

ФАНО России

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт «Международный томографический центр»

Сибирского отделения Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

чл.-к. РАН Овчаренко Виктор Иванович

Новосибирск – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

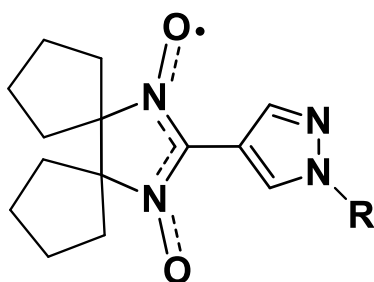
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1. Синтез нитронилнитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда. ....	15
1.1.1. Общий подход к синтезу нитронилнитроксильных радикалов .....	15
1.1.2. Пиразолил-замещенные нитронил- и иминонитроксилы.....	17
1.1.3. Имидазолил-замещенные нитронил- и иминонитроксилы .....	21
1.1.4. Пиридил-замещенные нитронил- и иминонитроксилы.....	22
1.2. Синтез нитронилнитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда с отличными от метильных заместителями в 4-ом и/или 5-ом положении цикла, комплексов Cu(II) с ними и исследование свойств соединений .....	24
1.3. Дизайн гетероспиновых комплексов на основе хелатов Cu(II) и нитроксильных радикалов, проявляющих магнитные аномалии. Избранные примеры. ....	29
1.4. Использование нитроксильных радикалов в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии.....	52
1.5. Заключение и постановка задач исследования .....	56
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	57
2.1. Приборы и методы измерений.....	57
2.2. Исходные вещества.....	59
2.3. Синтез соединений .....	60
2.3.1. Синтезированные соединения.....	60
2.3.2. Методики синтезов органических лигандов – нитроксильных радикалов.....	62
2.3.2.1. 2-(1-R-1 <i>H</i> -пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксилы (R = H, Me, Et, Pr, <i>i</i> -Pr).....	63
2.3.2.2. 2-(4-R-пиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксилы (R = H, Me, Et).....	64
2.3.3. Методики синтезов комплексов .....	66
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	70

3.1. Исследование физико-химических свойств нового кинетически устойчивого ННР.....	70
3.2. Синтез, структура и магнитные свойства гетероспиновых КС на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и 2-(1- <i>R</i> -1 <i>H</i> -пиразол-4-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксидов..	74
3.2.1. Синтез, структура и магнитные свойства 2-(1- <i>R</i> -1 <i>H</i> -пиразол-4-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксидов .....	75
3.2.2. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 2-(1- <i>R</i> -1 <i>H</i> -пиразол-4-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксидами.....	79
3.2.3. Исследование влияния гидростатического давления на магнитную аномалию КС $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 2-(1-этил-1 <i>H</i> -пиразол-4-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксидом .....	91
3.3. Синтез, структура и магнитные свойства гетероспиновых КС на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и 2-(3-пиридин-3-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксида .....	94
3.3.1. Синтез, структура и магнитные свойства 2-(пиридин-3-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксида .....	94
3.3.2. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 2-(3-пиридин-3-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксидом .....	96
3.4. Синтез, структура и магнитные свойства гетероспиновых КС на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и 2-(4-метилпиридин-3-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксида .....	103
3.4.1. Синтез, структура и магнитные свойства 2-(4-метилпиридин-3-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксида .....	103
3.4.2. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 2-(4-метилпиридин-3-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксидом .....	105
3.5. Синтез, структура и магнитные свойства гетероспиновых КС на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и 2-(4-этилпиридин-3-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксида..	111
3.5.1. Синтез, структура и магнитные свойства 2-(4-этилпиридин-3-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксида .....	111
3.5.2. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 2-(4-этилпиридин-3-ил)-4,5- <i>бис</i> (спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксидом .....	112
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	118

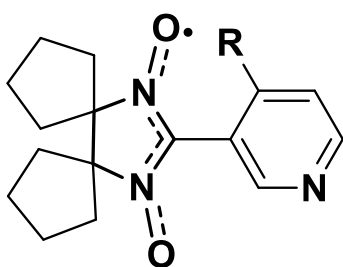
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	130

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

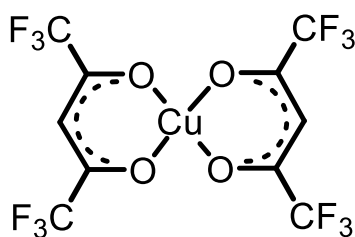
<b>КС</b>	координационное соединение
<b>НР</b>	нитроксильный радикал
<b>ННР</b>	нитронилнитроксильный радикал
<b>L<sup>PzR</sup></b>	2-(1-R-1 <i>H</i> -Пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил



<b>L<sup>PyR</sup></b>	2-(4-R-пиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксил
------------------------	---



<b>Cu(hfac)<sub>2</sub></b>	бис(гексафторацетилацетонато)медь(II)
-----------------------------	---------------------------------------



<b>ДМФА</b>	диметилформамид
-------------	-----------------

<b>ТГФ</b>	тетрагидрофуран
------------	-----------------

<b>Et<sub>2</sub>O</b>	диэтиловый эфир
------------------------	-----------------

<b>ПМЦ</b>	парамагнитный центр
<b><math>\mu_{\text{эфф}}</math></b>	эффективный магнитный момент
<b><math>\mu_B</math></b>	магнетон Бора
<b><math>\chi</math></b>	магнитная восприимчивость
<b>СП</b>	спиновый переход
<b>РСА</b>	рентгеноструктурный анализ
<b>CCDC</b>	Кембриджская база структурных данных
<b>РФА</b>	рентгенофазовый анализ
<b>ИК-спектроскопия</b>	инфракрасная спектроскопия
<b>FTIR</b>	инфракрасная Фурье-спектроскопия (англ. Fourier transform infrared spectroscopy)
<b>MPT</b>	магнитно-резонансная томография
<b>ЭПР</b>	электронный парамагнитный резонанс
<b>LIESST</b>	эффект захвата возбужденного спинового состояния (англ. Light-Induced Excited Spin State Trapping)

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Дизайн молекулярных магнетиков на основе координационных соединений (КС) переходных металлов со стабильными органическими свободными радикалами в качестве парамагнитных лигандов – активно развивающаяся область 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 сопротивление электрическому току, биосовместимость. Благодаря такому сочетанию физических характеристик и практически неограниченным возможностям химического конструирования, магнитоактивные гетероспиновые КС интенсивно изучаются в плане их будущего практического использования в разнообразных электронных и магнитных устройствах, системах записи информации и магнитной визуализации, в защитных экранах от низкочастотных полей, в качестве контрастных агентов для МР-томографии и рабочих тел квантовых компьютеров. Среди широкого круга стабильных парамагнитных 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 переходными металлами [1, 2]. Последнее служит удобным способом получения гетероспиновых соединений. К настоящему времени на основе КС с НР получены гетероспиновые комплексы, способные претерпевать переход в магнитно-упорядоченное состояние, полиядерные соединения, представляющие собой магниты на основе одной молекулы (single molecular magnets) [3], КС с необычными механическими свойствами – «прыгающие» кристаллы [4], а также соединения  $\text{Cu(II)}$ , проявляющие магнитные аномалии, сходные со спиновыми переходами (СП) [1, 5–22] которым и будет посвящена большая часть диссертационной работы.

Данные соединения проявляют магнитные эффекты в широком температурном диапазоне. Было установлено, что причиной магнитных аномалий служит структурная реорганизация ян-теллеровских координационных узлов, содержащих гетероспиновые обменные кластеры  $\{\text{Cu(II)-O}\cdot\text{-N}\langle\}$  или  $\{\text{>N}\cdot\text{-O-Cu(II)-O}\cdot\text{-N}\langle\}$  [23].

Известно, что магнитные свойства гетероспиновых систем, содержащих обменно-связанные фрагменты  $\text{Cu(II)}$ -нитроксил, коррелируют с геометрией координационного узла, имеющего квадратно-пирамидальное или октаэдрическое строение [1, 5–23]:

- В случае аксиальной координации  $\text{>N}\cdot\text{-O}$  группы ( $d_{\text{Cu-O}} \sim 2.4\text{--}2.5 \text{ \AA}$ ) взаимодействие между неспаренными электронами парамагнитных центров (ПМЦ)

осуществляется через ортогональную  $d_{z^2}$  орбиталь иона  $\text{Cu}^{2+}$ . При этом, как правило, доминирует ферромагнитный характер обмена, энергия которого варьирует в пределах от долей единицы до десятков (и сотен) волновых чисел.

- При экваториальной координации группы  $>\text{N}-\bullet\text{O}$  ионом  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d_{\text{Cu}-\text{O}} \sim 1.9-2.0 \text{ \AA}$ ) взаимодействие между неспаренными электронами осуществляется через  $d_{x^2-y^2}$  - орбиталь иона  $\text{Cu}^{2+}$ , соответственно имеет место прямое перекрывание магнитных орбиталей, вследствие чего реализуется антиферромагнитное взаимодействие спинов в обменном кластере  $\text{Cu}(\text{II})$ -нитроксил. Поскольку при экваториальной координации расстояние между ПМЦ значительно меньше, то интегральная величина обменного взаимодействия существенно увеличивается и находится в диапазоне 100–1000 и более  $\text{см}^{-1}$ .

В координационных соединениях с полифункциональными НР стерически затрудненные группы  $>\text{N}-\bullet\text{O}$ , обладая слабыми донорными свойствами, обычно вынуждены координироваться в аксиальные позиции, поскольку другие более сильные донорные группы занимают экваториальные положения. В то же время, при их экваториальной координации в ряде случаев возможен выигрыш в энергии образования КС, поскольку сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие вносит дополнительный вклад в энергию химической связи. Кроме того, следует принимать во внимание и межмолекулярные взаимодействия в твёрдой фазе, такие как, например, упаковочные эффекты и *взаимодействие между некоординированными нитроксильными группами*. Таким образом, способ координации групп  $>\text{N}-\bullet\text{O}$  определяется балансом множества факторов. По этой причине, в некоторых КС энергетическая разница между экваториальной и аксиальной координацией мала. Поэтому тип координации и, как следствие, расстояния между парамагнитными центрами могут изменяться при понижении температуры, являясь причиной значительных структурных перестроек в твёрдой фазе гетероспинового КС. Они, в свою очередь, проявляются в виде магнитных аномалий на кривой температурной зависимости эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ ).

В работах [1, 5–22] было продемонстрировано, что особенности, а иногда и тип структурной реорганизации твёрдых фаз КС  $\text{Cu}(\text{II})$  с НР существенным образом меняются при варьировании как заместителя во втором положении имидазолинового цикла НР, так и сольватных молекул, включённых в состав твёрдой фазы. Здесь следует отметить, что большая часть модификаций лиганда проводится в положении 2 имидазолинового цикла, что связано с особенностью получения данного типа радикалов. Целенаправленное расширение данной группы гетероспиновых КС, нацеленное на понимание присущих их природе магнитно-структурных корреляций, требует разработки методик синтеза новых НР имидазолинового ряда.



Наряду с химией обсуждаемого класса гетероспиновых КС на основе НР, постоянное внимание уделяется перспективам использования НР в фармакологии, в частности, в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ).

Так, в Международном томографическом центре СО РАН д.х.н. Фурсовой Е.Ю. была синтезирована группа соединений, представляющих собой производные ряда 2-имидазолиновых НР с имидазол-4-ильными заместителями в боковой цепи [24, 25]. В связи с тем, что спин-меченые производные хорошо растворимы в воде и малотоксичны, они были выбраны для дальнейшего изучения в качестве контрастных агентов для МР-диагностики.

**Степень разработанности темы** Данное научное направление привело к получению целого ряда ценных научных результатов, и в настоящее время представлено 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-й семинар проходил в Новосибирске, 19-23 сентября 2016 г.). 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 – разработка методов синтеза гетероспиновых координационных соединений со спироциклопентилзамещенными нитронилнитроксильными радикалами 2-имидазолинового ряда.

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 МР-томографии;
- 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, РФА, 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 цепочно-полимерных КС с мостиковыми молекулами ННР, координированными к атому Cu атомом O группы NO и атомом N пиразольного фрагмента. С помощью магнетохимического исследования показано, что цепочно-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 СП 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 СП.

**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 СП к гидростатическому давлению, демонстрирует принципиальную возможность использования КС гетероспиновых 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  $\mu_{\text{эфф}}$  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 имидазолсодержащего ННР 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 (Сарагоса, 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 нитроксилов 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 благодаря поддержке РФФИ (15-53-10009) и Совета по грантам Президента РФ (МК-8345.2016.3). Отдельные разделы работы в 2012-2015 гг. были также частично поддержаны 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 их образцов для физико-химической характеристики выполнен лично соискателем. Автор участвовал также в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Данные рентгеноструктурного анализа получены д.х.н. Романенко Г.В., Полушкиным А.В., Летягиным Г.А. и Зверевой Д.П. Магнетохимические исследования соединений при атмосферном давлении были проведены к.х.н. Богомяковым А.С. Магнетохимические исследования при повышенном давлении были выполнены автором совместно с к.х.н. Марюниной К.Ю. на базе университета г. Хиросимы. Элементный анализ соединений на содержание С, Н, N, NaI, а также запись спектров ЯМР были выполнены на базе ЦКП НИОХ СО РАН. Спектры ЭПР получены к.ф.-м.н. Стась Д.В., к.ф.-м.н. Вебером С.В., к.ф.-м.н. Барской И.Ю. и Стрижаковым Р.К.. Данные по температурной зависимости ИК-спектров были получены к.ф.-м.н. Вебером С.В. и к.ф.-м.н. Барской И.Ю. Квантово-химические расчеты были проведены д. х. н. Зуевой Е.М.

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

**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 опубликованием 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, заключения, списка цитируемой литературы, насчитывающего 112 наименований, и 5 приложений.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Исходя из целей настоящей работы, обзор литературы посвящен описанию НР 2-имидазолинового ряда, наиболее распространенным подходам к их синтезу, а также комплексам на основе хелатов Cu(II) с НР, проявляющих магнитные эффекты, сходные со СП. Особое внимание уделено рассмотрению возможностей использования ННР в качестве контрастных агентов для МР-диагностики.

### 1.1. Синтез нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда

Среди широкого круга НР особое место занимают производные 4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидов, которые в литературе часто называют ННР 2-имидазолинового ряда. Их отличает высокая кинетическая стабильность и эффективная внутримолекулярная делокализация электронной плотности по протяженному многоатомному фрагменту  $O\cdot-N-C=N\rightarrow O$ . Данным 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 [6]. И это одна из причин, обуславливающих интерес к химии этих соединений и их ключевых предшественников.

#### 1.1.1. Общий подход к синтезу нитронилнитроксильных радикалов

Наиболее часто используемый способ получения 2-имидазолиновых ННР **5** заключается во взаимодействии вицинального *бис*(гидроксиламина) **2** с альдегидом или его синтетическим эквивалентом **3** с последующим окислением образующегося 1,3-дигидроксиимидазолидина **4** (рис 1).

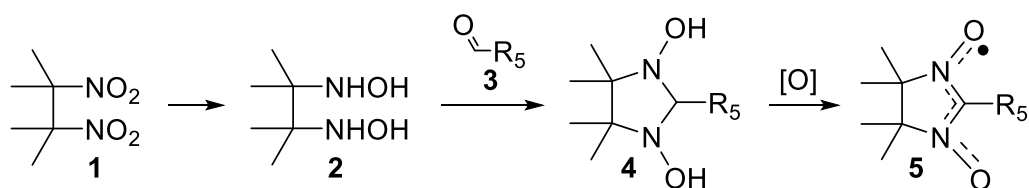


Рис 1. Схема синтеза ННР 5

Этот метод синтеза был разработан Ульманом с соавторами [26, 27]. Использование данного способа требует поиска препаративных методов синтеза ключевых 1,2-дигидроксиламинов **2**. Ранее их получали из соответствующих 2,3-динитробутанов **1** по методике, предложенной Ламченом и Миттагом [28], на которую ссылались и Ульман с соавторами при разработке синтеза нитронилнитроксильных и иминонитроксильных радикалов. Она предполагает типичное для синтеза гидроксиламинов восстановление динитробутана **1** порошком Zn в присутствии  $NH_4Cl$  в водно-этанольной среде (рис 2).

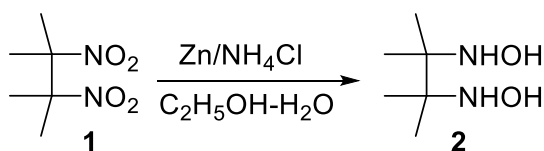


Рис 2. Схема восстановления динитробутана 1

Однако при синтезе искомого *бис*(гидроксиламина) 2 эта методика часто приводит к трудновоспроизводимым или даже отрицательным результатам. Несмотря на широчайшее использование ННР 2-имидазолинового ряда, до недавнего времени не были ясны причины, по которым выход продукта при использовании методики, предложенной Ламченом и Миттагом [28] может оказаться крайне низким, или же целевой продукт может вообще отсутствовать.

Практически во всех публикациях, описывающих свойства *бис*(гидроксиламина) 2, отмечается высокая летучесть и неустойчивость этого соединения на воздухе. Попытки проанализировать продукты разложения показали, что обсуждаемый летучий продукт является оксимом ацетона [29, 30] (рис. 3), при этом авторы особо отмечают, что наиболее быстрому разложению подвергается именно неочищенный *бис*(гидроксиламин).

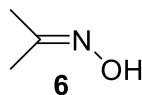


Рис. 3. Оксим ацетона

Определенный шаг к воспроизводимому синтезу ННР 2-имидазолинового ряда был сделан С. В. Фокиным с соавторами [31, 32], которые повысили выход целевого продукта до величины порядка 40%. Сейчас в литературе помимо синтеза 2,3-*бис*(гидроксиамино)-2,3-диметилбутана ( $R^1-R^4 = CH_3$ ), можно найти описания синтезов рацемических смесей 2,3-*бис*(гидроксиамино)- $R^2, R^3$ -бутанов ( $R^{1,2,3} = Me$ ,  $R^4 = C_8H_{17}$ ,  $CH_3OCH_2$ ,  $Bu^tPh_2$ ,  $SiOCH_2$ ,  $p-CH_3PhCOOH_2$ ,  $PhCOOCH_2$ ,  $CH_3COOCH_2$ ,  $OHCH_2$  [33];  $R^{2,3} = Me$ ,  $R^1 = Me$ ,  $Et$ ,  $R^4 = Et$  [34, 35];  $R^{1,2} = Me$ ,  $R^3 = OMe$ ,  $R^4 = Ph$  [36]). Для  $L^{Me_2Et_2}$  за счет разделения промежуточных вицинальных диаминов были выделены оптические изомеры [35].

Условия проведения конденсации альдегидов с вицинальным *бис*(гидроксиламином) 2 варьируются в зависимости от природы карбонильного соединения. К раствору или суспензии альдегида в воде прибавляют моногидрат сульфата *бис*(гидроксиламина) 2, а после завершения конденсации раствор нейтрализуют  $NaHCO_3$ , затем отфильтровывают выделяющийся аддукт [37]. Хорошие результаты дает проведение конденсации растворимых альдегидов с *бис*(гидроксиламином) 2 в  $MeOH$ ; образующиеся 1,3-дигидроксиимидазолидины часто выделяются в твердую фазу в виде аналитически чистых образцов [38, 39]



В подавляющем большинстве работ окисление 1,3-дигидроксиимидазолидинов проводили действием  $\text{NaIO}_4$  в двухфазной системе  $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  [37–40, 111]. Также в качестве окислителя часто применяют  $\text{PbO}_2$  [41] и  $\text{MnO}_2$ .

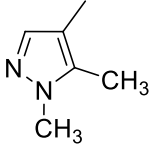
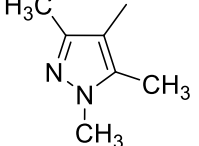
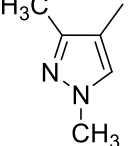
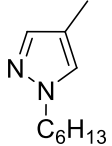
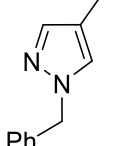
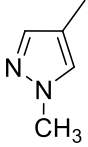
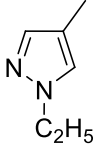
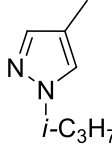
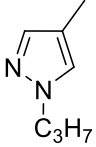
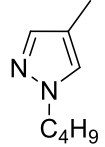
Исходя из целей данной работы, особый интерес вызывают НР, имеющие в положении 2 имидазолинового цикла ароматический гетероцикл, так как, во-первых, они отличаются повышенной кинетической устойчивостью и, во-вторых, способны образовывать координационную связь с атомом металла за счет донорного атома ароматического гетероцикла, что благоприятно для образования высокоразмерных структур [7, 9, 15, 16, 22, 111].

### 1.1.2. Пиразолил-замещенные нитронил- и иминонитроксилы

В работах [37, 42–45] описаны синтез и свойства монарадикальных производных пиразола **7 а–е, Me–Bu** (табл. 1); все они синтезированы по единой схеме (рис. 4). Их получали сходным образом путем формилирования 1-алкил-1*H*-пиразолов **9 а–е, Me–Bu** по реакции Вильсмейера, конденсации полученных 1-алкил-1*H*-пиразол-4-карбальдегидов **10 а–е, Me–Bu** с сернокислой солью  $2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  в водной среде с последующим окислением аддуктов **13 а–е, Me–Bu** действием  $\text{NaIO}_4$  в двухфазной системе  $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  в соответствующие ННР **7а–е, Me–Bu** (рис. 4).

Т а б л и ц а 1

Монарадикальные производные пиразола **7а–j**

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
<b>Pz</b>					
	<b>Me</b>	<b>Et</b>	<b>iPr</b>	<b>Pr</b>	<b>Bu</b>
<b>Pz</b>					

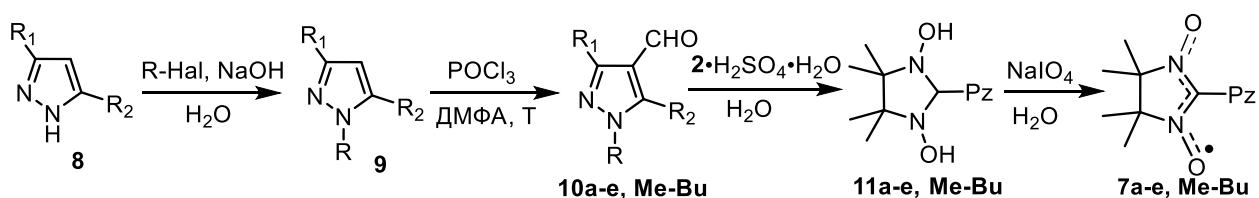


Рис. 4. Схема синтеза монарадикальных производных пиразола **7 а-е, Me-Bu**

Последовательность превращений, аналогичная схеме, представленной на рис. 4, была использована для химической трансформации смеси диалкилпиразолов **14** и **15**, полученной этилированием 3(5)-метилпиразола **13**. Она приводила к образованию смеси изомерных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов **18** и **19**, которые могут быть разделены посредством дробной кристаллизации [18, 19] (рис. 5).

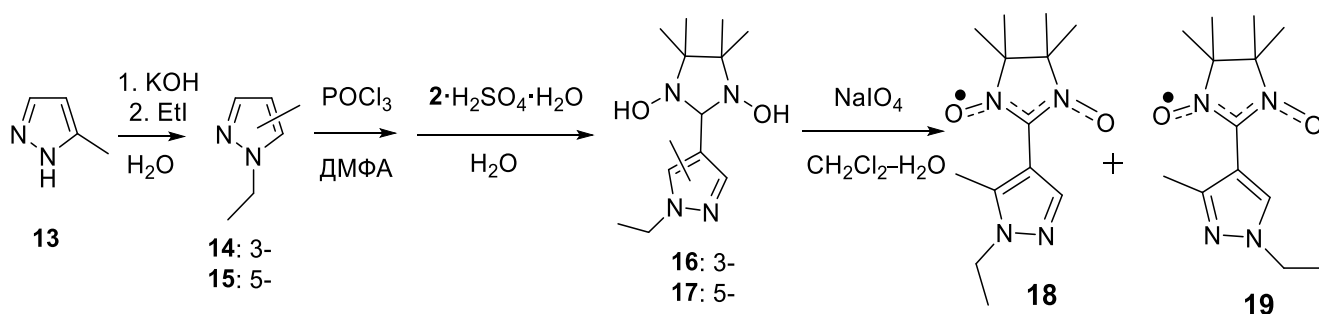


Рис. 5. Схема синтеза 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов **18** и **19**

Разработка метода синтеза 3-формилпиразола, который получали восстановлением метилового эфира 1-метилпиразол-3-ил-карбоновой кислоты **20** действием  $\text{LiAlH}_4$  с последующим окислением образующегося спирта **21** хлорхроматом пиридиния (PCC), позволила получить 1-метилпиразол-3-ил-замещенный ННР **7<sup>Me</sup>** [42] (рис. 6).

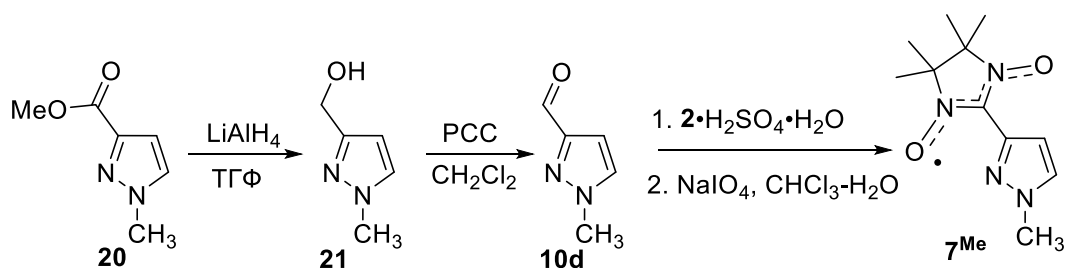


Рис. 6. Схема синтеза **7<sup>Me</sup>**

В реакции формилирования 1-метилпиразола **22** с использованием  $n\text{-BuLi}$  и ДМФА образуется 1-метилпиразол-5-карбальдегид **23**, который служит исходным реагентом в синтезе соответствующего ННР **24** [42] (рис. 7).

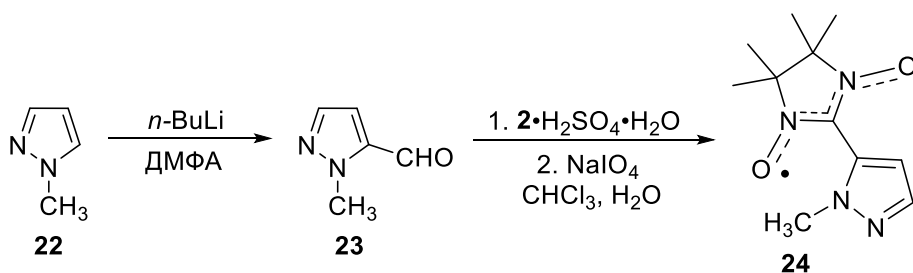


Рис. 7. Схема синтеза 24

Ряд иминонитроксильных производных пиразола в основном повторяет ряд соответствующих ННР. Это связано с тем, что основным способом их получения является восстановление соответствующих ННР действием  $\text{NaNO}_2$  в растворе  $\text{AcOH}$  при небольшом нагревании (рис. 8) [37, 42].

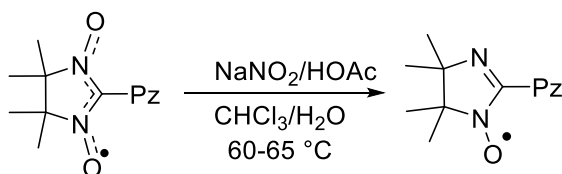


Рис. 8. Схема синтеза иминонитроксильных производных пиразола

В результате взаимодействия натриевой соли пиразола **25** с 2-бромимидазолин-3-оксид-1-оксидом **26**, авторами работы [46] осуществлен синтез нитроксила **27**, представляющего собой пиразол с ННР заместителем в положении 1 цикла (рис. 9).

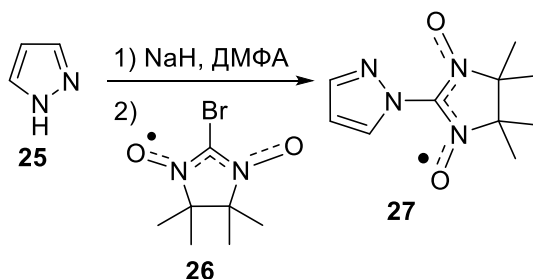


Рис. 9. Схема синтеза иминонитроксильных производных пиразола

Благодаря разработке методик синтеза 4-формилпиразола **30** стал доступен первый *N*-незамещенный спин-меченый пиразол **32** (рис. 10). Для синтеза ключевого 4-формилпиразола **30** было предложено использовать два пути. Первый путь включал в себя литиирование 4-бромпиразола **28** действием *n*-BuLi с последующей реакцией образующегося 1,4-дилитий производного с ДМФА. Второй путь основан на реакции триформилметана **29** с гидразином в метаноле. Полученный альдегид **30** конденсировали с  $2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием дигидроксиимидазолидина **31**, который далее окисляли в ННР **32** [40, 47]. Для синтеза радикалов **7d–h** ННР **32** алкилировали по методике, описанной ранее в [48].

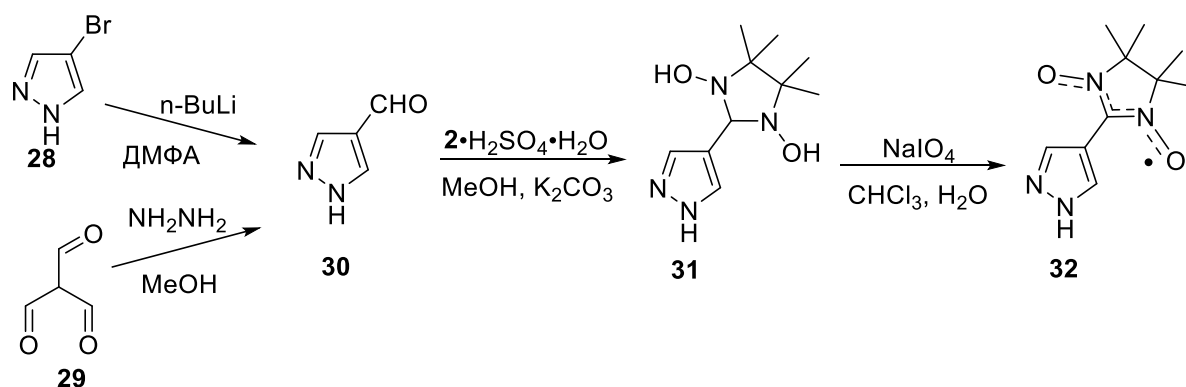


Рис. 10. Схема синтеза *N*-незамещенного спин-меченого пиразола **32**

В работах [48–50] были предприняты попытки синтеза и дальнейшего использования в качестве лигандов бирадикалов определенного строения, содержащих полиметиленовые связующие группы между фрагментами **8n**, где *n* – число метиленовых звеньев. По схеме, представленной на рис. 11, были получены бирадикалы **33** с *n* = 4, 6, 8, 10, 12.

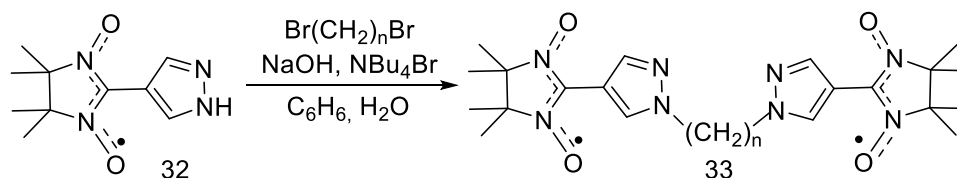


Рис. 11. Схема синтеза бирадикалов **33**

Также как и *N*-алкилпиразолил-замещенные иминонитроксилы, их аналоги с легко ионизирующейся NH-группой получают путем восстановления соответствующих ННР. Так, например, нитроксилы **32** [51] и **34** [47] под действием  $\text{NaNO}_2$  в уксусной кислоте дают соответствующие иминонитроксилы **35** и **36** (рис. 12).

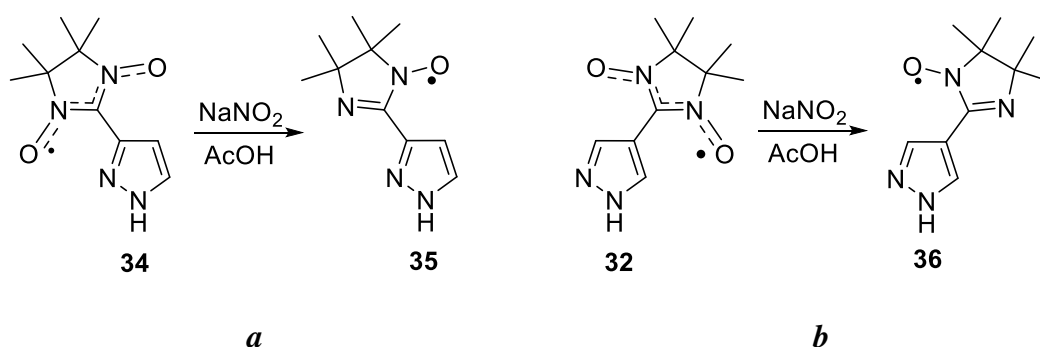


Рис. 12. Схемы синтеза *N*-алкилпиразолил-замещенных иминонитроксилы **35** (a) и **36** (b)

### 1.1.3. Имидазол-замещенные нитронил- и иминонитроксилы

В работе [46] описаны методики получения и структурные данные нитронил- и иминонитроксидов **38**, **39**. ННР **38** был получен посредством реакции натриевой соли имидазола и 2-бромимидазолин-3-оксид-1-оксида **26**. Восстановление **38** действием  $\text{PPh}_3$  в бензоле привело к получению иминонитроксида **39** (рис. 13).

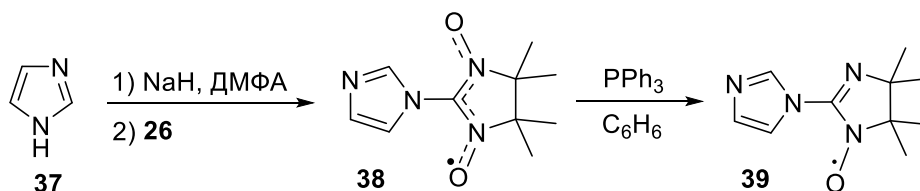


Рис. 13. Схема синтеза нитронил- и иминонитроксидов **38**, **39**

В работах [52, 53] описаны методики получения радикалов **40**, **41**, нитронилнитроксильный заместитель у которых занимает положение 2 в имидазольном цикле. Синтез осуществлен из соответствующих альдегидов **42** и **43** (рис. 14).

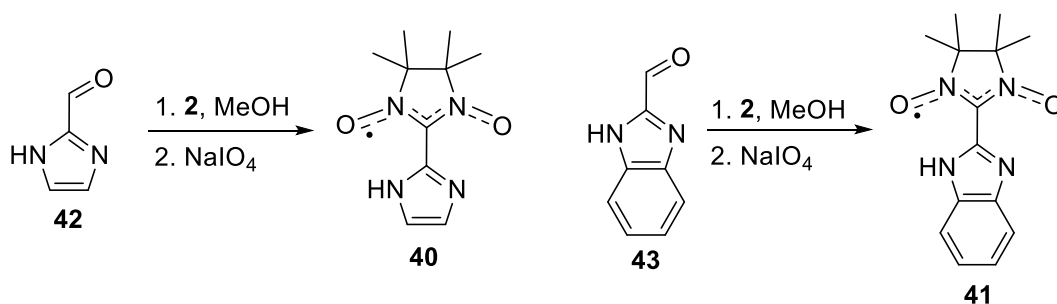


Рис. 14. Схема синтеза ННР **40** и **41**

В работе [54] получены нитронил- и иминонитроксилы 5-метилимидазолов **43** и **44**. Синтез осуществлен из 5-метил-4-формилимидазола **42** (рис. 15). Было показано, что в твердой фазе соединение **43** образует цепи за счет  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  водородных связей имидазольных колец соседних молекул.

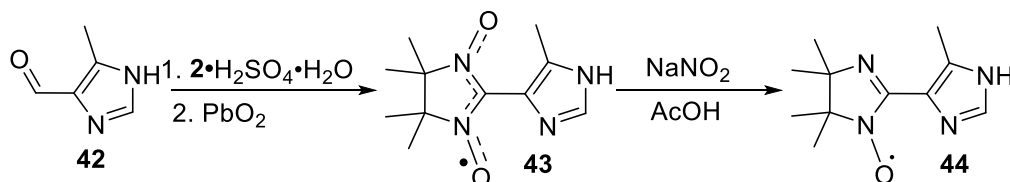


Рис. 15. Схема синтеза нитронил- и иминонитроксидов **43**, **44**

Имидазол с нитронилнитроксильным фрагментом в положении 4 цикла **46** был синтезирован из соответствующего 4-формилимидазола **45** [55, 56] (рис. 16).

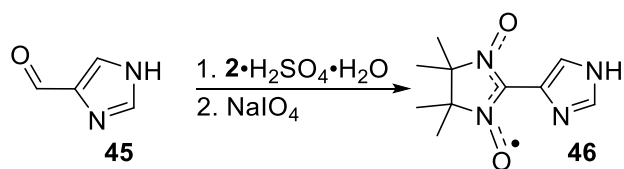


Рис. 16. Схема синтеза ННР 46

#### 1.1.4. Пиридил-замещенные нитронил- и иминонитроксилы

Применение условий, обеспечивающих высокую растворимость альдегида в реакции с бис(гидроксиламином) **2**, как правило, значительно повышает выходы аддуктов. Так, взаимодействие 3-формилпиридина **47** с бис(гидроксиламином) **2** в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1 ч при комнатной температуре) приводило к образованию соответствующего дигидроксиимидазолидина **48** с высоким выходом. Последующее окисление аддукта **48** в ННР **49** протекает под действием  $\text{PbO}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (рис. 17) [57].

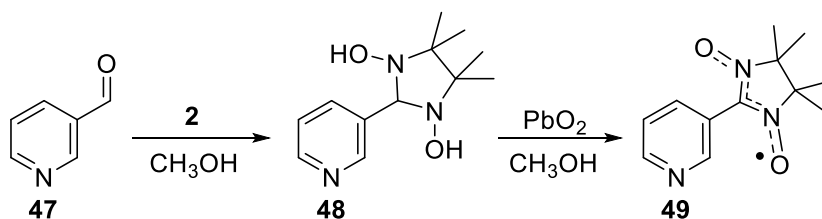


Рис. 17. Схема синтеза ННР 49

Модификация заместителей в 4-ом и 5-ом положениях 2-имидазолинового цикла была проведена в работе [34]. Система  $\text{Zn-NH}_4\text{Cl/TГФ-H}_2\text{O}$  была успешно использована при получении 3,4-бис(гидроксиламино)-3,4-диметилгексана и 2,3-бис(гидроксиламино)-2,3-диметилпентан **50** – исходных реагентов в синтезе дигидроксиимидазолидинов **51** – и соответствующих имидазолин-3-оксид-1-оксидов **52** (рис. 18).

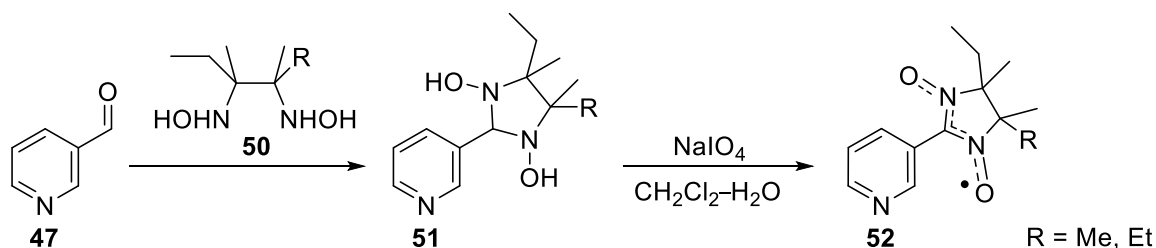


Рис. 18. Схема синтеза ННР 52

В последние годы разработан альтернативный способ, который, в отличие от метода Ульмана, не включает в себя трудоемкую стадию получения бис(гидроксиламина). Он предполагает конденсацию диамина с альдегидами с образованием замещенных имидазолидинов, которые окисляют сначала в дигидроксиимидазолидины метаклорнадбензойной кислотой (МСРВА), а затем в ННР действием  $\text{NaIO}_4$  в двухфазной системе

$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  или  $\text{MnO}_2$  в  $\text{EtOH}$  ( $\text{MeOH}$ ) (рис. 19) [58].

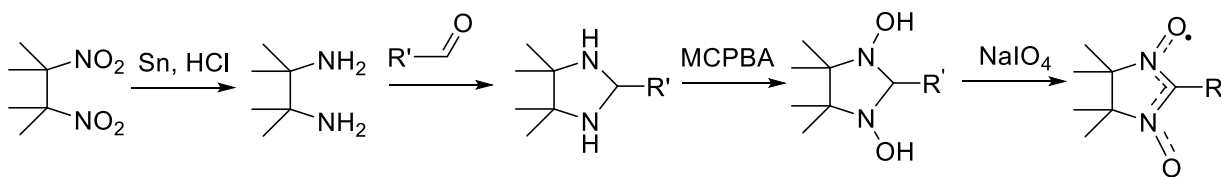


Рис. 19. Схема синтеза ННР

Этот метод не получил столь широкого распространения, как метод Ульмана, что было вызвано, вероятно, возможностью образования побочных продуктов на стадии получения дигидроксиимидазолидина, поскольку окисление имидазолидинов в дигидроксиимидазолидин требует использования достаточно жестких окислителей, которые могут затрагивать и другие функциональные группы исходного соединения. К примеру, получаемый данным методом радикал **49** всегда был загрязнен ННР **53**, содержание которого в продукте реакции достигало 8% (рис. 20) [58]. Однако радикалы **52** были получены по схеме, представленной на рис. 19, т.к. такой метод синтеза позволяет разделить оптические изомеры с помощью HPLC-хроматографа на стадии получения производных диимина.

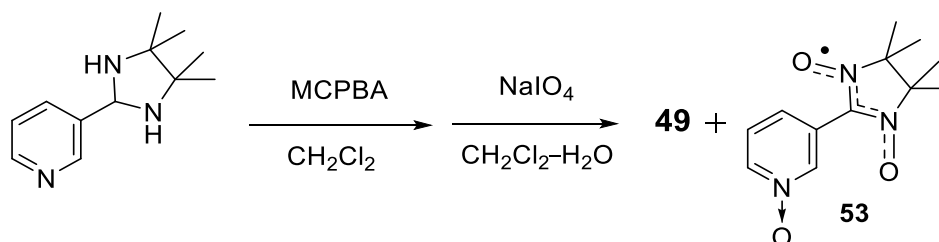
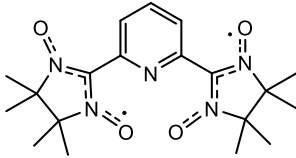
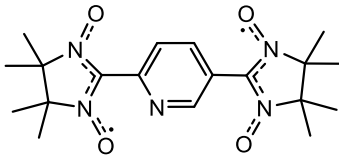
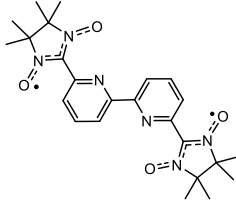
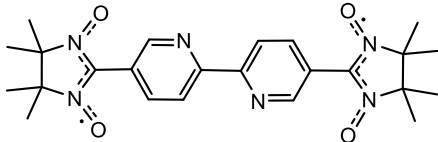
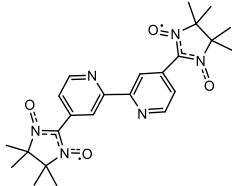
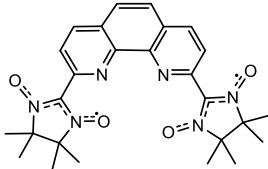
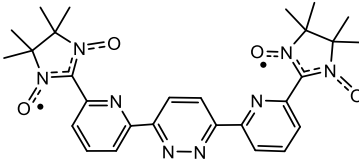


Рис. 20. Схема синтеза **49**

Семейство бирадикалов на основе пиридил-замещенных ННР **54–60** было получено в работе [59] (табл. 2). Все они синтезированы по единой схеме – конденсацией бис(гидроксиламина) **2** с диальдегидом и последующим окислением  $\text{NaIO}_4$  в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-вода}$ .

**Пиридил-замещенные нитроксильные бирадикалы 56–60**

<b>54</b>	<b>55</b>	<b>56</b>
		
<b>57</b>	<b>58</b>	
		
<b>59</b>	<b>60</b>	
		

**1.2. Синтез нитронилнитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда с отличными от метильных заместителями в 4-ом и/или 5-ом положении цикла, комплексов Cu(II) с ними и исследование свойств соединений**

Исследователями в области молекулярного магнетизма неоднократно было показано, что модификация парамагнитного лиганда является эффективным методом воздействия на физические свойства получаемых КС. Особенность получения НР 2-имидазолинового ряда позволяет достаточно легко производить модификацию заместителя R во втором положении гетероцикла. Варьирование заместителей в положениях 4 и 5 представляет собой более сложную синтетическую задачу, хотя её решение открывает новые возможности в изменении пространственных характеристик парамагнитного лиганда и, следовательно, молекулярной структуры, кристаллической упаковки и магнитных свойств гетероспиновых КС на их основе.



В большинстве известных ННР и иминонитроксидов присутствуют четыре СН<sub>3</sub>-группы в положениях 4 и 5 гетероцикла. Их основная роль – кинетическая стабилизация парамагнитной частицы. Замещение их на гетероатомный фрагмент, способный координироваться ионом металла, сопряженный с нитроксильной группой, открывает новые возможности в дизайне гетероспиновых соединений. При этом следует учитывать следующее обстоятельство: уменьшение пространственного экранирования нитроксильной группы может существенно снизить стабильность органического радикала.

Примером может служить НР ряда оксадиазолина, образующийся при окислении продукта взаимодействия нитрилоксида с *N*-изопропилгидроксиламином (рис. 21) [60].

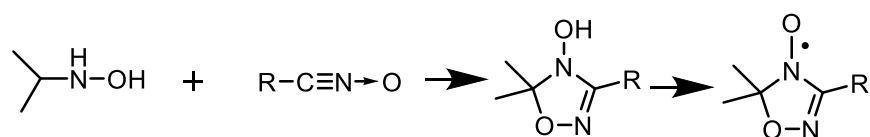


Рис. 21. Схема синтеза НР ряда оксадиазолина

Данный нитроксильный радикал формально можно рассматривать как производное 2-имидазолина, у которого вместо атома углерода в положении 4 находится атом О, способный координироваться парамагнитным ионом металла и входящий во фрагмент, по которому реализуется делокализация неспаренной электронной плотности. Однако данный радикал нестабилен и живет в растворе лишь несколько часов.

Увеличение степени делокализации спиновой плотности может компенсировать понижение пространственной доступности нитроксильной группы. Так, удалось получить в чистом виде ряд производных индолина **61** (рис. 22), которые можно рассматривать в качестве аналога иминонитроксила (рис. 23).

