-\text{Pr}}$ представлена на Рис. 16.

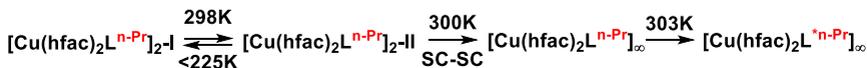


Рис. 16. Схема фазовых превращений комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{n\text{-Pr}}$.

Было выдвинуто предположение, что факторами, благоприятными для реализации таких структурных превращений, зарегистрированных для комплексов с L^{Et} и $\text{L}^{n\text{-Pr}}$, являются одновременное присутствие в твёрдой фазе стереохимически нежесткой координационной матрицы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, содержащей ян-теллеровский ион $\text{Cu}(\text{II})$, и координированный нитроксильный фрагмент ациклического радикала. С целью экспериментального подтверждения данного утверждения, 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 $\text{M} - \text{Zn}, \text{Mn}$ с L^{R} ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}$).

Было показано, что замена ациклических нитроксидов L^{Et} и $\text{L}^{n\text{-Pr}}$ на их диамагнитные структурные аналоги PL^{R} (2,2-диметил-1-(1-алкил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-оны) приводит в результате их реакции с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ к образованию комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{PL}^{\text{Et}}]_\infty$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ и $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$, для которых SC-SC трансформации не характерны. Полиморфные превращения не присущи и комплексам других металлов с исследованными ациклическими нитроксидными $[(\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}})_2, [\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2, [\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$) (Рис. 17).

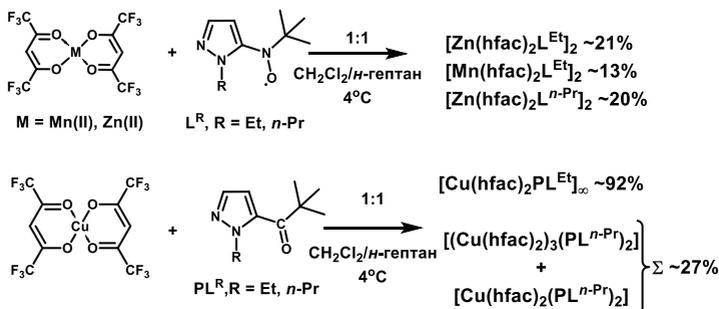


Рис. 17. Схема синтеза комплексов $[\text{M}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$ $\text{M} - \text{Zn}, \text{Mn}$ и L^{R} ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}$) и с диамагнитными структурными аналогами PL^{R} .

Таким образом, была обнаружена уникальная группа гетероспиновых соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ациклическими нитроксидными L^{R} , обладающих механической активностью и множественными фазовыми

трансформациями, для возникновения которых, как было установлено, благоприятным фактором служит одновременное присутствие в твердой фазе как иона Cu(II), так и координированного радикальным фрагментом ациклического нитроксила.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 6 новых органических парамагнетиков и 2 диамагнитных структурных аналога ациклических нитроксилов: имидазол-замещенные 2-имидазолин-3-оксид-1-оксилы $L^{(4-5)Im}$, *трет*-бутилнитроксила 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-го 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 нитроксилом. Установлено, что увеличение размера заместителя – замена Me на Et – приводит к удлинению межмолекулярных контактов O...O между соседними нитроксильными группами и исчезновению эффекта хомомеханической активности.