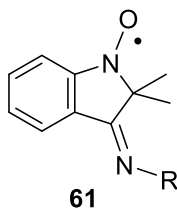


Рис. 22. R-замещенное производное индолина

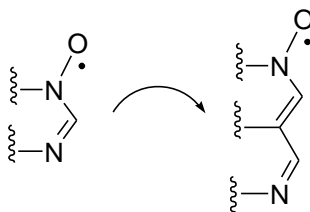


Рис. 23 Производное индолина как аналог иминонитроксила

Нитроксильные радикалы такого типа образуются при взаимодействии N-оксида индола **62** и реактива Гриньяра или литийорганического соединения с последующим окислением в целевой радикал **63** действием  $\text{PbO}_2$  (рис. 24) [61].

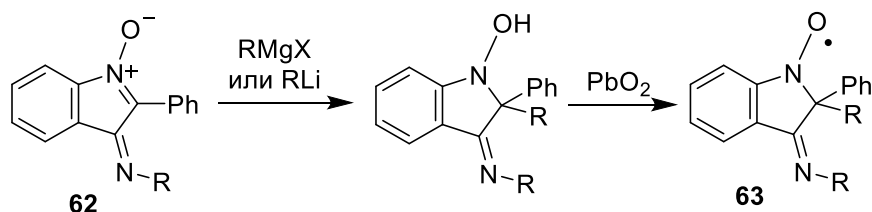


Рис. 24. Схема синтеза НР **63**

Авторы отмечают, что эти НР стабильны в твёрдом состоянии и могут храниться без каких-либо особых мер предосторожности. В подтверждение стабильности говорит и то, что хранившиеся под вакуумом бензольные растворы НР сохраняли интенсивность сигналов в ЭПР-спектре по прошествии 5 месяцев.

Замена же метильных групп на другие алкильные группы в положениях 4 и 5 повышает стабильность радикала за счет стерического экранирования нитроксильной группы. Такая модификация лиганда достаточно непредсказуемо влияет на изменение упаковки гетероспинового КС, и, как следствие, на характеристики магнитной аномалии КС.

Так, в работе [35] П. Рэ и его коллегами была предпринята попытка получения КС на основе  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  и ННР, модифицированных по 4 и 5 положению 2-имидазолинового цикла **52**, синтез которых был описан в предыдущем разделе этой главы. При замене одной или двух геминальных метильных групп на этильные были получены различные оптические изомеры радикалов **52**, большая часть из которых была выделена в чистой форме за счет процедуры разделения промежуточных вицинальных диаминов. В ходе реакции диэтилдиметилзамещенных нитроксидов с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –гептан при варьировании температурного режима были получены два типа полиморфных модификаций тетраядерных КС состава  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4\mathbf{52}^{\text{Et}}_2$ , имеющих различный цвет (рис. 25).

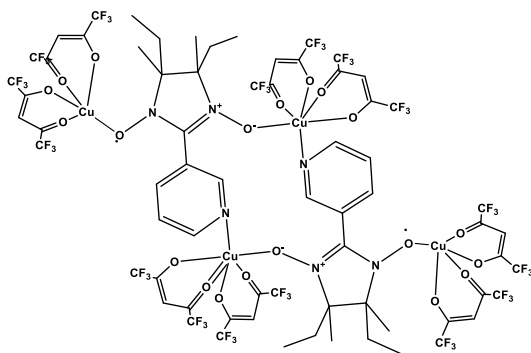


Рис. 25. Схематическое строение комплексов состава  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4\mathbf{52}^{\text{Et}}_2$

Молекулярные структуры полученных полиморфных модификаций отличаются способом координации нитроксильных групп лиганда к эндоциклическому атому меди: расстояния между атомами Cu и атомами O групп NO составляют в случае модификации, кристаллы которого имеют зелёный цвет, 2.344(3) Å, а для модификации с красно-коричневой окраской – 2.028(3) Å. Для обеих модификаций КС не было зарегистрировано магнитных аномалий на кривых зависимостей  $\chi \cdot T(T)$ . Плавный рост величины  $\chi \cdot T$  для модификации, имеющей зелёную окраску, от 300 до 2К согласуется со слабым характером ферромагнитных взаимодействий между ПМЦ. Короткие расстояния Cu–O<sub>L</sub> благоприятны для доминирования сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера, что приводит к полному спариванию четырех из шести спинов в модификации, имеющей коричневую окраску. Также было зарегистрировано, что зелёные кристаллы постепенно изменяют окраску на красно-коричневую при комнатной температуре. Поскольку это превращение происходило медленно, то авторы считали невозможным рассматривать его как фазовый переход без детального исследования (рис. 26). Авторы отмечали также, что они не наблюдали изменения окраски от красно-коричневой до зеленой при нагревании полиморфной модификации с короткими расстояниями Cu–O<sub>L</sub>.

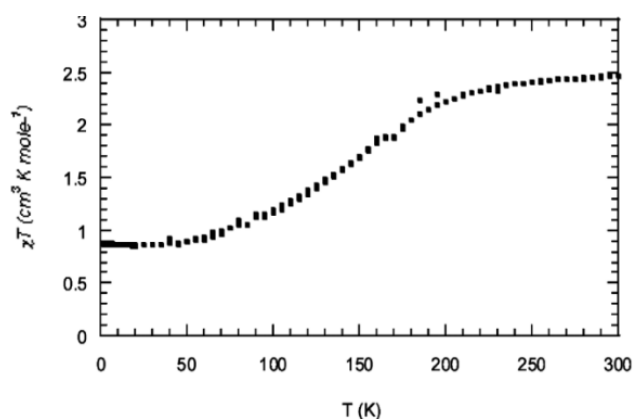


Рис. 26. Зависимость  $\chi \cdot T(T)$  для комплекса  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\mathbf{52}^{\text{Et}})_2]$  зеленого цвета

При изменении исходного соотношения реагентов с моноэтил- и диэтил-замещёнными нитроксилами дополнительно удалось получить новую группу биядерных КС, схематическое строение которых приведено на рис 27, а. Рентгеноструктурное исследование показало, что расстояния между атомами Cu и атомами O групп NO составляют ~1.97–1.99 Å. Это согласуется с данными магнетохимического исследования: при комнатной температуре КС находятся фактически в диамагнитном состоянии. Однако при повышении температуры до 380К наблюдается резкое увеличение величины  $\chi \cdot T$  до 1.5 Гс·К·моль<sup>-1</sup> (рис. 27, b), что интерпретировано авторами как появление в системе четырех независимых ПМЦ. Было показано, что данный переход имеет необратимый характер. Также отмечается, что нагревание

до температуры начала разложения соединений приводит к изменению их цвета на зелёный, которое косвенно свидетельствует о возможном увеличении расстояний Cu–O<sub>L</sub>.

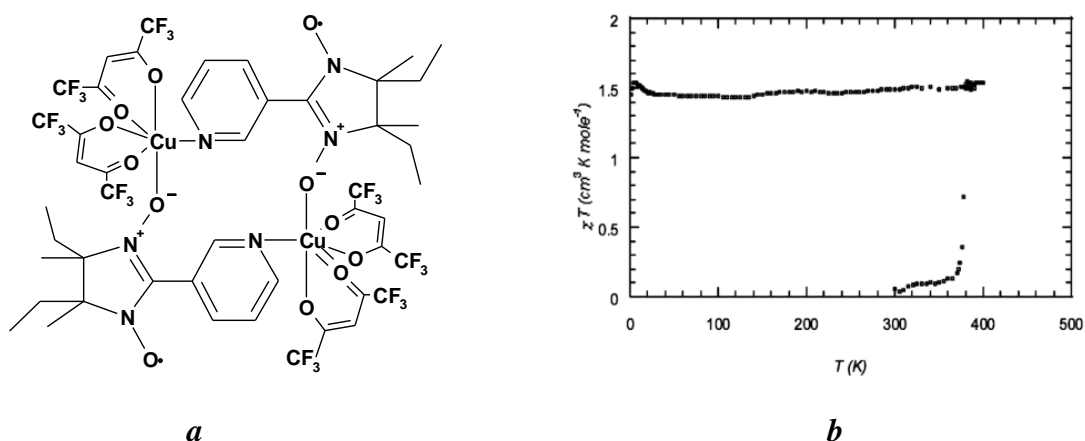


Рис. 27. Схематическое строение (a) и зависимость  $\chi \cdot T(T)$  (b) для комплекса  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2]_2$

В работе [36] описан синтез ННР **65** с фенильной и метокси-группой в положении 4 2-имидазолинового цикла. Радикал получали конденсацией гидросиламинооксида **66** и никотинальдегида и последующим окислением образующегося гидросиламинитрона **67** действием  $\text{PbO}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (рис. 28).

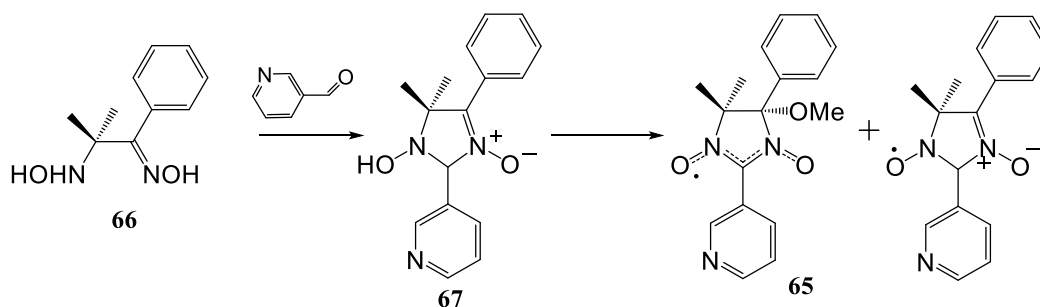


Рис. 28. Схема синтеза ННР **65**

Лиганд был получен в виде рацемической смеси, и в реакции с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  в различных стехиометрических соотношениях были получены два КС, строение которых приведено на рис. 29, a, b. Кристаллы обоих КС представляли собой рацематы. В кристаллической структуре соединения  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{65}]_2$  присутствуют centrosymmetric моноядерные молекулы, в которых два лиганда **65** с противоположной хиральностью связаны с атомом меди в транс-положении через атом азота пиридинового цикла. Расстояние Cu–N составляет 2.010(3) Å. В кристаллической структуре соединения  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{65}]$  имеются два типа полимерных цепочек, в которых мостиковый ННР **65** координирован к атому меди атомом азота пиридинового цикла и атомом кислорода нитронилнитроксильного фрагмента, при этом в цепочке есть два чередующихся атома меди с различными длинами связей Cu–O<sub>NO</sub> (2.664(4) и 2.821(5) Å) и Cu–N (1.983(5) и 1.981(5) Å). Оба мостиковых парамагнитных лиганда имеют цис-координацию

атомом меди, таким образом, вдоль одной цепочки все лиганды и все координационные сферы атомов меди имеют одинаковую хиральность. Но при этом в кристалле одна цепочка окружена другой, с лигандами противоположной хиральности, и очевидно, что комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{65}]$  является рацематом. На кривой зависимости  $\chi \cdot T(T)$  не наблюдается каких-либо аномалий (рис. 29, *c*).

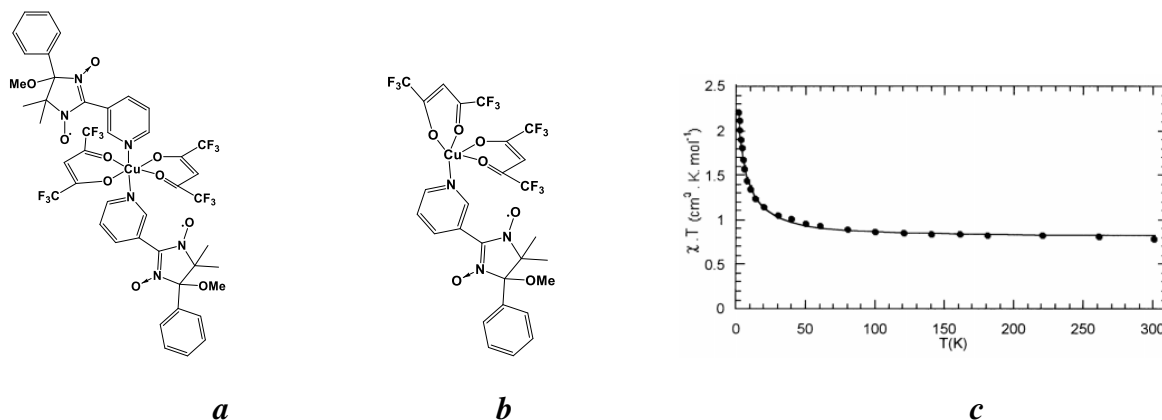


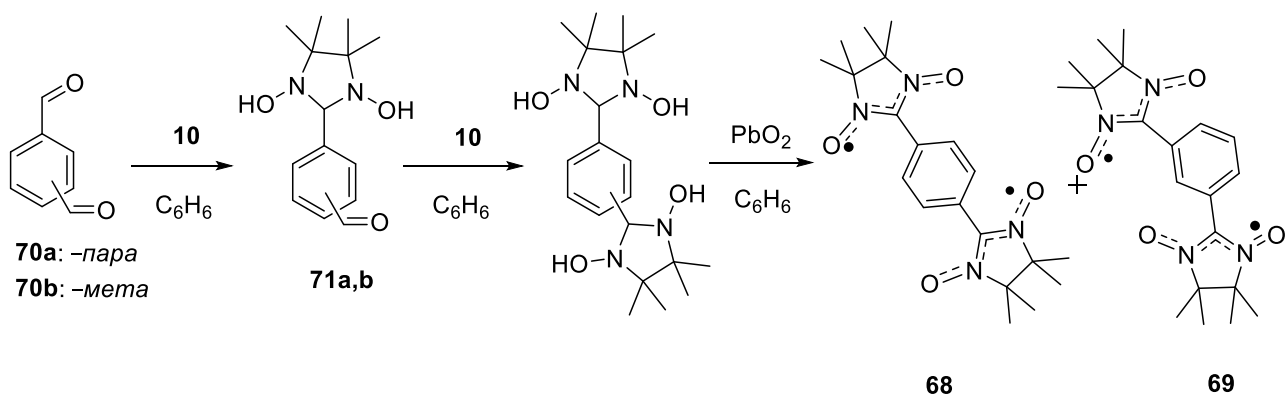
Рис. 29. Схематическое строение комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{65}_2]$  (*a*),  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{65}]$  (*b*) и зависимость  $\chi \cdot T(T)$  (*c*) для комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{65}]$

### 1.3. Дизайн гетероспиновых комплексов на основе хелатов Cu(II) и нитроксильных радикалов, проявляющих магнитные аномалии.

#### Избранные примеры

Впервые необычное изменение характера зависимости  $\chi \cdot T(T)$  было описано для полимерно-цепочечного КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с бирадикалом **69** в работе [12].

Как было отмечено в предыдущей главе литературного обзора, наработка 1,2-бис(гидроксиламина) **2** всегда представляла собой сложную синтетическую задачу. Это обстоятельство существенно осложняло синтез бирадикалов **68** и **69**, поскольку для них стадии конденсации и окисления также протекали с низкими суммарными выходами, не превышающими 6% для **68** и 14% для **69** [12]. Возможной причиной низких выходов дигидроксиимидазолидинов – предшественников нитроксидов **68** и **69** – служит то, что реакции конденсации терефталевого **70a** и изофталевого **70b** альдегидов с **2** проводили в бензоле, в котором моно-аддукты **71a,b** оказывались плохо растворимыми, что препятствовало их дальнейшему взаимодействию с еще одной молекулой бис(гидроксиламина) **2** (рис. 30).



**Рис. 30.** Схема синтеза бирадикалов **68** и **69**

Соединение состава  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{69}_2]$  было получено при смешивании растворов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  в горячем гептане и **69** в  $\text{CHCl}_3$  при последующем медленном испарении реакционной смеси. В цепочечной структуре КС (рис. 31, *a*) присутствуют два типа атомов меди:  $\text{Cu}_1$  имеет искаженное октаэдрическое окружение за счет четырех атомов О двух  $\text{hfac}$ -фрагментов, которые занимают экваториальное положение, и двух атомов О от двух бирадикалов, занимающих аксиальные позиции. Аксиальные расстояния  $\text{Cu}_1\text{--O}$  (2.464 Å) заметно длиннее экваториальных (~1.93 Å). Атом меди другого типа  $\text{Cu}_2$ , координирует два  $\text{hfac}$ -аниона и один атом О парамагнитного лиганда. Геометрия координационного узла  $\text{CuO}_5$  представляет собой среднее между квадратной пирамидой и тригональной призмой. Для соединения  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{69}_2]$  при понижении температуры от 140 до 32К величина  $\chi \cdot T(T)$  плавно уменьшается, затем при ~30К наблюдается резкий рост значения  $\chi \cdot T$  с выходом на максимум ~1.66 Гс·К·моль<sup>-1</sup> (рис. 31, *b*). Авторами было сделано предположение, что подобное необычное резкое возрастание величины  $\chi \cdot T$  сопряжено со значительными структурными изменениями. Но исследовать кристаллическую структуру соединения ниже температуры перехода не удалось, поскольку при 30К монокристаллы взрывались.

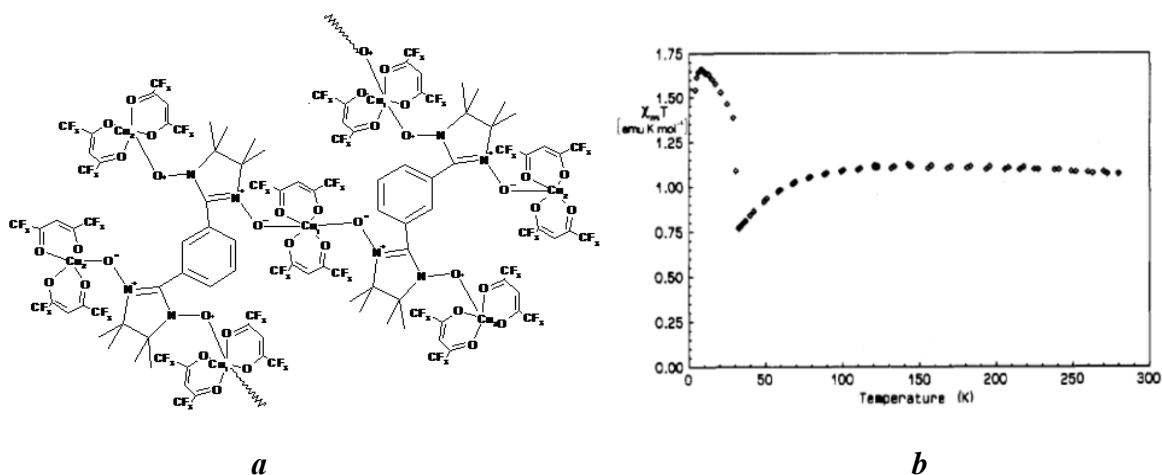


Рис. 31. Структура (а) и зависимость  $\chi_m T(T)$  (b) для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{69}_2]$

Необычные магнитные свойства, сходные со СП, были описаны для ряда молекулярных тетраядерных КС на основе *m*-пиридил-замещённых нитроксилов группой П. Рэ в работах [8, 11, 22, 35]. Некоторые из КС, полученных этой группой авторов, были описаны в предыдущем разделе. Первым в этом ряду было описано молекулярное тетраядерное КС состава  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4\mathbf{49}_2]$  (рис. 32, а) [8, 22].

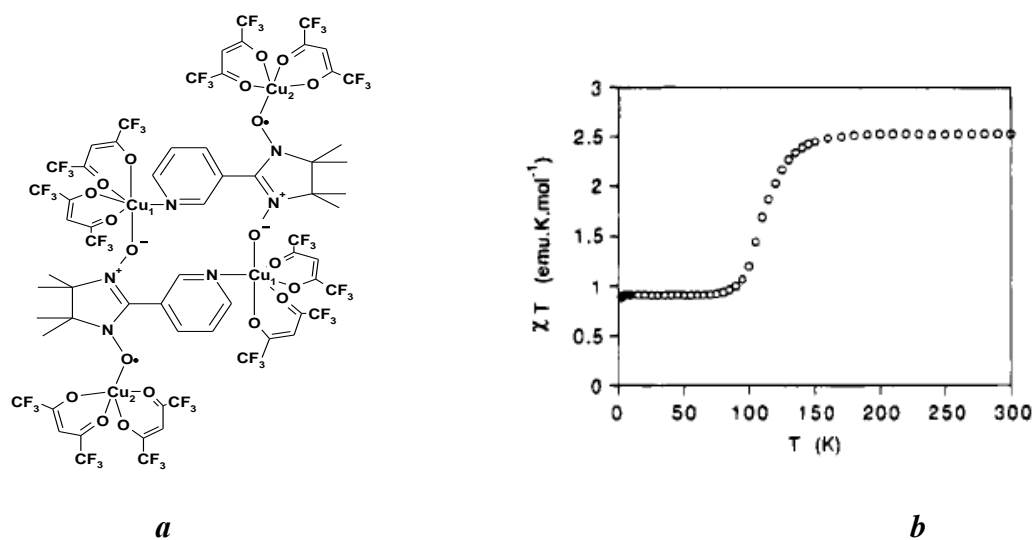


Рис. 32. Структура (а) и зависимость  $\chi T(T)$  (b) для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4\mathbf{49}_2]$

Данное соединение было получено при смешивании растворов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  в горячем гептане и ННР **49** в  $\text{CHCl}_3$ . Молекула представляет собой centrosymmetric tetranuclear КС, состоящее из двух ННР и четырех атомов  $\text{Cu}(\text{II})$ , два из которых находятся внутри цикла и имеют октаэдрическую координацию, тогда как два других находятся за пределами цикла и имеют квадратно-пирамидальное окружение (рис. 32, а). В температурном интервале 140–300К (рис. 32, b) величина  $\mu_{\text{эфф}}$  практически не изменяется и составляет 4.53  $\mu_B$ , что соответствует шести неспаренным спином  $S=1/2$ . Между 140 и 70К наблюдается плавное уменьшение значения  $\mu_{\text{эфф}}$  до 2.59  $\mu_B$ , что соответствует уже двум спином  $S=1/2$ . Было показано, что в

результате перехода геометрия координационной сферы внутрициклического атома  $\text{Cu}_1$  претерпевает значительные изменения: атомы O групп NO переходят из аксиального положения в экваториальное, расстояние между ними и атомами  $\text{Cu}_1$  становятся короче ( $\text{Cu}_1\text{--O}_L=2.028(50)$  Å), с чем логично связать возникновение сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия в обменном кластере  $\text{Cu}_1(\text{II})\text{--O}\cdot\text{--N}<$  и исчезновение четырех спинов в молекулярной гетероспиновой системе.

Позднее этой же группой исследователей необычный характер зависимости  $\chi\cdot T(T)$  был найден для сходной по структуре  $\beta$ -модификации тетраядерного КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (рис. 33, *b*) с *m*-пиридил-замещенным иминонитроксидом **72** (рис. 33, *a*) [8, 11].

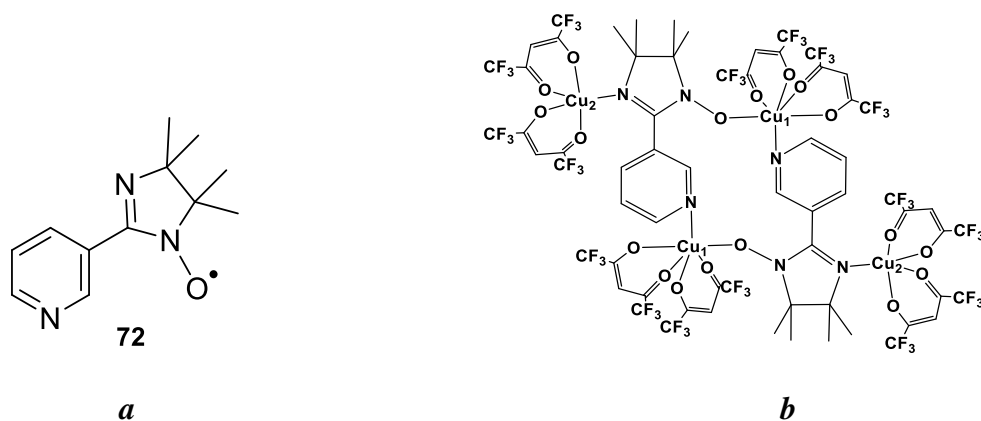


Рис. 33. Строение **72** (*a*) и  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4\mathbf{72}_2]$  (*b*)

Методика синтеза **72** в литературе не приводится. Авторы [11] ссылаются на общий способ получения иминонитроксидов, предполагающий восстановление 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов в системе  $\text{NaNO}_2\text{--AcOH}$  (рис. 34) [27].

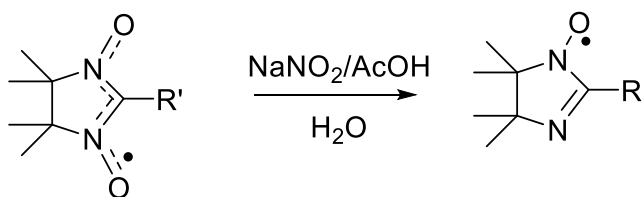


Рис. 34. Схема синтеза иминонитроксидов

Было показано, что при различных условиях образуется две модификации соединения состава  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4\mathbf{72}_2]$ , отличающиеся кристаллическими упаковками и величинами межатомных расстояний и углов.  $\alpha$ -Фаза образуется при медленном испарении раствора исходных компонентов в смеси гексан– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре.  $\beta$ -Фаза была получена в качестве примеси при выдерживании реакционной смеси при  $4^\circ\text{C}$ . Строение тетраядерных молекул в целом аналогично обсуждавшемуся выше, за исключением того, что экзоциклические атомы  $\text{Cu}_2$  имеют тригонально-бипирамидальное окружение и связаны с



иминными атомами N 2-имидазолинового гетероцикла, находящимися в экваториальных положениях ( $\text{Cu}_2\text{-N}=2.044(6)$  и  $2.017(6)$  Å для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации соответственно).

Незначительное различие в молекулярной структуре и кристаллической упаковке КС, по-видимому, лежит в основе различного поведения зависимостей  $\chi \cdot T(T)$  двух фаз (рис. 35, *a*, *b*). В случае  $\alpha$ -[[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>72<sub>2</sub>] на кривой зависимости  $\chi \cdot T(T)$  наблюдается ферромагнитный обмен при низкой температуре. Для  $\beta$ -фазы, при понижении температуры до 152К, значение  $\mu_{\text{эфф}}$  уменьшается от 4.9  $\mu_{\text{В}}$  до 4.73  $\mu_{\text{В}}$ , и при дальнейшем охлаждении до 70К резко падает до 2.75  $\mu_{\text{В}}$ , после чего остается практически постоянным вплоть до 2К. Оба перехода происходят с гистерезисом:  $T_{\text{a}\uparrow}^1 = 211\text{К}$ ,  $T_{\text{a}\downarrow}^1 = 152\text{К}$  и  $T_{\text{a}\uparrow}^2 = 80\text{К}$ ,  $T_{\text{a}\downarrow}^2 = 70\text{К}$ . Изучить кристаллическую структуру для  $\beta$ -модификации при низкой температуре авторам не удалось из-за разрушения кристаллов при прохождении области фазового перехода, но было сделано предположение, что изменение характера зависимости  $\chi \cdot T(T)$  при 70К имеет такую же природу, как и в ранее описанном КС [[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>72<sub>2</sub>], т.е. обусловлены переходом группы  $\text{O}\cdots\text{N}<$  из аксиального в экваториальное положение по отношению к эндоциклическому атому  $\text{Cu}_1$ . Уменьшение магнитного момента при 152К не связано с изменением спиновой мультиплетности и объясняется возможностью трансформации тригонально-бипирамидального окружения атомов  $\text{Cu}_2$  в квадратно-пирамидальное, что сопровождается, по модельным расчетам, резким падением величины ферромагнитного обменного взаимодействия от  $\sim 210$  до  $10 \text{ см}^{-1}$ . Также авторы отмечают, что анализ кристаллических упаковок  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций показал невозможность подобных структурных превращений для  $\alpha$ -[[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>72<sub>2</sub>] из-за стерических препятствий.

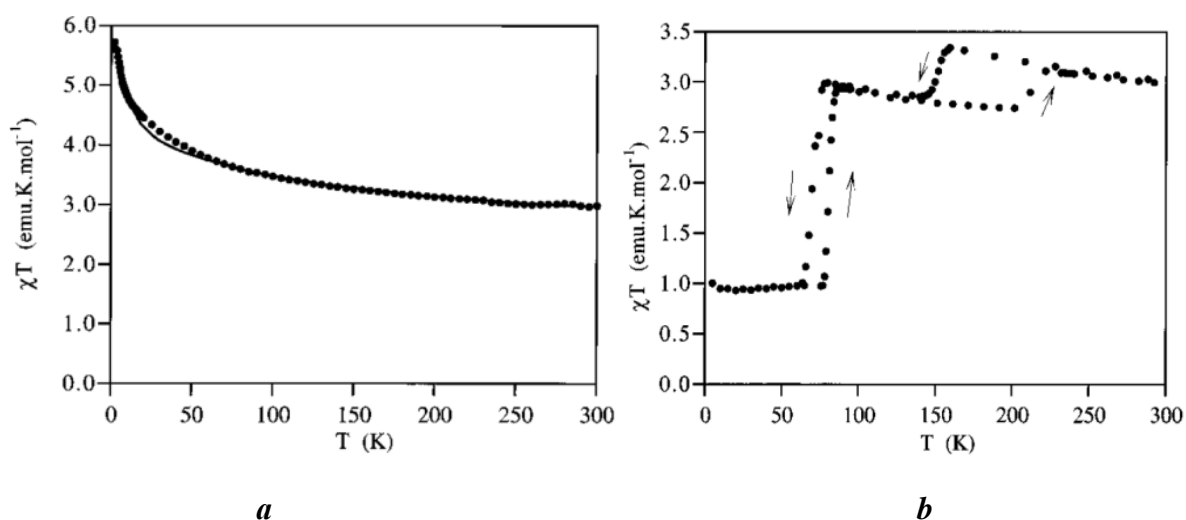


Рис. 35. Зависимости  $\chi \cdot T(T)$  для  $\alpha$ - (*a*) и  $\beta$ -модификаций (*b*) [[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>72<sub>2</sub>]

Необычные магнитные свойства продемонстрировало КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с нитроксидом **73**. Синтез *трет*-бутилнитроксила **73** проводился в инертной атмосфере и начинался с получения

нестабильных на воздухе гидроксилamines **74a** и **74b** из 1,3- или 1,4-дибромбензола по методике, аналогичной той, которая использовалась для синтеза бирадикала **69** (рис. 36) [62]. На следующем этапе вводили защиту по OH-группе действием *трет*-бутилдиметилхлорсилана в ДМФА в присутствии основания с образованием производных **75a** и **75b**.

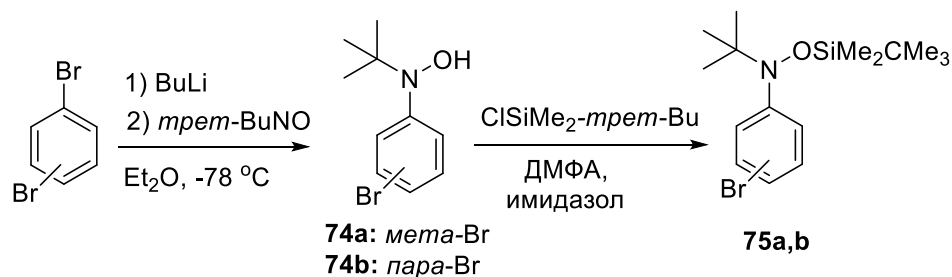


Рис. 36. Схема синтеза производных **75a** и **75b**

Полученные соединения **75a,b** превращали в замещенные бороновые кислоты **76a** [63] и **76b** [64], которые далее вводили в палладий-катализируемую реакцию с 4-бромпиридином и получали производные **77a,b** (рис. 37).

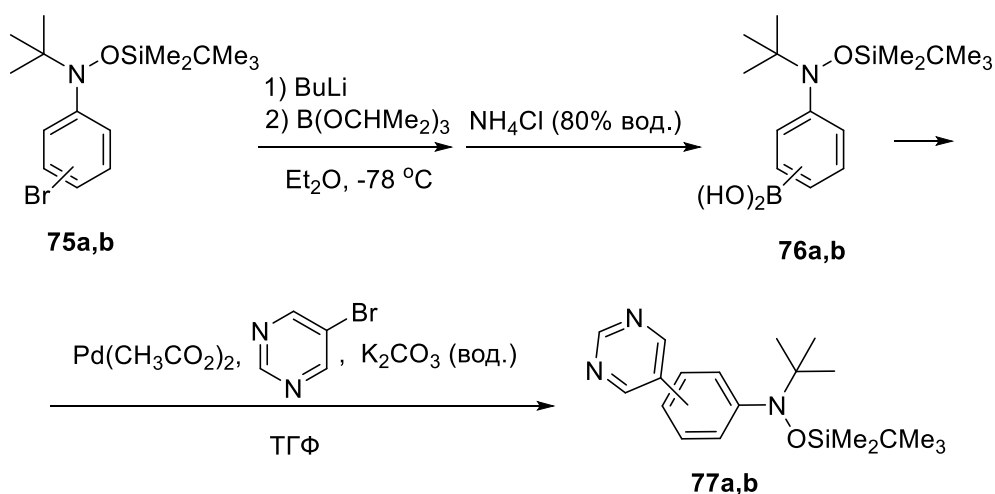


Рис. 37. Схема синтеза производных **77a** и **77b**

Гидролиз замещенных пиридинов **77a,b** приводил к гидроксилamines **78a** и **78b**, окисление которых давало радикалы **79** и **73** (рис. 38) [15, 65]. Различие в выходах на стадии образования радикала, возможно, связано с выбором разных окислительных систем:  $PbO_2$  в  $EtOAc$  для *пара*-изомера **79** и  $Ag_2O$  в бензоле для *мета*-изомера **73**.

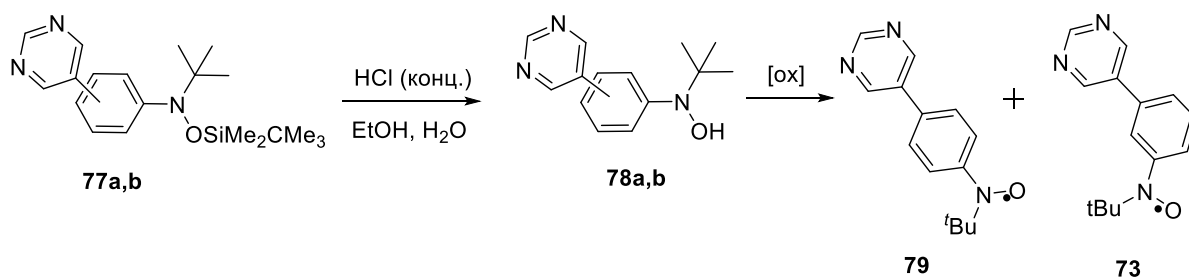


Рис. 38. Схема синтеза НР **79** и **73**

В работе [15] группой Поля Лати был описан циклическое биядерное КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$ , имеющее необычный характер зависимости  $\chi \cdot T(T)$  (рис. 39, *a*). Это соединение образуется в виде примеси при медленном испарении разбавленного раствора  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  и **73** в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –гептан. Кристаллы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$  авторы отделяли механически и затем дополнительно перекристаллизовывали из толуола. В твёрдой фазе  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$  сосуществуют два типа кристаллографически независимых молекул *a* и *b*, имеющие небольшие различия в строении. При комнатной температуре для молекул типа *a* атомы О группы NO расположены в аксиальных направлениях ( $\text{Cu}_a\text{-O}_L \sim 2.29 \text{ \AA}$ ), в молекулах типа *b* ортогональное искажение выражено менее сильно ( $\text{Cu}_b\text{-O}_L \sim 2.16 \text{ \AA}$ ). Для циклического димера  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$  в температурном диапазоне 300–100 К наблюдается плавное понижение значения  $\chi \cdot T$  от 0.7 до  $\sim 0.1 \text{ Гс} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  (рис. 39, *b*). Отсутствие высокотемпературного плато на кривой зависимости  $\chi \cdot T(T)$  и заниженное значение  $\chi \cdot T$  (300К) авторы объясняют наличием сильного антиферромагнитного обмена между парамагнитными центрами в молекулах типа *b*, т.к. расстояния  $\text{Cu}_b\text{-O}_L$  изначально невелики. Исследования структуры соединения ниже температуры перехода показало, что при 100К атомы О групп NO находятся в экваториальном положении ( $\text{Cu}_a\text{-O}_L = 2.03 \text{ \AA}$  и  $\text{Cu}_b\text{-O}_L = 1.98 \text{ \AA}$ ), что приводит к усилению обменных взаимодействий антиферромагнитного характера и падению величины  $\chi \cdot T$  до  $0.1 \text{ Гс} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Кроме этого, в обсуждаемой работе описаны аналогичные циклические димеры на основе неантеллеровских ионов металлов –  $[\text{M}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$ , где  $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$ . Для них не было зарегистрировано каких-либо структурных перестроек при понижении температуры и магнитных аномалий. Также отмечено, что магнитные и структурные трансформации в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$  сопровождаются и термохромными изменениями. При охлаждении КС до 77К светло-жёлтая окраска сменяется на светло-зелёную, которая, по-видимому, соответствует соединению, находящемуся в низкоспиновом состоянии.

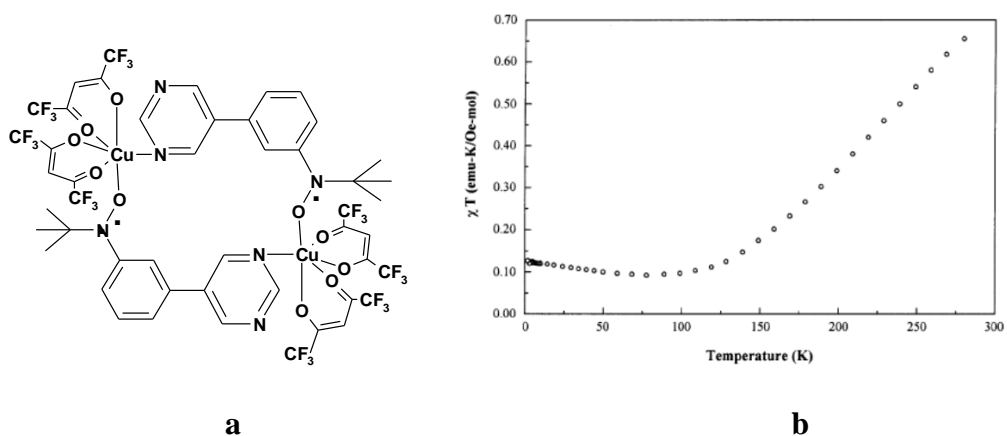


Рис. 39. Структура (а) и зависимость  $\chi \cdot T(T)$  (b) для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$ .

Кроме биядерного КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$ , в данной синтетической системе при варьировании внешних условий и исходного соотношения реагентов удалось выделить множество других соединений, имеющих различные состав и строение [16]. Авторам удалось зафиксировать образование в виде примесей сокристаллизата циклического димера  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$  с мооядерным фрагментом  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{73})_2]$  и полимерно-цепочечного КС, в котором циклические димеры  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{73}]_2$  связаны между собой фрагментами  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (рис. 40, а, b). Также были выделены в чистом виде каркасное КС и две модификации соединения, имеющего слоистую структуру. Все они имеют состав  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{73}_2]$  и состоят из полимерных цепей, скрепленных различным образом (рис. 41, а, b). Было показано, что большинство гетероспиновых КС, имеющих полимерное строение, проявляет обратимое термоиндуцированное изменение спиновой мультиплетности, сопровождающееся изменениями длин связей  $\text{Cu}-\text{O}_L$  и  $\text{Cu}-\text{N}$  в части координационных узлов.

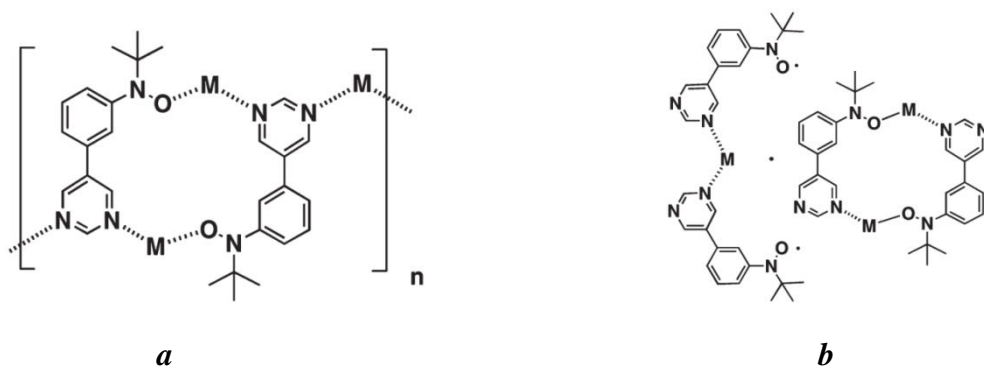


Рис. 40. Структура  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{73}_4]$  (а) и  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{73}_2]$  (b), где  $\text{M} = \text{Cu}(\text{hfac})_2$ .

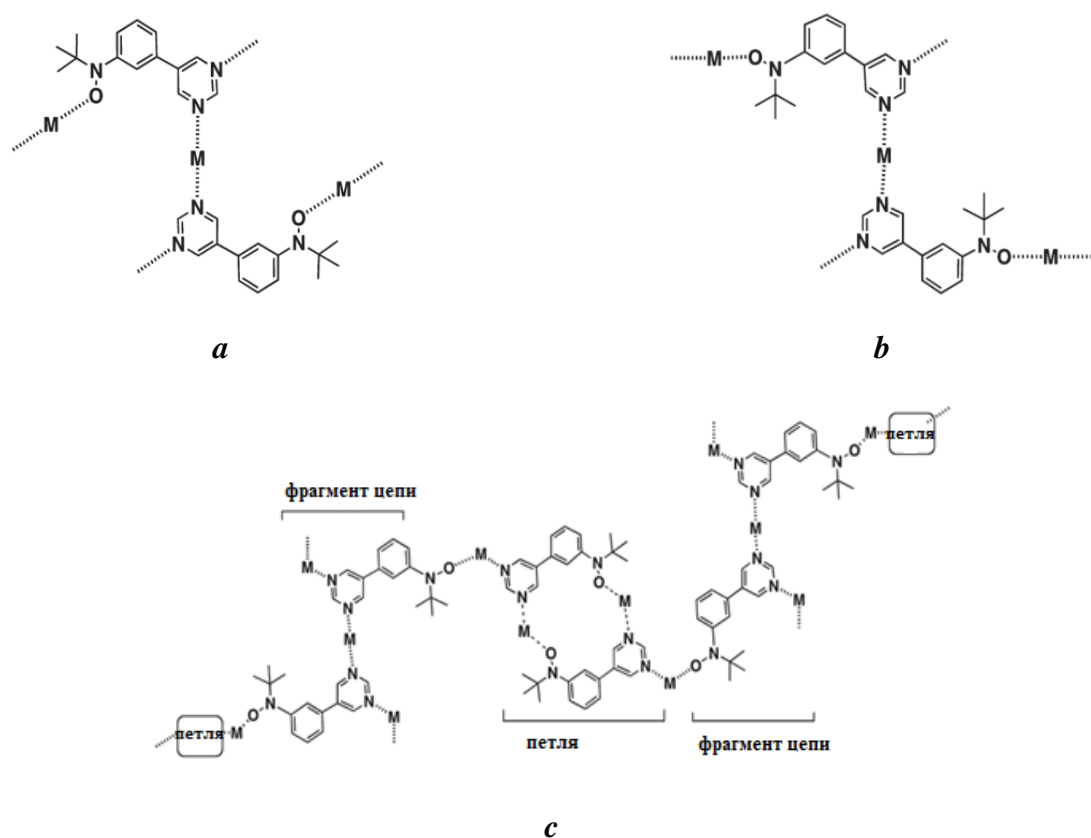


Рис. 41 Схематичное строение конформеров полимерно-цепочечного  $[[Cu(hfac)_2]_3(73)_2]$  (a и b) и каркасного  $[[Cu(hfac)_2]_3(73)_2]$  (c)

В работах [66, 67] был синтезирован бирадикал **80**. На начальной стадии синтеза **80** 1,3,5-трибромбензол вводили во взаимодействие последовательно с BuLi и 2-метил-2-нитрозопропаном, что приводило к образованию бис(гидроксиламина) **81** [67] (рис. 42). Для окисления бис(гидроксиламина) **81** в бирадикал **80** авторы использовали  $Ag_2O$  в диэтиловом эфире.

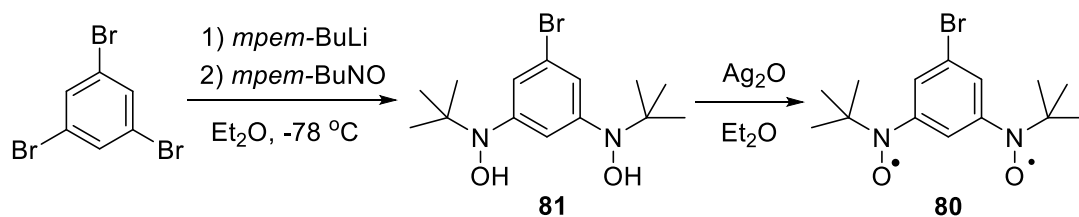


Рис. 42. Схема синтеза бирадикала **80**

В работах [13, 66] описано трёхъядерное КС  $[[Cu(hfac)_2]_3(80)_2]$  (рис. 43, a), которое было получено при смешении растворов  $Cu(hfac)_2$  в смеси  $Et_2O$ –гептан с раствором бирадикала **80** в смеси  $Et_2O$ – $CH_2Cl_2$ , с последующим медленным концентрированием. На кривой зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  для  $[[Cu(hfac)_2]_3(80)_2]$  при 44–50К наблюдается сходная со СП магнитная аномалия, сопровождающаяся узкой петлей гистерезиса (рис. 43, b). По данным РСА в молекуле трёхъядерного КС присутствуют два типа атомов:  $Cu_1$  и  $Cu_2$ . Атомы  $Cu_1$  находятся в

октаэдрическом окружении из четырех атомов  $O_{\text{hfac}}$  с расстояниями  $\sim 1.9\text{--}2.0 \text{ \AA}$  и двух атомов  $O$  нитроксильной группы ( $\text{Cu}_1\text{--}O_L \sim 2.4 \text{ \AA}$ ). Атомы  $\text{Cu}_2$  имеют пирамидальное окружение из четырех атомов  $O_{\text{hfac}}$  и одного атома  $O$  групп  $\text{NO}$ . Короткие расстояния  $\text{Cu}_2\text{--}O_L$  ( $\sim 1.90\text{--}1.96 \text{ \AA}$ ) благоприятны для реализации сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера, что хорошо согласуется со значением  $\mu_{\text{эфф}} = 3.08 \mu_B$  при  $350\text{K}$  для трёх слабо взаимодействующих спинов. При  $47\text{K}$  значение  $\mu_{\text{эфф}}$  резко падает до  $1.75 \mu_B$ , что соответствует теоретической величине для одного парамагнитного центра с  $S = 1/2$ . Было сделано предположение, что необычный вид зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  обусловлен фазовым переходом при  $48\text{K}$ , связанным с изменением длин связи  $\text{Cu}_1\text{--}O_L$ . Однако авторам не удалось определить структуру КС ниже температуры перехода и дать более детальные объяснения особенностям магнитного поведения соединения.

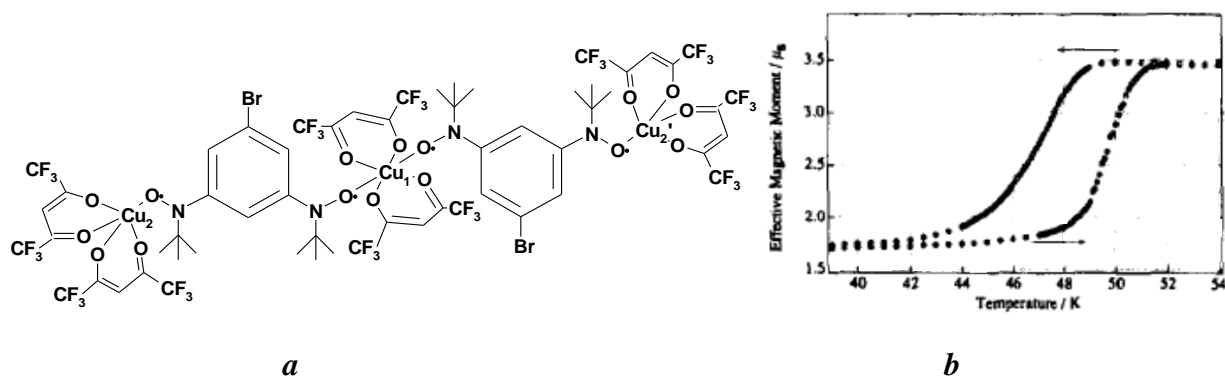


Рис. 43. Строение (a) и зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (b) для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\mathbf{80})_2]$ .

Позже для описанного КС  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\mathbf{80})_2]$  было исследовано влияние давления на вид зависимости  $\chi_p \cdot T(T)$  (рис. 44) [68]. При давлении в 6 кбар на кривой зависимости не наблюдается каких-либо аномалий во всем исследуемом температурном диапазоне, что говорит о существенном подавлении структурных перестроек в твердой фазе.

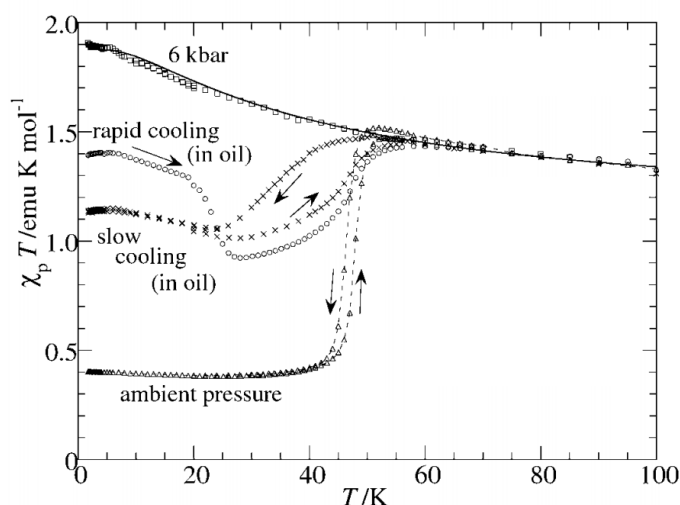
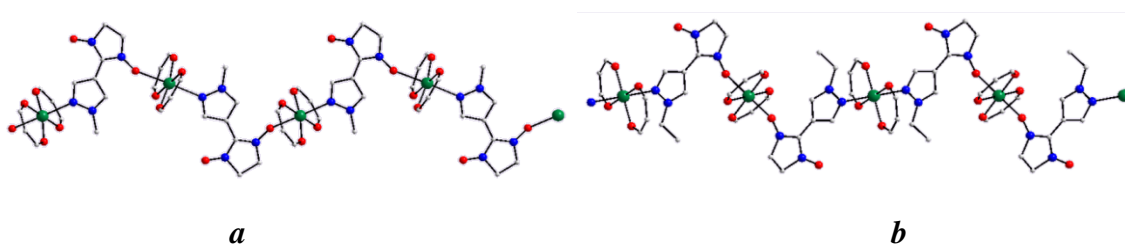


Рис. 44. Исследование влияние давления на вид зависимости  $\chi_p \cdot T(T)$  для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\mathbf{80})_2]$

Авторами было высказано предположение, что при 6 кбар высокотемпературная фаза сохраняется в метастабильном состоянии и при низкой температуре, что связано с повышением энергетического барьера фазового перехода при увеличении давления. Также было исследовано влияние на структурные изменения слабых напряжений, возникающих при погружении образца в масло. Подобное воздействие приводит к размыванию диапазона перехода, уменьшению его амплитуды и сдвигу точки фазового перехода в низкотемпературную область. При медленном охлаждении образца в масле на кривой зависимости  $\chi \cdot T(T)$  сохраняется петля гистерезиса, в то время как при быстром – исчезает.

Исследование структуры при температуре ниже фазового перехода удалось провести для КС на основе  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  и *N*-алкилпиразоллил-замещённых НР  $7^{\text{R}}$ , кристаллы которых сохраняли своё качество при прохождении области фазового перехода [1, 5–8, 14, 17–19, 32]. Большинство исследованных КС имеет полимерно-цепочечное строение и образуются при взаимодействии  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  и соответствующих нитроксидов при соотношении 1:1 в гексане. Цепи возникают в результате бидентатно-мостиковой координации НР ионами  $\text{Cu}^{2+}$  посредством атома О одной из >N–О групп 2-имидазолинового цикла и иминного атома N пиразольного цикла. При этом возможна реализация двух различных типов координации парамагнитных лигандов: ионы  $\text{Cu}^{2+}$  поочередно координируют либо два атома О от двух лигандов, либо два атома N, что ведет к образованию цепей со структурным мотивом «голова-голова» (рис. 45, *b*); в случае если ион  $\text{Cu}^{2+}$  координирует атом О от одного мостикового нитроксила и атом N от другого, то образуются полимерные цепи со структурным мотивом «голова-хвост» (рис. 45, *a*).

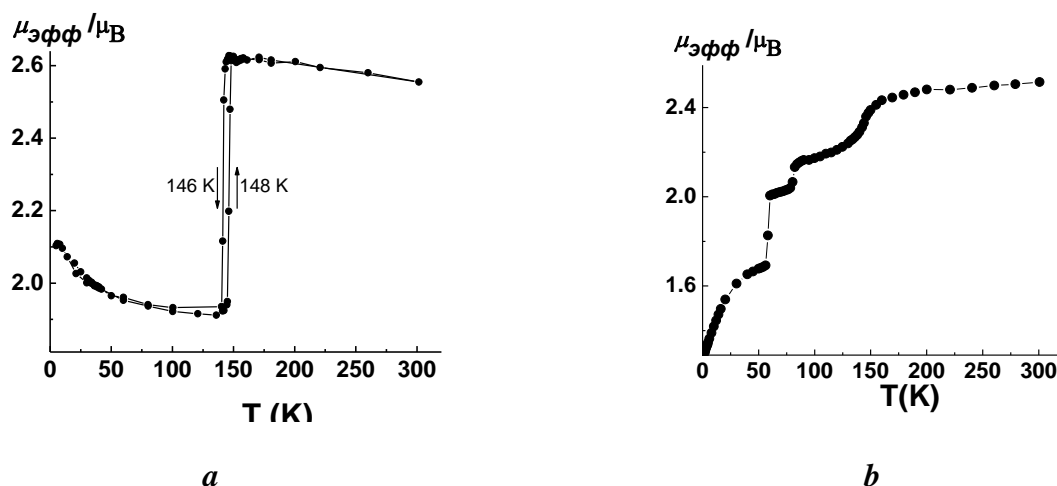


**Рис. 45.** Фрагмент цепи с мотивом «голова-хвост» в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]$  (*a*) и «голова-голова» в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Et}}]$  (*b*), (атомы H и  $\text{CF}_3$ -группы *hfac*,  $\text{CH}_3$ -группы в 4 и 5 положениях имидазолинового цикла в ННР не показаны)

По данным РСА, при понижении температуры происходит структурный фазовый переход, в результате которого резко изменяются расстояния  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{L}}$ , что проявляется в виде магнитной аномалии на зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ . При этом значительное изменение линейных размеров монокристаллов в ряде случаев оказалось обратимым процессом, благодаря чему кристаллы данных КС получили название «дышащих». В работах [1, 5–8, 14, 17–19, 32] было показано, что, несмотря на несущественные различия в строении лиганда и в упаковке полимерных цепей в зависимости от R, реализуется индивидуальный тип структурной

перестройки при изменении температуры, вследствие чего для данного семейства гетероспиновых координационных полимеров наблюдается широкий спектр магнитных аномалий.

На рис. 46, *a* приведена зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для гетероспинового КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]$ , имеющего полимерно-цепочечное строение с мотивом «голова-хвост-1» [5, 7, 32]. Исследование его магнитных свойств показало, что при уменьшении температуры при 146 К регистрируется резкое падение величины  $\mu_{эфф}$ , указывающие на спаривание ровно половины спинов в системе. При комнатной температуре расстояния  $\text{Cu}-\text{O}_L$  достаточно большие (2.484(5) Å), что согласуется с преобладанием ферромагнитного обменного взаимодействия в обменных кластерах  $\text{Cu}(\text{II})-\text{O}\cdots\text{N}<$ . Несмотря на высокую склонность монокристаллов данного соединения к разрушению, в области фазового перехода было установлено, что при охлаждении моноклинная модификация «голова-хвост-1» переходит необратимо в триклинную «голова-хвост-2» при ~230 К [7]. Это приводит к удвоению кристаллографически независимой единицы и расщеплению координационных узлов  $\text{CuO}_5\text{N}$  на два типа. При дальнейшем понижении температуры фаза с мотивом «голова-хвост-2» претерпевает обратимый структурный переход, в результате которого в половине чередующихся координационных узлов  $\text{CuO}_5\text{N}$  атомы O и N переходят из аксиальных позиций в экваториальные. В результате резкое сокращения расстояний между ПМЦ сопровождается изменением характера обменного взаимодействия в кластерах  $\text{Cu}(\text{II})-\text{O}\cdots\text{N}<$  со слабого ферромагнитного на сильное антиферромагнитное, что приводит к полной компенсации спинов половины ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и половины НР и выражается в виде магнитной аномалии на кривой  $\mu_{эфф}(T)$ .

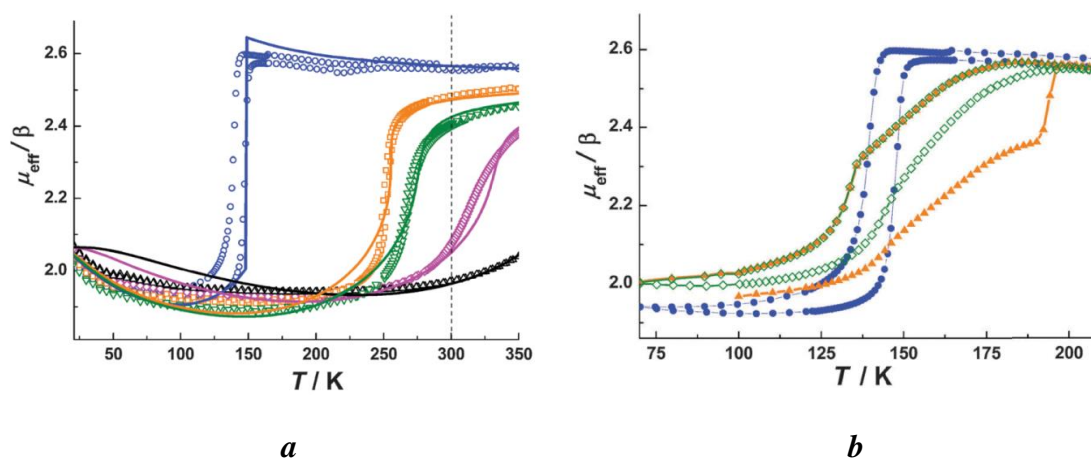


**Рис. 46.** Зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  для комплексов состава  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]$  с мотивом полимерных цепей «голова-хвост» (а) и «голова-голова» (b)



Недавно были проведены эксперименты по измерению магнитной восприимчивости КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Me}}]$  под действием гидростатического давления [69]. В ходе эксперимента поликристаллический образец перемешивался с синтетическим маслом, состоящим из смеси углеводов, в качестве датчика давления использовался оловянный манометр. Эксперимент проводился в ячейке из медно-бериллиевого сплава. Абсолютное значение реального давления при низкой температуре оценивалось исходя из температуры перехода олова в сверхпроводящее состояние.

На рис. 47, *a* представлены температурные зависимости эффективного магнитного момента для поликристаллического образца  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Me}}]$  при повышенных давлениях. Первоначально повышение давления приводило к усложнению характера зависимости эффективного магнитного момента, она приобретала ярко выраженный ступенчатый характер, при этом высокотемпературная ступенька охватывалась широкой петлей гистерезиса с  $\Delta T \sim 90\text{K}$ . Примечательно, что ширина данной петли для того же образца, остающегося под давлением, по прошествии времени ( $\sim 20\text{--}24$  ч) существенно уменьшалась (рис 47, *b*). Дальнейший пошаговый рост давления приводил к схлопыванию петли гистерезиса и смещению температуры перехода до  $328\text{K}$  (рис 47, *a*). Фактически, фазовый переход смещался в область комнатных и более высоких температур, при этом его амплитуда с ростом температуры снижалась. После завершения всех экспериментов, давление внутри ячейки возвращали к своему нормальному значению, что приводило к полному восстановлению первоначального вида перехода. Чувствительность КС к давлению составляет  $\sim 0.7\text{ K/MPa}$ , что гораздо выше, чем у большинства известных на данный момент КС на основе железа [70, 71].



**Рис. 47.** Исследование влияние давления на вид зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Me}}]$  при  $10^{-4}$  (○), 0.04 (○), 0.07 (○), 0.14 (●), и 0.32 (○) GPa (*a*), при  $10^{-4}$  (●) и при давлении ниже 0.03 GPa, первый круг (▲) и второй круг (◇) (*b*)

Наряду с данным соединением в системе  $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2 + 7^{\text{Me}}\}$  при других синтетических условиях удалось выделить полимерно-цепочечный КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]$  со структурным мотивом «голова-голова» [14, 32]. При исследовании магнитных свойств КС было зарегистрировано ступенчатое уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  при  $\sim 140$ ,  $\sim 75$  и  $\sim 60$  К (рис. 46, b). Установлено, что при понижении температуры от 300 до 123 К в твёрдой фазе соединения происходит уменьшение длин связей  $\text{Cu}-\text{O}_L$  2.339(3) до 2.174(7) Å. Поскольку при экваториальной координации характерная длина связи  $\text{Cu}-\text{O}_L$  составляет  $\sim 2.0$  Å, был сделан вывод, что координационные узлы  $\text{CuO}_6$  с расположением групп NO в экваториальных позициях статистически распределены в твёрдой фазе, и структура уточняется с усредненным значением расстояния  $\text{Cu}-\text{O}_L$ . Таким образом, аномалия при  $\sim 140$  К связана с увеличением величины обменных взаимодействий антиферромагнитного характера в половине обменных кластеров  $>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\bullet\text{N}<$ . Для объяснения дальнейшего ступенчатого уменьшения значения  $\mu_{\text{эфф}}$  необходимо проведение исследование структуры методом РСА в температурных диапазонах  $\sim 120-75$  и  $\sim 75-60$  К.

В твёрдой фазе  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Pr}}]$  полимерные цепи имеют мотив «голова-голова» [1, 7, 8, 72]. При понижении температуры от 295 до 115 К в координационных узлах  $\text{CuO}_6$  было зарегистрировано плавное сокращение расстояний между атомами Cu и координированными атомами O нитроксильных групп от  $\sim 2.32$  до  $\sim 2.02$  Å. Поскольку такая перестройка сопровождается существенным увеличением вклада обменных взаимодействий антиферромагнитного характера между ПМЦ в обменных кластерах  $>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\bullet\text{N}<$ , то для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Pr}}]$  при температуре ниже 230 К наблюдается постепенное падение величины  $\mu_{\text{эфф}}$  от 2.5 до 1.8  $\mu_B$  с выходом на плато при  $T < 80$  К (рис. 48). При низкой температуре вклад в магнитный момент  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Pr}}]$  вносят только остаточный спин данного обменного кластера и ионы  $\text{Cu}^{2+}$  узлов  $\text{CuO}_4\text{N}_2$ .

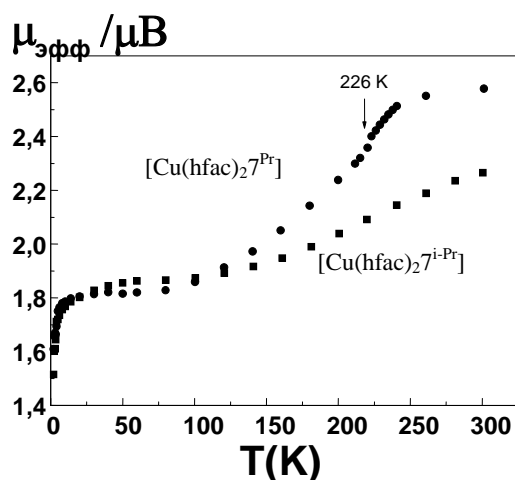


Рис. 48. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Pr}}]$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{i-Pr}}]$

Мотив полимерных цепей в кристаллах  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{i\text{-Pr}}]$  идентичен таковому в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Pr}}]$  [1, 7, 8, 72]. Однако структурная особенность  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{i\text{-Pr}}]$  заключается в том, что уже при 293К аксиальные расстояния  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$  и  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{L}}$  составляют 2.130 и 2.143 Å соответственно, тогда как экваториальные расстояния  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$  существенно короче и равны 1.975 Å. Исследование структурной динамики  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{7}^{i\text{-Pr}})]_{\infty}$  показало, что в области 123–293К она очень похожа на описанную выше для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Pr}}]$  в диапазоне 115–203К, т.е. уже после структурного фазового перехода. Это дает основания полагать, что температура перехода для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{i\text{-Pr}}]$  выше 293К. К сожалению, попытки получения высокотемпературной модификации путем нагревания оказались безуспешны, поскольку при 325К комплекс разлагался. Достичь состояния термически недоступной температурной фазы удалось лишь путем фотовозбуждения [73].

Твёрдая фаза  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Et}}]$  также состоит из полимерных цепей с мотивом «голова-голова» (рис. 45, *b*) [1, 5, 7, 8]. Несмотря на сходство кристаллических упаковок с  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{i\text{-Pr}}]$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Pr}}]$ , зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Et}}]$  имеет совершенно иной характер – значение  $\mu_{\text{эфф}}$  резко возрастает при понижении температуры до 220К (рис. 49). При комнатной температуре величина  $\mu_{\text{эфф}}$  близка к теоретическому значению 2.45  $\mu_{\text{B}}$  для системы практически невзаимодействующих спинов ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и НР в расчете на фрагмент  $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Et}}\}$ . При охлаждении до  $\sim 225\text{K}$  величина  $\mu_{\text{эфф}}$  постепенно уменьшается до  $\sim 2.3 \mu_{\text{B}}$ , поскольку короткое аксиальное расстояние  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{L}}$  (2.237(4) Å) служит причиной преобладания вклада антиферромагнитных обменных взаимодействий между ПМЦ. Происходящая при  $\sim 220\text{K}$  структурная перестройка в основном затрагивает узлы  $\text{CuO}_4\text{N}_2$  и связана с резким сокращением расстояний между атомами Cu и координированными атомами N пиразольных гетероциклов от 2.375(5) Å (295К) до 2.079(4) Å (188К). Одновременно с этим в узлах  $\text{CuO}_6$  происходит небольшое увеличение аксиальных расстояний  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{L}}$  (от 2.237(4) Å при 295К и до 2.260(3) Å при 188К). Такое, казалось бы, незначительное увеличение расстояния между ПМЦ приводит к резкому ослаблению вклада антиферромагнитных взаимодействий и увеличению вклада ферромагнитных взаимодействий в обменных кластерах  $\text{>N}\cdot\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}\cdot\text{N}\text{<}$ . Описанный скачок величины  $\mu_{\text{эфф}}$  вверх при понижении температуры представляет собой необычное явление, которое крайне редко встречается при исследовании магнитных аномалий в КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с НР [1, 5, 7, 8].

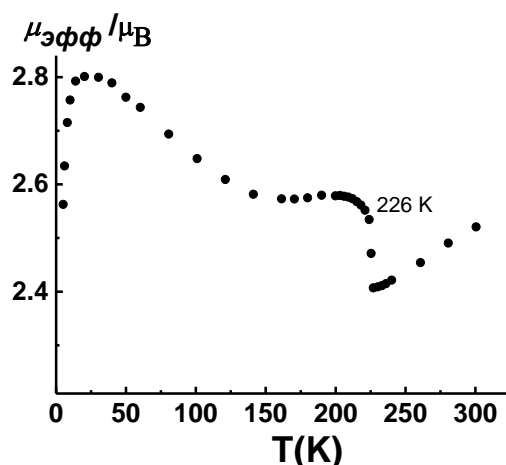


Рис. 49. Зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 7\text{Et}]$

Необычный характер магнитной аномалии для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 7\text{Et}]$  инициировал исследования синтетической системы, в которую был введен его модифицированный аналог, имеющий дополнительный метильный заместитель в положении 3 пиразольного цикла нитроксила **19** [18, 19]. При взаимодействии  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$  с **19** в смеси  $\text{Et}_2\text{O}$ –гексан при соотношении реагентов, равном 1:1, в твёрдую фазу выделяются кристаллы, образованные чередующимися молекулами двух КС:  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{19}_2$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{19}_2]$  в соотношении 1:1. В вершинах квадратной бипирамиды центрального атома Cu трёхъядерной молекулы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{19}_2$  находятся атомы O групп NO, атомы N занимают вершины квадратных пирамид у концевых атомов Cu. В мооядерном КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{19}_2]$  парамагнитные лиганды координированы только атомами  $\text{O}_L$ , находящимися в экваториальных положениях искаженного октаэдра. Низкотемпературное рентгеноструктурное исследование позволило установить, что охлаждение кристаллов ниже 225К вызывает гигантское перемещение соседних молекул, завершающееся трансформацией молекулярной структуры в цепочно-полимерную (рис. 50). При этом квадратно-пирамидальное окружение терминального атом Cu трёхъядерной молекулы дополняется до бипирамидального за счет атома N пиразольного цикла соседней молекулы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{19}_2]$ , что сопровождается большим сокращением межмолекулярных расстояний: от 4.398(5) Å (295К) до 2.460(10) Å (150К). Удалось показать, что при нагревании низкотемпературной фазы выше 270К цепочно-полимерная структура разрушается, и соединение вновь превращается в два молекулярных КС, смесь мооядерного и трёхъядерного комплекса. В ходе колоссальной структурной перестройки при понижении температуры происходит выравнивание структурных характеристик во всех координационных узлах  $\text{CuO}_4\text{N}_2$  и  $\text{CuO}_6$ , которое сопровождается значительными изменениями расстояний между парамагнитными центрами: несколько увеличиваются расстояния Cu– $\text{O}_L$  в бывшей трёхъядерной молекуле от 2.333(2) Å (295К) до 2.337(8) Å (115К), и на гораздо большую величину возрастают расстояния Cu– $\text{O}_L$  в изначально мооядерных молекулах  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{19}_2]$  – от 2.009(2) при 295К до 2.337(8) Å при 150К.

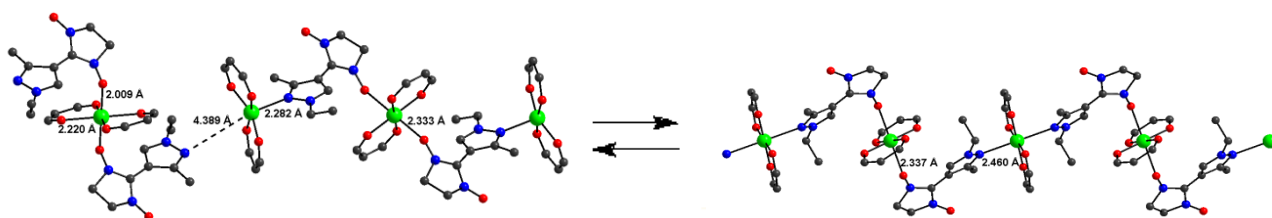


Рис. 50. Трансформация комплекса  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{19}_2][\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{19}_2]$

Термоиндуцируемая реакция, в ходе которой существенно изменяются расстояния между ПМЦ, сопровождается магнитной аномалией на кривой зависимости  $\chi \cdot T(T)$  (рис. 51). Резкое возрастание величины  $\chi \cdot T$  обусловлено изменением характера обменного взаимодействия в половине обменных кластеров  $\text{>N}\cdot\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}\cdot\text{N}<$  с сильного антиферромагнитного на ферромагнитное при охлаждении и, наоборот, с ферромагнитного на антиферромагнитное при нагревании. Магнетохимическое исследование также обнаружило, что магнитная аномалия на кривой зависимости  $\chi \cdot T(T)$  сопровождается воспроизводимо регистрирующимся гистерезисом шириной почти в 50К, соответствующим протеканию топотактической реакции координационной полимеризации–деполимеризации  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{19}_2][\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{19}_2] \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{19}]$

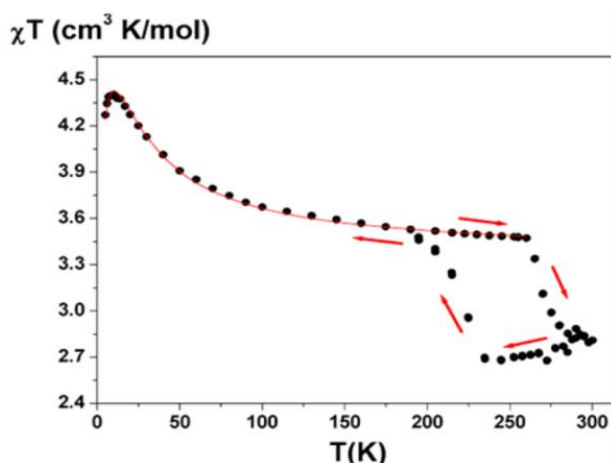
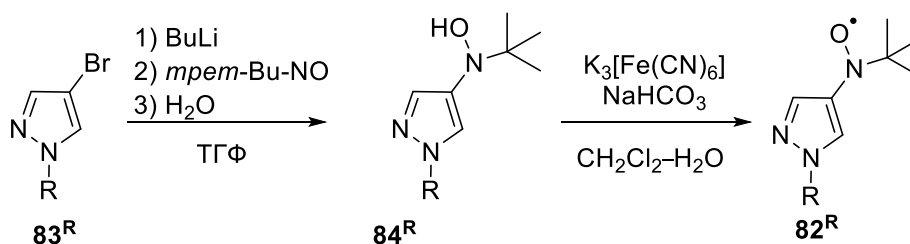


Рис. 51. Зависимость  $\chi \cdot T(T)$  для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\mathbf{19}_2][\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{19}_2]$ .

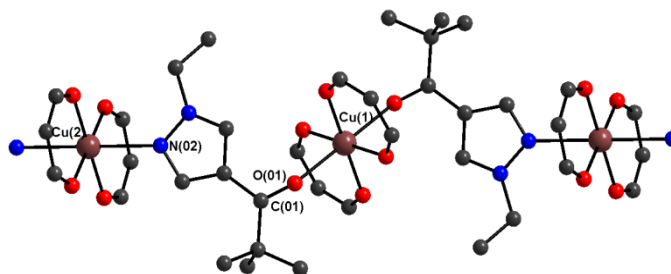
В работе [74] описана группа КС на основе *N*-алкилпиразолил-замещённых *трет*-бутилнитроксидов  $\mathbf{82}^{\text{R}}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$ ), которые служат своеобразными модифицированными аналогами вышеописанных ННР  $\mathbf{7}^{\text{R}}$ . Получение гидросиламинов  $\mathbf{84}^{\text{R}}$  из 1-алкил-4-бром-1*H*-пиразолов  $\mathbf{83}^{\text{R}}$  проводилось по известной методике (рис. 52) [74]. Попытки окисления гидросиламинов  $\mathbf{83}^{\text{R}}$  с использованием  $\text{PbO}_2$  и  $\text{NaIO}_4$  приводили к образованию побочных продуктов. Это стимулировало исследователей к поиску более эффективных способов синтеза радикалов  $\mathbf{82}^{\text{R}}$ . Было найдено, что действие на  $\mathbf{84}^{\text{R}}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутствии  $\text{NaHCO}_3$  в смеси растворителей  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  позволило достичь количественных выходов целевых нитроксидов.



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

**Рис. 52.** Схема синтеза *tert*-бутилнитроксидов  $\mathbf{82}^{\text{R}}$

Комплексы, имеющие цепочно-полимерное строение с мотивом «голова-голова», были получены при взаимодействии  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  со свежеприготовленными  $\mathbf{82}^{\text{R}}$  в гексане или гептане. При этом в случае проведения реакции в гексане все соединения получены в виде сольватов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{R}}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ , тогда как при использовании гептана в твёрдую фазу выделялись сольваты КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Me}}] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Et}}] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ , (рис. 53) и КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Pr}}]$  и  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Bu}})]$ , не содержавшие сольватных молекул. Поскольку твёрдые фазы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Me}}] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{R}}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$  легко теряют сольватные молекулы и разлагаются при комнатной температуре в течение нескольких суток, то для них не удалось получить надежных магнетохимических данных и построить магнитно-структурные корреляции.



**Рис. 53.** Фрагмент цепи с мотивом «голова-голова» в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Et}}]$

На рис. 54 приведены экспериментальные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Me}}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Et}}] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Pr}}]$ . Для КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Me}}]$  значение  $\mu_{\text{эфф}}$  при 310К составляет 2.54  $\mu_{\text{B}}$ , что соответствует теоретической чисто спиновой величине 2.45  $\mu_{\text{B}}$  для двух невзаимодействующих спинов с  $S = 1/2$  (рис. 54). При охлаждении до 115К величина  $\mu_{\text{эфф}}$  постепенно возрастает до 2.64  $\mu_{\text{B}}$ , указывая на доминирование слабых ферромагнитных обменных взаимодействий. Ниже 115К наблюдается резкое уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  до значения 1.88  $\mu_{\text{B}}$ , характерного для систем с одним неспаренным электроном. Для сольвата  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Et}}] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$  при понижении температуры величина  $\mu_{\text{эфф}}$  сначала плавно уменьшается от 2.49 до 2.35  $\mu_{\text{B}}$ , затем резко падает при пересечении области 200–180К до 1.90  $\mu_{\text{B}}$  (рис. 25). Аналогичная зависимость наблюдалась и для КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Et}}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$  В случае

[Cu(hfac)<sub>2</sub>82<sup>Pr</sup>] величина  $\mu_{эфф}$ , равная 2.04  $\mu_B$  при 300К, постепенно уменьшается, выходя на плато  $\sim 1.93 \mu_B$  ниже 260К (рис. 54). По-видимому, для КС [Cu(hfac)<sub>2</sub>82<sup>Pr</sup>] и [Cu(hfac)<sub>2</sub>82<sup>Bu</sup>] с большими по длине алкильными заместителями R в пиразольном цикле 82<sup>R</sup> температура магнитной аномалии смещается в область >300К, однако достичь области фазового перехода не удалось, поскольку даже при незначительном нагревании (>320К) комплексы разлагаются.

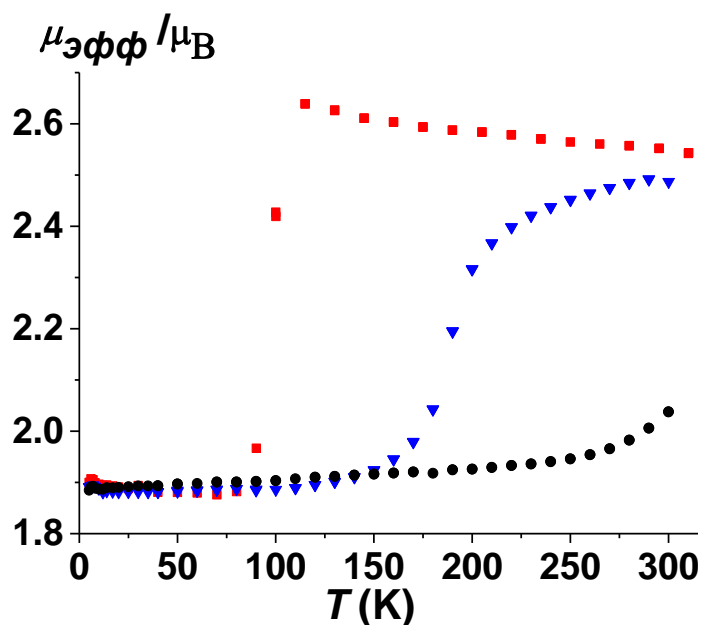


Рис. 54. Зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  для [Cu(hfac)<sub>2</sub>82<sup>Me</sup>] (■), [Cu(hfac)<sub>2</sub>82<sup>Et</sup>] $\cdot$ 0.5C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> (▼) и [Cu(hfac)<sub>2</sub>82<sup>Pr</sup>] (●)

В работе [75] было показано, что КС состава [Cu(hfac)<sub>2</sub>82<sup>R</sup>] проявляют эффекты фотопереключения. На соединении [Cu(hfac)<sub>2</sub>82<sup>Me</sup>] был продемонстрирован эффект захвата возбужденного спинового состояния (англ. **LIEST**=Light-Induced Excited Spin State Trapping). Более того, при облучении монокристалла светом может происходить быстрое переключение спиновых триад из сильносвязанного в слабосвязанное состояние и, как следствие, структурная перестройка с увеличением объема элементарной ячейки; из-за неоднородного поглощения света создаются деформационные напряжения в объеме монокристалла, что и приводит к его измельчению. При этом сформированный таким образом тонкослойный поликристаллический образец не только сохраняет все магнитные свойства своего кристаллического аналога, но и приобретает улучшенные характеристики с точки зрения изучения особенности фотопереключения (высокая температура наблюдения LIEST-эффекта, эффективность фотооблучения образца) методом ЭПР.

Изучение температурной динамики структуры [Cu(hfac)<sub>2</sub>82<sup>Et</sup>] $\cdot$ 0.5C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> показало, что в узлах CuO<sub>6</sub> и CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> в области 240–190К регистрируется небольшое уменьшение аксиальных расстояний Cu–O<sub>L</sub> на 0.078 Å. Дальнейшее понижение температуры до 150К вызывает резкое сокращение длин связей Cu–O<sub>L</sub> от 2.209(3) до 2.032(3) Å. Аналогичная температурная динамика

структуры наблюдается при исследовании  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Et}}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ . Структурные изменения, происходящие в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Et}}] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Et}}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ , объясняют вид экспериментальной зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ . Наблюдаемые в области 150–190К сокращения расстояний между ПМЦ приводят к снижению величины  $\mu_{\text{эфф}}$ . При понижении температуры в твёрдых фазах КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Me}}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Me}}] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$  не было зарегистрировано существенных сокращений расстояний  $\text{Cu}-\text{O}_L$  в узлах  $\text{CuO}_6$ , во всей области проведенных измерений они соответствуют высокоспиновому состоянию кластеров  $>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\bullet\text{N}<$ . В случае  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Pr}}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$  расстояния  $\text{Cu}-\text{O}_L$  при 240К составляют 2.220(3) Å, что заметно короче, чем в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Et}}] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ . При понижении температуры до 8 К они сокращаются до 2.019(2) Å. Для КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{82}^{\text{Bu}}] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$  уже при 240К атомы  $\text{O}_{\text{NO}}$  располагаются в экваториальных положениях ( $\text{Cu}-\text{O}_L = 2.000(2)$  Å,  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}} = 1.930(2)$  Å), вытесняя в аксиальные два атома  $\text{O}_{\text{hfac}}$  ( $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}} = 2.358$  Å), что уже при комнатной температуре соответствует геометрии низкоспинового состояния обменных кластеров  $>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\bullet\text{N}<$ .

Ранее неоднократно высказывалось предположение, что для всех вышеописанных КС движущей силой структурных перестроек, сопровождаемых магнитными аномалиями, служит возникновение обменных взаимодействий антиферромагнитного характера между неспаренными электронами ПМЦ при переходе  $\text{NO}$ -групп в экваториальные позиции. Фактически, сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия в обменных кластерах  $>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\bullet\text{N}<$  служат определённой добавкой к энергии связи  $\text{Cu}-\text{O}_L$ , что обуславливает понижение свободной энергии твёрдой фазы. Такой обмен, и, следовательно, такая добавка невозможны для КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с диамагнитными лигандами. Для подтверждения этого предположения авторы работы [74] разработали методы получения диамагнитных структурных аналогов нитроксидов  $\mathbf{82}^{\text{R}}$  – пивалоилалкилпиразолов  $\mathbf{85}^{\text{R}}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}$ ).

Предварительно синтезированные по реакции Вильсмейера альдегиды  $\mathbf{87}^{\text{R}}$  вводили в реакцию с *трет*-BuLi, в результате которой были получены спирты  $\mathbf{88}^{\text{R}}$ . Далее  $\mathbf{88}^{\text{R}}$  окисляли действием хлорхромата пиридиния (PCC) в соответствующие кетоны  $\mathbf{85}^{\text{R}}$  (рис. 55).

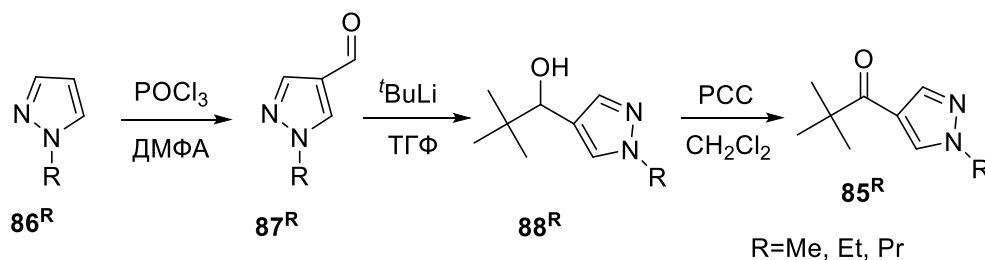


Рис. 55. Схема синтеза  $\mathbf{85}^{\text{R}}$



При взаимодействии  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\mathbf{85^R}$  были получены близкие по строению КС, что позволило сопоставить магнитно-структурные корреляции для КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с нитроксилами  $\mathbf{82^R}$  и с их диамагнитными аналогами  $\mathbf{85^R}$ . Из-за различной способности включать сольватные молекулы гептана изоструктурные КС на основе  $\mathbf{82^R}$  и  $\mathbf{85^R}$  были получены только в случае  $\text{R} = \text{Me}$ . Тем не менее, сравнение строения цепей в КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с нитроксилами  $\mathbf{82^R}$  и КС с пивалоилалкилпиразолами  $\mathbf{85^R}$  показало, что они имеют близкие характеристики. Низкотемпературное рентгеноструктурное исследование и изучение полученных соединений методом ЭПР не зарегистрировало изменений структуры, связанных с изменением расстояний между атомами меди и координированными функциональными группами диамагнитного лиганда. Этот экспериментальный факт подтверждает гипотезу о необходимости наличия неспаренного электрона лиганда для реализации фазовых превращений, связанных с переориентацией ян-теллеровской оси в координационных узлах, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , в данном классе соединений.

Все вышеупомянутые гетероспиновые КС, проявляющие магнитные аномалии, получены на основе стереохимически нежесткой матрицы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ , которая таит в себе колоссальную неоднозначность в отношении состава и структуры продуктов, образующихся при ее взаимодействии с полифункциональными нитроксилами. Этот факт весьма осложняет разработку методов синтеза гетероспиновых соединений.

Группой исследователей под руководством Ишиды [76] были обнаружены примеры молекулярных КС  $\text{Cu}(\text{II})$  с НР, проявляющих сходные магнитные аномалии, на основе другой хелатной матрицы, которая в тоже время выступает в роли парамагнитного лиганда. В данной работе описаны КС  $[\text{Cu}^{2+}(\mathbf{89})(\mathbf{89})]_2(\text{BF}_4)_2$  и  $[\text{Cu}^{2+}(\mathbf{89})(\mathbf{89})]_2(\text{ClO}_4)_2$ , содержащие одновременно *o*-пиридил-замещённый *трет*-бутилнитроксил  $\mathbf{89}$  и продукт его восстановления – диамагнитное производное  $\mathbf{89}$ . Лиганд  $\mathbf{89}$  был синтезирован по описанной выше схеме для  $\mathbf{82^R}$  путем взаимодействия бутиллития с 2-бромпиридином и последующего добавления в реакционную смесь 2-метил-2-нитрозопропана. Полученный гидроксилламин  $\mathbf{90}$  окисляли действием  $\text{Ag}_2\text{O}$  (рис. 56) [77].

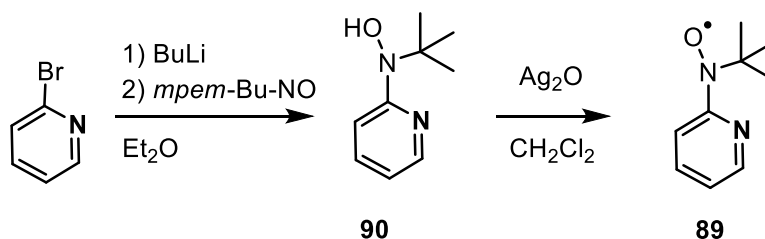
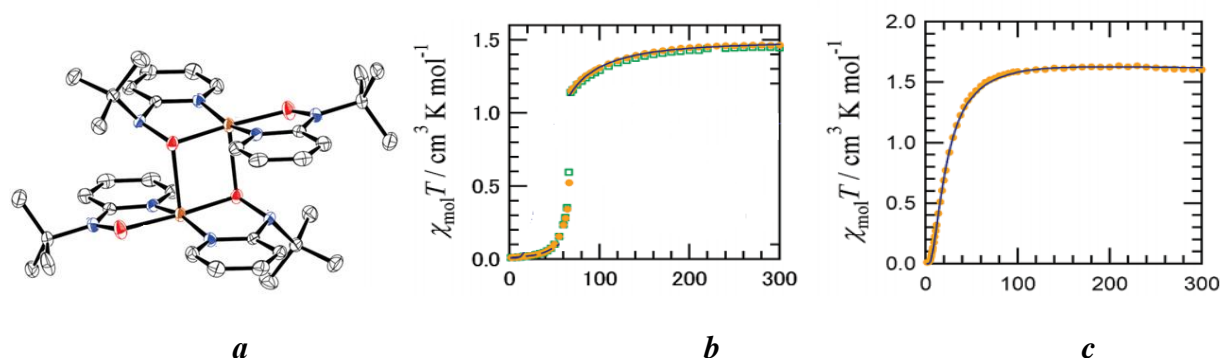


Рис. 56. Схема синтеза НР  $\mathbf{89}$

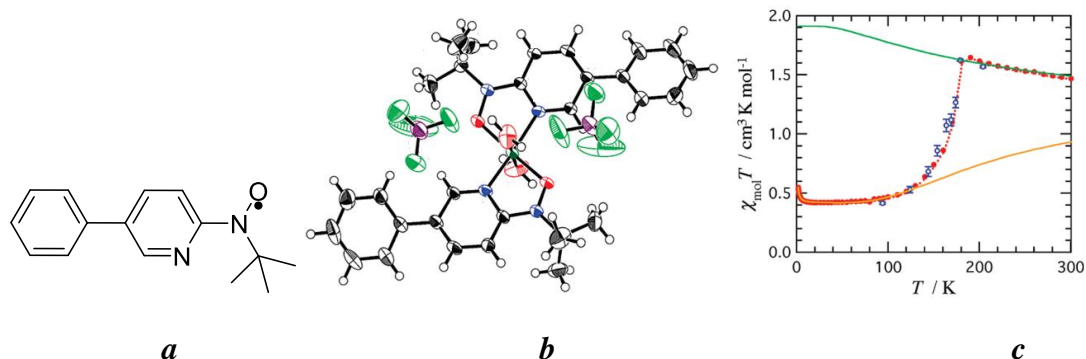
В твердой фазе хелатные катионы  $[\text{Cu}^{2+}(\mathbf{89})(\mathbf{89})]^+$  связаны в димеры за счет мостиковой координации атомов O  $\mathbf{89}$  (рис. 57, *a*). Проведенные измерения магнитных свойств показали, что в  $[\text{Cu}^{2+}(\mathbf{89})(\mathbf{89})]_2(\text{ClO}_4)_2$  взаимодействие между ПМЦ имеет ферромагнитный характер во всем интервале температур (рис 57, *c*), тогда как для  $[\text{Cu}^{2+}(\mathbf{89})(\mathbf{89})]_2(\text{BF}_4)_2$  при 64К регистрируется резкое уменьшение величины  $\chi \cdot T$  (рис. 57, *b*). Структурное исследование данного соединения при различной температуре показало, что после прохождения точки перехода атомы O групп NO остаются в экваториальном положении, в то время как для всех остальных вышеописанных соединений именно происходящие перестройки координационных полиэдров, связанные с переориентацией ян-теллеровской оси, сопровождались изменением вкладов различных каналов обменных взаимодействий между ПМЦ. Было показано, что даже незначительный выход атомов O из хелатной плоскости сопровождается настолько существенным уменьшением вклада взаимодействий между неспаренными электронами иона Cu(II) и NO-групп через ортогонально расположенные орбитали, что приводит к полной компенсации спинов и объясняет практически диамагнитные свойства низкотемпературной фазы.



**Рис. 57.** Строение комплексного катиона  $[\text{Cu}^{2+}(\mathbf{89})(\mathbf{89})]_2^{2+}$  (*a*) и зависимости  $\chi \cdot T(T)$  для  $[\text{Cu}^{2+}(\mathbf{89})(\mathbf{89})]_2(\text{BF}_4)_2$  (*b*) и  $[\text{Cu}^{2+}(\mathbf{89})(\mathbf{89})]_2(\text{ClO}_4)_2$  (*c*)

Несколько позже той же группой авторов были описаны хелатные КС  $[\text{Cu}(\mathbf{89})_2]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  и  $\text{BF}_4^-$ ), которые не проявляли магнитных аномалий [20]. Также в работе [20] описано хелатное КС  $[\text{Cu}(\mathbf{90})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ , основное спиновое состояние которого переключается между спинами с  $S = 1/2$  и  $3/2$  при 175К (рис. 58, *b, c*). Было показано, что при нагревании пространственная группа симметрии для этого соединения изменяется с  $\text{P}2_12_12_1$  на  $\text{C}222_1$ , в то время как атомы O групп NO не изменяют своего положения и остаются в экваториальной плоскости координационного узла  $\text{CuO}_4\text{N}_2$ . Поскольку ранее в литературе отмечалось, что из числа геометрических параметров определённое влияние на вклад в характер магнитной аномалии различных каналов обменных взаимодействий оказывают и величины углов, под которыми располагаются орбитали, несущие неспаренные электроны, то в данном случае было

проведено детальное исследование зависимости торсионных углов  $\angle\text{Cu-O-N-C2py}$  от температуры. Было показано, что в ходе фазового превращения действительно имеет место деформация, сильно изменяющая данные параметры, которая приводит к изменению спиновой мультиплетности обменного кластера, располагающегося в хелатном узле.