3. Впервые для 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов ряда имидазола получен цепочно-полимерный комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{5Im})_\infty]$, существующий в виде двух полиморфных модификаций. Магнетохимическое исследование $[Cu(hfac)_2L^{5Im}]_\infty$ 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 нитроксилами 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*-бутилнитроксилами L^R ($R = Et, n-Pr$) – необратимый переход цепочно-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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Сагдеев Р. З., Толстикова С. Е., Фокин С. В., **Обшарова (Голомолзина) И. В.**, Туманов С. В., Вебер С. Л., Романенко Г. В., Богомяков А. С., Федин М. В., Третьяков Е. В., Халкром М., Овчаренко В. И. Синтез и исследование комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ с нитроксилом — аналога «прыгающих» кристаллов // Изв. А.Н. Серия химическая — 2017 — № 2 — С. 222 - 230.
2. Tolstikov S., **Golomolzina I.**, Fokin S. V., Bogomyakov A., Morozov V., Tumanov S., Minakova O., Veber S., Fedin M. V., Gromilov S. A., Romanenko G. V., Ovcharenko V. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase // Cryst. Growth Des. — 2021 — V. 21 — P. 260–269.
3. **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. — 2022 — V. 22 — P. 6148–6167.
4. **Обшарова (Голомолзина) И. В.** Комплексы меди (II) с *N*-этилимидазол-замещенным нитронилнитроксилом // Тез. докл. 53 Международная научная студенческая конференция, апрель 11-17, 2015, Новосибирск — С. 124.
5. **Обшарова (Голомолзина) И. В.**, Толстикова С. Е., Третьяков Е. В., Романенко Г. В., Богомяков А. С., Фокин С. В., Овчаренко В. И. Синтез, строение и магнитные свойства новых комплексов меди (II) с *N*-этилимидазол-замещенным нитронилнитроксилом // Тез. докл. Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015, октябрь 5-9, 2015, Бердск — С. 72.

6. **Obsharova (Golomolzina) I. V.**, Tolstikov S. E., Fokin S. V., Tretyakov E. V., Romanenko G. V., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I. Cu(II) complexes with N-ethylimidazolyl-substituted nitronyl nitroxide // Book of abstracts. VII International conference «High spin molecules and molecular magnets». X Russian-Japanese workshop «Open shell compounds and molecular spin devices», September 19-23, 2016, Novosibirsk — P. 75.

7. **Голомолзина И. В.** Фазовые переходы в комплексах Cu(hfac)₂ с пиразол-5-ил-замещенными трет-бутилнитроксилами // Тез. докл. 59 Международная научная студенческая конференция, 12-23 апреля, 2021, Новосибирск — С. 58.

8. **Голомолзина И. В.** Фазовые переходы в комплексах Cu(hfac)₂ с пиразол-5-ил-замещенными трет-бутилнитроксилами // Тез. докл. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия», 12-23 апреля, 2021, Москва — С. 451.

9. **Golomolzina I. V.**, Tolstikov S. E., Romanenko G. V., Letyagin G. A., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I. Intricate transformations of heterospin complexes // Book of abstracts. International conference «High spin molecules and molecular magnets», XIV Russian-Japanese workshop «Open shell compounds and molecular spin devices», August 16-20, 2021, Nizhny Novgorod-Novosibirsk — P. 45.

10. **Golomolzina I. V.**, Tolstikov S. E., Romanenko G. V., Letyagin G. A., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I. Sophisticated transformation of heterospin complex // Book of abstracts. International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021», September 6-10, 2021, St. Petersburg — P. 223.

11. **Голомолзина И. В.**, Толстиков С. Е., Романенко Г. В., Летьягин Г. А., Богомяков А. С., Овчаренко В. И. Трансформации гетероспиновых комплексов // Тез. докл. Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты», декабрь 13-14, 2021, Москва — С. 25.

Благодарности. Автор признателен всем своим соавторам и коллегам, участвовавшим в проведении исследования. Выражаю свою искреннюю благодарность руководителю к.х.н. Толстикову С.Е. за переданный опыт и доброжелательные советы. Особая признательность академику РАН, д.х.н., профессору Овчаренко В.И. за полученные знания и всестороннюю поддержку. Благодарю д.х.н. Романенко Г.В. и к.ф.-м.н. Летьягина Г.А. за проведение рентгеноструктурных исследований монокристаллов соединений, к.х.н. Богомякова А.С. за исследование магнитных свойств нитроксилов и синтезированных комплексов, сотрудников ЛМКС МТЦ СО РАН за внимательное отношение, ценные замечания во время проведения исследования. Спасибо моей семье за постоянную поддержку, терпение и любовь!

ГОЛОМОЛЗИНА Ирина Владимировна

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