**Рис. 58.** Строение **90** (a),  $[\text{Cu}(\mathbf{90})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  (b) и зависимости  $\chi \cdot T(T)$  (c) для комплекса  $[\text{Cu}(\mathbf{90})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ .

Обобщая приведенные в настоящем литературном обзоре данные по магнитно-структурным корреляциям КС, проявляющих магнитные аномалии, и выделяя моменты, важные для настоящей работы, сделаем вывод, что модификация парамагнитного лиганда – один из эффективных методов воздействия на физические свойства гетероспинового КС.

Отметим также, что магнитные свойства гетероспиновых КС исследуются не только методом статической магнитной восприимчивости, но и радиоспектроскопическими методами. Соединения  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с НР оказались ценными объектами для исследования методом ЭПР внутримолекулярных обменных взаимодействий в твердых фазах гетероспиновых КС, проявляющих эффекты СП. Так, авторы [78] показали, каким образом отражается динамика перехода от высокоспинового к низкоспиновому состоянию на характере спектров ЭПР для гетероспинового КС. Более того, им удалось объяснить возникновение величины  $g < 2$  при образовании гетероспинового КС иона  $\text{Cu}^{2+}$  с НР. Это нетривиальный результат, поскольку значение  $g$  отдельно для НР и  $\text{Cu}^{2+}$  всегда больше 2.

В работе [79] был исследован эффект термопереключения гетероспиновых КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Me}}]$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Pr}}]$ . С помощью фотоиндуцируемой спектроскопии показано, что магнитно-структурный переход проявляется в их ИК-спектрах среднего диапазона в появлении или исчезновении новых характеристических полос поглощения, соответствующих либо только высокоспиновому, либо только низкоспиновому состоянию. Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии было доказано, что не существует «переходного состояния» в аксиально искаженном октаэдрическом координационном окружении иона  $\text{Cu}^{2+}$ , а плавный переход на кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  обусловлен различным долевым соотношением высокоспиновых и низкоспиновых обменных кластеров в гетероспиновом КС.

## 1.4. Использование нитроксильных радикалов в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии

Магнитно-резонансная томография (МРТ) широко используется в современной медицинской диагностике для неинвазивного и эффективного исследования патологических изменений различных органов и систем организма. Фундаментальную основу визуализации в МРТ, с помощью которой стало возможным быстрое и неинвазивное исследование тканей живых организмов, а также эффективная визуализация патологических процессов, составляет различие скорости спин-решеточной (T1) и спин-спиновой (T2) релаксации протонов [80, 81]. Различные импульсные последовательности, применяющиеся в МРТ, позволяют получать изображения, контраст на которых определяется временами T1 или T2 релаксации. Но даже при современном уровне развития техники не всегда удается достичь достаточного уровня визуализации исследуемой ткани. Для усиления уровня сигнала от патологических очагов используются специальные соединения, обладающие способностью проникать в патологические очаги и усиливать контраст на T1– или на T2– взвешенных изображениях (T1–ВИ и T2–ВИ). В основном это комплексы Gd(III) с полидентатными лигандами, например, депротонированной диэтилентриаминпентауксусной кислотой (препараты «Magnevist», «Omniscan»). Иногда используются соединения Mn или Fe («Teslascan», «Abdoscan»). Однако, несмотря на высокую контрастность изображений, получаемых при использовании данных препаратов, их применение связано с определенными рисками. Описаны случаи проявления анафилактических реакций со стороны иммунной системы и повреждения почек [82]. По этой причине ускоряющий спиновую релаксацию парамагнитный ион металла обычно вводят в виде координационного соединения с органическим лигандом. Такие лиганды должны не только гасить заряд на ионе металла, но и прочно удерживать его в комплексе, поскольку организм человека обладает очень низкой толерантностью к свободным ионам переходных металлов. Увеличить термодинамическую устойчивость возможно за счет хелатного эффекта лигандов, поскольку при комплексообразовании для ионов редкоземельных элементов и высокоспиновых ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , обладающих электронной конфигурацией  $d^5$ , энергия стабилизации кристаллическим полем равна нулю. Однако ограничение числа координационных мест (не более 6–9) ставит предел в термодинамической устойчивости этих КС. С другой стороны, при использовании объемных хелатных лигандов происходит возрастание расстояний между парамагнитными центрами и молекулярным окружением среды, что вызывает стерические затруднения, и уменьшает эффективность взаимодействия ядерных спинов с неспаренными электронами ионов металла. Кроме того, специально синтезируемые для этих целей полидентатные лиганды типа этилентриаминпентауксусной кислоты не принадлежат к числу

естественных метаболитов и являются чужеродными объектами для живых организмов. Альтернативным подходом к решению проблемы безопасности применяемых контрастных агентов может оказаться использование органических парамагнетиков на основе нетоксичных стабильных нитроксильных радикалов [83]. Применение органических свободных радикалов *in vivo* давно рассматривается как альтернатива контрастным агентам, содержащим парамагнитные металлы переходных рядов. Для повышения кинетической устойчивости органических свободных радикалов, т.е. для снижения химической активности парамагнитных центров, их стараются окружать объемными заместителями, что снижает доступность парамагнитных органических фрагментов для молекул воды, и делает возможным использование соединений в медицинской практике, в частности, в качестве контрастных агентов для МРТ [84]. Дополнительным достоинством органических парамагнетиков служит возможность целенаправленной модификации их структуры с целью создания эффективных МР-контрастных агентов, способных к избирательной локализации в тканях [85]. По этой причине, фактически, с момента возникновения химии стабильных НР, предпринимались многократные попытки их использования в качестве контрастных средств. В исследованиях *in vivo* использовались соединения ряда пирролидин-N-оксида или пиперидин-N-оксида [86] (рис. 59).



Рис. 59. Производные пирролидин-N-оксида (a) и пиперидин-N-оксида (b).

Однако выяснилось, что, во-первых, 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 соответствующих диамагнитных гидросиламинных производных или диспропорционировали в кислых средах на оксаммониевую соль и гидросиламин, теряя парамагнетизм (рис. 60) [87].

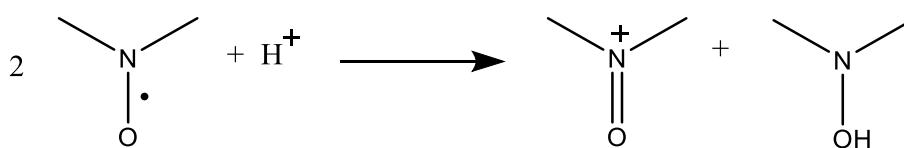


Рис. 60. Схема восстановления НР

Скорости потери парамагнитных свойств НР отличаются друг от друга в разных частях живого организма. Так, было показано, что в присутствии аскорбата Na в тканях мозга мыши гашение ЭПР сигнала составляет 50–70%, в крови – 50–90%, что может указывать на разную восстановительную способность тканей. Также показано, что положительно заряженные НР не проникают в головной мозг, в то время как нейонные и отрицательно заряженные проникают через гематоэнцефалический барьер [88].

С одной стороны, для всех нитроксидов устойчивость радикала зависит от степени экранирования нитроксильной группы. С другой стороны, излишняя стерическая затрудненность парамагнитного фрагмента затрудняет подход молекулы воды, тем самым понижая контрастирующие свойства радикала. В случае ННР определенный вклад в повышение их кинетической устойчивости вносит делокализация неспаренной электронной плотности по протяженному многоатомному фрагменту, строение которого обеспечивает повышенную доступность парамагнитного фрагмента для молекул воды.

НР 2-имидазолинового ряда (рис. 61) оказались перспективными для использования в качестве контрастных агентов для МРТ. Твердые фазы данных радикалов стабильны при длительном хранении при 5–10°C и их водные растворы также устойчивы при различных значениях pH. Их отличает низкая токсичность, высокая растворимость в воде, и хорошие визуализационные свойства по отношению к патологическим очагам [24, 25].

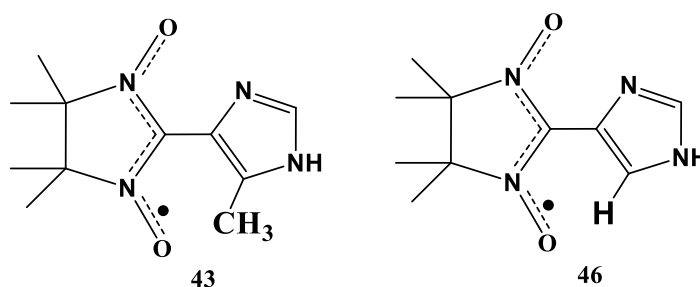
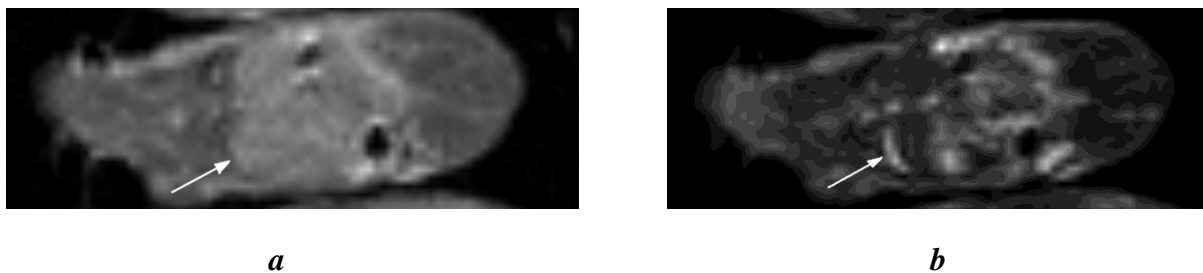


Рис. 61 Нитроксильные радикалы **43** и **46**

Как известно, в организме человека величина pH изменяется в диапазоне от 1.4 в желудке до 7.4 в крови. Изменение T2 времен релаксации водных растворов **43** и **46** показало, что эти нитроксиды устойчивы как к восстановлению, так и к диспропорционированию в широком диапазоне pH. Изменение pH не сказывалось на релаксивности веществ, как у свежеприготовленных растворов, так и по прошествии 5–7 недель, что свидетельствовало о кинетической устойчивости растворов этих веществ. Это позволяло использовать и энтеральный, и инъекционный способы введения нитроксидов.

На рис. 62 приведены изображения грудной клетки мыши после однократного внутривенного введения радикала **43**. На T1-ВИ видно, что введенный препарат повышает

сигнал в очаге отечно-экссудативного характера. Проникновение препарата в него происходит достаточно быстро (на 10–15-ой минуте после внутривенного введения) и продолжается, по крайней мере, до 60–120-ой минуты после введения. На T2-ВИ четко визуализируется накопление жидкости в плевральной полости (плеврит). Нитроксил **46** также проникает в очаг воспаления, но несколько слабее визуализируется на T1-ВИ. Однако усиления сигнала от нормальных тканей установлено не было, за исключением мочевого пузыря, что связано с накоплением контрастных метаболитов в моче [89].



**Рис. 62.** МР-изображение с T1- (*a*) и T2-релаксацией (*b*)

## 1.5. Заключение и постановка задач исследования

Обобщая приведенные в настоящем литературном обзоре данные, следует отметить, что к настоящему времени накоплен большой объём информации, связанный с синтезом и исследованием кинетически стабильных НР и гетероспиновых КС с ними. На примере многочисленных исследований показано, что разработка новых синтетических подходов к получению НР является эффективным методом воздействия на физические свойства получаемых соединений. К числу широко изучаемых органических парамагнетиков – НР относятся органические парамагнетики – так называемые иминонитроксильные или нитронилнитроксильные радикалы. В подтверждение этого можно отметить, число структурно охарактеризованных НР данного ряда и КС переходных металлов с ними превышает 2000 [90]. В исследованном ряду соединений подавляющее большинство производных НР 2-имидазолинового ряда отличаются заместителем R в положении 2 2-имидазолинового цикла. Это обусловлено особенностью синтеза данных НР, а именно: их большей доступностью. Варьирование же заместителей в положениях 4 и 5 представляет собой значительно более сложную синтетическую задачу, хотя её решение позволяет существенно изменять пространственную доступность парамагнитного органического фрагмента. Такая вариация может также совершенно специфически отразиться и на молекулярной структуре, кристаллической упаковке и магнитных свойствах гетероспинового КС.

Замена метильных групп на более объёмные группы в положениях 4 и 5 2-имидазолинового цикла несомненно может увеличить экранирование нитроксильной группы и повысить тем самым кинетическую устойчивость радикала в водных растворах, что благоприятно для использования НР в медицинской практике, в частности, в качестве контрастных агентов для МРТ. Здесь следует отметить, что проводимые замены метильных групп на другие заместители могут приводить к возникновению хиральных центров, как в случае описанных метил-этил-замещённых ННР **52** [35], что может вызывать известные осложнения, вызываемые использованием неразделённых оптических изомеров [34].

В связи с этим в настоящей работе внимание было сконцентрировано на разработке синтеза оптически неактивных спироциклопентилзамещённых 2-имидазолин-3-оксид-1-оксилов, исследовании потенциальной возможности их применении в качестве контрастного агента для МРТ и синтезе гетероспиновых КС, которые, как предполагалось, могли бы составить новую группу КС, способных проявлять эффект СП.



## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе перечислены реактивы, использованные для синтеза всех соединений, дано описание инструментальных методов исследования образцов и прописи синтезов органических веществ и гетероспиновых КС на основе  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  и новых ННР.

### 2.1. Приборы и методы измерений

ИК-спектры образцов, запрессованных в таблетки с  $\text{KBr}$ , записывались на спектрофотометре VECTOR-22 фирмы Bruker. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Stuart. Микроанализы выполняли в Новосибирском институте органической химии СО РАН им Н. Н. Ворожцова на CHNS-анализаторе EURO EA3000. Спектры ЯМР регистрировали на приборах «Bruker AV-300» (300 МГц для  $^1\text{H}$ ) и Bruker AV-400 (400.13 МГц для  $^1\text{H}$ ) при температуре 25–30°C. Спектры стационарного ЭПР X-диапазона  $10^{-5}$  М растворов НР были получены к.ф.-м.н. Стась Д.В. Спектры были записаны в толуоле при комнатной температуре на спектрометре Bruker EMX и смоделированы в пакете Winsim v.0.96, значения изотропного g-фактора определяли с использованием в качестве стандарта твёрдого ДФПГ. Рентгенофазовый анализ проведен на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 PHASER.

Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов при нормальном давлении была исследована к.х.н. Богомяковым А.С. на SQUID-магнетометре MPMSXL (Quantum Design) в интервале температур 2–300К в магнитном поле 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости  $\chi$  определены с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент в зависимости от температуры вычисляли по формуле:

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

где  $N$ ,  $k$  и  $\beta$  – число Авогадро, постоянная Больцмана и магнетон Бора соответственно,  $\chi$  – парамагнитная молярная восприимчивость.

Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов при давлении  $1.01 \cdot 10^5 \leq P \leq 4.8 \cdot 10^8$  Па была исследована на магнитометрах SQUID MPMS-5 в температурном регионе 2–350К в магнитном поле 5 кЭ. Измерения были выполнены в медно-бериллиевой цилиндрической поршневой ячейке высокого давления LPC-15 (Japan Electrolab) при

использовании в качестве среды, передающей гидростатическое давление, масла Daphne 7373 [91–93]. Экспериментальные данные были скорректированы на вклад ячейки высокого давления в суммарное значение намагниченности. При расчете молярной восприимчивости дополнительно учитывался диамагнетизм атомов по аддитивной схеме Паскаля. Критические температуры  $T_{a\uparrow}$  и  $T_{a\downarrow}$  при  $P \sim 1.01 \cdot 10^5$  Па и  $P > 0.3 \cdot 10^8$  Па были определены как максимум производной на кривых  $d\mu_{эфф}/dT$ . Прилагаемое давление оценивалось по температуре перехода Sn высокой чистоты в сверхпроводящее состояние. Для Sn зависимость  $T_s(P)$  при давлении ниже 1.0 GPa определялась выражением:  $T_s(P) = T_s(P_0) - a \cdot P$ , где  $a = 0.495$  К·GPa<sup>-1</sup>,  $P_0$  – исходное атмосферное давление [94]. Точность калибровки давления составляла  $\pm 0.025$  GPa.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов был проведен д.х.н. Романенко Г.В., Полушкиным А.В., Летагиным Г.А. и Зверевой Д.П. Массивы отражений от монокристаллов получены на дифрактометрах Bruker AXS Smart Apex II ( $\lambda$ Mo K $\alpha$ , графитовый монохроматор), оснащенный низкотемпературной приставкой Helix (Oxford Cryosystems), и APEX DUO (поглощение учитывалось по программе SADABS, версия 2.10). Структуры решены прямым методом, уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов H частично локализованы в разностном синтезе электронной плотности, остальные рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жесткой группы. Все расчеты по решению и уточнению структур проводились по комплексу программ Bruker Shelxtl Version 6.14.

Расчет обменных параметров проводили методом нарушенной симметрии с использованием алгоритма Ямагучи и соавт. [112]. Все расчеты проводились с использованием кристаллографическими геометрий в рамках вычислительной процедуры UB3LYP/TZVP с помощью программного пакета Gaussian09.

Данные ЭПР были получены для поликристаллического порошка соединения  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  «голова-хвост» к.ф.-м.н. Вебером С.В., к.ф.-м.н. Барской И.Ю., д.ф.-м.н. Фединым М. В. на коммерческом ЭПР спектрометре Bruker Elexsys E580 в X-диапазоне (9 ГГц), оснащенный оборудованием для низкотемпературных измерений (Oxford Instruments temperature control systems).

Данные по температурной зависимости ИК-спектров были получены к.ф.-м.н. Вебером С.В., к.ф.-м.н. Барской И.Ю. и д.ф.-м.н. Фединым М.В. Спектры для поликристаллического порошка соединения  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  «голова-хвост» были измерены в среднем ИК-диапазоне со спектральным разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$  на коммерческом FTIR спектрометре (англ. *Fourier transform infrared spectroscopy*) Bruker Vertex 80v (Bruker Optics, Germany), оснащенный криостатом для низкотемпературных измерений в области гелиевых температур Oxford

OptistatCF и охлаждаемым жидким азотом МСТ детектором. Для приготовления образца использовалась стандартная процедура таблетирования поликристаллического порошка в КВг при давлении около 5 тонн на протяжении 5 минут. FTIR спектры монокристалла соединения  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  «голова-хвост» были измерены в среднем ИК-диапазоне  $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  в интервале температур  $80\text{--}300\text{ К}$  при использовании ИК микроскопа HYPERION 2000 (Bruker Optics, Germany), оснащенного МСТ детектором D316 и подключенного к FTIR-спектрометру Bruker Vertex 80v. Температурная приставка Linkam FTIR600 (Linkam Scientific Instruments, United Kingdom) с  $\text{BaF}_2$ -окнами использовалась для контроля над температурой монокристалла.

Спектры ЭПР для соединения  $\text{L}^{\text{Im-Me}}$  были получены Стрижаковым Р.К. Настройки ЭПР-спектрометра: частота 9.87 МГц, мощность 20 мВт, временная константа 10.24 мс, разрешение одного спектра 512 точек, время развёртки одного спектра 5.243 с, ширина развёртки 8.5 Гс, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 1.5–2 Гс. В качестве стандарта использовали раствор радикала TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил).

## 2.2. Исходные вещества

Для хроматографических процедур использовали пластины для ТСХ марки «Silica Gel 60 F<sub>254</sub>, aluminium sheets» фирмы Macherey-Nagel, силикагель марки «0.063–0.200 мм для колоночной хроматографии» фирмы Merck и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки «ч, для хроматографии». В работе без дополнительной очистки использовали реактивы: «Aldrich» – ДМФА (99.8%), ТГФ (99.9%),  $\text{NaIO}_4$  (99.8%),  $\text{Bu}^t\text{OK}$  (98%),  $\text{MnO}_2$  (85%), 1-бромпентан (99%), бромэтан (99%),  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (80%), 1-бромпропан (99%),  $\text{NaN}$  (60% в минеральном масле), 4-метил-5-имидазолкарбальдегид (99%), *n*-BuLi (2.5 М в растворе гексана), 3-бromo-4-метилпиридин (96%), 4-этилпиридин (98%); ЗАО «Экрос-1» –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (осч),  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (хч); «Экрос» – *n*-гептан (эталонный), *n*-гексан (хч), ацетон (осч),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (хч),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (чда), ДМСО (хч); ООО «Кузбассоргхим» –  $\text{Et}_2\text{O}$  (чда); «Merck» – пиридин-3-карбальдегид (98%); ЗАО «Мосреактив» – этилацетат (ч); «Реахим» – КОН (ч),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (хч),  $\text{I}_2$  (хч),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (чда),  $\text{Br}_2$  (ч); ЗАО «Сода» –  $\text{NaHCO}_3$  («сода пищевая»),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (хч); ОГУП «Омская фармацевтическая фабрика» –  $\text{EtOH}$  (95%).

Используемые в работе  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  [95], бис-трибромид-2-диметиламинометил-1,3-бис(диметилимино)пропан [96], 4-метилникотинальдегид [97] и 4-этилникотинальдегид [97, 98] были получены по известным методикам.

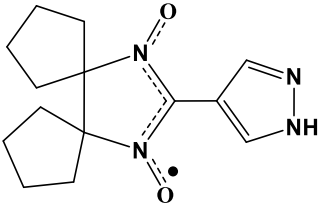
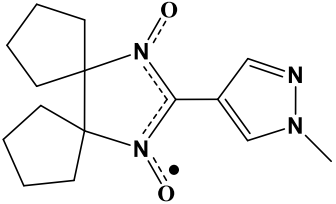
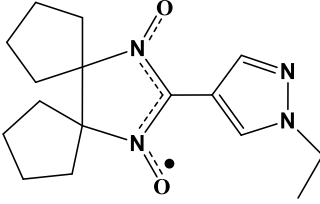
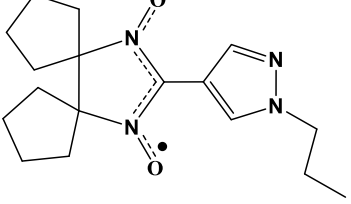
## 2.3. Синтез соединений

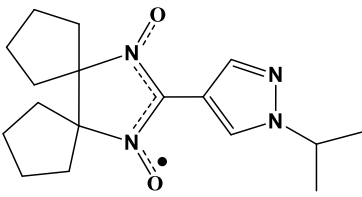
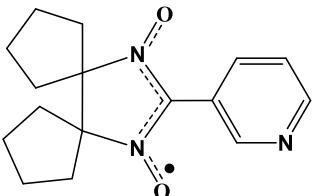
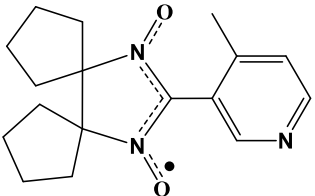
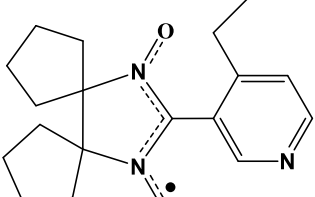
### 2.3.1. Синтезированные соединения

В данном разделе приведена сводная таблица (табл. 3) синтезированных органических лигандов. Для облегчения восприятия каждому соединению присвоен шифр, который фигурирует в экспериментальной части и в обсуждении результатов работы.

Т а б л и ц а 3

Перечень синтезированных лигандов

Обозначение	Формула	Название
$L^{PzH}$		2-(1H-Пиразол-4-ил)-4,5- бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H- имидазол-3-оксид-1-оксил
$L^{PzMe}$		2-(1-Метил-1H-пиразол-4-ил)-4,5- бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H- имидазол-3-оксид-1-оксил
$L^{PzEt}$		2-(1-Этил-1H-пиразол-4-ил)-4,5- бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H- имидазол-3-оксид-1-оксил
$L^{PzPr}$		2-(1-Пропил-1H-пиразол-4-ил)-4,5- бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H- имидазол-3-оксид-1-оксил

<p><b>L<sup>Pzi-Pr</sup></b></p>		<p>2-(1-Изопропил-1<i>H</i>-пиразол-4-ил)-4,5-<i>бис</i>(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1<i>H</i>-имидазол-3-оксид-1-оксил</p>
<p><b>L<sup>Py</sup></b></p>		<p>2-(Пиридин-3-ил)-4,5-<i>бис</i>(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1<i>H</i>-имидазол-3-оксид-1-оксил</p>
<p><b>L<sup>PyMe</sup></b></p>		<p>2-(4-Метилпиридин-3-ил)-4,5-<i>бис</i>(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1<i>H</i>-имидазол-3-оксид-1-оксил</p>
<p><b>L<sup>PyEt</sup></b></p>		<p>2-(4-Этилпиридин-3-ил)-4,5-<i>бис</i>(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1<i>H</i>-имидазол-3-оксид-1-оксил</p>

### 2.3.2. Методики синтеза органических лигандов

**1,1'-динитро-1,1'-би(циклопентан) (93).** К суспензии  $\text{Bu}^t\text{OK}$  (5.60 г, 0.05 моль) в ДМФА (30 мл) при охлаждении и перемешивании добавляли нитроциклопентан **92** (5.71 г, 0.05 моль), затем по каплям раствор  $\text{I}_2$  (6.35 г, 0.0250 моль) в ДМФА (20 мл). Реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч при комнатной температуре, после чего добавляли 150 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, растворяли в  $\text{Et}_2\text{O}$ , и перемешивали с 10%-ным водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (2×30 мл). Органический слой отделяли, сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали через слой  $\text{SiO}_2$  (1.5×10 см), и упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси  $\text{Et}_2\text{O}$ –гексан. Выход 2.8 г (50%), бесцветные иглы, т.пл. 80–82°C (разл.). Найдено (%): С, 52.7; Н, 7.0; N, 12.2.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено(%): С, 52.6; Н, 7.1; N, 12.3. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2950, 2875, 1555, 1471, 1451, 1435, 1361, 1333, 1313, 1191, 1060, 954, 936, 911, 852, 751, 665, 552, 426. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.8–2.6 (m, 4H); 2.2–1.6 (m, 12H).

**Моногидрат сульфата 1,1'-бис(гидроксиамино)-1,1'-би(циклопентана) (94).** К раствору **93** (2.00 г, 0.0088 моль) в 60 мл ТГФ и 6.0 мл воды добавляли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1.92 г, 0.0360 моль) и  $\text{CdSO}_4$  (0.020 г, 0.0096 ммоль). Смесь охлаждали до 15°C и при перемешивании добавляли небольшими порциями порошок  $\text{Zn}$  (3.12 г, 0.0480 моль) в течение 30 мин. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, после чего фильтровали, осадок промывали ТГФ (3×20 мл). Остаток, полученный после концентрирования фильтрата в вакууме, растворяли в 30 мл ацетона, раствор фильтровали, и к полученному фильтрату при перемешивании добавляли по каплям 20%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{EtOH}$  до  $\text{pH}=3$  (по тимоловому синему). Выпавшие мелкие бесцветные кристаллы в форме игл отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход 1.13 г (41%). Перекристаллизовывали из смеси растворителей  $\text{EtOH}$ – $\text{H}_2\text{O}$ . Выход 0.4 г. Т. пл. 178–180°C (разл.). Найдено (%): С, 37.9; Н, 7.6; N, 8.8.  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ . Вычислено (%): С, 38.0; Н, 7.7; N, 8.9. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3486, 2977, 2886, 2723, 1616, 1563, 1503, 1477, 1433, 1337, 1126, 1090, 1047, 1005, 981, 970, 943, 913, 778, 604, 534, 452, 419.

**4-Формилпиразол.** *Бис-трибромид* 2-диметиламинометилена-1,3-бис(диметилимино)пропана (31.6 г, 0.047 моль) суспензировали в 150 мл  $\text{EtOH}$ , затем при 10 °C и перемешивании по каплям прибавляли 20%-ный раствор  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (16.40 мл, 0.073 моль). Полученную смесь выдерживали при кипении в течение 30 минут до полного растворения осадка. После охлаждения раствора до комнатной температуры добавляли порциями  $\text{NaHCO}_3$  (30 г), и затем приливали 10%-ный водный раствор  $\text{KOH}$  до  $\text{pH} \sim 10$ . Образовавшийся солевой

осадок отфильтровывали, промывали на фильтре EtOAc, фильтрат упаривали, к полученному остатку добавляли воду и экстрагировали продукт EtOAc в автоэкстракторе (2×8 часов). Экстракт высушивали над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали через слой SiO<sub>2</sub> (1.5×10 см) и концентрировали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси EtOAc–толуол. Выход 2.5 г (52 %), бежевые кристаллы. Найдено (%): С, 50.0; Н, 4.2; N, 29.1. C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено (%): С, 50.0; Н, 4.2; N, 29.2. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3178, 3110, 3039, 2972, 2924, 2861, 1688, 1649, 1559, 1510, 1414, 1386, 1299, 1216, 1145, 1036, 999, 944, 920, 900, 890, 824, 766, 660, 652, 611, 518.

### **2.3.2.1. 2-(1-R-1H-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (R = H, Me, Et, Pr, *i*-Pr)**

**2-(1H-Пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (L<sup>Pz</sup>)** 1. Моногидрат сульфата **94** (150 мг, 0.470 ммоль) растворяли в 3.0 мл воды, к раствору прибавляли 4-формилпиразол (45 мг, 0.470 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение суток при ~5°C, затем нейтрализовывали NaHCO<sub>3</sub> (90 мг) до прекращения выделения газа (рН~7–8). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме. Получили 80 мг 2-(1H-пиразол-4-ил)-1,3-дигидрокси-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазола без дополнительной очистки.

2. К перемешиваемой смеси образовавшегося аддукта (65 мг, 0.23 ммоль), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 мл) и воды (3 мл) прибавляли NaIO<sub>4</sub> (74 мг, 0,35 ммоль) в течение 10 мин при ~10°C. Реакционную смесь перемешивали 30 мин., после чего органическую фазу отделяли, водную экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×10 мл). Объединенные органические растворы фильтровали через слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5×10 см) и упаривали. Остаток перекристаллизовывали из смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–гексан. Выход 35 мг (54%), кристаллы темно-синего цвета. Т. пл. = 129–131°C. Найдено (%): С, 60.8; Н, 6.7; N, 20.3. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 61.1; Н, 7.0; N, 20.4. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3131, 2963, 2872, 1604, 1515, 1423, 1392, 1363, 1333, 1313, 1264, 1175, 1143, 1100, 1030, 994, 925, 877, 817, 739, 670, 651, 636, 572, 536.

**2-(1-Метил-1H-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (L<sup>PzMe</sup>)**. К раствору нитроксила L<sup>Pz</sup> (35 мг, 0.13 ммоль) в сухом ДМФА (1.5 мл) при интенсивном перемешивании прибавляли NaN (60% в минеральном масле, 20 мг, 0.50 ммоль) в атмосфере аргона и по прошествии 10 мин. диметилсульфат (0.120 мл, 1.20 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 1 ч и упаривали в вакууме при ~1 торр. Остаток растворяли в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, раствор фильтровали через слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5×5 см) и упаривали. Продукт

перекристаллизовывали из смеси Et<sub>2</sub>O–гексан при 4 °С. Выход 32 мг (86%), кристаллы темно-синего цвета в форме призм. Т. пл. = 117.8°С (разл.). Найдено (%): С, 62.2; Н, 7.2; N, 19.2. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 62.3; Н, 7.3; N, 19.4. ИК-спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 3431, 3140, 2965, 2871, 1602, 1505, 1443, 1419, 1395, 1359, 1308, 1256, 1184, 1152, 1096, 1072, 1005, 978, 952, 864, 832, 818, 747, 665, 635, 569, 536, 424.

**2-(1-Этил-1*H*-пиразол-4-ил)- (L<sup>PzEt</sup>), 2-(1-пропил-1*H*-пиразол-4-ил)- (L<sup>PzPr</sup>) и 2-(1-изопропил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (L<sup>Pzi-Pr</sup>)** получены по аналогичной методике с использованием в качестве алкилирующих агентов бромэтана, 1-бромпропана или 2-йодпропана соответственно.

**2-(1-Этил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (L<sup>PzEt</sup>).** выход 70%, кристаллы темно-синего цвета в форме призм. Т. пл. = 124–126°С. Найдено (%): С, 63.1; Н, 7.3; N, 18.4. C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 63.3; Н, 7.6; N, 18.5. ИК-спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 3420, 3162, 3124, 2960, 1744, 1604, 1487, 1443, 1396, 1369, 1309, 1262, 1179, 1129, 1096, 1023, 1003, 989, 957, 900, 874, 862, 831, 799, 745, 666, 650, 597, 571, 535, 457.

**2-(1-Пропил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (L<sup>PzPr</sup>).** выход 55%, кристаллы темно-синего цвета в форме призм. Т. пл. = 127–129°С. Найдено (%): С, 64.2; Н, 7.8; N, 17.7. C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 64.3; Н, 7.9; N, 17.7. ИК-спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 3443, 3151, 3127, 2968, 2872, 1601, 1491, 1443, 1397, 1365, 1311, 1183, 1131, 1101, 1003, 980, 951, 873, 839, 806, 742, 668, 598, 570, 535, 423.

**2-(1-Изопропил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (L<sup>Pzi-Pr</sup>).** выход 95%, масло синего цвета. Строение соединения установлено косвенным методом, путем анализа строения КС Cu(hfac)<sub>2</sub> с L<sup>Pzi-Pr</sup>.

### **2.3.2.2. 2-(4-*R*-пиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (R = H, Me, Et)**

**2-(пиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (L<sup>Py</sup>).** Моногидрат сульфата **94** (150 мг, 0.500 ммоль) растворяли в 3 мл воды, добавляли пиридил-3-карбальдегид (55.0 мг, 0.500 ммоль), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение часа, затем нейтрализовывали NaHCO<sub>3</sub>. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе, затем в вакуумном шкафу. Было получено 55 мг 2-(пиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазола в виде белого порошка. К суспензии этого продукта в 3 мл MeOH добавляли 5-кратный по массе избыток MnO<sub>2</sub> (270 мг). Взвесь перемешивали при охлаждении на водяной бане в течение часа.



Избыток  $MnO_2$  отфильтровывали, осадок на фильтре промывали  $MeOH$  и упаривали фильтрат досуха. Остаток растворяли в  $EtOAc$ , раствор фильтровали через слой  $SiO_2$  ( $2 \times 5$  см) и элюат упаривали на роторном испарителе. Продукт кристаллизовали из смеси  $Et_2O$ –гексан при  $4^\circ C$ . Выход 38 мг (28%), призматические кристаллы тёмно-синего цвета. Т. пл.  $93.7^\circ C$  (разл.). Найдено (%): С, 67.0; Н, 7.0; N, 14.7.  $C_{16}H_{20}N_3O_2$ . Вычислено (%): С, 67.1; Н, 7.0; N, 14.7. ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3448, 2964, 2948, 2871, 1590, 1565, 1462, 1440, 1422, 1409, 1384, 1349, 1333, 1314, 1177, 1141, 1118, 1027, 952, 920, 862, 823, 806, 759, 702, 636, 610, 566, 540.

**2-(4-Метилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироцикопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил ( $L^{PyMe}$ ).** При комнатной температуре к раствору моногидрата сульфата **94** (0.150 г, 0.5 ммоль) в 3 мл воды прибавляли 4-метилникотинальдегид (0.060 г, 0.5 ммоль), реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем нейтрализовывали  $NaHCO_3$ . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали в вакуумном шкафу. Получали 0.055 г 2-(4-метилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазола в виде белого порошка, который далее использовали без дополнительной очистки.

К суспензии полученного аддукта в 3 мл  $MeOH$  при охлаждении на водяной бане прибавляли 0.270 г  $MnO_2$  и перемешивали смесь 1 ч. Раствор фильтровали, осадок на фильтре промывали  $MeOH$ , объединенные фильтраты упаривали. Остаток растворяли в  $EtOAc$ , раствор фильтровали через слой  $SiO_2$  ( $2 \times 5$  см), элюат упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси  $Et_2O$ –гексан, выдерживая его при  $4^\circ C$ . Выход 0.038 г (25%), призматические кристаллы тёмно-синего цвета. Т. пл.  $85-87^\circ C$  (разл.). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3448, 2964, 2948, 2871, 1590, 1565, 1462, 1440, 1422, 1409, 1384, 1349, 1333, 1314, 1177, 1141, 1118, 1027, 952, 920, 862, 823, 806, 759, 702, 636, 610, 566, 540, 1177, 1141, 1118, 1027, 952, 920, 862, 823, 806, 759, 702, 636, 610, 566, 540. Найдено (%): С, 67.7; Н, 7.1; N, 13.9.  $C_{17}H_{22}N_3O_2$ . Вычислено (%): С, 68.0; Н, 7.4; N, 14.0.

**2-(4-Этилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил ( $L^{PyEt}$ ).** При комнатной температуре к раствору моногидрата сульфата **94** (0.300 г, 1 ммоль) в 3 мл воды прибавляли 4-этилникотинальдегид (0.135 г, 1 ммоль), реакционную смесь перемешивали в течение часа при  $50^\circ C$ , затем выдерживали при  $4^\circ C$  в течение суток. Раствор нейтрализовывали  $NaHCO_3$ . Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, высушивали в вакуумном шкафу. Получали 0.250 г 2-(4-этилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироцикопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазола в виде белого порошка, который далее использовали без дополнительной очистки.

К суспензии полученного аддукта в 3 мл  $MeOH$  при охлаждении на водяной бане прибавляли 1 г  $MnO_2$  и перемешивали смесь 1 ч. Раствор фильтровали, остаток промывали

MeOH, объединенные фильтраты упаривали. Остаток растворяли в EtOAc, фильтровали через слой SiO<sub>2</sub> (2×5 см), элюат упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–гексан, выдерживая его при 4°C. Выход 0.40 г (13%), призматические кристаллы тёмно-синего цвета. Т. пл. 90–92°C (разл.). ИК-спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 3553, 3416, 3237, 2968, 2944, 1638, 1618, 1590, 1392, 1320, 1177, 1131, 1032, 953, 844, 623, 481. Найдено (%): С, 68.7; Н, 7.5; N, 13.5. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 68.8; Н, 7.7; N, 13.4.

### 2.3.3. Методики синтеза комплексов

**[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzMe</sup>]** «голова-хвост». К смеси Cu(hfac)<sub>2</sub> (40 мг, 0.083 ммоль) и L<sup>Pz-Me</sup> (24 мг, 0.083 ммоль) в ацетоне (2.0 мл) прибавляли 5.0 мл гексана. Полученный раствор выдерживали в открытой колбе при 4°C в течение 48 ч. Выпавшие кристаллы темно-синего цвета, имеющие форму вытянутых призм, отфильтровывали, промывали на фильтре холодным гексаном и сушили на воздухе. Выход 40 мг (63%). Найдено (%): С, 39.1; Н, 3.0; N, 7.2; F, 29.8; C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено (%): С, 39.2; Н, 3.0; N, 7.3; F, 29.7.

**[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzEt</sup>]** «голова-хвост». Навеску Cu(hfac)<sub>2</sub> (48 мг, 0.10 ммоль) прибавляли к раствору L<sup>PzEt</sup> (0.30 мг, 0.10 ммоль) в ацетоне (1.0 мл). К полученному раствору прибавляли гексан (5 мл), после чего его обдували медленным током воздуха до объема ~3 мл и выдерживали в открытой колбе при комнатной температуре в течение 3 ч. Образовавшиеся кристаллы темно-синего цвета, имеющие форму вытянутых призм, отфильтровывали, промывали на фильтре холодным гексаном и сушили на воздухе. Выход 48 мг (62%). Найдено (%): С, 39.9; Н, 3.1; N, 7.1; F, 29.3. C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено (%): С, 40.0; Н, 3.2; N, 7.1; F, 29.2. Чистота фазы дополнительно подтверждена исследованием методом РФА (порошковой дифрактометрии) (см. приложение 1). Порошковая дифрактограмма полностью совпадает с расчетной, полученной для монокристаллического образца [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzEt</sup>] «голова-хвост» на основе данных РСА.

**[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzEt</sup>]** «голова-голова». Навеску Cu(hfac)<sub>2</sub> (96 мг, 0.20 ммоль) прибавляли к раствору L<sup>PzEt</sup> (0.60 мг, 0.20 ммоль) в ацетоне (1.0 мл). Полученный прозрачный раствор разбавляли гексаном (5 мл) и выдерживали в открытом сосуде при 4°C в течение 24 ч. Выпавшие кристаллы темно-синего цвета ромбоэдрической формы отфильтровывали, промывали на фильтре холодным гексаном и сушили на воздухе. Выход 39 мг (25%). Найдено (%): С, 40.0; Н, 3.1; N, 7.2; F, 29.3. C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено (%): С, 40.0; Н, 3.2; N, 7.1; F, 29.2.

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzPr}}]$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pzi-Pr}}]$  «голова-голова» получены способом, аналогичным синтезу  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_n$  «голова-голова».

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzPr}}]$ : выход 38%, кристаллы темно-синего цвета ромбоэдрической формы. Найдено (%): С, 40.5; Н, 3.7; N, 7.4; F, 29.1.  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{CuF}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ . Вычислено (%): С, 40.8; Н, 4.1; N, 7.1; F, 28.7.

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pzi-Pr}}]$ : выход 38%, кристаллы темно-синего цвета ромбоэдрической формы. Найдено (%): С, 40.6; Н, 3.4; N, 7.0; F, 29.1.  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{CuF}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ . Вычислено (%): С, 40.8; Н, 3.4; N, 7.1; F, 28.7.

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Py}})_2]$ . Смесь  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (15 мг, 0.031 ммоль) и  $\text{L}^{\text{Py}}$  (21 мг, 0.063 ммоль) растворяли в 1 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , добавляли 5 мл гексана и выдерживали полученный раствор в открытом сосуде в течение суток при 4°C. Выпавшие игольчатые кристаллы, зеленого цвета отфильтровывали, промывали на фильтре охлажденным гексаном и сушили на воздухе. Выход 30.5 мг (85%). Найдено (%): С, 48.0; Н, 4.0; N, 7.9; F, 21.8.  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{CuF}_{12}\text{N}_6\text{O}_8$ . Вычислено (%): С, 48.0; Н, 4.0; N, 8.0; F, 21.7.

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ . Навеску  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (30 мг, 0.063 ммоль) растворяли в 3.0 мл гексана при нагревании до 50°C и добавляли к раствору  $\text{L}^{\text{Py}}$  (21 мг, 0.063 ммоль) в 1.0 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . После выдерживания реакционной смеси в течение суток в открытом сосуде при 4°C образовывались пластинчатые кристаллы темно-красного цвета целевого  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  и кристаллы описанного выше  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Py}})_2]$ . Их отфильтровывали, промывали на фильтре холодным гексаном, сушили на воздухе и разделяли механически. Выход 20 мг (40%). Найдено (%): С, 41.0; Н, 2.9; N, 5.5; F, 29.4.  $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{F}_{24}\text{N}_6\text{O}_{12}$ . Вычислено(%): С, 40.9; Н, 2.9; N, 5.5; F, 29.8.

$[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$  получали реакцией  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (41 мг, 0.085 ммоль) с  $\text{L}^{\text{Py}}$  (14 мг, 0.042 ммоль) по методике, аналогичной синтезу  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Py}})_2]$ . Выход 36 мг (65%), кристаллы темно-зеленого цвета. Найдено (%): С, 34.5; Н, 2.1; N, 3.2; F, 36.6.  $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{F}_{48}\text{N}_6\text{O}_{20}$ . Вычислено (%): С, 34.8; Н, 2.0; N, 3.4; F, 36.7.

$[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]$  Смесь навесок  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (45 мг, 0.095 ммоль) и  $\text{L}^{\text{Py}}$  (21 мг, 0.063 ммоль) растворяли в 2 л  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , затем наслаивали 5 мл гексана и выдерживали полученный раствор в открытом сосуде в течение суток при 4°C. Выход 40 мг (60%), призматические кристаллы темно-красного цвета. Найдено (%): С, 37.2; Н, 2.2; N, 4.2; F, 34.0.  $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{Cu}_3\text{F}_{36}\text{N}_6\text{O}_{16}$ . Вычислено (%): С, 37.1; Н, 2.3; N, 4.2; F, 34.1.

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$ .  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (30 мг, 0.063 ммоль) и  $\text{L}^{\text{Py}}$  (21 мг, 0.063 ммоль) растворяли в 2.0 мл толуола и выдерживали в закрытом сосуде при -35°C в течение суток. Выпавшие черно-коричневые кристаллы, имеющие форму объемных призм, отфильтровывали,

промывали на фильтре холодным гексаном. Выход 49 мг (83%). При выдерживании в вакуумном шкафу в течение 24 ч комплекс полностью терял сольватные молекулы. Найдено, %: С, 41.0; Н, 2.9; N, 5.5; F, 30.3. Вычислено для десольватированного продукта  $C_{52}H_{44}Cu_2F_{24}N_6O_{12}$  (%): С, 40.9; Н, 2.9; N, 5.5; F, 29.9.

$[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n \cdot C_6H_{14}$ . К раствору  $Cu(hfac)_2$  (0.032 г, 0.067 ммоль) и  $L^{PyMe}$  (0.020 г, 0.067 ммоль) в 1 мл  $CH_2Cl_2$  прибавляли 5 мл гексана и выдерживали в открытой колбе при 4°C в течение суток. Образовавшиеся темно-коричневые кристаллы, имеющие форму вытянутых призм, отфильтровывали, промывали холодным гексаном и высушивали на воздухе. Выход 0.030 г (54%). Найдено (%): С, 43.0; Н, 3.4; N, 5.2.  $C_{60}H_{62}Cu_2F_{24}N_6O_{12}$  Вычислено (%): С, 43.9; Н, 3.8; N, 5.1.

$[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n \cdot C_{10}H_{22}$  и  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n \cdot C_{16}H_{34}$  были получены по аналогичной с  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n \cdot C_6H_{14}$  методике с использованием в качестве растворителя декана и гексадекана, соответственно.

$[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n \cdot C_{10}H_{22}$ . Красно-коричневые игольчатые кристаллы. Выход 75%. Найдено (%): С, 48.0; Н, 4.0; N, 7.9; F, 21.8.  $C_{64}H_{69}Cu_2F_{24}N_6O_{12}$ . Вычислено (%): С, 48.0; Н, 4.0; N, 8.0; F, 21.7.

$[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n \cdot C_{16}H_{34}$ . Красно-коричневые игольчатые кристаллы. Выход 82%. В процессе выполнения элементного анализа образец теряет часть молекул растворителя. Найдено (%): С, 42.9; Н, 3.6; N, 5.6.  $C_{54}H_{48}Cu_2F_{24}N_6O_{12} \cdot 0.25C_{16}H_{34}$ . Вычислено (%): С, 43.2; Н, 3.5; N, 5.2.

$[[Cu(hfac)_2]_4(L^{PyMe})_2]$ . Смесь навесок  $Cu(hfac)_2$  (0.032 г, 0.067 ммоль) и  $L^{PyMe}$  (0.010 г, 0.033 ммоль) растворяли в 1 мл  $CH_2Cl_2$ , затем прибавляли 5 мл гексана и выдерживали в открытом сосуде в течение суток при 4°C. Выпавшие темные коричневые кристаллы в форме квадратных призм отфильтровывали, промывали холодным гексаном и высушивали на воздухе. Выход 25 мг (60%). Найдено (%): С, 35.3; Н, 2.2; N, 3.4; F, 36.6.  $C_{74}H_{52}Cu_4F_{48}N_6O_{20}$ . Вычислено (%): С, 35.4; Н, 2.1; N, 3.4; F, 36.3.

$[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$ . Смесь навесок  $Cu(hfac)_2$  (0.048 г, 0.1 ммоль) и  $L^{PyEt}$  (0.030 г, 0.1 ммоль) растворяли в 1 мл ацетона, затем прибавляли 4 мл гексана и выдерживали в холодильнике в течение суток при 4°C. Образовавшиеся коричневые призматические кристаллы отфильтровывали, промывали на фильтре холодным гексаном и сушили на воздухе. Выход 56 мг (72%). Найдено (%): С, 42.7; Н, 3.2; N, 5.4; F, 28.6.  $C_{56}H_{52}Cu_4F_{24}N_6O_{12}$ . Вычислено (%): С, 42.5; Н, 3.3; N, 5.3; F, 28.8.

**[[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(L<sup>PyEt</sup>)<sub>2</sub>]**. Смесь навесок Cu(hfac)<sub>2</sub> (0.076 г, 0.160 ммоль) и L<sup>PyEt</sup> (0.024 г, 0.08 ммоль) растворяли в 1 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, затем прибавляли 3 мл гексана и выдерживали в открытом сосуде в течение суток при 4°C. Выпавшие красно-коричневые кристаллы в форме квадратных призм отфильтровывали, промывали на фильтре холодным гексаном и высушивали на воздухе. Выход 68 мг (68%). Найдено (%): С, 36.0; Н, 2.2; N, 3.2; F, 36.1. C<sub>76</sub>H<sub>56</sub>Cu<sub>4</sub>F<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>20</sub>. Вычислено (%): С, 36.0; Н, 2.2; N, 3.3; F, 35.9.

## Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Исследование физико-химических свойств нового кинетически устойчивого ННР

Как было показано в литературном обзоре, к настоящему времени накоплен значительный материал по использованию НР в качестве контрастных агентов для МРТ. Фактически, с момента возникновения химии стабильных свободных радикалов, предпринимались многократные попытки их использования в качестве контрастных средств. К настоящему времени развитие подходов получения эффективных МР-контрастов на основе спиновых меток органической природы находится только на начальной стадии, но основные синтетические задачи по разработке методов синтеза органических парамагнетиков могут найти свое решение, учитывая аналогичный опыт по созданию других типов полифункциональных нитроксидов. Благодаря возможностям органической химии, позволяющей целенаправленно модифицировать структуру, в состав молекулы могут быть введены специальные фрагменты, придающие им желаемые свойства: высокую растворимость, повышенную кинетическую устойчивость в водных растворах, способность к избирательной локализации в тканях.

Находкой оказались ННР **43** и **46** (см. рис. 61), методики синтеза которых были разработаны в Международном томографическом центре д.х.н. Фурсовой Е. Ю. [24, 25]. Они обладали аномально высокой растворимостью и кинетической устойчивостью в водных растворах.

Было показано, что **43** и **46** устойчивы как к восстановлению, так и к диспропорционированию в широком диапазоне рН. Изменение рН не сказывалось на релаксивности веществ, как у свежеприготовленных растворов, так и по прошествии 5–7 недель, что свидетельствовало о кинетической устойчивости растворов и позволяло использовать инъекционный и энтеральный способы введения ННР.

Однако вследствие высокой гидрофильности и низкой липофильности **43** и **46**, возникли специфические особенности контрастирования тканей этими НР – 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 заместителей в

2-имидазолиновый цикл. В результате проведенных исследований удалось найти ННР (далее –  $L^{Im-Me}$ ) устойчивый в водном растворе как в обычных условиях, так и при нагревании.

В настоящее время способ получения данного соединения проходит стадию патентования, и в данной работе показаны только физико-химические характеристики  $L^{Im-Me}$ .

Необходимой характеристикой контрастных агентов является их достаточно высокая растворимость в воде и в биожидкостях. Так, было показано, что подавляющее большинство НР обладают крайне низкой растворимостью, что существенно ограничивает возможности их применения. Измерение растворимости  $L^{Im-Me}$  в воде при 25°C показало, что растворимость составляет 3.3 г/литр, что является достаточным для обеспечения визуализации исследуемой ткани с помощью МРТ.

Одним из необходимых условий для приготовления лекарственных препаратов является стабильность вещества при хранении и стерилизации. Была исследована устойчивость  $L^{Im-Me}$  в водном растворе в обычных условиях и при нагревании.  $L^{Im-Me}$  не претерпевает изменений при хранении его водного раствора в течение нескольких недель. Для него не регистрируются следы разложения при термовыдержке в водном растворе при температуре 40–80°C в течение 1 ч. После 8–10 мин кипячения в воде радикал начинает разлагаться. Фактически, данные экспериментальные характеристики кинетической устойчивости НР указывают на возможность термической стерилизации его водных растворов.

Устойчивость твердой фазы  $L^{Im-Me}$  была подтверждена методом термогравиметрии.  $L^{Im-Me}$  теряет 5% своей массы при  $T = 134.6^\circ\text{C}$  (рис. 63).

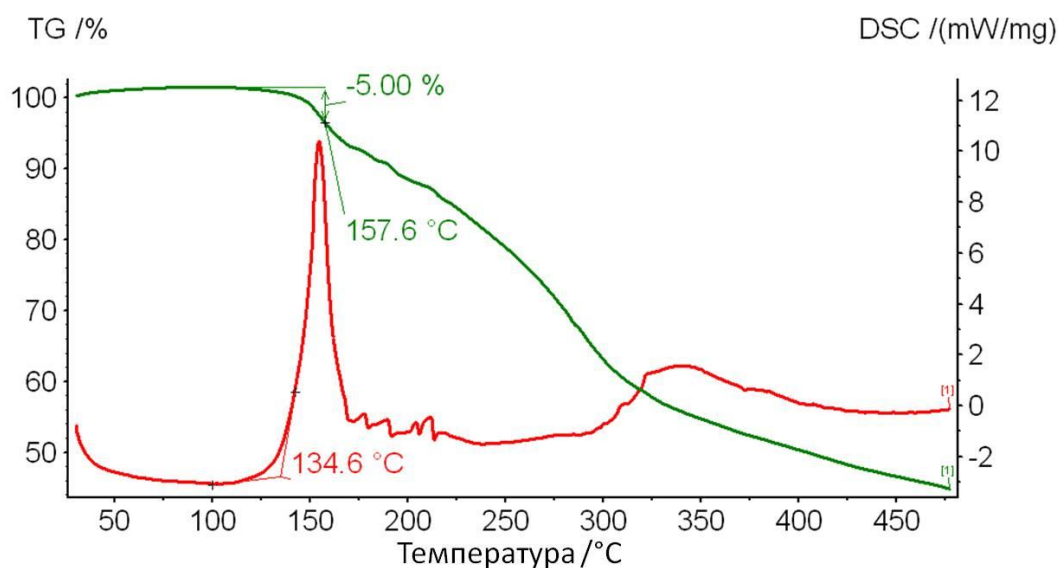
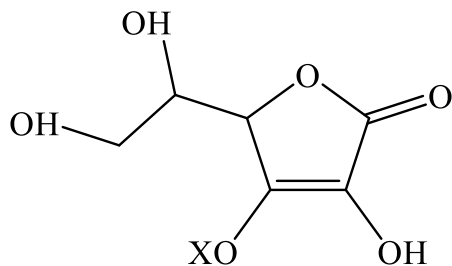


Рис. 63. Термогравиметрические кривые для  $L^{Im-Me}$

Была исследована устойчивость  $L^{Im-Me}$  по отношению к восстановлению аскорбатом Na. С этой целью были проведены измерения константы скорости восстановления  $L^{Im-Me}$  аскорбиновой кислотой/аскорбатом натрия (HAsc/NaAsc) (рис. 64). Реакция проходила при различных концентрациях  $L^{Im-Me}$  и HAsc/NaAsc в 0.1 М фосфатном буфере при pH 7.1. Концентрация ННР в растворе измерялась методом ЭПР. Раствор Asc/NaAsc быстро смешивали с раствором  $L^{Im-Me}$ , затем полученную смесь в течение 20–25 сек переносили в кварцевую ампулу для ЭПР, помещали в резонатор спектрометра, далее последовательно записывали спектры ЭПР через равные промежутки времени. Затем спектры дважды интегрировали для получения интегральной интенсивности, и рассчитанные значения нормировали на начальную концентрацию (рис. 65). Результаты исследования показали, что константа скорости реакции разложения  $k$  для  $L^{Im-Me}$  равна  $760 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (рис. 66), что примерно в 4 раза больше константы для радикала **43** с тетраметильными заместителями [100]. Такая высокая устойчивость делает возможным использование  $L^{Im-Me}$  в качестве контрастного агента для МР-томографии.



**HAsc** (X = H)    **NaAsc** (X = Na)

**Рис. 64.** Аскорбиновая кислота и аскорбат натрия (HAsc и NaAsc)



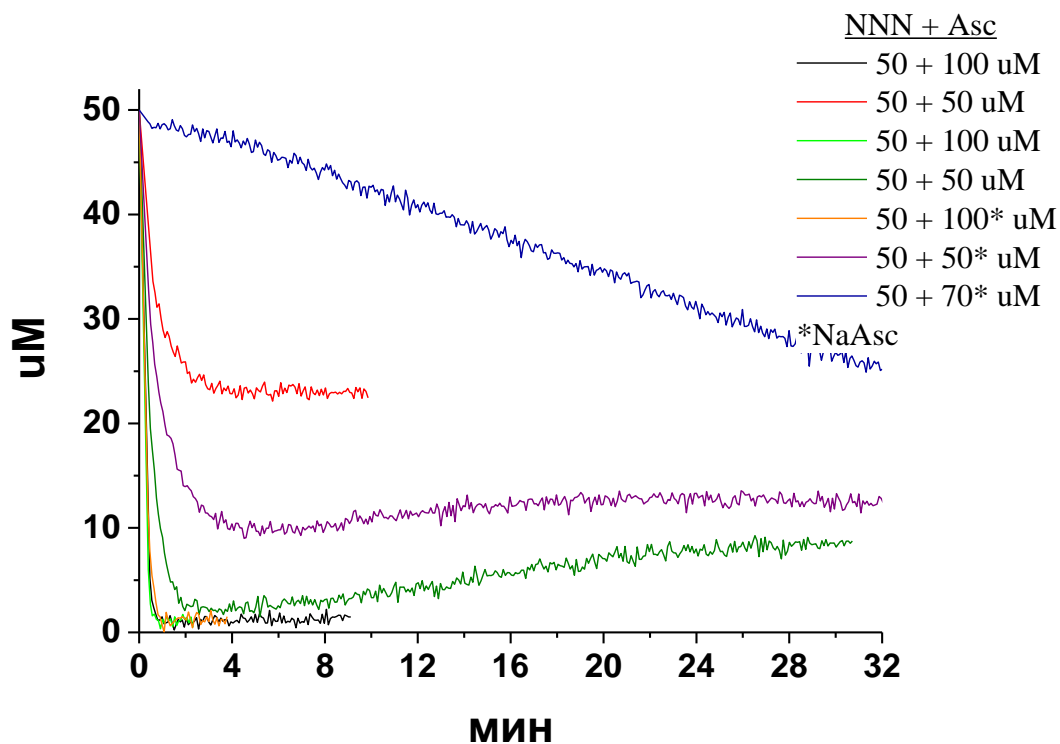


Рис. 65. Кинетика восстановления 50 мкмоль  $L^{Im-Me}$  аскорбиновой кислотой (HAsc) в 0.1 М растворе фосфатного буфера (рН 7.1)

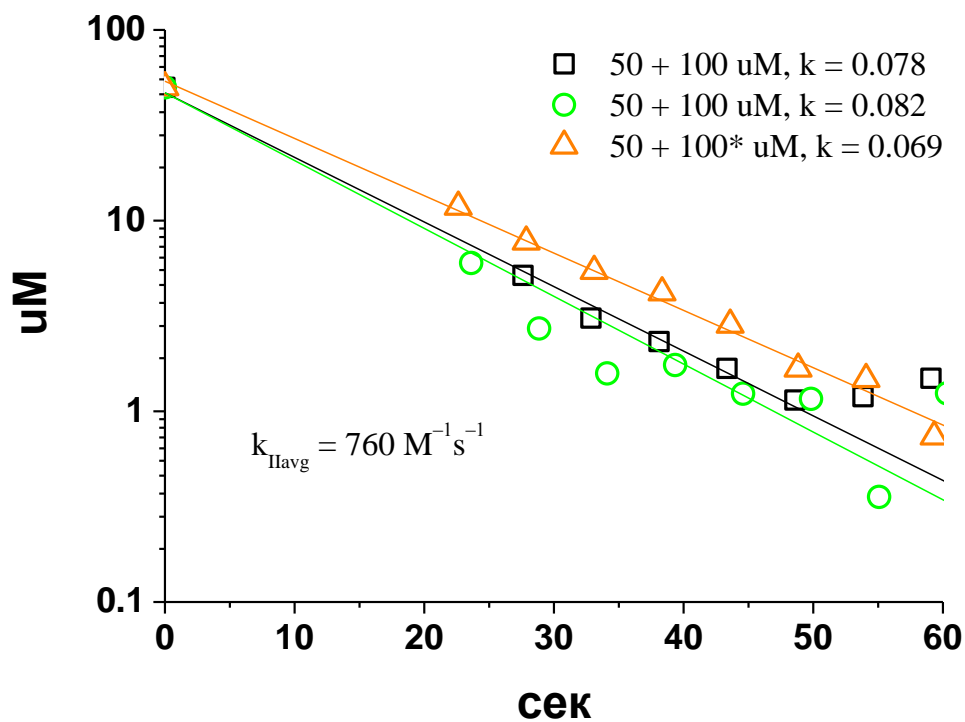


Рис. 66. Сигнал ЭПР распада 50 мкмоль  $L^{Im-Me}$  в водном растворе HAsc (2-х кратный избыток)

### 3.2. Синтез, структура и магнитные свойства гетероспиновых КС на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и 2-(1-*R*-1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидов

Круг КС на основе гексафторацетилацетоната  $\text{Cu}(\text{II})$  с ННР, представляющими собой удачные модельные объекты для изучения корреляций «структура-свойство», постоянно расширяется [1, 5–19, 21, 22]. Существенную и немаловажную часть этих объектов составляют дышащие кристаллы с присущей им способностью к обратимому термически индуцированному изменению магнитных характеристик, теснейшим образом связанных с происходящими структурными перестройками в твердой фазе соединений. Проявляющиеся эффекты, сходные со СП, часто сопровождаются термохромизмом [14, 22, 72] и могут провоцироваться изменением не только температуры, но и давления [69], а также могут быть вызваны облучением [73, 75]. Широкие возможности модификации НР позволяют влиять на характер и параметры эффектов, что делает КС перспективными для создания на их основе различных устройств – от сенсоров на изменение температуры, давления или внешнего окружения до рабочих тел квантовых компьютеров [101–104].

На примере гетероспиновых КС цепочно-полимерного строения на основе  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  и пиразолил-замещенных ННР ранее было продемонстрировано влияние смены заместителей в пиразольном цикле или включения сольватных молекул на параметры спинового перехода; показано, как изменяется СП при образовании твердых растворов (при разных металлах или парамагнитных лигандах). Сложная задача – модификации заместителей в положениях 4 и 5 имидазолинового гетероцикла впервые была осуществлена проф. П. Рэ с коллегами [35]. Однако, разрабатывая новый контрастный агент для МРТ, описанный в предыдущем разделе, нам удалось найти методику синтеза нитроксидов 2-имидазолинового ряда, содержащих спироциклопентильные заместители в положениях 4 и 5 имидазолинового цикла. С использованием этих спироциклопентилзамещенных ННР была синтезирована новая группа гетероспиновых КС. В настоящей главе представлены результаты исследования КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{PzR}}$ , структурных аналогов другой группы дышащих кристаллов – КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с пиразолил-замещенными ННР [ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{R}}$ ].

### 3.2.1. Синтез, структура и магнитные свойства 2-(1-*R*-1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидов

Синтез ННР  $L^{PzR}$  со спироциклопентильными заместителями проводился по схеме (рис. 72) [26], предполагающей поиск эффективной методики получения циклопентилзамещенного 1,2-дигидроксиламина **94**. (рис. 68)

Исходный нитроциклопентан **92** был получен по методике, сходной с описанной в [99], при обработке бромциклопентана **91** раствором  $NaNO_2$  в ДМСО. 1,1'-Динитро-1,1'-бициклопентан **93** был получен с выходом 50% в ходе реакции окислительного сдвигания при использовании подхода, сходного с описанным в работе [34]. Далее были подобраны синтетические условия его восстановления до 1,1'-бис(гидроксиамино)-1,1'-би(циклопентана) и выделения конечного продукта в виде сульфата моногидрата **94** [21]. Необходимо отметить, что в данном случае время проведения реакции существенно меньше, чем при получении 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутана сходным методом [31], что, по-видимому, связано с более высокой растворимостью исходного динитросоединения в ТГФ. Также по сравнению с исходной методикой [31] был изменен способ выделения конечного **94**, кристаллический продукт выделяли из ацетона.

Для **94** удалось вырастить монокристаллы и определить молекулярную и кристаллическую структуру (рис. 67). Она образована двукратно протонированными молекулами 1,1'-ди(гидроксиамино)-1,1'-би(циклопентана), анионами  $SO_4^{2-}$  и молекулами  $H_2O$ , объединенными в единое целое сложной системой Н-связей.

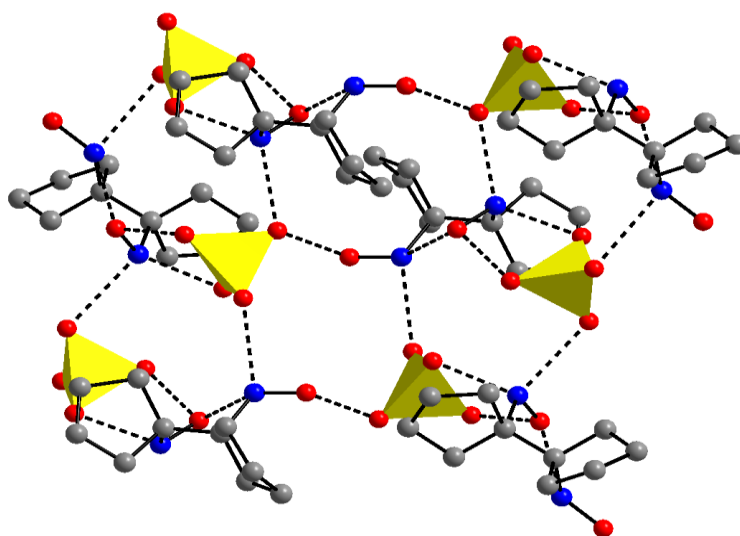


Рис. 67. Фрагмент кристаллической структуры **94**.

Пунктирные линии – Н-связи; собственно атомы Н не показаны. Анионы  $SO_4^{2-}$  изображены в виде тетраэдров.  
(О: красные кружки; С: серые кружки; N синие кружки)

Дальнейшие стадии синтеза ННР  $L^{PzR}$  со спироциклопентильными заместителями (рис. 68) включали в себя конденсацию сульфата моногидрата **94** с 4-формилпиразолом **30** и последующее окисление образующегося аддукта **95** действием  $NaIO_4$  или  $MnO_2$ . Окисление аддукта действием  $NaIO_4$  идёт медленнее, чем в случае классических пиразолилзамещённых нитроксидов, раствор постепенно меняет окраску с бесцветной на ярко-синюю примерно в течение 30 мин. Алкилирование полученного радикала  $L^{PzH}$  проводилось по методике, схожей с описанной ранее в [48].

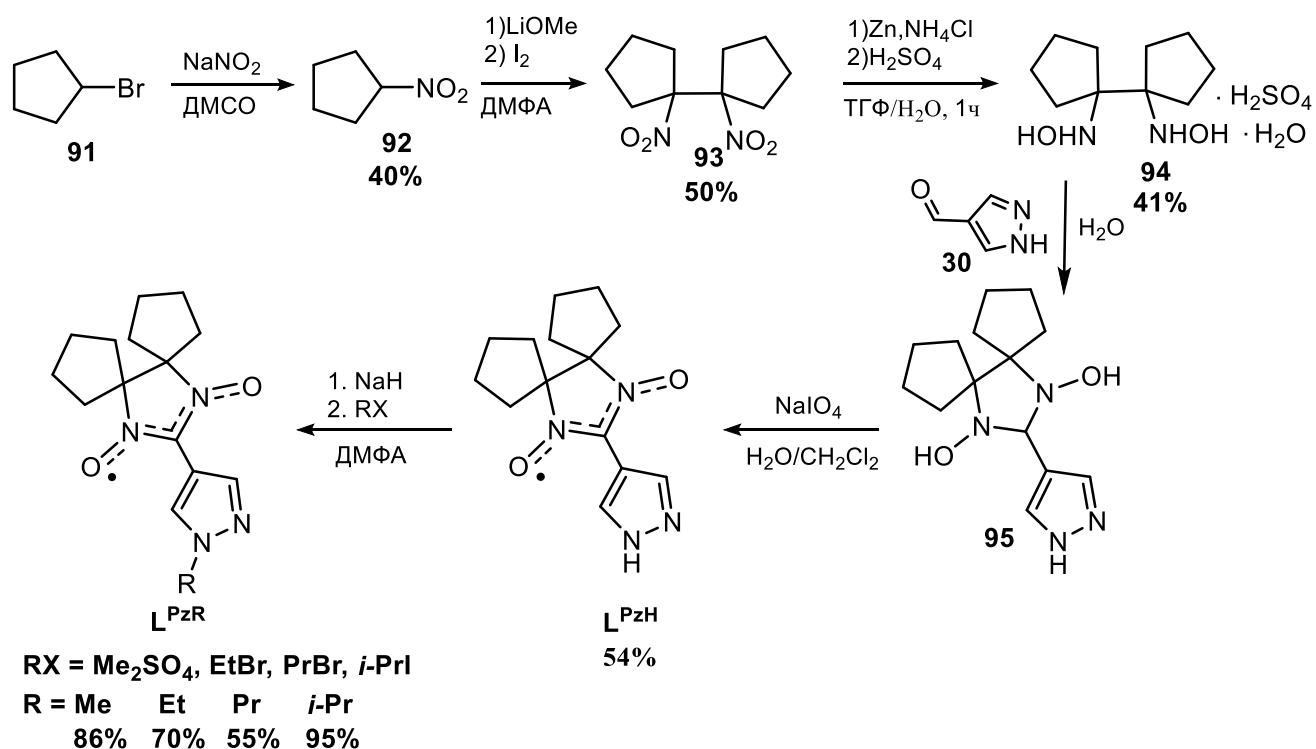


Рис. 68. Схема синтеза ННР  $L^{PzR}$

На рис. 69 приведено молекулярное строение пиразолил-замещённых нитроксидов  $L^{PzH}$ ,  $L^{PzMe}$ ,  $L^{PzEt}$  и  $L^{PzPr}$ . В связи с тем, что  $L^{PzPr}$  представлял собой маслообразный продукт, его рентгеноструктурное исследование оказалось невозможным. По данным рентгеноструктурного исследования, геометрические характеристики парамагнитного фрагмента ONCNO в  $L^{PzR}$  ( $R = Me, Et, Pr$ ) отличаются незначительно (табл. 4). В кристаллах  $L^{PzR}$  все межмолекулярные расстояния превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов. В отличие от  $L^{PzR}$ , в структуре  $L^{PzH}$  молекулы связаны в цепочки Н-связями между атомом  $O_{NO}$  и N–H группой пиразола (N–H 0.87 Å, N...O 1.92 Å, N...O 2.757(2) Å, N–H O1 161.1°). Наличие Н-связи приводит к существенному удлинению связи N–O для этого атома  $O_{NO}$  (1.301(2) Å по сравнению с 1.279(2) Å для некоординированного  $O_{NO}$ ). Рентгеноструктурное исследование показало, что в молекуле  $L^{PzR}$  расстояния N–O составляют 1.296 – 1.277 Å, что типично для НР [90] (рис. 69). Углы между плоскостями нитронилнитроксильного фрагмента  $CN_2O_2$  и

пиразольного цикла для  $L^{PzR}$  изменяются в пределах от  $2.7^\circ$  до  $14.3^\circ$  (табл. 4), что сопоставимо со значением данной величины для подобных тетраметилзамещенных НР ( $3.7(3)^\circ$  для  $7^{Me}$ ,  $5.4(6)^\circ$  для  $7^{Et}$ ).

Т а б л и ц а 4

Значения длин связей N–O и углов между плоскостями пиразольного цикла и нитронилнитроксильного фрагмента  $CN_2O_2$  в  $L^{PzR}$

	$L^{PzH}$	$L^{PzMe}$	$L^{PzEt}$	$L^{PzPr}$
N–O, Å	1.301(2), 1.279(2)	1.296(3), 1.294(3)	1.276(2)–1.284(2)	1.278(2), 1.277(2)
$\angle CN_2O_2$ –Pz, °	17.8(1)	14.6(1)	2.8(3), 5.5(2)	6.23(6)

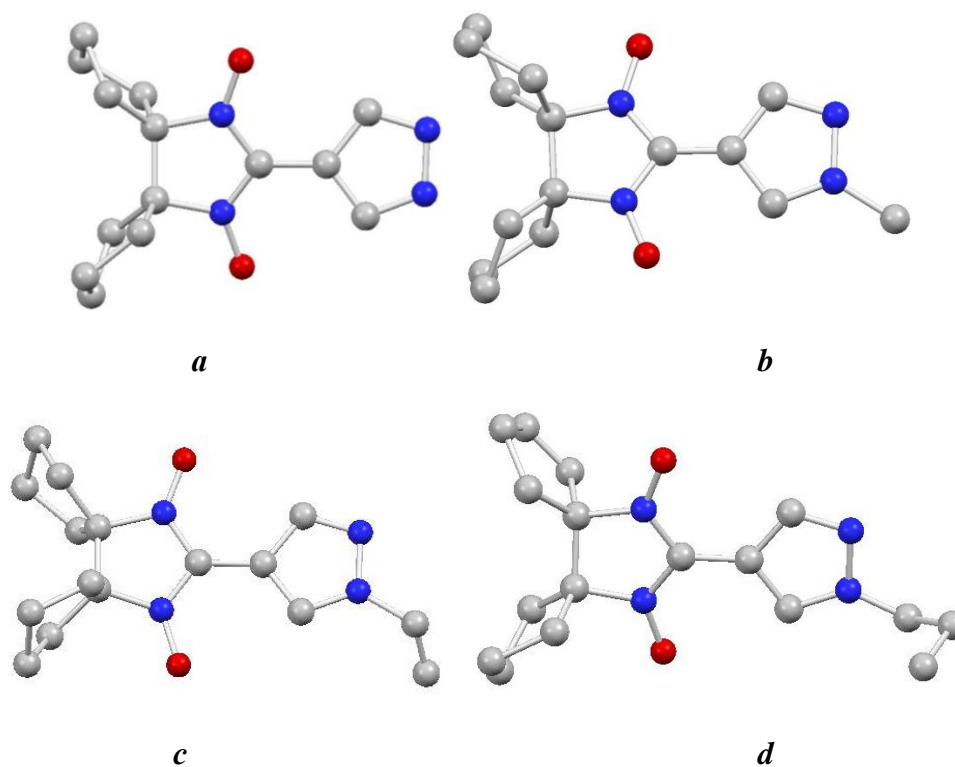


Рис. 69. Молекулярное строение  $L^{PzH}$  (a),  $L^{PzMe}$  (b),  $L^{PzEt}$  (c),  $L^{PzPr}$  (d).  
(O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки. Атомы H не приведены)

Полученные спин-меченые пиразолы  $L^{PzR}$  были исследованы методом ЭПР. Их спектры типичны для ННР и содержат квинтет линий с относительной интенсивностью 1:2:3:2:1, обусловленный сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными атомами N имидазолинового цикла (рис. 70).

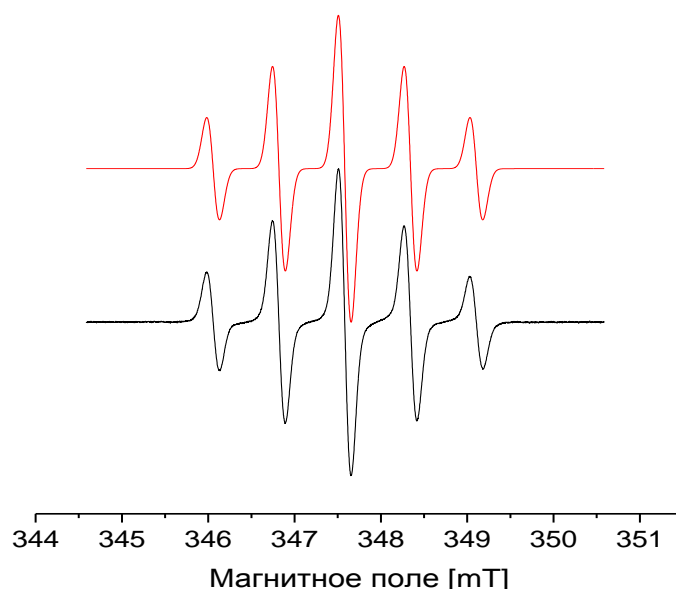


Рис. 70. Спектр ЭПР  $L^{PzMe}$  в толуоле (черная линия) и результат моделирования (красная линия)

Зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  для  $L^{PzMe}$ ,  $L^{PzEt}$  и  $L^{PzPr}$  представлены на рис. 71. При 300К значения  $\mu_{эфф}$  составляют 1.73  $\mu_B$ , и хорошо согласуются с теоретической чисто спиновой величиной для одного парамагнитного центра со спином  $S = 1/2$  и  $g = 2$ . При понижении температуры до 50К значения  $\mu_{эфф}$  для  $L^{PzMe}$ ,  $L^{PzEt}$  и  $L^{PzPr}$  практически не меняются, а ниже 50К в случае  $L^{PzMe}$  и  $L^{PzPr}$  возрастают, что указывает на доминирование в твердом образце ферромагнитных обменных взаимодействий между спинами радикалов. Упаковка  $L^{PzEt}$  отличается от упаковки твердых фаз  $L^{PzMe}$  и  $L^{PzPr}$ , что находит отражение и в магнитных свойствах. Молекулы в структуре  $L^{PzEt}$  располагаются парами (рис. 72), внутри которых находятся кратчайшие расстояния между парамагнитными центрами (3.467(2) Å). В случае  $L^{PzEt}$  ниже 50К  $\mu_{эфф}$  уменьшается, что обусловлено обменными взаимодействиями антиферромагнитного характера.

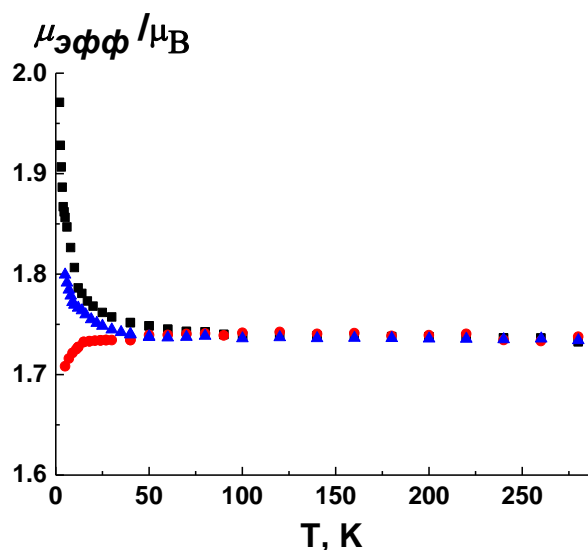


Рис. 71. Экспериментальная зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для  $L^{PzMe}$  ( $\blacktriangle$ ),  $L^{PzEt}$  ( $\bullet$ ) и  $L^{PzPr}$  ( $\blacksquare$ )



Рис. 72. Структура  $L^{PzEt}$  и кратчайшие расстояния O...O между соседними молекулами.  
(O: красные кружки; N синие кружки. Атомы H не приведены)

### 3.2.2. Гетероспиновые комплексы $Cu(hfac)_2$ с 2-(1-R-1H-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидами

Взаимодействием эквимольных количеств  $Cu(hfac)_2$  и  $L^{PzR}$  ( $R = Me, Et, Pr, i-Pr$ ) в смеси ацетон–гексан был получен ряд КС цепочечно-полимерного строения  $[Cu(hfac)_2L^{PzR}]_{\infty}$ . Следует отметить, что в случае  $L^{PzMe}$  всегда образовывался КС с мотивом цепи «голова-хвост», тогда как реакции с  $L^{PzPr}$  и  $L^{Pzi-Pr}$  давали только КС с мотивом цепи «голова-голова». Для  $L^{PzEt}$  удалось выделить обе модификации: при медленном испарении смеси растворителей при 4 °С в твердую фазу выпадали монокристаллы исключительно КС  $[Cu(hfac)_2L^{PzEt}]_{\infty}$  с мотивом «голова-голова», 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». Ниже обсуждаются результаты строения  $[Cu(hfac)_2L^{PzR}]_{\infty}$  в сравнении со строением КС с тетраметил-замещенными НР  $[Cu(hfac)_27^R]_{\infty}$ ; экспериментальные данные приведены в табл. 5, 6 и 7.

Т а б л и ц а 5

Полученные (+) цепочечно-полимерные КС  $[Cu(hfac)_2L^{PzR}]_{\infty}$  и  $[Cu(hfac)_27^R]_{\infty}$

Мотив	Лиганд	Me	Et	n-Pr	i-Pr
«ГОЛОВА-ГОЛОВА»	$L^{PzR}$	-	+	+	+
	$7^R$	++*	+	+	+
«ГОЛОВА-ХВОСТ»	$L^{PzR}$	+	+	-	-
	$7^R$	++*	-	-	-

\* - две модификации

Избранные структурные характеристики КС с мотивом цепи «голова-голова»

R	Лиганд	T, K	Cu–O <sub>NO</sub> , Å	Cu–N, Å	∠Cu–O–N, °	N–O <sub>Cu</sub> , Å	N–O, Å
Me	<b>L<sup>PzR</sup></b>	-	-	-	-	-	-
	<b>7<sup>R</sup></b> [14]	296	2.339(3)	2.557(3)	132.1(2)	1.288(4)	1.273(3)
		296	2.395(3) 2.459(3)	2.543(3) 2.541(3)	131.3(2) 140.6(3)	1.284(4) 1.293(4)	1.275(4) 1.276(4)
Et	<b>L<sup>PzR</sup></b>	296	2.407(3)	2.516(3)	128.2(2)	1.291(3)	1.278(4)
	<b>7<sup>R</sup></b> [7]	296	2.237(4)	2.375(5)	126.5(4)	1.312(6)	1.266(7)
<i>n</i> -Pr	<b>L<sup>PzR</sup></b>	296	2.398(3)	2.531(3)	128.7(2)	1.293(4)	1.259(4)
	<b>7<sup>R</sup></b> [7]	296	2.316(1)	2.464(2)	128.1(1)	1.295(2)	1.277(3)
<i>i</i> -Pr	<b>L<sup>PzR</sup></b>	296	2.394(2)	2.529(2)	127.6(1)	1.297(3)	1.263(3)
	<b>7<sup>R</sup></b> [7]	296	2.143(5)	2.440(5)	125.7(4)	1.301(6)	1.273(7)

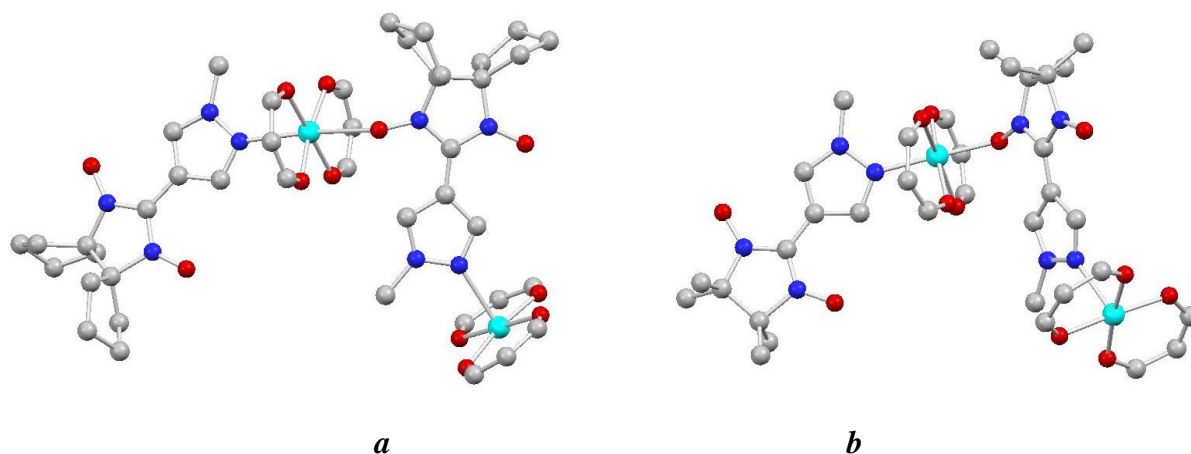
Избранные структурные характеристики КС с мотивом цепи «голова-хвост»

R	Лиганд	T, K	Cu–O <sub>NO</sub> , Å	Cu–N, Å	∠Cu–O–N,	N–O <sub>Cu</sub> , Å	N–O, Å
Me	<b>L<sup>PzR</sup></b>	240	2.508(2)	2.351(2)	138.8(2)	1.292(3)	1.278(3)
		85	2.427(1)	2.333(2)	136.9(1)	1.294(2)	1.281(2)
	<b>7<sup>R</sup></b> [14]	295	2.484(5)	2.329(5)	139.4(4)	1.288(8)	1.287(8)
		240	2.491(3)	2.318(5)	151.1(3)	1.282(5)	1.274(5)
			2.493(3)	2.303(5)	128.5(3)	1.291(7)	1.269(7)
		140	1.992(9)	2.014(10)	150.5(7)	1.282(13)	1.257(13)
			2.449(9)	2.336(10)	125.5(7)	1.305(12)	1.286(13)
295	2.507(7) 2.507(6)	2.323(7) 2.298(7)	130.0(5) 149.9(6)	1.294(8) 1.283(8)	1.267(8) 1.279(8)		
Et	<b>L<sup>PzR</sup></b>	296	2.438(2)	2.323(2)	138.8(1)	1.290(2)	1.279(2)
		150	2.408(1)	2.319(2)	138.3(1)	1.292(2)	1.276(2)
		110	2.005(4)	2.035(5)	128.6(3)	1.304(5)	1.276(6)
	<b>7<sup>R</sup></b>	-	-	-	-	-	-



Сравнение структурных данных для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]_{\infty}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{R}}]_{\infty}$  (табл. 6 и 7) показало, что для всех типов цепочек расстояния Cu–O<sub>NO</sub> и Cu–N при соответствующих температурах в КС с  $\mathbf{7}^{\text{R}}$  заметно короче.

Для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]_{\infty}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{R}}]_{\infty}$  структурная динамика, связанная с изменением температуры, существенно различается, что отражается на магнитных свойствах соединений. Так, для цепочечно-полимерного КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_{\infty}$  в результате мостиковой координации  $\text{L}^{\text{PzMe}}$  через иминный атом N пиразола и одного из атомов O нитронилнитроксильного фрагмента реализуется мотив цепи «голова-хвост» (рис. 73, a). Октаэдрическое окружение атома Cu образуют в экваториальной плоскости атомы O двух hfac-лигандов с короткими расстояниями Cu–O<sub>hfac</sub>, в аксиальных позициях расположены атом O группы NO и атом N пиразольного гетероцикла, принадлежащие различным мостиковым  $\text{L}^{\text{PzMe}}$ . Молекулярная и кристаллическая структура полученного КС имеет большое сходство с аналогичным комплексом с тетраметил-замещённым ННР  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Me}}]_{\infty}$ , описанным ранее в [7, 14, 32] (рис. 73, b).



**Рис. 73.** Мотив цепи «голова-хвост» в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_{\infty}$  (a) и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{R}}]_{\infty}$  (b)

(Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки. Атомы H и CF<sub>3</sub> группы не показаны)

Тем не менее, сопоставление данных РСА для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Me}}]_{\infty}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_{\infty}$  показало, что, несмотря на сходство кристаллической упаковки и мотива полимерных цепей, существует ряд отличий некоторых структурных параметров. Так, например, при замене метильных групп в положениях 4 и 5 имидазолинового цикла на тетраметиленовые, прослеживается увеличение длины связи Cu–O на ~0.025 Å, а также незначительное изменение длины связи Cu–N (табл. 7). Главное выявленное расхождение структурных характеристик заключено в изменении величины угла между плоскостями пиразольного цикла и нитронилнитроксильного фрагмента O·–N–C=N→O, а также в значительном увеличении расстояний между некоординированными атомами O нитроксильных групп соседних цепочек,

практически на 1 Å, что говорит о разной «скрученности» полимерных цепей и их сдвиге друг относительно друга в твёрдой фазе КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_\infty$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Me}}]_\infty$ .

Несмотря на большое сходство молекулярной и кристаллической структуры для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Me}}]_\infty$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_\infty$ , магнетохимическое исследование не зарегистрировало магнитных аномалий в температурном диапазоне 2–300К для модифицированного КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_\infty$  (рис. 74). Для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{R}}]_\infty$  в половине координационных узлов  $\text{CuO}_5\text{N}$  при охлаждении ниже 148К происходит резкое сокращение расстояний между атомами Cu и O нитроксильной группы, что приводит к изменению характера обменного взаимодействия внутри обменных кластеров  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}\cdot-\text{N}<$  со слабо ферромагнитного на сильный антиферромагнитный и резкое падение величины  $\mu_{\text{эфф}}$  в  $\sqrt{2}$  раз (рис. 74) [7]. Для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_\infty$  расстояния Cu–O<sub>NO</sub> в координационных узлах при охлаждении от 240 до 85К изменяются от 2.508(2) до 2.427(1) Å, т.е. атом O группы NO и атом N пиразольного гетероцикла продолжают занимать вершины бипирамиды атома Cu (табл. 7). При этом значение  $\mu_{\text{эфф}}$ , равное 2.70 мВ при 310К, с понижением температуры до 20К постепенно возрастает до 2.92 мВ, что указывает на доминирование обменных взаимодействий ферромагнитного характера (рис. 74). Такое поведение согласуется с данными рентгеноструктурного анализа об аксиальной координации нитроксильных фрагментов ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , способной обеспечивать ортогональность спинов в обменном кластере  $\{\text{Cu}(\text{II})-\text{O}\cdot-\text{N}<\}$ . При комнатной температуре значение  $\mu_{\text{эфф}}$  соответствует двум слабо взаимодействующим спином в повторяющихся фрагментах  $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}\}$ .

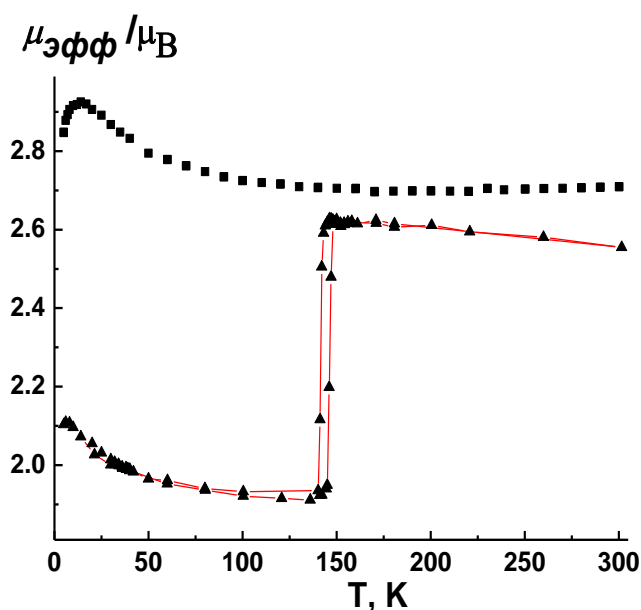
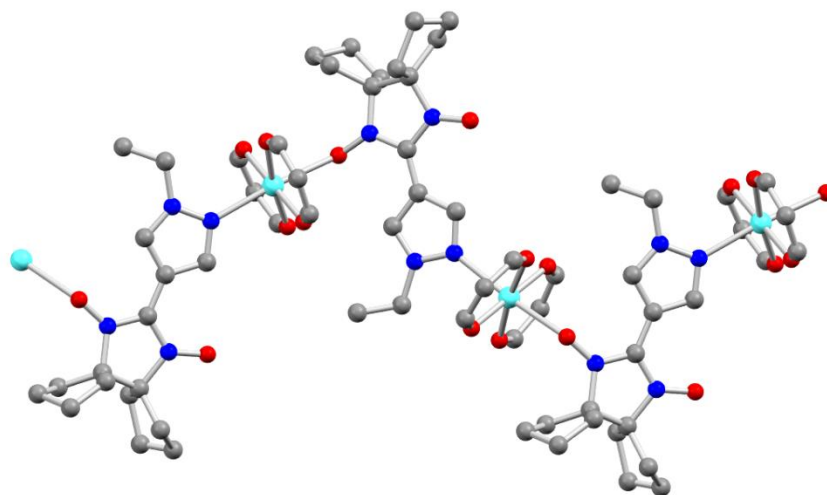


Рис. 74. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_\infty$  (■) и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Me}}]_\infty$  (▲)

Сходная по строению полиморфная модификация с мотивом полимерных цепей «голова-хвост» была получена при медленном испарении в слабом токе воздуха смеси растворителей ацетон–гексан, содержащей  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  и нитроксил  $\text{L}^{\text{PzEt}}$  в стехиометрическом соотношении 1:1 (рис. 75). Необходимо отметить, что ранее со спин-меченым этилпиразолом  $7^{\text{Et}}$  было получено только КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Et}}]_{\infty}$  с мотивом полимерных цепей «голова-голова», а  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  представляет собой структурный аналог КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]_{\infty}$ . Согласно данным РСА молекулярная и кристаллическая структуры  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  «голова-хвост» сходны с таковыми для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]_{\infty}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzMe}}]_{\infty}$ . Однако низкотемпературное рентгеноструктурное исследование зарегистрировало для КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  с мотивом «голова-хвост» трансформацию твёрдой фазы, отличающуюся от структурной динамики как для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]_{\infty}$ , так и для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzMe}}]_{\infty}$ . При понижении температуры от 295К до 150К в твёрдой фазе  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  «голова-хвост» наблюдается незначительное сокращение расстояний  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$  от 2.450(2) до 2.408(2) Å. При дальнейшем охлаждении до 110К происходит структурный фазовый переход, в результате которого объем элементарной ячейки уменьшается на 4.3%. Во всех координационных узлах  $\{\text{CuNO}_5\}$  происходит смена 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  $\text{Cu}-\text{N}$  на 0.445 и 0.298 Å (от 2.450(2) и 2.333(2) Å до 2.005(4) и 2.035(5) Å) соответственно, при одновременном увеличении расстояний  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$  (табл. 6).

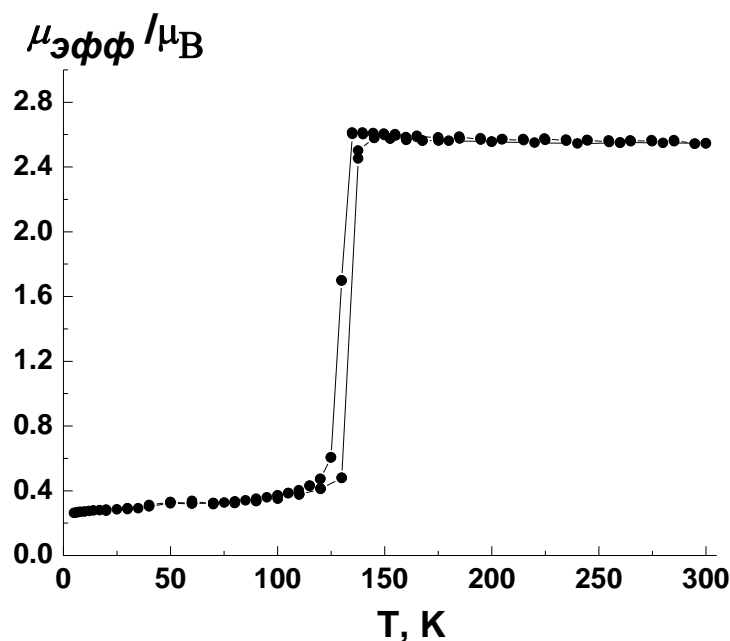


**Рис. 75.** Фрагменты полимерных цепей в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  с мотивом «голова-хвост»

(*Си:* голубые кружки; *О:* красные кружки; *С:* серые кружки; *Н* синие кружки. Атомы *H* и *F* не показаны для облегчения восприятия)

Охлаждение  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  с мотивом «голова-хвост» сопровождается в интервале 120–130К резким падением значения  $\mu_{\text{эфф}}$  (рис. 76), схожим по виду зависимости с наблюдаемой для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]_{\infty}$ . Но, если для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]_{\infty}$  изменение  $\mu_{\text{эфф}}$  составляет  $\Delta = 0.71 \mu_{\text{В}}$  (от 2.63 до 1.92  $\mu_{\text{В}}$ ), то для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  это значение существенно больше –

2.3  $\mu_B$  (от 2.6 до 0.3  $\mu_B$ ). Изменение взаимного расположения парамагнитных центров в ходе данной структурной перестройки приводит к возникновению сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера во всех обменных кластерах  $\{Cu(II)-O\cdot-N\langle\}$  и обуславливает потерю соединением парамагнетизма. Следует отметить, что эффект практически полной потери парамагнетизма для цепочно-полимерного гетероспинового КС на основе  $Cu(hfac)_2$  и пиразолилзамещенного ННР был зарегистрирован впервые при исследовании именно  $[Cu(hfac)_2L^{PzEt}]_\infty$ .



**Рис. 76.** Экспериментальная зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для  $[Cu(hfac)_2L^{PzEt}]_\infty$  с мотивом «голова-хвост»

Необходимо отметить, что фазовый переход в  $[Cu(hfac)_2L^{PzEt}]_\infty$ , сопряженный с магнитной аномалией, сопровождается ярко выраженным термохромизмом. Нагревание нанесенного на бумагу мелкодисперсного порошка  $[Cu(hfac)_2L^{PzEt}]_\infty$ , предварительно охлажденного жидким  $N_2$ , приводит к резкому изменению его цвета с тёмно-коричневого на синий (рис. 77).

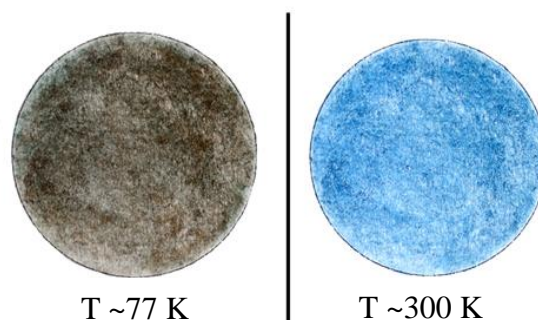


Рис. 77. Термохромный переход для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$

Реализацию переходов триплет→синглет в обменных кластерах  $\{\text{Cu}(\text{II})-\text{O}\cdot-\text{N}\langle\}$  при охлаждении соединения подтверждают данные спектров ЭПР порошка  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$ , регистрирующие лишь остаточные сигналы  $\text{Cu}(\text{II})$  и НР. Интегральная величина этих сигналов не превышает 0.7% от общего числа спинов (рис. 78).

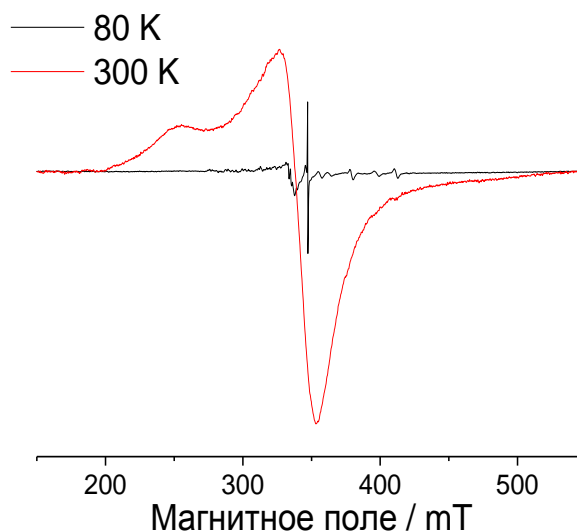


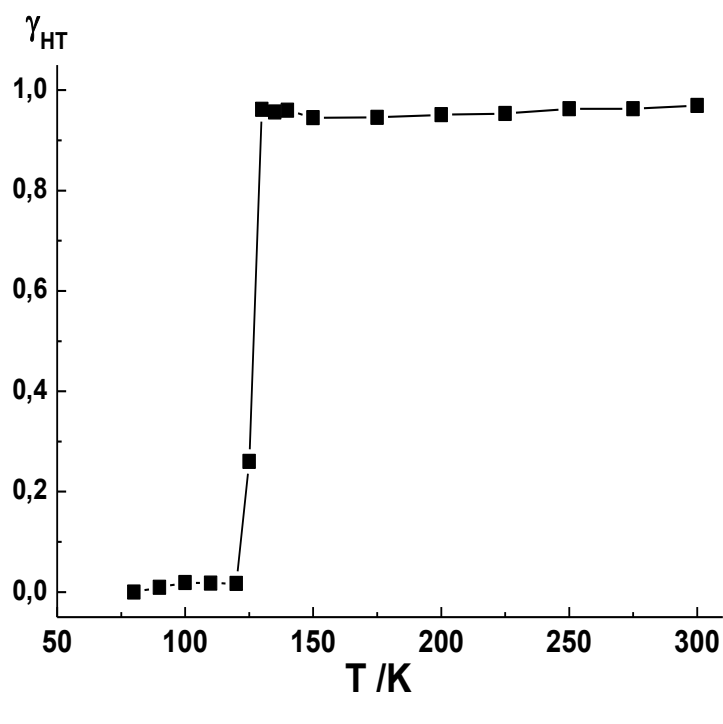
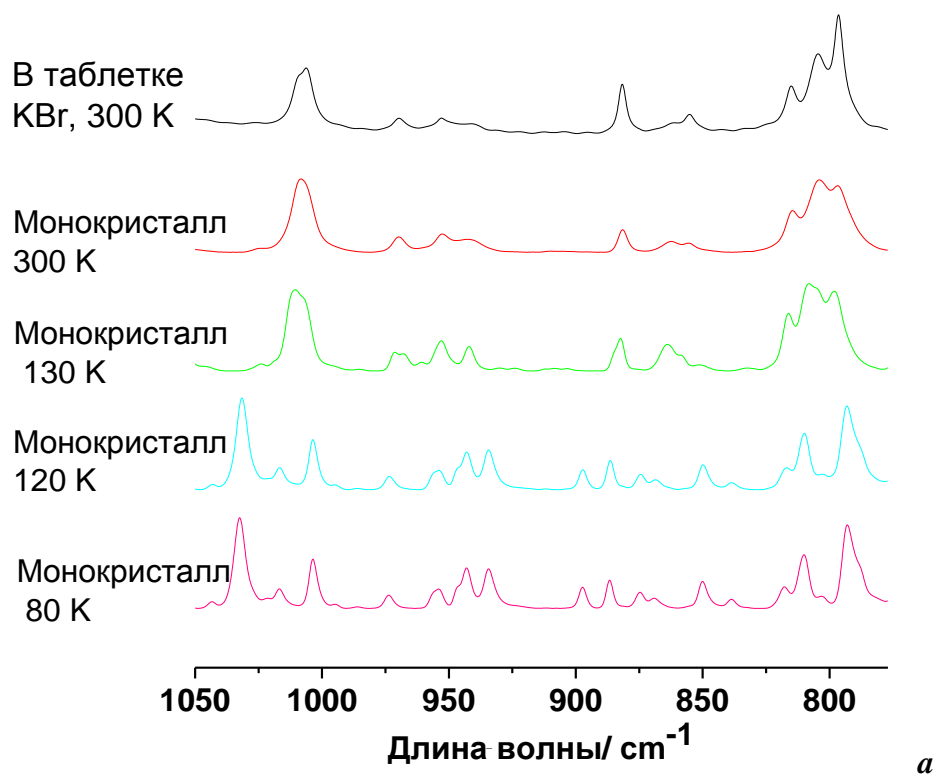
Рис 78. Стационарные ЭПР-спектры поликристаллического порошка  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  при температуре 80 и 300К,

$$\nu_{\text{mw}} \approx 9.65 \text{ ГГц}$$

Для выявления соотношения высокотемпературной и низкотемпературной фазы в твердом  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  «голова-хвост» в широком температурном диапазоне была использована FTIR-спектроскопия (англ. *Fourier transform infrared spectroscopy*). Было установлено, что ИК-спектры соединения  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  для монокристалла и таблеточного образца близки, что позволяло дальнейшие эксперименты проводить на монокристаллических образцах. Эти эксперименты показали, что ИК спектры монокристалла  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  в температурном диапазоне 130–300К практически неизменны, однако при понижении температуры до 120К (ниже температуры спинового перехода) в спектрах происходят существенные изменения (рис 79, а), наиболее заметные в области  $1050\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ .

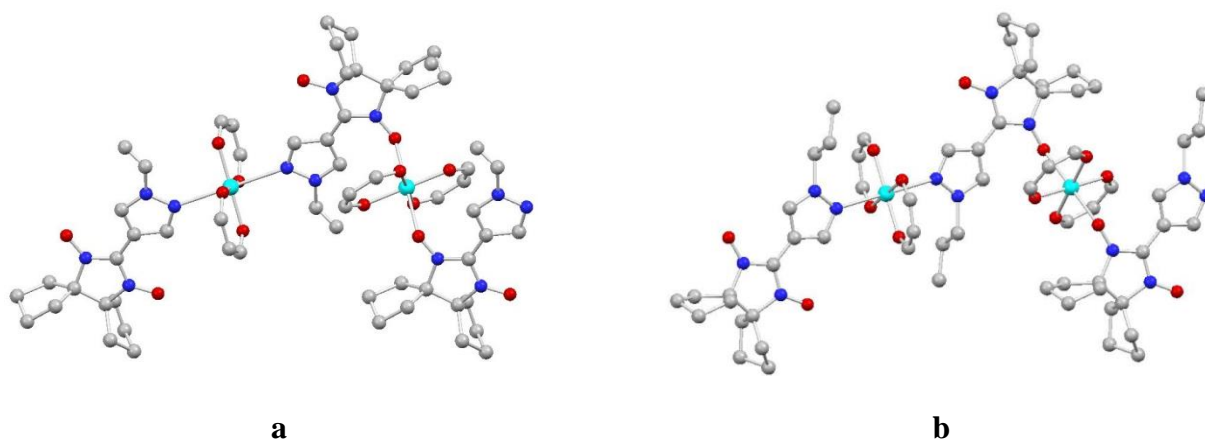
В ИК-спектрах соединения появляются новые интенсивные полосы поглощения низкотемпературной фазы при  $1032\text{ см}^{-1}$ ,  $934\text{ см}^{-1}$ ,  $897\text{ см}^{-1}$ ,  $874\text{ см}^{-1}$ ,  $850\text{ см}^{-1}$ , при этом исчезают полосы поглощения высокотемпературной фазы на  $1010\text{ см}^{-1}$ ,  $865\text{ см}^{-1}$ ,  $806\text{ см}^{-1}$ . Поскольку фазовый переход в соединении  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  столь явно проявляется в изменении ИК спектров, интегральная интенсивность характеристических линий позволяет измерить соотношение высокотемпературной и низкотемпературной фазы во всем температурном диапазоне.

На рис. 79, *b* представлена температурная зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения при  $1032\text{ см}^{-1}$  (наиболее интенсивная и разрешенная характеристическая линия низкотемпературной фазы), данные которой полностью согласуются с данными магнетохимических измерений.



**Рис. 79.** (a) FTIR-спектры среднего ИК-диапазона для монокристалла  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  (мотив «голова-хвост») при различной температуре. (b) Температурная зависимость доли высокотемпературной модификации  $\gamma_{\text{HT}}$ , рассчитанная по интегральной интенсивности полосы поглощения при  $1032\text{ см}^{-1}$ , где значение площади полосы абсорбции  $1032\text{ см}^{-1}$  при 80К принято за 100% от низкотемпературной фазы.

Полимерно-цепочечное КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  с мотивом «голова-голова» был получен также при взаимодействии  $\text{L}^{\text{PzEt}}$  с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ , но в условиях более медленного испарения растворителей из реакционной смеси. В данном случае так же, как и для описанного ранее тетраметил-замещённого аналога  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Et}}]$  [7, 17, 72], полимерные цепи образуются в результате мостиковой координации двух  $\text{L}^{\text{PzEt}}$  через иминный атом N пиразола к одному атому Cu и двух  $\text{L}^{\text{PzEt}}$  через атом O нитронилнитроксильного фрагмента к следующему атому Cu, что приводит к образованию чередующихся координационных узлов  $\text{CuO}_6$  и  $\text{CuO}_4\text{N}_2$  (рис. 80, *a*) в полимерных цепях с мотивом «голова-голова». Сравнение структуры КС выявило, что при 296К значения длин связей Cu–O и Cu–N в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  составляют 2.407(3) и 2.516(3) Å соответственно, что существенно больше, чем таковые для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Et}}]_\infty$  (2.260(3) и 2.375(5) Å соответственно) (табл. 6). При взаимодействии  $\text{L}^{\text{PzPr}}$  с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  и дальнейшей кристаллизации продукта в различных кинетических режимах (т.е. при разной скорости испарения растворителя из маточного раствора) всегда выделялось только КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzPr}}]_\infty$  с мотивом полимерных цепей «голова-голова» в твёрдой фазе (рис. 80, *b*). Его структурные характеристики оказались схожи с описанным ранее КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  (табл. 6).



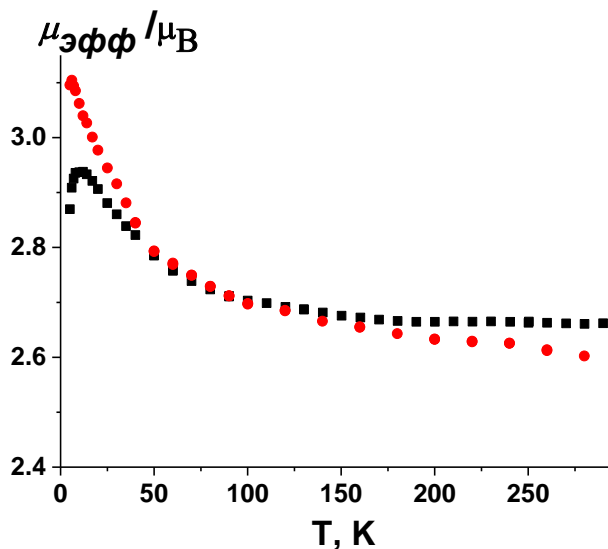
**Рис. 80.** Фрагменты полимерных цепей  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  «голова-голова» (*a*) и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzPr}}]_\infty$  (*b*).

(Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки. Атомы H и F не показаны)

Магнетохимическое исследование твёрдых фаз КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzPr}}]_\infty$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  «голова-голова» не выявило каких-либо магнитных аномалий во всем исследованном температурном диапазоне (рис. 81). В температурном интервале 50–300К величина  $\mu_{\text{эфф}}$  практически не изменяется и составляет  $\sim 2.7$   $\mu_{\text{B}}$ , что соответствует двум спином  $S=1/2$  в расчете на один фрагмент  $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzPr}}\}$ . Плавное увеличение значения  $\mu_{\text{эфф}}$  при дальнейшем понижении температуры указывает на наличие обменных взаимодействий ферромагнитного характера внутри трёхспиновых обменных кластеров  $\{>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\bullet\text{N}<\}$ . Аналогичная ситуация наблюдалась и для КС, полученного взаимодействием  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{Pzi-Pr}}$ . Его полимерные цепи, образованные по мотиву «голова-голова», подобны по своему строению со

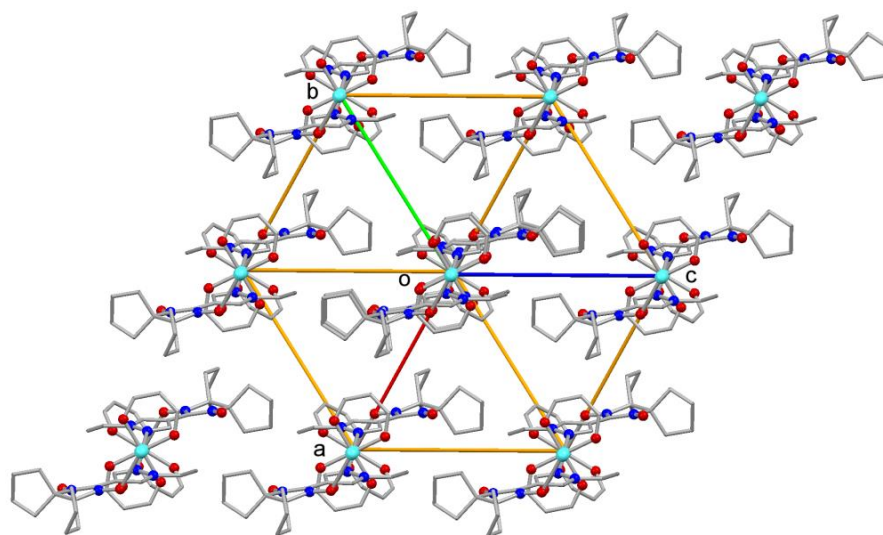


структурами КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzPr}}]_\infty$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  «голова-голова» (табл. 6, Приложение 2). Магнетохимическое исследование  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pzi-Pr}}]_\infty$ , так же как и для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzPr}}]_\infty$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  «голова-голова», не выявило аномалий на кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (Приложение 3).

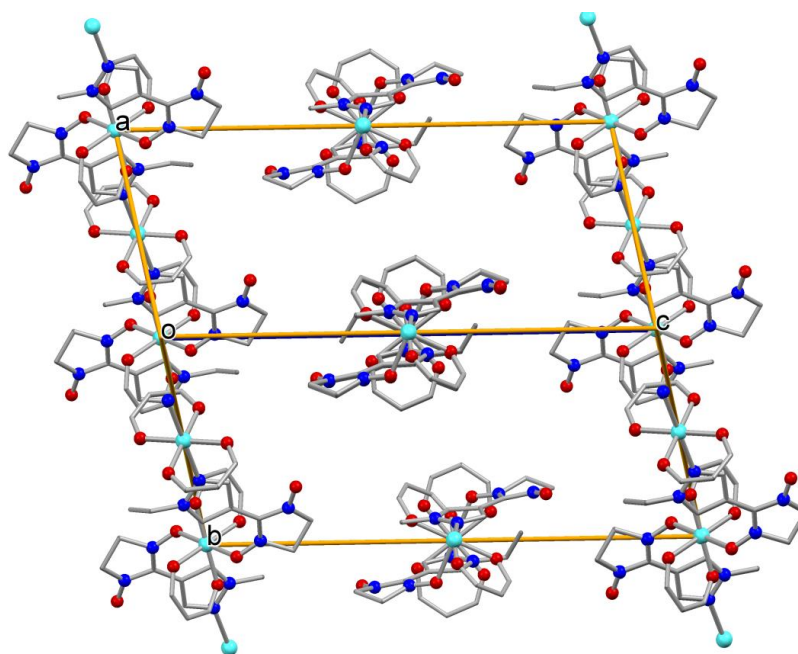


**Рис. 81.** Экспериментальные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzPr}}]_\infty$  (●) и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  (мотив «голова-голова») (■).

Отсутствие спиновых переходов в исследованных КС с мотивом «голова-голова» заметно отличает их от КС с тем же мотивом цепей, в которых вместо  $\text{L}^{\text{PzR}}$  использовались соответствующие нитроксилы  $7^{\text{R}}$ ; в аналогичных КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $7^{\text{R}}$  такие переходы наблюдались. Главное различие в строении КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]_\infty$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_27^{\text{R}}]_\infty$  ( $\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}$ ) заключается в упаковке цепей. Если в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_27^{\text{R}}]_\infty$  (рис. 82, а) они ориентированы в одном направлении только в пределах одного структурного слоя, а соседние слои располагаются под углом  $\sim 60^\circ$ , то в кристаллах  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]_\infty$  (рис. 82, б) все цепи ориентированы параллельно друг другу во всех слоях, что может снижать подвижность цепей друг относительно друга и затруднять реализацию перехода.



*a*



*b*

**Рис. 82.** Упаковка полимерных цепей в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  (*a*) и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{7}^{\text{Et}}]_{\infty}$  (*b*) с мотивом «голова-голова»  
(Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки. Атомы H и F, геминальные метильные заместители опущены для облегчения восприятия.)

Таким образом, в результате проведенного исследования было получено цепочно-полимерное КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  с мотивом «голова-хвост», для которого на кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  в области 120–130К наблюдается СП, сопровождающийся узкой петлей гистерезиса, вследствие перехода нитроксильных групп во всех гетероспиновых кластерах из аксиальной в экваториальную координацию. Отметим, что данное соединение является *первым примером* полимерно-цепочечного КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с нитроксильным радикалом, 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 125К, оно теряет парамагнетизм (рис. 78).

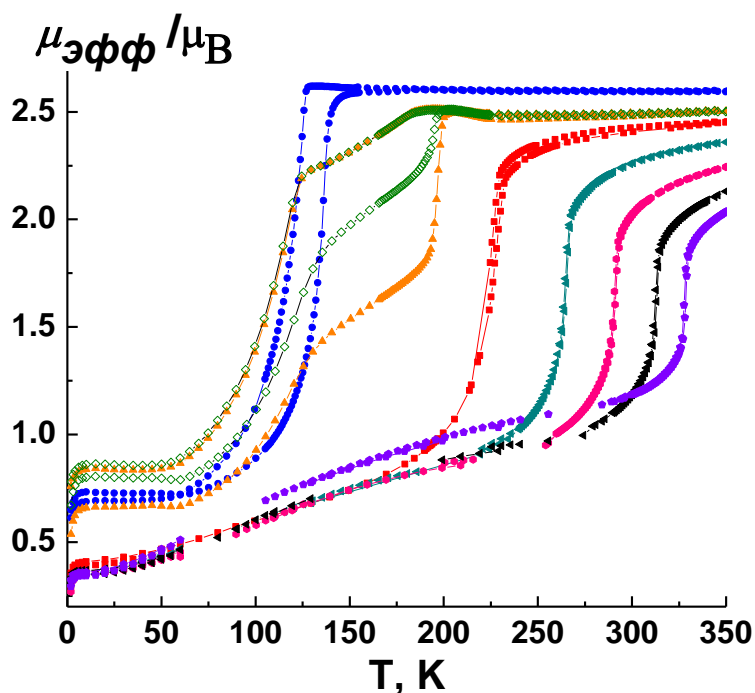
### **3.2.3. Исследование влияния гидростатического давления на магнитную аномалию КС $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 2-(1-этил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилом**

Влияние внешнего давления на физико-химические характеристики остается перспективной, но наименее изученной областью исследования для многоспиновых соединений. Анализ влияния давления на функциональные свойства молекулярных магнетиков дает ценную информацию о механизме наблюдаемых фазовых переходов и служит основой для создания новых высокочувствительных сенсоров давления, используемых в криогенной технике, глубоководном оборудовании, сейсмологических исследованиях [101–104].

Так, недавно было описано, что гетероспиновое КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]_{\infty}$  с мотивом «голова–хвост», обладает аномально высокой чувствительностью температуры спинового перехода к внешнему давлению [69]. В этом соединении переход из высокотемпературной фазы в низкотемпературную происходил лишь в половине обменных кластеров. Гетероспиновый комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \mathbf{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  с мотивом «голова–хвост», охлаждение которого провоцирует СП, сопровождающийся спариванием спинов во всех обменных кластерах  $\{\text{Cu}(\text{II})\text{--O}\cdot\text{--N}\langle\}$ , представляет особый интерес для исследования спинового перехода под действием внешнего давления, т.к. он способен претерпевать превращение из парамагнитного в диамагнитное состояние.

Мы исследовали отклик твердой фазы КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \mathbf{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  на изменение гидростатического давления. Температурные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}$  для поликристаллического образца  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \mathbf{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  при давлениях от  $1.01 \cdot 10^5$  до  $4.8 \cdot 10^8$  Па представлены на рис. 83. Магнитное поведение КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \mathbf{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$ , помещенного в ячейку высокого давления, имеет такой же характер, как описанное выше для образца при атмосферном давлении, измеренного в обычных условиях. Тем не менее, можно обратить внимание на то, что погружение образца в масло, как в среду передающую давление, приводит к некоторому уширению петли гистерезиса. При приложении давления меньше  $0.3 \cdot 10^8$  Па переход становится плавным и его интервал составляет  $\sim 80\text{--}200\text{K}$ . При первом цикле нагревание–охлаждение петля гистерезиса существенно уширяется, а затем, при повторном цикле, – сужается. Эффект в той или иной степени воспроизводится при любом давлении меньше  $0.3 \cdot 10^8$  Па и для партий  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \mathbf{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$

из разных синтезов. Поведение КС при давлении меньше  $0.3 \cdot 10^8$  Па трудно поддается анализу, но необходимо отметить, что оно имеет большое сходство с описанным ранее для КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 7^{\text{Me}}]_{\infty}$  [69]. Необходимо принять во внимание, что экспериментальные данные в области 100–220К соответствуют затвердевшему маслу Daphne 7373, использованному в качестве среды передачи давления [91–93].

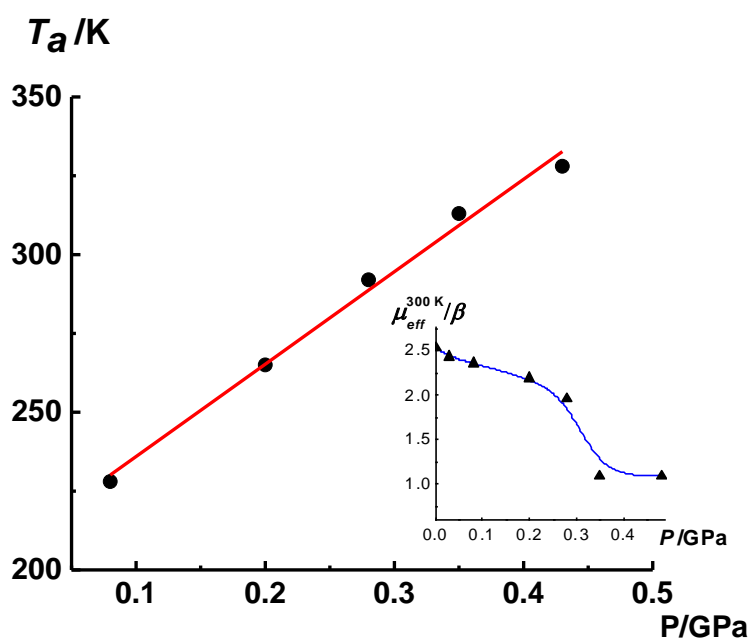


**Рис. 83.** Экспериментальные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  «голова-хвост» при давлении  $1.01 \cdot 10^5$  Па (-●-),  $0.03 \cdot 10^8$  Па (первый -▲- и второй -◇- циклы нагревание–охлаждение),  $0.8 \cdot 10^8$  (-■-),  $2.0 \cdot 10^8$  (-◄-),  $2.8 \cdot 10^8$  (-◄-),  $3.5 \cdot 10^8$  (-▶-) и  $4.8 \cdot 10^8$  Па (-◆-)

Приложение более высокого давления приводит к проявлению магнитной аномалии на кривых  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  выше 220К (т.е. выше температуры затвердевания среды Daphne 7373) в форме достаточно резкой ступени, при этом температура перехода значительно возрастает с увеличением давления. Фактически, при приложении давления более  $2.8 \cdot 10^8$  Па фазовый переход смещается в область комнатных и более высоких температур. Также с увеличением давления форма перехода становится более плавной, петля гистерезиса резко сужается и полностью вырождается уже при  $P > 2.0 \cdot 10^8$  Па, а значение остаточного  $\mu_{\text{эфф}}$  уменьшается и становится более близким к величине, полученной для того же образца, измеренного при обычных условиях. Также при повышении давления уменьшается амплитуда перехода в результате изменения наклона кривых  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  в области выше температур перехода. Все вышеописанные изменения магнитных свойств под воздействием давления имеют полностью

обратимый характер. При уменьшении давления до начального зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  приобретает тот же вид, что и перед повышением давления.

В целом изменение магнитных свойств  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  при увеличении гидростатического давления схоже с ранее описанным для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Me}}]_{\infty}$  [69]. Зависимость температуры перехода от давления при  $0.8 \cdot 10^8$ – $4.8 \cdot 10^8$  Па имеет характер близкий к линейному (рис. 84). Стандартная обработка экспериментальных данных дала тангенс наклона, равный  $\sim 260(\pm 30)$  К·ГПа<sup>-1</sup>, что свидетельствует о высоком отклике магнитных свойств данного соединения к воздействию давления. Таким образом, удельная чувствительность КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  в области давлений  $0.8 \cdot 10^8$ – $4.8 \cdot 10^8$  Па сопоставима с таковой для КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{7}^{\text{Me}}]_{\infty}$  ( $\sim 590$  К·ГПа<sup>-1</sup>) и в то же время в 5–10 раз выше по сравнению с большинством ранее изучавшихся КС железа, проявляющих СП [70, 71, 105, 106].



**Рис. 84.** Зависимость  $T_a$  от давления: экспериментальные данные (●) и линейная зависимость в диапазоне давлений 0.08–0.48 GPa (—). Вставка: график зависимости  $\mu_{эфф}$  при 300К от давления для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$

Таким образом, было показано, что увеличение давления с атмосферного до  $4.8 \cdot 10^8$  Па приводит к смещению фазового перехода  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  в область комнатной и более высокой температуры. Чувствительность КС в области линейной зависимости температуры перехода от давления составляет  $\sim 260(\pm 30)$  К·ГПа<sup>-1</sup>, что позволяет рассматривать данный комплекс в качестве перспективных твердотельных датчиков давления.

### 3.3. Комплексы с 2-(3-пиридил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксиллом ( $L^{Py}$ )

В предыдущем разделе были сопоставлены строение и свойства КС с пиразолил-замещенными ННР с тетраметильными и циклопентильными заместителями 2-имидазолинового цикла. Выяснилось, что замена метильных групп на циклопентильные заместители существенным образом отразилась на способности КС  $Cu(hfac)_2$  с этими стерически затрудненными нитроксилами к реализации спиновых переходов. Можно отметить то, что ни одна зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для  $[Cu(hfac)_2L^{PzR}]_\infty$  не совпала с таковой для  $[Cu(hfac)_27^R]_\infty$  при одинаковых R. Это побудило нас провести сравнительное исследование по способности проявлять спиновые переходы для «классических» в этом смысле КС  $Cu(hfac)_2$  с пиридил-замещённым ННР (**49**), при исследовании которых были впервые обнаружены спиновые переходы [22], и КС  $Cu(hfac)_2$  с соответствующим пиридил-замещённым ННР, содержащим циклопентильные заместители 2-(3-пиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксиллом ( $L^{Py}$ ) [21] (рис. 85).

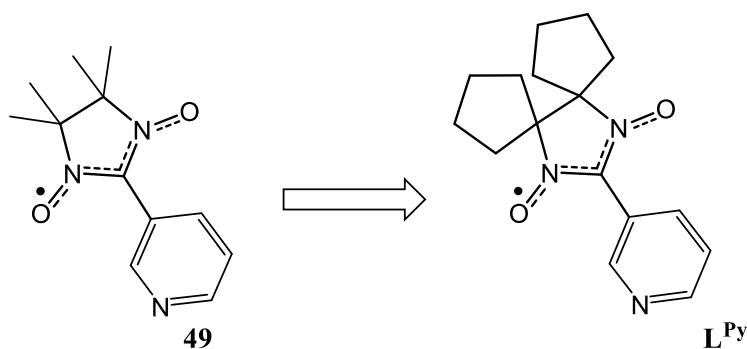


Рис. 85. **49** и  $L^{Py}$

#### 3.3.1. Синтез, структура и магнитные свойства 2-(пиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила

Радикал  $L^{Py}$  синтезировали по классической схеме Ульмана, конденсацией бис(гидроксиламина) **94** с 3-формилпиридином с последующим окислением полученного аддукта **96** действием  $MnO_2$  в  $EtOH$  (рис. 86).

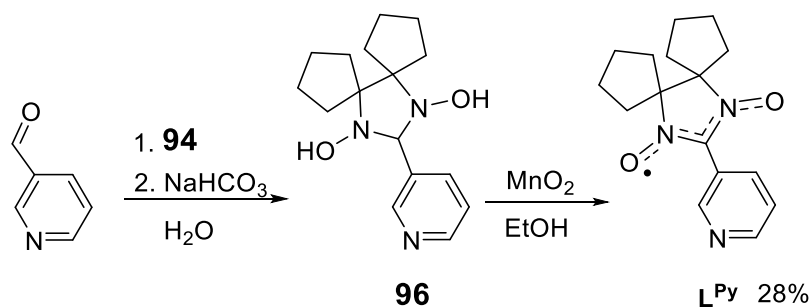


Рис. 86. Схема синтеза  $L^{Py}$

Спин-меченый  $L^{Py}$  удалось выделить в виде монокристаллов, пригодных для РСА (рис. 87), что позволило исследовать его молекулярную и кристаллическую структуру. Расстояния N–O составляют 1.285(2) и 1.283(2) Å, что типично для НР [90]. Угол между плоскостями пиридинового кольца и нитронилнитроксильного фрагмента  $\{O_2N_2C\}$  равен 32.7°. С<sub>5</sub>-Циклы имеют *gash*-конформацию с отклонением удаленных от имидазолинового цикла атомов от плоскостей, проведенных через атомы C(1)C(2)C(3) и C(4)C(5)C(6), на ~0.25 и ~0.42 Å. Углы между плоскостями C(1)C(2)C(3), C(4)C(5)C(6) и плоскостью нитронилнитроксильного фрагмента O(1)N(2)C(7)N(1)O(2) близки к 87.3–90.0°. Наиболее короткие контакты между атомами O групп NO соседних молекул составляют 4.044(3) Å (рис. 88, *a*). Столь значительные межмолекулярные расстояния между парамагнитными центрами в твердом  $L^{Py}$  обуславливают практически неизменное значение  $\mu_{эфф}$ , равное 1.74  $\mu_B$  в области 30–300К. Это значение хорошо согласуется с теоретической чисто спиновой величиной 1.73  $\mu_B$  для невзаимодействующих парамагнитных центров со спином  $S = 1/2$  и  $g = 2$  (рис. 88, *b*).

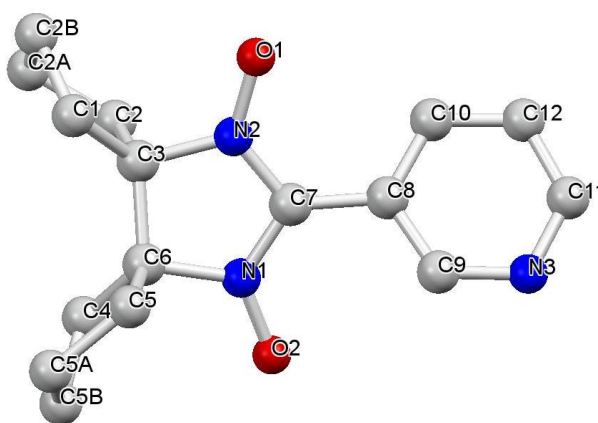


Рис. 87. Молекулярная структура  $L^{Py}$

(O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки. Атомы H не приведены)

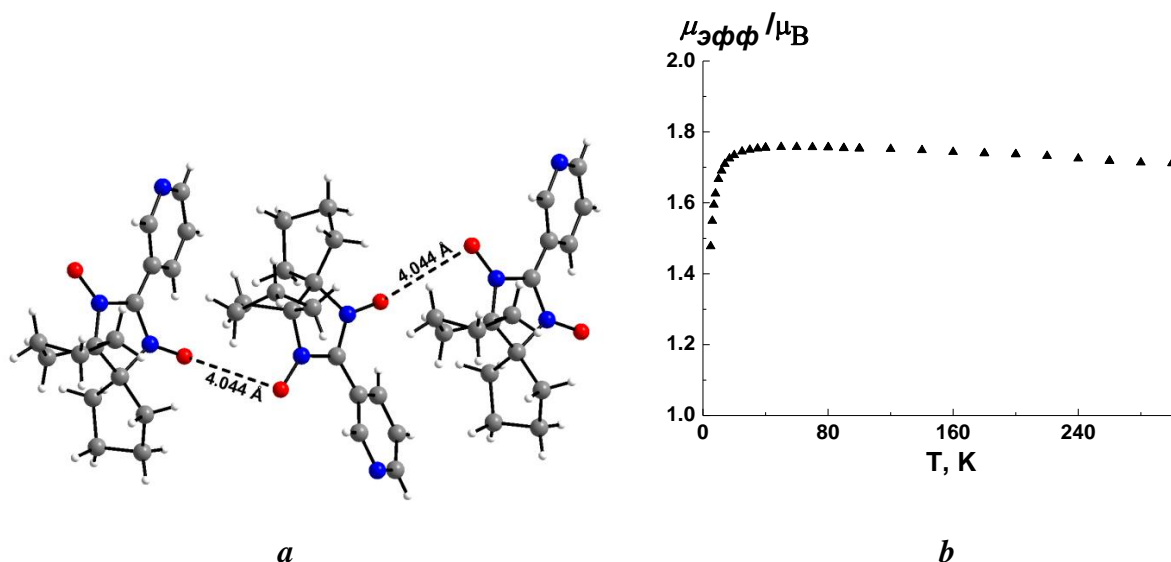


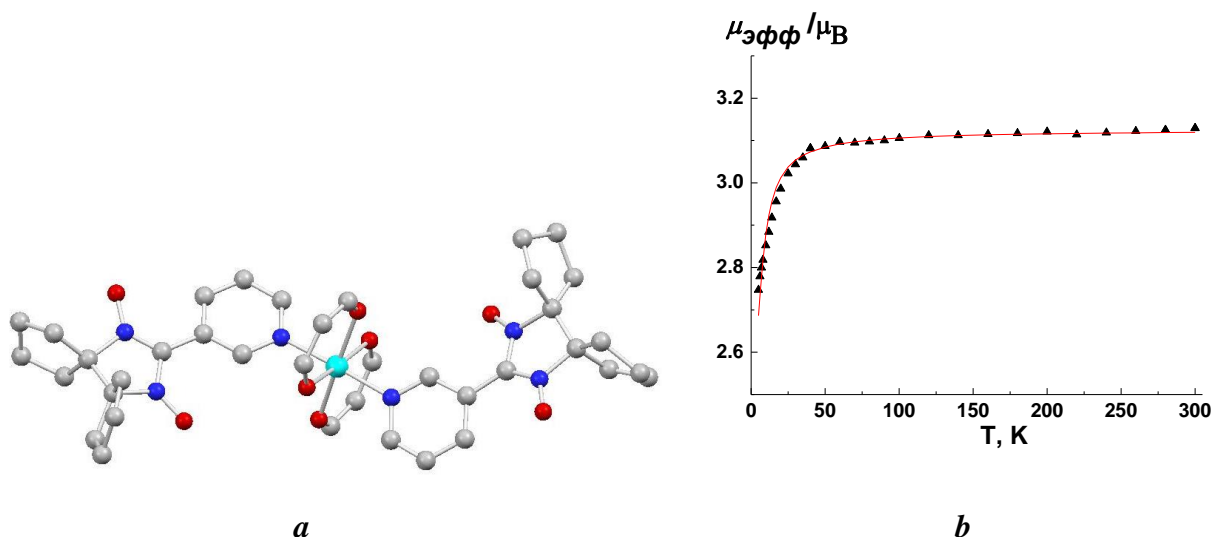
Рис. 88. Фрагмент молекулярной структуры  $L^{Py}$  (a) (пунктирными линиями отмечены наиболее короткие контакты между атомами O групп NO соседних молекул), и его магнитные свойства (b)

### 3.3.2. Гетероспиновые комплексы $Cu(hfac)_2$ с 2-(3-пиридин)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом

В ходе исследования синтетической системы  $Cu(hfac)_2/L^{Py}$  удалось показать, что варьирование исходного соотношения реагентов позволяет воспроизводимо получать целый ряд различных гетероспиновых КС. Как правило, исходное соотношение  $Cu(hfac)_2/L^{Py}$  “переходило” в состав конечного продукта; это справедливо в отношении  $[Cu(hfac)_2L^{Py}_2]$ ,  $[Cu(hfac)_2L^{Py}]_2 \cdot 3PhCH_3$ ,  $[[Cu(hfac)_2]_4(L^{Py})_2]$  и  $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Py})_2]$ . Лишь при синтезе  $[Cu(hfac)_2L^{Py}]_2$ , несмотря на соотношение реагентов, равное 1:1, в твёрдую фазу одновременно выделялись как  $[Cu(hfac)_2L^{Py}]_2$ , так и  $[Cu(hfac)L^{Py}]$ . Кристаллы этих КС разделяли механически.

Моноядерный  $[Cu(hfac)_2(L^{Py})_2]$  имеет типичное для КС такой стехиометрии строение [107, 108] с расположением атомов  $N_{Py}$  пиридинных циклов в экваториальной плоскости псевдоцентросимметричной Cu-бипирамиды (рис. 89 a). Расстояния Cu–N равны 2.009(5) и 2.012(5) Å. Экваториальные расстояния Cu–O<sub>hfac</sub> составляют 2.073(5) и 2.085(5) Å, тогда как аксиальные Cu–O<sub>hfac</sub> заметно больше – 2.188(5) и 2.189(5) Å. Величина  $\mu_{эфф}$  при комнатной температуре для  $[Cu(hfac)_2L^{Py}_2]$  составляет 3.14  $\mu_B$  и практически не меняется при понижении температуры до 50К, после чего немного уменьшается до 2.75  $\mu_B$  при 5К (рис. 89, b). В интервале 300–50К значение  $\mu_{эфф}$  близко к теоретическому чисто спиновому значению для трёх не взаимодействующих ПМЦ с  $S = 1/2$  при g-факторе равном 2.





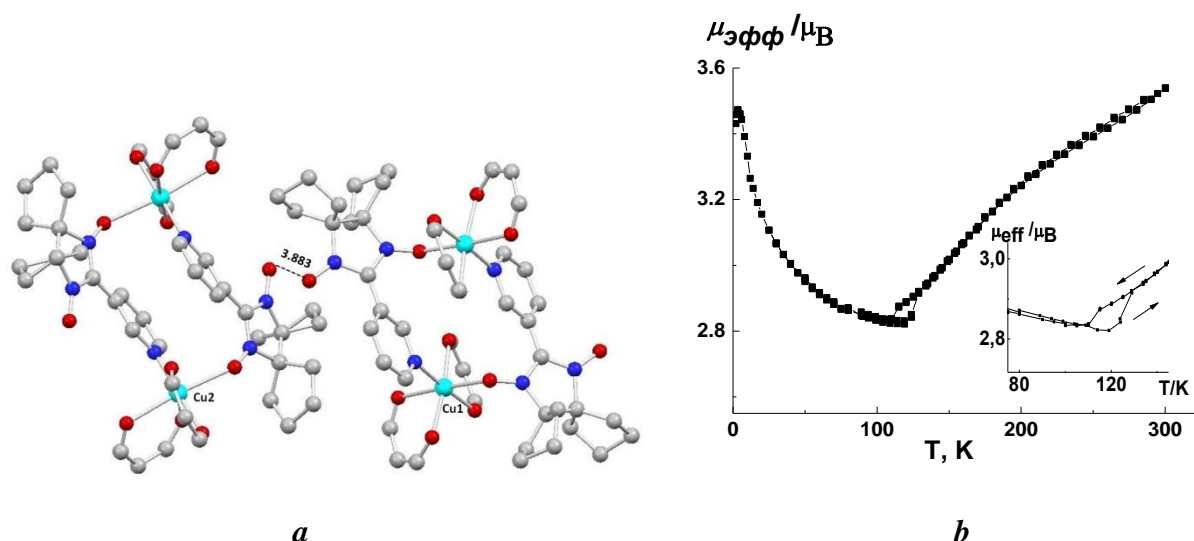
**Рис. 89.** [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Py</sup>]<sub>2</sub>: молекулярное строение (*a*, Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки, атомы H и CF<sub>3</sub>-группы hfac не показаны) и экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (*b*)

Кристаллическая структура биядерного КС [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Py</sup>]<sub>2</sub> образована двумя кристаллографически независимыми центросимметричными молекулами (рис. 90, *a*) с различными длинами связей. В них при комнатной температуре окружение атома Cu одинаково: в вершинах длинной оси Cu-бипирамиды расположены атом O группы NO (Cu(1)–O(1R) 2.346(2) и Cu(2)–O(1S) 2.214(2) Å) и один из атомов O<sub>hfac</sub> (2.275(3) и 2.251(2) Å). В экваториальной плоскости находятся 3 атома O<sub>hfac</sub> и атом N<sub>Py</sub>, отстоящие от атомов Cu на 1.952(2)–2.037(2) и 2.017(2)–2.021(2) Å соответственно.

Рентгеноструктурное исследование [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Py</sup>]<sub>2</sub> при разной температуре обнаружило нетривиальную структурную динамику координационных узлов внутри биядерных молекул. При понижении температуры от 296 до 75К в окружении Cu(2) происходит постепенное сокращение длин связей Cu(2)–O(1S) от 2.214(2) до 1.970(3) Å и Cu(2)–O<sub>hfac</sub> – от 2.251(2) до 2.010(3) Å, сопровождающееся увеличением длин связей Cu–O<sub>hfac</sub> в перпендикулярном направлении от 2.037(2) до 2.252(3) и от 2.036(2) до 2.280(3) Å. Изменение расстояний в этих направлениях составляет более 0.2 Å, тогда как на оси октаэдра O<sub>hfac</sub>–Cu(2)–N изменения не превышают 0.016 Å: 1.987(2)→1.972(3) Å для Cu(2)–O<sub>hfac</sub> и 2.017(2)→2.001(4) Å для Cu(2)–N. В координационном полиэдре Cu(1) смены ян-теллеровской оси не происходит; наблюдающиеся изменения отражают обычное температурное сжатие структуры. Кратчайшие расстояния O...O между биядерными комплексами равны 3.883(3) Å при 296К (рис. 90, *a*) и при понижении температуры изменяются незначительно.

Экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Py</sup>]<sub>2</sub> показана на рис. 90, *b*. При комнатной температуре значение  $\mu_{\text{эфф}}$  составляет 3.52  $\mu_B$ , что соответствует четырем невзаимодействующим ПМЦ со спином  $S = 1/2$  при  $g = 2$ . При охлаждении до ~125К величина

$\mu_{эфф}$  плавно понижается до значения  $\sim 2.82$   $\mu_B$ . Это хорошо согласуется с данными по температурной динамике структуры  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ . В области 300–120К в половине кристаллографически независимых димеров  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  происходит переход координированных атомов  $\text{O}_{\text{NO}}$  из аксиальных положений в экваториальные, что приводит к возникновению в обменных кластерах  $>\text{N}-\dot{\text{O}}-\text{Cu}^{2+}$  сильного антиферромагнитного обмена и, как следствие, полной компенсации спинов в этой половине молекул. Геометрия координационных узлов во втором типе молекул  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  благоприятна для ферромагнитного обмена, и поэтому при  $\sim 125\text{K}$  значение  $\mu_{эфф}$  близко к теоретической величине 2.83  $\mu_B$  для парамагнетика, содержащего ПМЦ с  $S=1$  (при  $g=2$ ). При дальнейшем охлаждении величина  $\mu_{эфф}$  возрастает, что подтверждает наличие внутримолекулярного ферромагнитного обмена во второй половине димерных молекул, в которых спаривания спинов меди и координированного нитроксила не происходит.



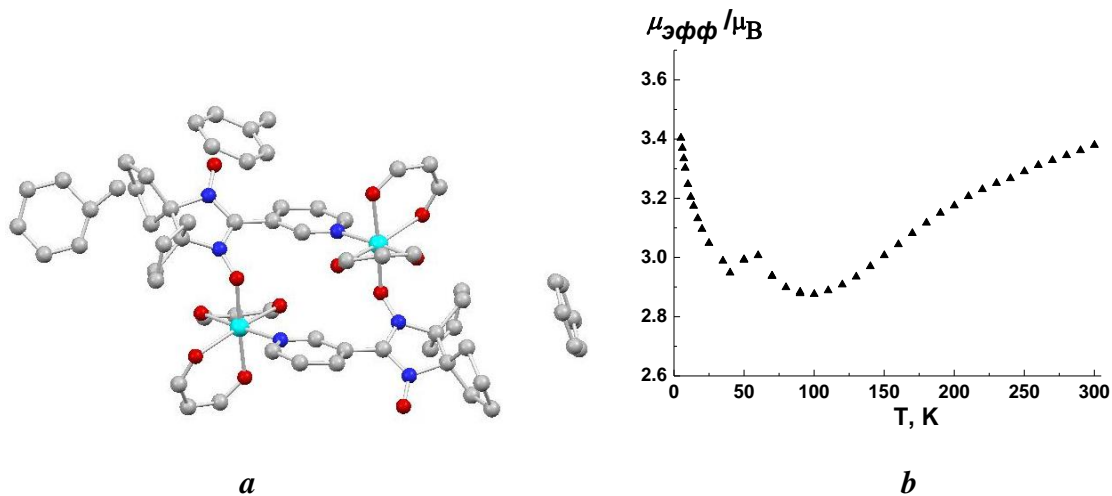
**Рис. 90.**  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ : молекулярное строение (а, Си: голубые кружки; О: красные кружки; С: серые кружки; N синие кружки, атомы Н и  $\text{CF}_3$ -группы  $\text{hfac}$  не показаны) и экспериментальная зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  (b). На вставке – гистерезис в области перехода

Необходимо отметить, что Поль Рэ с соавторами наблюдали спиновые переходы в гетероспиновых димерах, содержащих обменные кластеры  $\{\text{>N}-\dot{\text{O}}-\text{Cu}^{2+}\}$  [11, 22, 35], и в этом смысле результаты настоящего исследования расширяют круг подобных соединений. Монокристаллы КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ , несмотря на небольшой гистерезис (вставка на рис. 90, b), сопровождающий фазовое превращение, обладают высокой механической устойчивостью, что служит ценной особенностью соединения, позволившей исследовать взаимосвязь структурной динамики с изменением магнитных свойств при использовании одного и того же кристалла.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что в твёрдом  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  при изменении температуры в половине молекул биядерного комплекса

происходит структурная перестройка, провоцирующая возникновение магнитной аномалии. 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 [6].

При реакции  $\text{L}^{\text{Py}}$  с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  при соотношении реагентов 1:1 в толуоле при температуре – 35 °С был получен биядерный комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2 \cdot 3\text{PhCH}_3$  (рис. 91, *a*), содержащий сольватные молекулы толуола. Рентгеноструктурное исследование показало, что в твёрдой фазе  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2 \cdot 3\text{PhCH}_3$ , в отличие от  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ , представлен только один тип centrosymmetric биядерных молекул. При этом в аксиальных позициях Cu-бипирамиды расположены атомы  $\text{O}_{\text{hfac}}$  (2.260(2) и 2.294(2) Å). В экваториальной плоскости находятся 2 атома  $\text{O}_{\text{hfac}}$ , атом  $\text{N}_{\text{Py}}$ , и атом O группы NO отстоящие от Cu на 2.018(2)–1.965(2) и 2.015(2)–2.008(2) Å соответственно. Комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2 \cdot 3\text{PhCH}_3$  на воздухе быстро теряет сольватные молекулы, что сопровождается разрушением кристаллов. В связи с этим магнетохимическое исследование было проведено только для полностью десольватированного КС. Было показано, что изменения на кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для десольватированного образца имеют сходство с магнитной аномалией, зарегистрированной для биядерного  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  (рис 91, *b*).

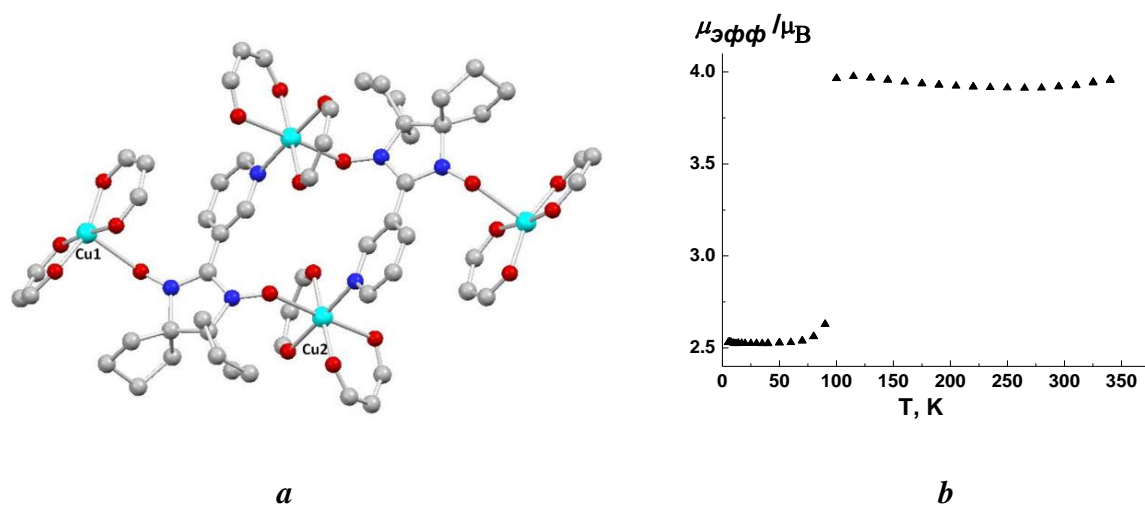


**Рис. 91.** Структура  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2 \cdot 3\text{PhCH}_3$  (*a*. Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки, атомы H и  $\text{CF}_3$ -группы hfac не показаны) и зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (*b*) для десольватированного комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$

Твёрдая фаза  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$  образована молекулами тетраядерного комплекса (рис. 92, *a*). Их строение сходно со строением молекул  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  (рис. 90, *a*) с той разницей, что все четыре атома O двух мостиковых  $\text{L}^{\text{Py}}$  координированы атомами Cu четырех разных фрагментов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ . КС именно такого состава и структуры были получены ранее с НР 49, 52 и 64 [11, 22, 35]. Все они проявляли магнитные аномалии.

В молекулах  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$  окружение терминальных атомов Cu – квадратная пирамида с атомом  $\text{O}_{\text{NO}}$  в вершине ( $\text{Cu}(1)\text{--O}(1\text{R})$  2.332(2) Å) и четырьмя  $\text{O}_{\text{hfac}}$  ( $\text{Cu}\text{--O}_{\text{hfac}}$  1.915(2)–1.938(2) Å) в основании. У атома Cu(2), включенного в 14-членный металлоцикл (рис. 92, *a*), на удлинённой оси квадратной бипирамиды располагаются, как и в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ , атом  $\text{O}_{\text{NO}}$  и  $\text{O}_{\text{hfac}}$  ( $\text{Cu}(2)\text{--O}(2\text{R})$  2.403(2) Å и  $\text{Cu}(2)\text{--O}_{\text{hfac}}$  2.284(2) Å). При охлаждении кристалла от 296 до 110К длины аксиальных связей сокращаются: для  $\text{Cu}(1)\text{--O}(1\text{R})$  от 2.332(2) до 2.296(1) Å, для  $\text{Cu}(2)\text{--O}_{\text{hfac}}$  от 2.284(2) до 2.262(1) Å и для  $\text{Cu}(2)\text{--O}(2\text{R})$  от 2.403(2) до 2.311(1) Å). При дальнейшем понижении температуры до 75К 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. Одновременно с этим процессом увеличивается длина связи  $\text{Cu}(1)\text{--O}(1\text{R})$  более чем на 0.07 Å. Несмотря на значительные перестройки координационных узлов и высокую резкость фазового перехода при 100К (рис 92, *b*), кристаллы не разрушались при повторении цикла охлаждения–нагревание, что и позволило проследить их структурную динамику.

Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$  приведена на рис. 92, *b*. 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 невзаимодействующих ПМЦ со спином  $S = 1/2$  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  $S = 1/2$ . Это полностью согласуется с данными о структурной перестройке  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$ , в ходе которой координированные атомы  $\text{O}_{\text{NO}}$  переходят из аксиальных положений в экваториальные, что, как известно [109], 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. 92.**  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$ : молекулярное строение (*a*, Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки, атомы H и  $\text{CF}_3$ -группы hfac не показаны) и экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (*b*).

Структурно-магнитные аномалии, присущие природе КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  и  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$ , сопровождаются термохромными эффектами. Нагревание порошкового образца  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$ , нанесенного на бумагу и предварительно охлажденного до температуры жидкого азота, приводит к смене оттенка окраски образца с коричневой на зеленовато-коричневую. Для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$  изменение цвета образца, подвергаемого аналогичной обработке, более ярко выражено: цвет резко меняется с тёмно-красного на зелёный (рис. 93).

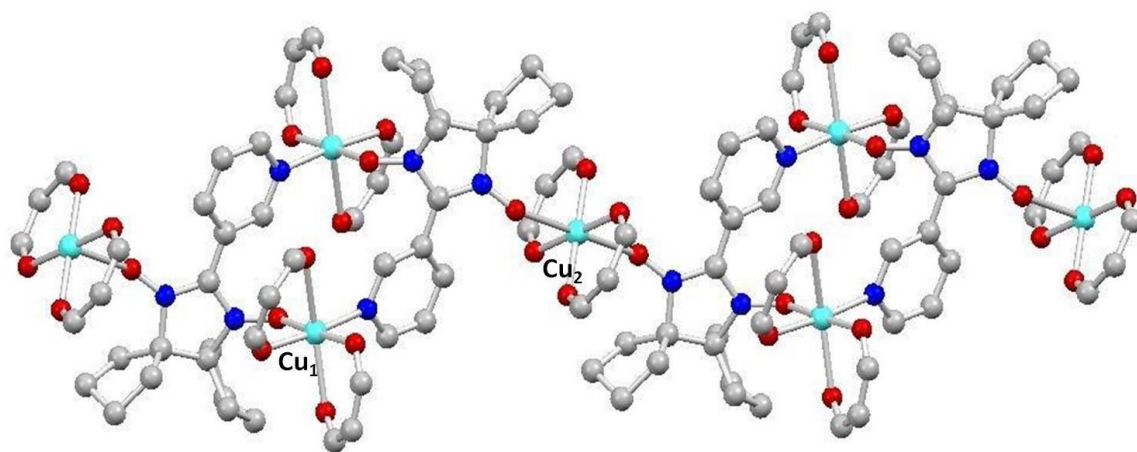


**Рис. 93.** Термохромные свойства комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  (слева) и  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{Py}})_2]$  (справа)

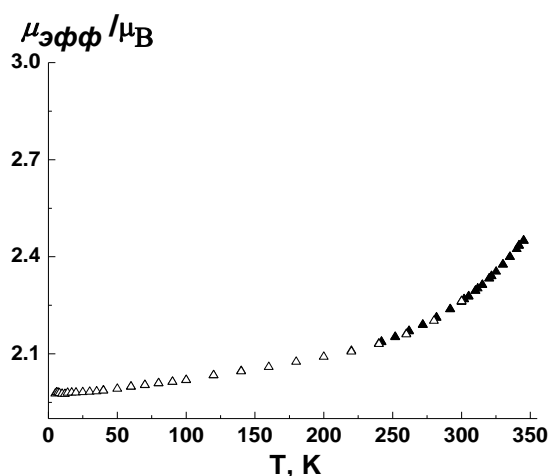
Кроме уже описанных соединений был выделен гетероспиновый цепочечно-полимерный комплекс  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]_\infty$  с соотношением  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]:\text{L}^{\text{Py}}$  равным 3:2. В его твёрдой фазе также можно выделить циклические димеры  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}})_2]$ , которые соединены в цепь  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  фрагментами, координирующими свободные атомы  $\text{O}_{\text{NO}}$  (рис. 94, *a*). Атом  $\text{Cu}(1)$  имеет такое же окружение, как и в  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}})_2]$ , т.е. на вытянутой оси бипирамиды располагаются два атома  $\text{O}_{\text{hfac}}$  ( $\text{Cu}(1)-\text{O}_{\text{hfac}}$  2.254(2) и 2.350(2) Å), а расстояния до атомов парамагнитных лигандов  $\text{Cu}(1)-\text{O}(1\text{R})$  и  $\text{Cu}(1)-\text{N}(18\text{R})$  – короткие и равны 1.999(2) и 1.986(2) Å соответственно. В окружении  $\text{Cu}(2)$  вершины centrosymmetric бипирамиды занимают атомы  $\text{O}_{\text{NO}}$  с расстоянием  $\text{Cu}(2)-\text{O}(14\text{R})$  2.586(2) Å. Исследование структуры КС при 323, 295, 240, 175 и 130К, не выявило значительных изменений каких-либо структурных параметров.

Для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]_\infty$  величина  $\mu_{\text{эфф}}$  составляет 2.42  $\mu_{\text{B}}$  при 350К и при понижении температуры постепенно уменьшается, достигая 1.98  $\mu_{\text{B}}$  при 5К (рис. 94, *b*) Высокотемпературное значение  $\mu_{\text{эфф}}$  значительно ниже теоретического чисто спинового значения 3.87  $\mu_{\text{B}}$  для пяти невзаимодействующих ПМЦ со спинами  $S = 1/2$  при g-факторе

равном 2. Такое поведение  $\mu_{эфф}(T)$  указывает на наличие сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий, что согласуется с данными РСА (короткое расстояние Cu(1)–O(1R)). То есть, в твёрдом  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]_\infty$  уже при комнатной температуре происходит компенсация части спинов, и парамагнетизм соединения обусловлен только спинами экзоциклических ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .



*a*



*b*

**Рис. 94.**  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]_\infty$ : фрагмент цепи (*a*, Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N: синие кружки, атомы H и  $\text{CF}_3$ -группы hfac не показаны) и экспериментальная зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  (*b*).

Таким образом, в результате проведённых исследований установлено, что взаимодействие  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с нитроксидом  $\text{L}^{\text{Py}}$  приводит к образованию биядерного  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  и тетраядерного  $[[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_2\text{L}^{\text{Py}}]_2]_K$ , имеющих сходный состав и строение с полученными ранее соединениями на основе ННР **49**, **52** и **64**, а также  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]_\infty$ , который является *первым примером полимерно-цепочечного комплекса среди гетероспиновых*

соединений на основе спин-меченых пиридинов. Ценной особенностью обсуждаемых КС служит то, что переход от соединений с **49**, **52** и **64** к соединениям с  $L^{Py}$  ведет к существенному увеличению механической устойчивости монокристаллов. Это позволило, как и в случае координационных соединений на основе пиразолил-замещенных нитроксидов, провести рентгеноструктурное исследование как высоко-, так и низкотемпературной фаз с использованием одного и того же кристалла. Полученный результат позволяет утверждать, что и среди гетероспиновых КС с пиридилзамещенными нитроксидами также могут существовать соединения, способные проявлять эффект «дышащего кристалла».

### 3.4. Комплексы $Cu(hfac)_2$ с 2-(4-метилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом ( $L^{PyMe}$ )

Целью дальнейшей работы стало исследование магнитно-структурных корреляций для КС  $Cu(hfac)_2$  с неплоскими пиридил-замещенными ННР, в которых двугранный угол между фрагментом  $O\bullet-N-C=N\rightarrow O$  2-имидазолинового цикла и связанным с ним пиридиновым кольцом ( $\alpha$ ) может быть достаточно велик.

#### 3.4.1. Синтез, структура и магнитные свойства 2-(4-метилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксида

С целью получения нитроксидов с заведомо большим двугранным углом мы ввели метильную группу в положение 4 пиридинового цикла нитроксида  $L^{Py}$  и получили  $L^{PyMe}$ . Нитроксид  $L^{PyMe}$  синтезировали конденсацией **94** с 4-метилникотинальдегидом **98**, полученным из соответственного бромпроизводного **97**, с последующим окислением образующегося аддукта **99** действием  $MnO_2$  в EtOH (рис. 95) [110].

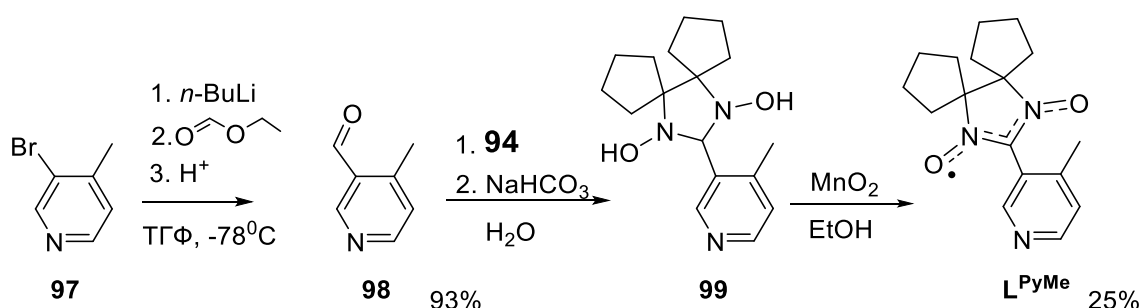
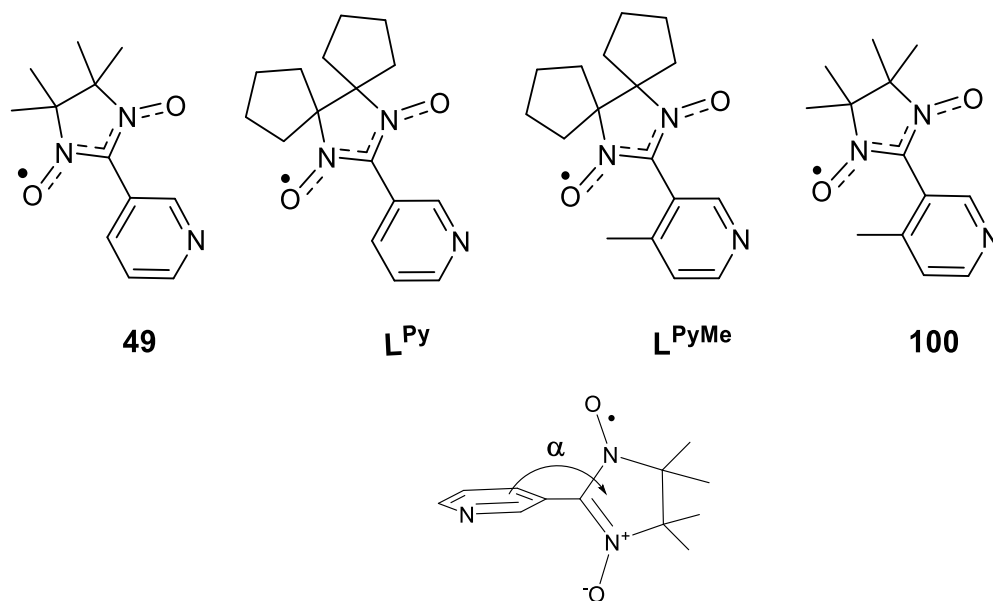


Рис. 95. Схема синтеза  $L^{PyMe}$

Сравнивая двугранный угол между фрагментом  $O\bullet-N-C=N\rightarrow O$  2-имидазолинового цикла и связанным с ним пиридиновым кольцом для нитроксидов **49**,  $L^{Py}$ ,  $L^{PyMe}$ , **100**

(рис. 96), отметим, что твердая фаза **49** образована двумя типами независимых молекул нитроксила, отличающимися углом  $\alpha$  между пиридиновым кольцом и фрагментом  $O\cdot-N-C=N\rightarrow O$  2-имидазолинового цикла: 52.99 и 35.89° (табл. 8). Несмотря на большую разницу в этих величинах, важно то, что в молекулах **L** может быть реализован достаточно малый (35.89°) двугранный угол. В кристаллах **L<sup>Py</sup>** все молекулы одинаковы и угол  $\alpha$  равен 32.73°. В твердых фазах **100** и **L<sup>PyMe</sup>**, как и предполагалось, обсуждаемый угол оказался заметно больше (табл. 8).



**Рис. 96.** Нитроксилы **49**, **L<sup>Py</sup>**, **L<sup>PyMe</sup>**, **100**, и двугранный угол  $\alpha$  между фрагментом  $O\cdot-N-C=N\rightarrow O$  2-имидазолинового цикла и связанным с ним пиридиновым кольцом на примере **49**

Т а б л и ц а 8

**Двугранные углы в нитроксилах по данным рентгеновского эксперимента.**

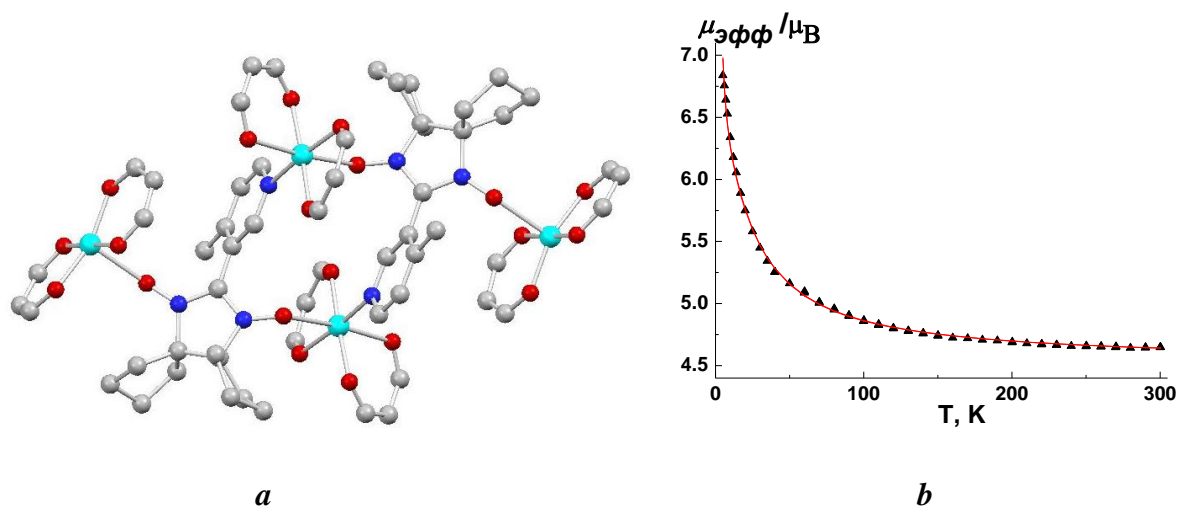
НР	<b>49</b>	<b>L<sup>Py</sup></b>	<b>100</b>	<b>L<sup>PyMe</sup></b>
$\alpha, ^\circ$	53.0; 35.9	32.7	55.2	56.1

Спин-меченый **L<sup>PyMe</sup>** удалось выделить в виде монокристаллов, пригодных для РСА (рис. 97, *a*) Их исследование показало, что расстояния N–O типичны для ННР [90] и составляют 1.272(2)÷1.285(1) Å. Наиболее короткие контакты между атомами О групп NO соседних молекул **L<sup>PyMe</sup>** превышают 5 Å, что обуславливает практически неизменное значение  $\mu_{эфф}$ , равного 1.72  $\mu_B$  в области 30–300К. (рис. 97, *b*). Это значение хорошо согласуется с



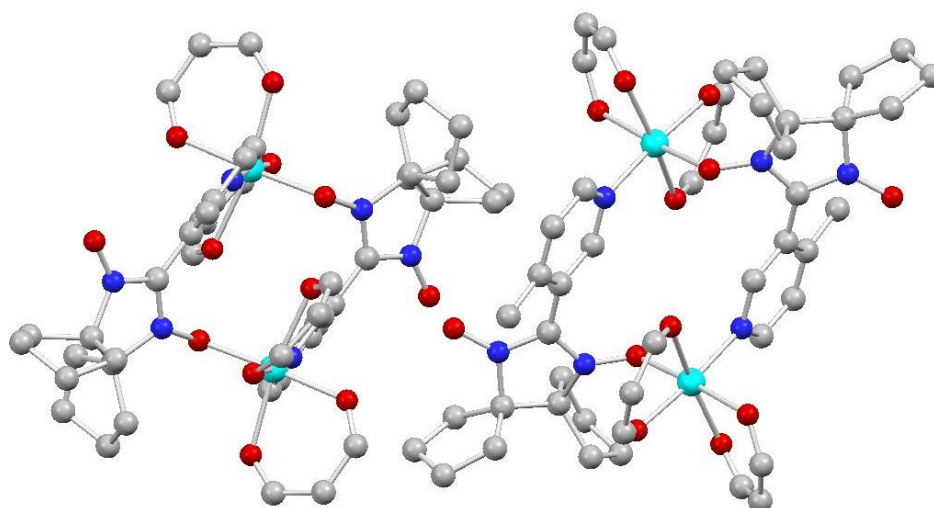


обменного кластера с следующими оптимальными значениями:  $g = 2.13(\pm 0.01)$ ,  $J'_{\text{Cu}(2)\text{-ON}\dots\text{N}} = 23(\pm 2) \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{\text{Cu-N}\dots\text{NO}} = 8 \text{ см}^{-1}$  (фиксировали при расчете) и  $J_{\text{Cu}(1)\text{-ON}\dots\text{N}} = 0.2(\pm 0.1) \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 98.** Молекулярное строение комплекса  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4(\text{L}^{\text{PyMe}})_2]$  (*a* *Cu*: голубые кружки; *O*: красные кружки; *C*: серые кружки; *N* синие кружки, атомы *H* и  $\text{CF}_3$ -группы *hfac* не показаны), и экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (*b*)

В реакции  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{PyMe}}$  при соотношении реагентов равном 1:1 были получены сольваты биядерных КС  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$ , ( $\text{Solv} = n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ ,  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ ). Эти соединения имеют сходные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  и близкое строение. Поэтому на рис. 99 в качестве примера приведено строение биядерной гетероспиновой молекулы гексанового сольвата (в приложениях 4 и 5 приведено строение  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$  соответственно).



**Рис. 99.** Строение димерного фрагмента в сольвате  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ . (*Cu*: голубые кружки; *O*: красные кружки; *C*: серые кружки; *N* синие кружки, атомы *H* и  $\text{CF}_3$ -группы *hfac* не показаны)

Структура  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{Solv} = n\text{-C}_6\text{H}_{14}, n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}, n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ ) образована двумя типами кристаллографически независимых centrosymmetric молекул (рис. 99), в которых атомы Cu находятся в искаженно-октаэдрическом окружении. В молекулах первого типа, условно называемой молекулой типа А, атом О группы NO расположен в экваториальной плоскости Cu-октаэдра с расстояниями Cu–O<sub>NO</sub> при T = 295K, равными 2.040(3), 2.021(2), 2.036(3) 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>, соответственно (табл. 9); аксиальные позиции занимают атомы O<sub>hfac</sub> (*d*<sub>Cu–O</sub> 2.230(4)–2.303(2) Å). Во втором типе молекул (В) при комнатной температуре окружение атома Cu ближе к уплощенному октаэдру с короткими аксиальными расстояниями Cu–O<sub>hfac</sub> (1.962(2)–1.965(3) Å) и Cu–N (2.006(3)–2.015(3) Å) и экваториальными расстояниями Cu–O<sub>hfac</sub> (2.086(3)–2.200(3) Å) и Cu–O<sub>NO</sub> (2.165(4)–2.188(2) Å).

Т а б л и ц а 9

**Избранные длины связей (Å) и углы (°) в молекулах А и В для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{Solv} = n\text{-C}_6\text{H}_{14}, n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}, n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ )**

		А				В			
[Cu(hfac) <sub>2</sub> L <sup>PyMe</sup> ] <sub>2</sub> • <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>									
Т, К	Cu–O <sub>R</sub>	Cu–N <sub>R</sub>	Cu–O <sub>hfac</sub>	α	Cu–O <sub>R</sub>	Cu–N <sub>R</sub>	Cu–O <sub>hfac</sub>	α	
295	2.040(3)	1.991(3)	1.966(3), 2.043(4) 2.230(4), 2.273(3)	48.6	2.174(3)	2.015(3)	1.965(3), 2.186(4) 2.091(3), 2.121(3)	53.6	
240	2.004(1)	1.998(1)	1.957(1), 2.008(2) 2.267(2), 2.312(2)	48.4	2.113(1)	2.009(2)	1.965(2), 2.173(2) 2.144(2), 2.120(3)	53.5	
190	1.987(1)	1.996(2)	1.957(2), 2.005(2) 2.276(2), 2.329(2)	48.4	2.047(2)	2.006(2)	1.964(2), 2.050(2) 2.253(2), 2.207(2)	53.0	
150	1.981(1)	1.995(2)	1.956(2), 2.004(2) 2.278(2), 2.331(2)	48.4	2.005(2)	2.010(2)	1.962(2), 2.025(2) 2.298(2), 2.238(2)	52.6	
100	1.980(2)	1.991(2)	1.958(2), 2.002(2) 2.278(2), 2.331(2)	48.5	1.983(2)	2.009(2)	1.963(2), 2.019(2) 2.320(2), 2.247(2)	52.6	
[Cu(hfac) <sub>2</sub> L <sup>PyMe</sup> ] <sub>2</sub> • <i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>									
295	2.021(2)	1.990(2)	1.949(2), 2.022(2) 2.259(2), 2.303(2)	48.8	2.188(2)	2.006(3)	1.962(2), 2.086(3) 2.109(2), 2.200(3)	54.2	
210	1.987(1)	1.996(2)	1.955(2), 2.005(2) 2.289(2), 2.331(2)	48.2	2.092(2)	2.013(2)	1.967(2), 2.158(2) 2.198(2), 2.094(3)	53.4	
100	1.978(2)	1.988(2)	1.955(2), 2.001(2) 2.286(2), 2.333(2)	48.2	1.986(2)	2.006(2)	1.964(2), 2.249(2) 2.319(2), 2.019(2)	52.5	
[Cu(hfac) <sub>2</sub> L <sup>PyMe</sup> ] <sub>2</sub> • <i>n</i> -C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>									
296	2.153(3)	2.006(3)	1.973(3), 2.115(4) 2.143(3), 2.171(5)	48.5	2.035(3)	1.998(3)	1.960(3), 2.016(4) 2.251(4), 2.271(4)	54.0	
240	2.069(3)	2.008(4)	1.970(4), 2.074(4) 2.191(4), 2.215(4)	48.3	2.006(3)	1.994(4)	1.961(3), 2.014(4) 2.265(4), 2.303(4)	53.1	
85	1.982(5)	2.010(7)	1.964(6), 2.018(5) 2.270(6), 2.336(5)	48.3	1.975(5)	1.983(7)	1.961(6), 2.002(6) 2.275(6), 2.327(6)	51.6	

При охлаждении кристаллов этих соединений в координационном узле молекулы типа А происходит незначительное сокращение всех расстояний (рис 100, табл. 9), тогда как в молекулах типа В происходит сближение атома  $O_{NO}$  и расположенного с ним на одной оси  $O_{hfac}$ . 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  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n-C_6H_{14}$  (рис. 100). Подобная картина наблюдается для  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n-C_{10}H_{22}$  и  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n-C_{16}H_{34}$  (табл. 9). Таким образом, при 100К координационные узлы в молекулах А и В становятся практически одинаковыми относительно расстояний до атомов  $O_{NO}$ , N и  $O_{hfac}$  координационного окружения Cu.

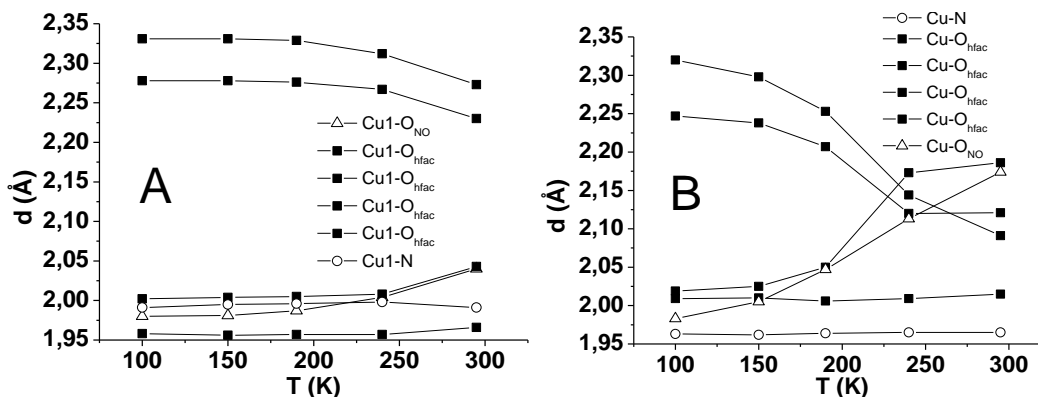


Рис. 100. Динамика длин связей в координационных узлах молекул А и В в  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n-C_6H_{14}$

Экспериментальные зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  для  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot Solv$  ( $Solv = n-C_6H_{14}$ ,  $n-C_{10}H_{22}$ ,  $n-C_{16}H_{34}$ ) представлены на рис. 101. 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  $S = \frac{1}{2}$  и  $g = 2$ . При охлаждении величина  $\mu_{эфф}$  плавно понижается до значения  $\sim 0.3-0.8 \mu_B$ , что говорит о практически полном исчезновении спинов в системе.

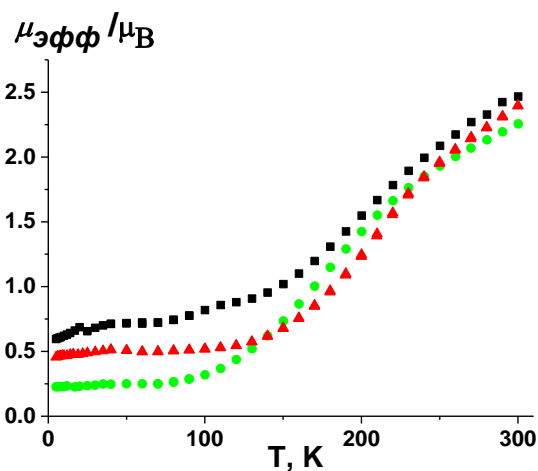


Рис. 101. Экспериментальная зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n-C_6H_{14}$  (■),  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n-C_{10}H_{22}$  (●),  $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot n-C_{16}H_{34}$  (▲)

Магнетохимические данные хорошо согласуются с результатами РСА и данными квантово-химических расчетов. В молекулах типа А с короткими расстояниями Cu–O<sub>NO</sub> (~1.98 Å) как при комнатной температуре, так и при 100К, доминирует сильное антиферромагнитное взаимодействие  $J_{\text{Cu-O}N\dots N}$  (табл. 10), вследствие которого спины ионов Cu<sup>2+</sup> и координированных нитроксидов компенсируют друг друга и основным состоянием является синглет. Парамагнетизм [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyMe</sup>]<sub>2</sub>•Solv при комнатной температуре обусловлен только спинами ПМЦ молекул типа В, в которых атом O<sub>NO</sub> находится в аксиальном положении и антиферромагнитное обменное взаимодействие  $J_{\text{Cu-O}N\dots N}$  существенно слабее. В области 300–100К происходит переход координированных атомов O<sub>NO</sub> из аксиальных положений в экваториальные, что приводит к усилению антиферромагнитного обмена  $J_{\text{Cu-O}N\dots N}$  и, как следствие, к резкому уменьшению  $\mu_{\text{эфф}}$ .

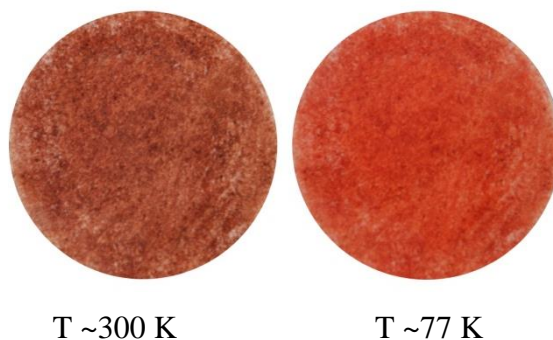
Т а б л и ц а 10

**Значения параметров обменного взаимодействия в [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyMe</sup>]<sub>2</sub>•n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyMe</sup>]<sub>2</sub>•n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> согласно квантово-химическим расчетам.**

<b>[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyMe</sup>]<sub>2</sub>•n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>				
<b>T, К</b>	<b>100</b>		<b>295</b>	
<b>Молекула</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
$J_{\text{Cu-O}N\dots N}$	-898.41	-857.77	-709.49	-143.39
$J_{\text{Cu-N}\dots\text{NO}}$	7.73	6.92	9.53	11.38
$J_{\text{Cu}\dots\text{Cu}}$	-5.41	-5.32	-4.06	-0.55
$J_{\text{NO}\dots\text{ON}}$	0.85	0.96	0.99	0.38
$J_{\text{NO}\dots\text{ON}(\text{inter})}$	-31.97		-19.37	
<b>[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyMe</sup>]<sub>2</sub>•n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub></b>				
<b>T, К</b>	<b>100</b>		<b>296</b>	
<b>Молекула</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
$J_{\text{Cu-O}N\dots N}$	-902.6	-862.7	-784.11	-92.0
$J_{\text{Cu-N}\dots\text{NO}}$	7.79	7.00	9.30	10.91
$J_{\text{Cu}\dots\text{Cu}}$	-4.95	-5.26	-2.91	-11.41
$J_{\text{NO}\dots\text{ON}}$	0.78	1.02	2.03	11.38
$J_{\text{NO}\dots\text{ON}(\text{inter})}$	-33.02		-18.76	

Таким образом, 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 димеров, так и на магнитное поведение КС. 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 ее ориентации в межцепочечном пространстве.

В результате проведенного исследования установлено, что сольваты  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$  проявляют в области 200–250К обратимые спиновые переходы, сопровождающиеся сменой окраски образца (рис. 102). Важной особенностью, присущей природе данных соединений, оказалось то, что включаемые в состав твердой фазы углеводороды практически не оказывают влияния на магнитное поведение соединения.



**Рис. 102.** Термохромные свойства комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$

### 3.5. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 2-(4-этилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилем ( $\text{L}^{\text{PyEt}}$ )

Расширяя круг ННР с большим двугранным углом ( $\alpha$ ) между фрагментом  $\text{O}\cdot\text{--N--C=N}\rightarrow\text{O}$  2-имидазолинового цикла и связанным с ним пиридиновым кольцом мы синтезировали производное  $\text{L}^{\text{PyEt}}$ , содержащее этильный заместитель в положении 4 пиридинового цикла.

#### 3.5.1. Синтез, структура и магнитные свойства 2-(4-этилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила

Радикал получали реакцией конденсации альдегида **103** с **94** и последующем окислением полученного аддукта **104** действием  $\text{MnO}_2$  в  $\text{EtOH}$ . Исходный альдегид **103** синтезировали по известным методикам, путем бромирования 4-этилпиридина **101** [97, 98] и последующего формилирования полученного производного **102** (рис. 103).

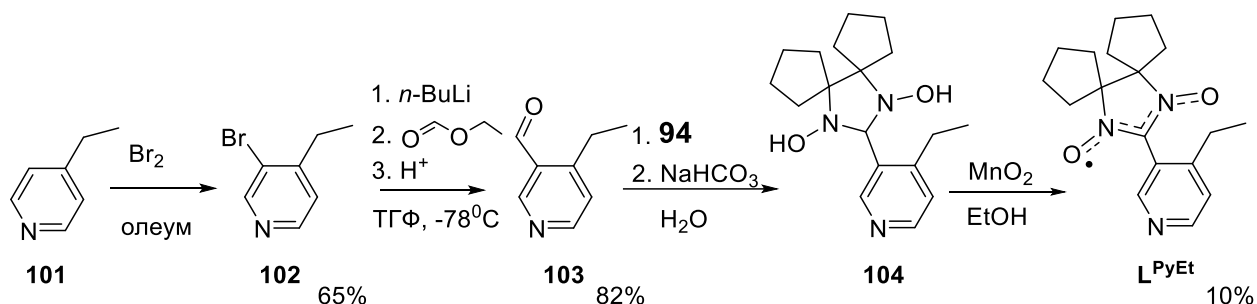


Рис. 103. Схема синтеза  $\text{L}^{\text{PyEt}}$

Радикал  $\text{L}^{\text{PyEt}}$  представляет собой твердое кристаллическое вещество фиолетового цвета. Для него определена кристаллическая и молекулярная структура (рис. 104, *a*). Найдено, что в молекуле  $\text{L}^{\text{PyEt}}$  расстояния  $\text{N--O}$  составляют 1.268(4) и 1.288(4) Å, что типично для НР. Угол между плоскостями пиридинового кольца и нитронилнитроксильного фрагмента  $\{\text{O}_2\text{N}_2\text{C}\}$  равен  $72.79^\circ$ . Наиболее короткие контакты между атомами  $\text{O}$  групп  $\text{NO}$  соседних молекул составляют 4.044(3) Å. Столь значительные межмолекулярные расстояния между парамагнитными центрами в твердом  $\text{L}^{\text{PyEt}}$  обуславливают практически неизменное значение  $\mu_{\text{эфф}}$ , равное 1.63  $\mu\text{B}$  в области 30–300К (рис. 104, *b*). Это значение хорошо согласуется с теоретической чисто спиновой величиной 1.73  $\mu\text{B}$  для невзаимодействующих парамагнитных центров со спином  $S = \frac{1}{2}$  и  $g = 2$ .

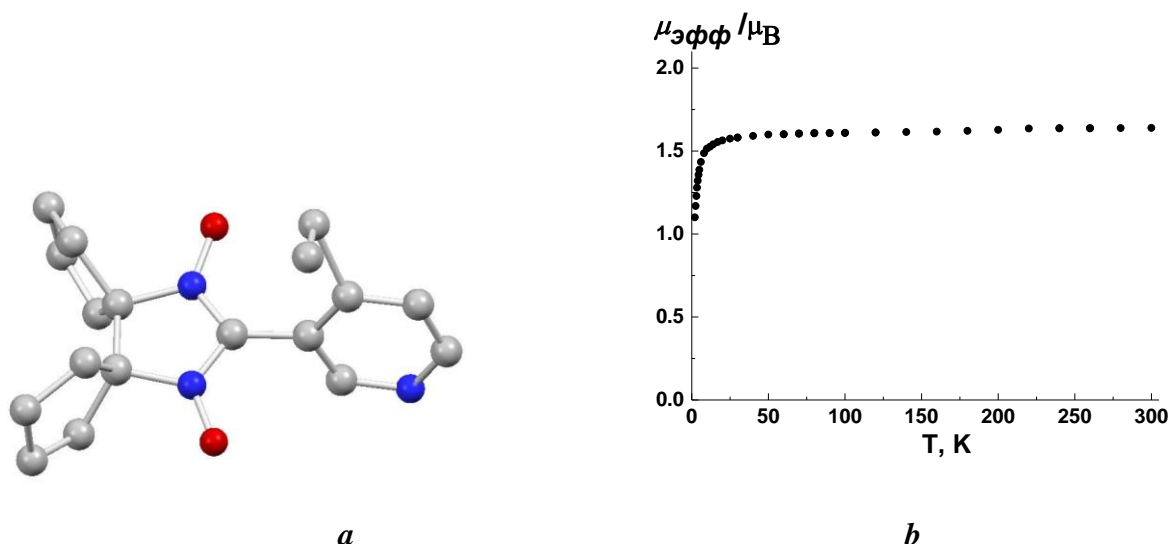


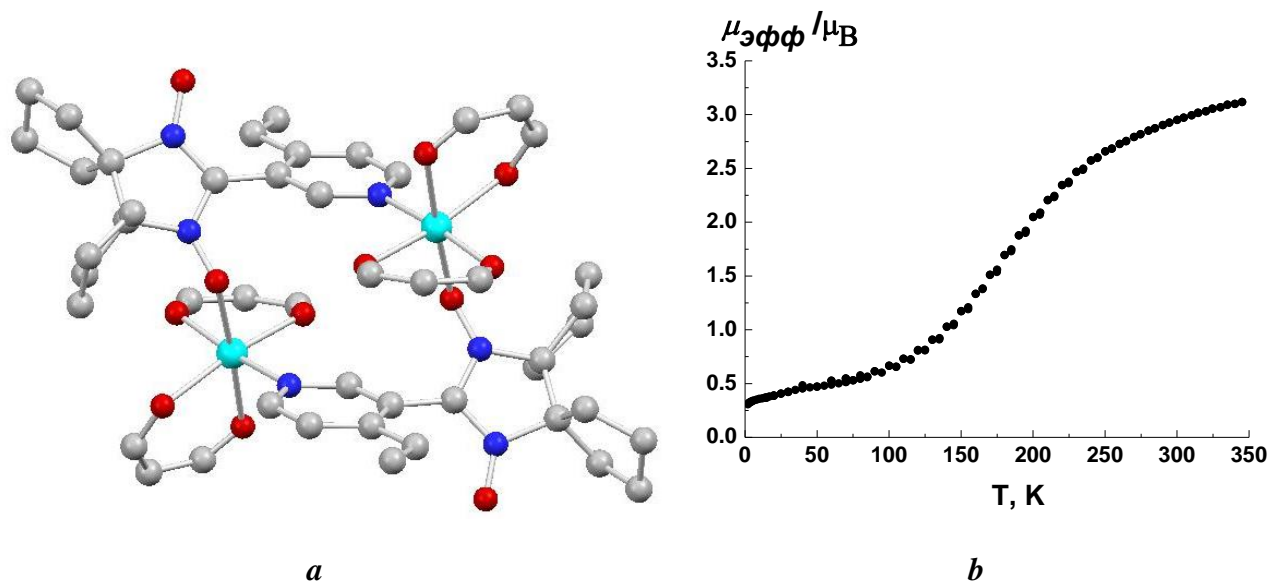
Рис. 104. Молекулярная структура  $L^{\text{PyEt}}$  (a), и экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (b) для  $L^{\text{PyEt}}$

### 3.5.2. Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 2-(4-этилпиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом

Как отмечалось ранее, при взаимодействии  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $L^{\text{Py}}$  и  $L^{\text{PyMe}}$  возможно образование КС различной стехиометрии, что оказалось справедливым и в отношении  $L^{\text{PyEt}}$ . При взаимодействии  $L^{\text{PyEt}}$  с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  в соотношении 1:1 образовался центросимметричный биядерный комплекс состава  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 L^{\text{PyEt}}]_2$ . При 295К в молекуле  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 L^{\text{PyEt}}]_2$  (рис. 105, a) вершины квадратной бипирамиды занимают атом О нитроксильной группы  $\text{O}_{\text{NO}}$  ( $d_{\text{Cu-O}_{\text{NO}}}$  равно 2.193(4) Å) и один из атомов  $\text{O}_{\text{hfac}}$  ( $d_{\text{Cu-O}_{\text{hfac}}}$  составляет 2.204(3) Å). В экваториальной плоскости находятся три атома  $\text{O}_{\text{hfac}}$  ( $d_{\text{Cu-O}_{\text{hfac}}}$  образуют интервал 1.965(7)-2.104(8) Å) и атом N пиридинового цикла  $L^{\text{PyEt}}$  ( $d_{\text{Cu-N}}$  1.996(9) Å). При охлаждении до 50К происходит сокращение длин связей Cu–O, сближение атома  $\text{O}_{\text{NO}}$  и расположенного с ним на одной оси  $\text{O}_{\text{hfac}}$ . При этом расстояния Cu–O сокращаются от 2.193(4) до 1.961(2) Å и от 2.204(3) до 1.993(2) Å. Соединение по составу подобно ранее описанному  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 L^{\text{Py}}]_2$  (см. рис. 90, a). Однако в твёрдой фазе  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 L^{\text{Py}}]_2$  биядерные молекулы различны, тогда как в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 L^{\text{PyEt}}]_2$  они все одинаковы. Экспериментальные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 L^{\text{PyEt}}]_2$  представлены на рис. 105, b. При комнатной температуре значение  $\mu_{\text{эфф}}$  составляет 3.11  $\mu_{\text{В}}$ , что близко к теоретическому чисто спиновому значению 3.46  $\mu_{\text{В}}$  для четырех парамагнитных центров со спином  $S = \frac{1}{2}$  и  $g = 2$ . При охлаждении величина  $\mu_{\text{эфф}}$  плавно понижается до значения  $\sim 0.3$   $\mu_{\text{В}}$ , что говорит о практически полном исчезновении спинов в системе. 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, как известно [109], служит причиной возникновения сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий в кластерах  $>N-\dot{O}-Cu^{2+}$ , приводящих к полной компенсации спинов во всех ПМЦ.



**Рис. 105.** Молекулярное строение комплекса  $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$  (**a**, Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки, атомы H и  $CF_3$ -группы hfac не показаны), и экспериментальная зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  (**b**)

Тетраядерный комплекс  $[(Cu(hfac)_2)_4(L^{PyEt})_2]$  получали по реакции  $Cu(hfac)_2$  с  $L^{PyEt}$  в смеси  $CH_2Cl_2-n-C_6H_{14}$  при соотношении реагентов 2:1. Твёрдая фаза  $[(Cu(hfac)_2)_4(L^{PyEt})_2]$  содержит centrosymmetric димерный фрагмент  $\{[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2\}$  с 14-членным металлоциклом, дополненный двумя бисхелатами  $[Cu(hfac)_2]$ , атомы Cu которых координируют атомы O экзоциклических групп NO (рис. 107, a). Их строение сходно со строением молекул  $[Cu(hfac)L^{PyEt}]_2$  (рис. 105, a) с той разницей, что все четыре атома O двух мостиковых  $L^{PyEt}$  координированы атомами Cu четырех разных фрагментов  $Cu(hfac)_2$ .

При 295K в молекулах  $[(Cu(hfac)_2)_4(L^{PyEt})_2]$  окружение терминальных атомов Cu – квадратная пирамида с атомом  $O_{NO}$  в вершине ( $Cu(1)-O(1R)$  2.276(4) Å) и четырьмя  $O_{hfac}$  ( $Cu-O_{hfac}$  1.915(2)–1.930(2) Å) в основании (табл. 11). У атома Cu(2), включенного в 14-членный металлоцикл (рис. 107, a), на удлинённой оси квадратной бипирамиды располагаются атом  $O_{NO}$  и  $O_{hfac}$  ( $Cu(2)-O(2R)$  2.553(4) Å и  $Cu(2)-O_{hfac}$  2.284(2) Å). При охлаждении кристалла от 295 до 154K расстояния изменяются незначительно, но уже при 150K в твердой фазе появляются две независимые молекулы циклических димеров, причем один из них остается centrosymmetric с расстояниями  $Cu-O_R$  (терм.) 2.290(2) Å и  $Cu-O_R$  (внутр.) 2.490(2) Å (рис. 107, b), а во втором расстояния между симметричными ранее атомами становятся разными –  $Cu-O_R$  (терм.) 2.308(2) и 2.290(2) Å,  $Cu-O_R$  (внутр.) 2.526(2) и 2.413(2) (рис. 107, c).

При дальнейшем понижении температуры вновь происходит структурная перестройка, и в результате остается только один тип молекул в твердой фазе (рис. 107, *d*), причем расстояние 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>(терм.) более чем на 0.2 Å. Несмотря на значительные перестройки координационных узлов и высокую резкость фазового перехода при 115K (рис 106, *a*), кристаллы не разрушались при повторении цикла охлаждения–нагревание, что и позволило проследить их структурную динамику.

Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2$  приведена на рис. 106, *a*. В температурном интервале 115–300K 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 невзаимодействующих ПМЦ со спином  $S = 1/2$  при  $g = 2$ . Завышенное значение  $\mu_{\text{эфф}}$  в этом случае говорит о  $g > 2$  для атомов Cu. Ниже 115K  $\mu_{\text{эфф}}$  резко уменьшается до 3.96  $\mu_B$ , что соответствует четырем независимым спином с  $S = 1/2$ . Это полностью согласуется с данными о структурной перестройке  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2$ , в ходе которой один из терминальных атомов O<sub>NO</sub> переходит из аксиального положения в экваториальное, что послужило причиной возникновения сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий в кластерах  $>\text{N}^{\cdot}\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ , приводящих к полной компенсации спинов ПМЦ во фрагментах  $\{\text{Cu}(2)-\text{O}(2\text{R})\}$  [109]. При дальнейшем охлаждении величина  $\mu_{\text{эфф}}$  возрастает, что подтверждает наличие внутримолекулярного ферромагнитного обмена в оставшихся ПМЦ, в которых спаривания спинов меди и координированного нитроксила не происходит.

Избранные длины связей (Å) и углы (°) для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$ 

Формула	$[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$					
T, K	295	240back	154	150	100	50
Простр. Группа	$P2_1/c$					
Z	2	2	2	6	4	4
<i>a</i> ,	15.933(4)	15.7740(14)	15.7115(16)	15.6154(6)	30.0780(18)	30.024(5)
<i>b</i>	16.839(3)	16.7111(16)	16.6697(18)	49.9624(19)	17.4789(12)	17.399(3)
<i>c</i> , Å	18.876(4)	18.7239(17)	18.6560(20)	18.5882(7)	18.4869(10)	18.484(3)
Cu–O <sub>R</sub> (внутр.)	2.553(4)	2.4985(19)	2.480(3)	2.526(2) 2.413(2) 2.490(2)	2.428(3) 2.424(3)	2.406(3) 2.425(3)
CuO <sub>R</sub> N	140.9(3)	139.53(16)	138.9(3)	133.05(19) 128.51(19) 127.5(2)	126.4(3) 130.9(3)	125.6(3) 130.7(3)
Cu–O <sub>R</sub> (терм.)	2.276(4)	2.287(2)	2.285(4)	2.308(2) 2.290(2) 2.290(2)	1.954(3) 2.281(3)	1.961(3) 2.270(3)
CuO <sub>R</sub> N	129.7(3)	129.55(15)	129.6(3)	139.8(2) 138.1(2) 136.2(2)	124.1(3) 133.7(3)	123.4(2) 132.5(2)
Cu–N	1.998(4)	2.016(2)	2.009(4)	2.008(3) 2.018(3) 2.016(3)	2.015(4) 2.017(4)	2.022(4) 2.021(4)
N–O	1.268(5), 1.283(5)	1.277(3) 1.283(3)	1.279(5), 1.285(5)	1.276(3), 1.290(3), 1.279(3), 1.287(3), 1.275(3), 1.288(3)	1.286(4), 1.285(4), 1.277(4), 1.305(4)	1.277(4), 1.294(4), 1.276(4), 1.305(4)
$\angle \text{CN}_2\text{O}_2\text{-Py}$	56.3	56.7	57.0	53.5, 60.3, 54.7	54.9, 57.0	54.4, 56.6
$\angle \text{Py-Et}$	16.2	24.3	36.5	53.2, 56.3, 41.6	60.7, 63.6	61.1, 63.4

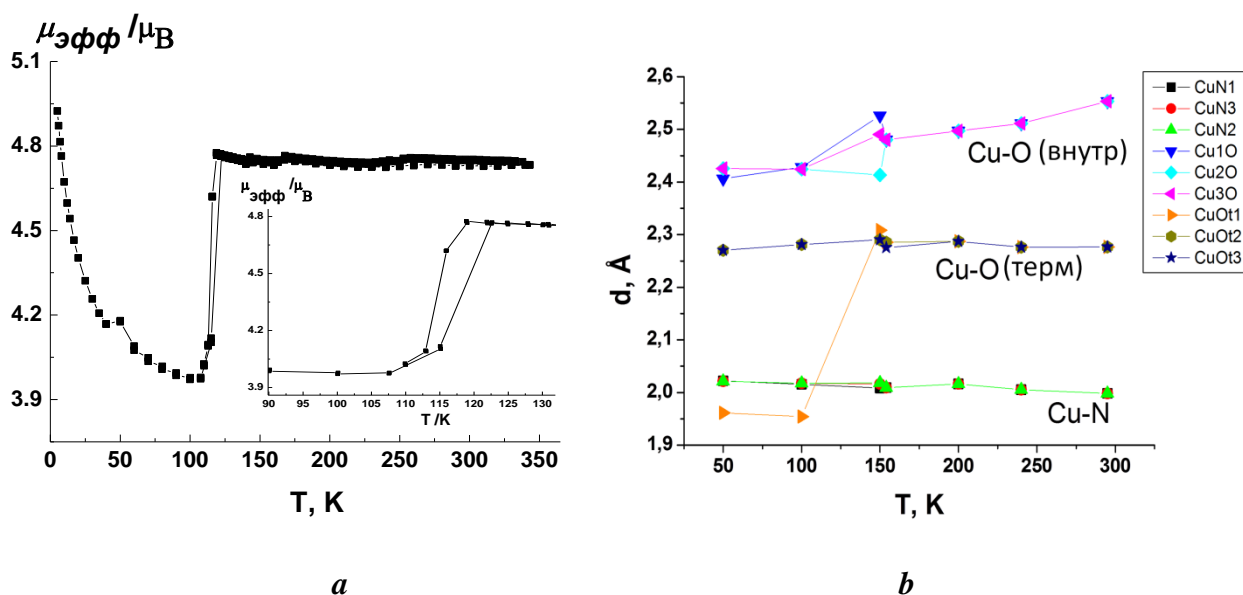
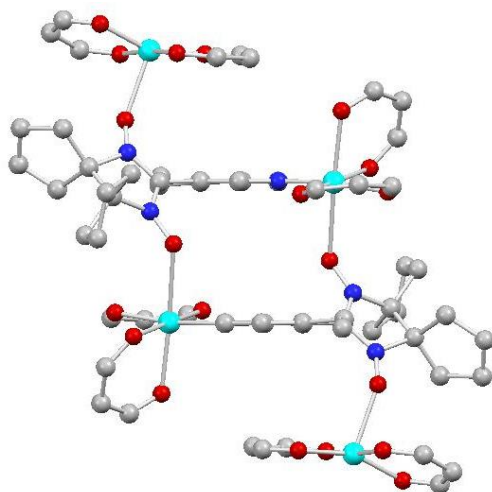


Рис. 106. Экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$  (а, на вставке показан гистерезис) и динамика длин связей в координационных узлах  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$  (б).

295K

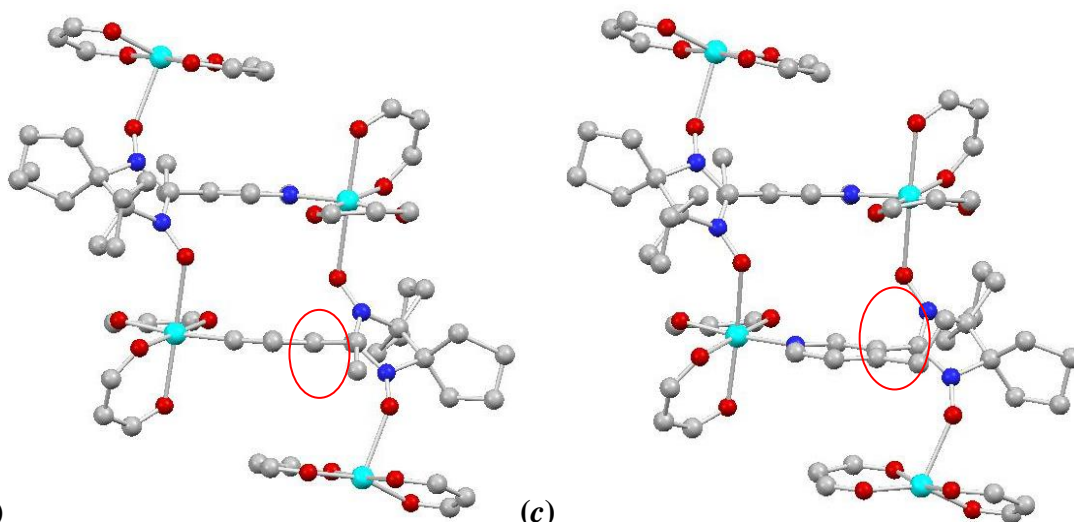
---



(a)

150K

---

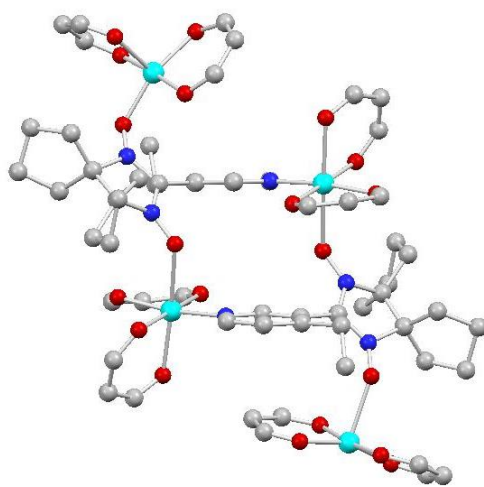


(b)

(c)

100K

---



(d)

**Рис. 107.** Строение комплекса  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$ , (Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки, атомы H и  $\text{CF}_3$ -группы hfac не показаны) при 295K (a), 150K (b, c) и 100K (d)

Обобщая изложенные в разделах **3.3.–3.5.** экспериментальные данные, отметим, что в результате проведенного исследования синтезировано 3 новых спироциклопентилзамещенных 2-имидазолин-1-оксилов ряда пиридина, с которыми при взаимодействии с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  получено 11 новых гетероспиновых КС молекулярного и цепочечно-полимерного строения. Некоторые из новых КС проявляют магнитные аномалии, связанные с наличием СП, а также обладают уникальным эффектом дышащих кристаллов – способностью не разрушаться в результате значительных структурных перестроек в ходе полиморфных превращений. Показано, что спиновый переход в большинстве случаев происходит внутри димерного фрагмента. Меняя окружение фрагмента, можно существенно воздействовать на магнитно-структурные корреляции, присущие природе соединений.

## 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)  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  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  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с 2-(1-R-пиразол-4-ил-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилами приводит к образованию цепочно-полимерных КС с мостиковыми молекулами нитроксила, координированными к атомам Cu атомом O группы NO и атомом N пиразольного фрагмента.
5. Найдено, что цепочно-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 полученного КС к гидростатическому давлению, что служит благоприятным фактором для использования данного соединения в качестве твердотельного датчика давления.
6. Продемонстрировано, что ряд КС  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с 4R-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-ти членного металлоцикла, содержащего обменно-связанные парамагнитные центры, может служить инструментом управляемого воздействия на температуру спинового перехода

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные в настоящей работе гетероспиновые комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с новой группой нитронилнитроксильных радикалов расширили ряд магнитоактивных гетероспиновых КС, что необходимо для формирования базы данных по разработке методов управляемого химического воздействия на физические характеристики спиновых переходов в гетероспиновых системах. Полученные соединения перспективны для практического использования в разнообразных электронных и магнитных устройствах, системах записи информации и магнитной визуализации, в защитных экранах от низкочастотных полей, в качестве контрастных агентов для МР-томографии и рабочих тел квантовых компьютеров. 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. Выявленные магнитно-структурные корреляции позволяют проводить целенаправленный синтез гетероспиновых КС с заданными свойствами.

Обнаруженная при исследовании дышащих кристаллов высокая чувствительность параметров СП к гидростатическому давлению демонстрирует принципиальную возможность использования КС гетероспиновых переходных металлов с НР в качестве твердотельных датчиков давления.

Синтезированный спин-меченый имидазол обладает высокой кинетической устойчивостью в воде, в том числе при нагревании, что делает возможным его дальнейшее изучение и 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, в частности, при разработке теории фазовых переходов в гетероспиновых системах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ovcharenko V. Metal–Nitroxide Complexes: Synthesis and Magnetostructural Correlations // In: *Stable Radicals* / Ed. R. Hick John Wiley & Sons, Ltd. – 2010. – P. 461–506.
2. Третьяков Е.В., Овчаренко В.И. Химия нитроксильных радикалов в молекулярном дизайне магнетиков // *Успехи химии* – 2009. – № 78. – С. 1051–1093.
3. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. *Molecular Nanomagnets* / Oxford University Press: New York. – 2006. – 395 p.
4. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Fursova E.Y., Kuznetsova O.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V. Bogomyakov A.S. “Jumping Crystals”: Oxygen-Evolving Metal-Nitroxide Complexes // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 4307–4312.
5. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Romanenko G.V., Ikorskii V.N., Tretyakov E.V., Vasilevsky S. F., Sagdeev R.Z. Unusual spin transitions // *Mol. Phys.* – 2002. – V. 100. – P. 1107–1115.
6. Ovcharenko V. and Bagryanskaya E. Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes Spin-Crossover Materials / ed. Halcrow John Wiley & Sons Ltd. – 2013. – P. 239–280.
7. Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Икорский В.Н. Спиновые переходы в неклассических системах // *Известия Академии наук. Серия химическая* – 2004 – № 11 – С. 2304–2325.
8. Rey P., Ovcharenko V.I. in *Magnetism: Molecules to Materials IV* // Ed. Miller, J.S., Drillon, M. Wiley – VCH. – 2003. – P. 41–63.
9. Rey P. and Luneau D. Copper(II)-Nitroxide Based Spin-Transition Like Species // *Magnetism: A Supramolecular Function/* Ed P.O. Kahn, NATO ASI Series Springer Netherlands – 1996. – P. 431–451.
10. Lanfranc de Panthou F., Luneau D., Laugier J., Rey P, Crystal structures and magnetic properties of a nitronyl nitroxide and of its imino analog. Crystal packing and spin distribution dependence of ferromagnetic intermolecular interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 9095–9100.
11. Lanfranc de Panthou F., Luneau D., Musin R., Grand A., Turek P., Rey P. Spin-Transition and Ferromagnetic Interactions in Copper(II) Complexes of a 3-Pyridyl-Substituted Imino Nitroxide. Dependence of the Magnetic Properties upon Crystal Packing // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – P. 3484–3491.
12. Caneschi A., Chiesi P., David L., Ferraro F., Gatteschi D., Sessoli R. Crystal Structure and Magnetic Properties of Two Nitronyl Nitroxide Biradicals and of Their Copper (II) Complexes // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32. – P. 1445–1453.



13. Inoue K., Iwahori F., Iwamura H. Magnetic Properties of Bis(hexafluoroacetylacetonato)copper(II) Complex with 5-Bromo-1,3-phenylenebis(N-tert-butylaminoxyl) Having Polymeric Chain Structure // *Chem. Lett.* – 1998. – V. 27. – P. 737–738.
14. Fokin S., Ovcharenko V., Romanenko G., Ikorskii V. Problem of a wide variety of products in the Cu(hfac)<sub>2</sub>-nitroxide system // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 969–977.
15. Baskett M., Lahti P.M., Paduan-Filho A., Oliveira N.F. Cyclic M<sub>2</sub>(RL)<sub>2</sub> coordination complexes of 5-(3-[N-tert-Butyl-N-aminoxyl]phenyl)pyrimidine with paramagnetic transition metal dications // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 6725–6735.
16. Baskett M., Paduan-Filho A., Oliveira N. F., Chandrasekaran J. A., Mague J. T., Lahti P. M. Loops, Chains, Sheets, and Networks from Variable Coordination of Cu(hfac)<sub>2</sub> with a Flexibly Hinged Aminoxyl Radical Ligand // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 5060-5074.
17. Марюнина К.Ю. Синтез гетероспиновых комплексов на основе гексафторацетилацетоната Cu(II) и пиразолилзамещённых нитронилнитроксильных радикалов, обладающих термически индуцированными магнитными аномалиями: Дис. канд. хим. наук: 02.00.01 // К.Ю. Марюнина. Новосибирск. – 2006. –127 с.
18. Чубакова Э.Т. Синтез, строение и свойства гетероспиновых комплексов бис(гексафторацетилацетонато) меди(II) с новыми пиразолил-замещёнными нитроксильными радикалами: Дис. канд. хим. наук: 02.00.01 // Э.Т. Чубакова. Новосибирск. – 2014. – 181 с.
19. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Kostina E.T., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Tretyakov E.V. First Example of a Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Polymerization–Depolymerization Accompanied by a Magnetic Anomaly for a Transition-Metal Complex with an Organic Radical // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 12188–12194.
20. Okazawa A., Ishida T. Spin-transition-like behavior on one side in a nitroxide-copper(II)-nitroxide triad system // *Inorg. Chem.* – 2010 – V. 49 – P. 10144–10147.
21. Artiukhova N.A., Maryunina K.Yu., Fokin S.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Polushkin A.V., Bogomyakov A.S., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I. Spirocyclic derivatives of nitronyl nitroxides in the design of heterospin Cu(II) // *Russ. Chem. Bull.* – 2014. – V. 62 – P. 2132–2140.
22. Lanfranc de Panthou F., Belorizky E., Calemczuk R., Luneau D., Marcenat C., Ressouche E., Turek P., Rey P. A new type of thermally induced spin transition associated with equatorial↔axial conversion in a copper(II)-nitroxide cluster // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 11247–11253.

23. Musin R.N., Schastnev P.V., Malinovskaya S.A. Delocalization mechanism of ferromagnetic exchange interactions in complexes of copper(II) with nitroxyl radicals // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – P. 4118–4121.
24. Овчаренко В.И., Фурсова Е.Ю., Толстикова Т.Г., Сорокина К.Н., Летягин А.Ю., Савелов А.А. Имидазол-4-ильные 2-имидазолиновые нитроксильные радикалы – новый класс перспективных контрастных средств для магнитно-резонансной томографии // *Докл. АН.* – 2005. – V. 404. – P. 198–200.
25. Фурсова Е.Ю. Синтез, строение и магнитные свойства многоядерных гетероспиновых комплексов переходных металлов с парамагнитными органическими лигандами: Дис. д-ра хим. наук: 02.00.01 // Е.Ю. Фурсова Новосибирск. – 2010. – 350 с.
26. Osiecki J.H., Ullman E.F. Studies of Free Radicals. I.  $\alpha$ -Nitronyl Nitroxides, a New Class of Stable Radicals // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – P. 1078–1079.
27. Ullman E.F., Call L., Osiecki J.H. Stable free radicals. VIII. New imino, amidino, and carbamoyl nitroxides // *J. Org. Chem.* – 1970. – V. 35. – P. 3623–3631.
28. Lamchen M., Mittag T.W. Nitrones. Part IV. Synthesis and properties of a monocyclic  $\alpha$ -dinitrone // *J. Chem. Soc. C Org.* – 1966. – P. 2300–2303.
29. Keana J.F.W., Dinerstein R.J., Dolata D.P. On the recently reported synthesis of the nitroxide, 2,2,3,3-tetramethylaziridine-1-oxyl // *Tetrahedron Lett.* – 1972. – V. 13. – P. 119–120.
30. Шустров Г.В., Тавакалян Н.Б., Шустрова Л.Л., Плешкова А.П., Костяновский Р.Г. Окислительное расщепление вицинальных бис(гидроксиламинов) // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 1982. – С. 364–375.
31. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Коробков И.В., Рей П. О синтезе вицинального бис(гидроксиламина) // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 1999. – №8. – С. 1539–1545.
32. Фокин С.В. Координационные соединения Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) с новыми нитроксильными: Дис. канд. хим. наук: 02.00.01 // С.В. Фокин. Новосибирск. – 1999. – 149 с.
33. Matsuura H., Tamura R., Yamauchi J. Synthesis and magnetic properties of novel nitronyl nitroxides: racemic 2-phenyl-4-alkyl-4,5,5-trimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl-3-oxide // *Synthetic Metals.* – 2003. – V. 133. – P. 605–607.
34. Hirel C., Pécaut J., Choua S., Turek P., Amabilino D. B., Veciana J., Rey P. Enantiopure and racemic chiral nitronyl nitroxide free radicals: synthesis and characterization // *Eur. J. Org. Chem.* – 2005. – V. 2. – P. 348–359.
35. Rey P., Hirel C., Li L., Brough P., Vostrikova K., Pécaut J., Mehdaoui B., Bernard M., Turek Ph. New Spin-Transition-Like Copper(II)-Nitroxide Species // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 7545–7552.

36. Lescop C., Luneau D., Ovcharenko V., Romanenko G., Shvedenkov Y., Rey P. Chiral induction from ligands to metal centers. A copper (II)–nitroxide complexes // *C. R. Acad. Sci. Paris, Chemie/ Chemistry* – 2001 – V. 4. – P. 215–219.
37. Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V., Usov O.M., Molin Y.N., Fokin S.V., Shvedenkov Y.G., Ikorskii V.N., Romanenko G.V., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I. A new family of stable 2-imidazoline nitroxides // *Mendeleev Commun.* – 1998. – V. 8. – P. 216–218.
38. Minguet M, Amabilino D.B., Wurst K., Veciana J. A Phenyl  $\alpha$ -Nitronyl Nitroxide with a Forced Chiral Conformation // *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* – 2001. – V. 132. – P. 71–82.
39. Yu Y-X., Hu H-M., Zhang D-Q., Wang Z-Y., Zhu D-B. Two New Nitronyl Nitroxide Radicals and Their Complexes with  $M(\text{hfac})_2$  [ $M=\text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Mn(II)}$ ]: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Characterizations // *Chin. J. Chem.* – 2007. – V. 25. – P. 1259–1266.
40. Catala L., Wurst K., Amabilino D. B., Veciana J. Polymorphs of a pyrazole nitronyl nitroxide and its complexes with metal(II) hexafluoroacetylacetonates // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 2736–2745.
41. Matsushita M.M., Izuoka A., Sugawara T., Kobayashi T., Wada N., Takeda N., Ishikawa M. Hydrogen-Bonded Organic Ferromagnet // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 4369–4379.
42. Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V., Ikorskii V.N., Romanenko G.V., Fokin S.V., Shvedenkov Yu.G., Ovcharenko V.I. Synthesis and Magnetic Studies of 2-(Pyrazolyl)imidazoline-derived Iminonitroxides and Nitronylnitroxides // *Arkivoc.* – 2001. – V. IX. – P. 55–66.
43. Романенко Г.В., Фокин С.В., Василевский С.Ф., Третьяков Е.В., Шведенков Ю.Г., Овчаренко В.И. Димерные комплексы гексафторацетилацетонатов марганца (II) и никеля (II) с пиразольными производными нитронилнитроксильных радикалов // *Коорд. хим.* – 2001. – Т. 27. – С. 387–395.
44. Романенко Г.В., Ельцов И.В., Овчаренко В.И. Строение комплексов  $\text{Cu}(\text{tta})_2$  с пиразолзамещенными нитронилнитроксилами // *Журнал Структ. Химии.* – 2002. – Т. 43 – С. 752–756.
45. Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G., Eremenko I., Tretyakov E., Ikorskii V. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of (6-9)-Nuclear Ni(II) Trimethylacetates and Their Heterospin Complexes with Nitroxides // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 5338–5350.
46. Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I. Syntheses and structures of azol-1-yl derivatives of nitronyl and imino nitroxides // *Tetrahedron.* – 2004. – V. 60. – P. 99–103.
47. Catala L., Feher R., Amabilino D. B., Wurst K., Veciana J. Pyrazol-4-yl-substituted  $\alpha$ -nitronyl and  $\alpha$ -imino nitroxide radicals in solution and solid states // *Polyhedron.* – 2001. – V. 20. – P. 1563–1569.

48. Романенко, Г.В., Толстикова С.Е., Третьяков, Е.В., Фокин, С.В., Икорский, В.Н. Овчаренко, В.И. Перемещение стереохимической нежесткости с координационных узлов на полиметиленовые фрагменты в гетероспиновых комплексах гексафторацетилацетоната меди(II) с нитронилнитроксильными бирадикалами // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – С. 1728–1737.
49. Tretyakov E., Fokin S., Romanenko G., Ikorskii V., Vasilevsky S., Ovcharenko V. 2D and 3D Cu(hfac)<sub>2</sub> complexes with nitronyl nitroxide biradicals // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45. – P. 3671–3678.
50. Толстикова С.Е. Синтез и строение новых пиразолил- и изоксазолил-замещенных 2-имидазолин-1-оксилов: Дис. канд. хим. наук: 02.00.03 // С.Е. Толстикова, Уфа. – 2009. – 106 с.
51. Yamada S., Ishida T., Nogami T. Supramolecular triangular and linear arrays of metal–radical solids using pyrazolato-silver(I) motifs // Dalton Trans. – 2004. – V. 6. – P. 898–903.
52. Fegy K., Luneau D., Ohm T., Paulsen C., Rey P. Two-dimensional nitroxide-based molecular magnetic materials // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1998. – V. 37. – P. 1270–1273.
53. Yoshioka N., Irisawa M., Mochizuki Y., Kato T., Inoue H., Ohba S. Unusually large magnetic interactions observed in hydrogen-bonded nitronyl nitroxides // Chem. Lett. – 1997. – P. 251–252.
54. Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V., Ovcharenko V. Copper(II) complexes with imidazol-4-yl derivatives of 2-imidazoline nitroxides // Polyhedron. – 2003. – V. 22. – P. 1957–1964.
55. Fursova E. Yu., Ovcharenko V. I., Romanenko G. V., Tretyakov E. V. A new method for the reduction of nitronyl nitroxides // Tetrahedron Lett. – 2003. – V. 44. – P. 6397–6399.
56. Aoki C., Ishida T., Nogami T. Molecular metamagnet [Ni(4ImNNH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4ImNNH = 4-imidazolyl nitronyl nitroxide) and the related compounds showing supramolecular H-bonding interactions // Inorg. Chem. – 2003. – V. 42. – P. 7616–7625.
57. Wu Y., Bi L., Bi W., Li Z., Zhao M., Wang C., Ju J., Peng S. Novel 2-substituted nitronyl nitroxides as free radical scavengers: Synthesis, biological evaluation and structure–activity relationship // Bioorg. Med. Chem. – 2006. – V. 14. – P. 5711–5720.
58. Hirel C., Vostrikova K.E., Pecaut J., Ovcharenko V.I., Rey P. Nitronyl and imino nitroxides: improvement of Ullman’s procedure and report on a new efficient synthetic route // Chem. Eur. J. – 2001. – V. 7. – P. 2007–2014.
59. Ziessel R., Ulrich G., Lawson R. C., Echegoyen L. Oligopyridine bis(nitronyl nitroxides): synthesis, structures, electrochemical, magnetic and electronic properties // J. Mater. Chem. – 1999. – V. 9. – P. 1435–1448.

60. Aurich H.G., Stork K. Bilbung von aminyloxiden bei reaktionen von nitriloxiden mit hydroxylaminen // Chem. Ber. – 1975. – V. 108. – P. 2764–2780.
61. Berti C., Colonna M., Greci L., Marchetti L. Stable nitroxide radicals from phenylisatogen and arylimino-derivatives with organo-metallic compounds // Tetrahedron. – 1975. – V. 31. – P. 1745–1753.
62. Liao Y., Xie C., Lahti P.M., Weber R.T., Jiang J., Barr D.P. 3,5-Di-*tert*-butyl-3'-*(N-tert-butyl-N-aminoxy)*-4-oxybiphenyl: A Heterospin Diradical with Temperature Dependent Behavior // J. Org. Chem. – 1999. – V. 64. – P. 5176–5182.
63. Satoh Y., Shi C. An Efficient Synthesis of 4-Aryl-2,6-di-*tert*-butylphenols by a Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction // Synthesis. – 1994. – P. 1146–1148.
64. Lahti P.M., Liao Y., Julier M., Palacio F. s-Triazine as an exchange linker in organic high-spin molecules // Synth. Met. – 2001. – V. 122. – P. 485–493.
65. Field L.M., Lahti P.M., Palacio F., Paduan-Filho A. Manganese(II) and Copper(II) Hexafluoroacetylacetonate 1:1 Complexes with 5-(4-[*N-tert*-Butyl-*N*-aminoxyl]phenyl)pyrimidine: Regiochemical Parity Analysis for Exchange Behavior of Complexes between Radicals and Paramagnetic Cations // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – P. 10110–10118.
66. Iwahori F., Inoue K., Iwamura H. Synthesis and Magnetic Properties of Bis(Hexafluoroacetylacetonato)Copper(II) Complex with 5-Bromo-1,3-Phenylenebis(*N-tert*-Butylaminoxyl) as a Bridging Ligand // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. – 1999. – V. 334. – P. 533–538.
67. Kanno F., Inoue K., Koga N., Iwamura H. Persistent 1,3,5-benzenetriyltris(*N-tert*-butyl nitroxide) and its analogs with quartet ground states. Intramolecular triangular exchange coupling among three nitroxide radical centers // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 13267–13272.
68. Hosokoshi Y., Suzuki K., Iwahori F., Inoue K. Suppression of the Structural Change under Pressure of Cu(hfac)<sub>2</sub> Complex with 5-Bromo-1,3-phenylenebis(*N-tert*-butyl-aminoxyl) // Annu. Rev. – 2001. – P. 112–113.
69. Maryunina K.Yu., Zhang X., Nishihara S., Inoue K., Morozov V.A., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I. A heterospin pressure sensor // J. Mater. Chem. C. – 2015. – V. 3. – P. 7788–7791.
70. Gütlich P., Gaspar A.B., Ksenofontov V., Garcia Y. Pressure effect studies in molecular magnetism // J. Phys. Condens. Matter. – 2004. – V. 16. – P. 1087–1108.
71. Gütlich P., Ksenofontov V., Gaspar A.B., Pressure effect studies on spin crossover systems // Coord. Chem. Rev. – 2005. – V. 249. – P. 1811–1829.

72. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Третьяков Е.В., Василевский С.Ф. Неклассические спиновые переходы // Журн. структур. Химии. – 2002. – V. 43. – P. 163–179.
73. Barskaya I.Y., Tretyakov E.V., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G., Maryunina K.Yu., Takui T., Sato K., Fedin M.V. Photoswitching of a Thermally Unswitchable Molecular Magnet  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{Li-Pr}$  Evidenced by Steady-State and Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 10132–10138.
74. Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Suvorova A.O., Polushkin A.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Veber S.L., Fedin M.V., Stass D.V., Reijerse E., Lubitz W., Zueva E. M., Ovcharenko V. I. Crucial Role of Paramagnetic Ligands for Magnetostructural Anomalies in “Breathing Crystals” // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 9385–9394.
75. Drozdyuk I.Y., Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Veber S.L., Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z., Bagryanskaya E.G., Fedin M.V. Light-Induced Magnetostructural Anomalies in a Polymer Chain Complex of  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  with tert-Butylpyrazolynitroxides // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117. – P. 6483–6488.
76. Okazawa A., Hashizume D., Ishida T. Ferro- and antiferromagnetic coupling switch accompanied by twist deformation around the copper(II) and nitroxide coordination bond // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 11516–11524.
77. Okazawa A., Nogami T., Ishida T. tert-Butyl 2-Pyridyl Nitroxide Available as a Paramagnetic Chelate Ligand for Strongly Exchange-Coupled Metal–Radical Compounds // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 2733–2735.
78. Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I. Electron paramagnetic resonance of switchable copper-nitroxide-based molecular magnets: An indispensable tool for intriguing systems // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V. 289–290. – P. 341–356.
79. Veber S.L., Suturina E.A., Fedin M.V., Boldyrev K.N., Maryunina K.Y., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Gritsan N.P., Bagryanskaya E.G. FTIR Study of Thermally Induced Magnetostructural Transitions in Breathing Crystals // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – P. 3446–3455.
80. Ринкк П А Магнитный резонанс в медицине. Москва: «ГЭОТАР-МЕД» – 2003. – 247 с.
81. Fries P.H., Belorizky E. Electronic Spin Relaxation and Outer-Sphere Dynamics of Gadolinium-Based Contrast Agents // *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging* / Ed. A. Merbach, L. Helm, É. Tóth, John Wiley & Sons, Ltd. – 2013. – P. 277–309.
82. Brücher E., Tircsó G., Baranyai Z., Kovács Z., Sherry A. D. Stability and Toxicity of Contrast Agents // *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging* / Ed. A. Merbach, L. Helm, É. Tóth, John Wiley & Sons, Ltd. – 2013. – P. 157–208.

83. Rajca A., Wang Y., Boska M., Paletta J.T., Olankitwanit A., Swanson M.A., Mitchell D.G., Eaton S.S., Eaton G.R., Rajca S. Organic Radical Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 15724–15727.
84. Kirilyuk I.A., Polienko Y.F., Krumkacheva O.A., Strizhakov R.K., Gatilov Y.V., Grigor'ev I.A., Bagryanskaya E.G. Synthesis of 2,5-Bis(spirocyclohexane)-Substituted Nitroxides of Pyrroline and Pyrrolidine Series, Including Thiol-Specific Spin Label: An Analogue of MTSSL with Long Relaxation Time // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 8016–8027.
85. Stark D.D., Bradley W.G. *Magnetic Resonance Imaging* / Mosby, St. Louis, MO, USA. – 1999. – 1936 p.
86. Krishna M.C., Samuni A., Taira J., Goldstein S., Mitchell J.B., Russo A. 1996 Stimulation by Nitroxides of Catalase-like Activity of Hemeoproteins Kinetics And Mechanism // *J. Biol. Chem.* – V. 271. – P. 26018–26025.
87. Tóth É., Bolskar R.D., Borel A., González G., Helm L., Merbach A.E., Sitharaman B., Wilson L.J. Water-Soluble Gadofullerenes: Toward High-Relaxivity, pH-Responsive MRI Contrast Agents // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 799–805.
88. Vianello F., Momo F., Scarpa M., Rigo A. Kinetics of nitroxide spin label removal in biological systems: An in vitro and in vivo ESR study // *Magn. Reson. Imaging.* – 1995. – V. 13. – P. 219–226.
89. Сорокина К.Н. Нитроксильные радикалы как контрастные средства для магнитно-резонансной томографии: Дис. канд. биол. наук: 14.00.25 // К.Н. Сорокина. Новосибирск, 2006.
90. Cambridge Structural Database, Version 5.37, Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge, November 2015 (last update February 2016).
91. Uwatoko Y., Hotta T., Matsuoka E., Mori H., Ohki T., Sarraot J.L., Thompson J.D., Möri N., Oomi G. High Pressure Apparatus for Magnetization Measurements // *Rev. High Press. Sci. Technol.* – 1998. – V. 7. – P. 1508–1510.
92. Yokogawa K., Murata K., Yoshino H., Aoyama S. Solidification of High-Pressure Medium Daphne 7373 // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 46. – P. 3636–3639.
93. Murata K., Yoshino H., Yadav H.O., Honda Y., Shirakawa N. Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium, Daphne 7373 // *Rev. Sci. Instrum.* – 1997. – V. 68. – P. 2490.
94. Eiling A., Schilling J.S. Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1–300K and 0–10 GPa-use as continuous resistive pressure monitor accurate over wide temperature range; superconductivity under pressure in Pb, Sn and In // *J. Phys. F Met. Phys.* – 1981. – V. 11. – P. 623–639.

95. Bertrand J.A., Kaplan R.I. A study of bis(hexafluoroacetylacetonato) copper(II) // *Inorg. Chem.* – 1966. – V. 5. – P. 489–491.
96. Buděšínský M., Fiedler P., Arnold Z. Triformylmethane: An Efficient Preparation, Some Derivatives, and Spectra // *Synthesis.* – 1989. – P. 858–860.
97. Guillou C., Kozielski F., Labriere C., Gueritte F., Tcherniuk S., Skoufias D., Thal C., Husson H-P. Use of derivatives of indoles for the treatment of cancer // Pat. EP2266562A1. France – 2010. – 59 p.
98. Dunn A.D., Blais M. The Bromination of Pyridines; The Bromination of Ethylated Pyridines and Higher Homologues // *Z. Für Chem.* – 1989. – V. 29. – P. 287–288.
99. Kornblum N., Powers J. W. Synthesis of Aliphatic Nitro Compounds // *J. Org. Chem.* – 1957. – V. 22. – P. 455–456.
100. Strizhakov R.K., Shundrin L.A., Kolosova N.G., Stefanova N.A., Fursova E.U., Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G. Nitronyl Nitroxides as a Spin Probe in EPR Tomography In Vivo // *Appl. Magn. Reson.* – 2014. – V. 45. – P. 743–758.
101. Halcrow M.A. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications.* Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd. – 2013. – 554 p.
102. Moggach S.A., Parsons S. High pressure crystallography of inorganic and organometallic complexes // *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds* / Ed. J. Yarwood, R. Douthwaite, S.B. Duckett, RSC Publishing, Cambridge, UK. – 2009. – P. 324–354.
103. Sato O., Tao J., Zhang Y-Z. Control of magnetic properties through external stimuli // *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* – 2007. – V. 46. – P. 2152–2587.
104. Squyres S.W., Arvidson R.E., Bell J.F., Brückner J., Cabrol N.A., Calvin W., Carr M.H., Christensen P.R., Clark B.C., Crumpler L., Marais D.J.D., d'Uston C., Economou T., Farmer J., Farrand W., Folkner W., Golombek M., Gorevan S., Grant J.A., Greeley R., Grotzinger J., Haskin L., Herkenhoff K.E., Hviid S., Johnson J., Klingelhöfer G., Knoll A., Landis G., Lemmon M., Li R., Madsen M.B., Malin M.C., McLennan S.M., McSween H.Y., Ming D.W., Moersch J., Morris R.V., Parker T., Rice J.W., Richter L., Rieder R., Sims M., Smith M., Smith P., Soderblom L.A., Sullivan R., Wänke H., Wdowiak T., Wolff M., Yen A. The Spirit Rover's Athena Science Investigation at Gusev Crater, Mars // *Science.* – 2004. – V. 305. – P. 794–799.
105. Linares J., Coddjovi E., Garcia Y. Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection // *Sensors.* – 2012. – V. 12. – P. 4479–4492.
106. Martínez V., Gaspar A.B., Muñoz M.C., Bukin G.V., Levchenko G., Real J.A. Synthesis and Characterisation of a New Series of Bistable Iron(II) Spin-Crossover 2D Metal–Organic Frameworks // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 10960–10971.



107. Yeltsov I., Ovcharenko V., Ikorskii V., Romanenko G., Vasilevsky S. Copper (II) thenoyltrifluoroacetate as acceptor matrix in desing of heterospin complexes // *Polyhedron* – 2001. – V. 20. – P. 1215–1222.
108. Souza D.A., Moreno Y., Ponzio E.A., Resende J.A.L. C., Jordão A.K., Cunha A.C., Ferreira V.F., Novak M.A., Vaz M.G.F. Synthesis, crystal structure, magnetism and electrochemical properties of two copper(II) furoyltrifluoroacetate complexes with nitroxide radical // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 370. – P. 469–473.
109. Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Maryunina K.Yu., Bogomyakov A.S., Gorelik E.V. Thermally Induced Magnetic Anomalies in Solvates of the Bis(hexafluoroacetylacetonate)copper(II) Complex with Pyrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide// *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 9537–9552.
110. 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.
111. Третьяков Е.В. Полифункциональные нитроксилы для дизайна молекулярных магнетиков: Дис. док. хим. наук: 02.00.03 // Е.В. Третьяков. Новосибирск. – 2010.
112. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y., Kawakami T., Yamanaka S., Okumura M., Yamaguchi K. A general algorithm for calculation of Heisenberg exchange integrals  $J$  in multispin systems // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 432. – P. 343–347.

Приложение 1.

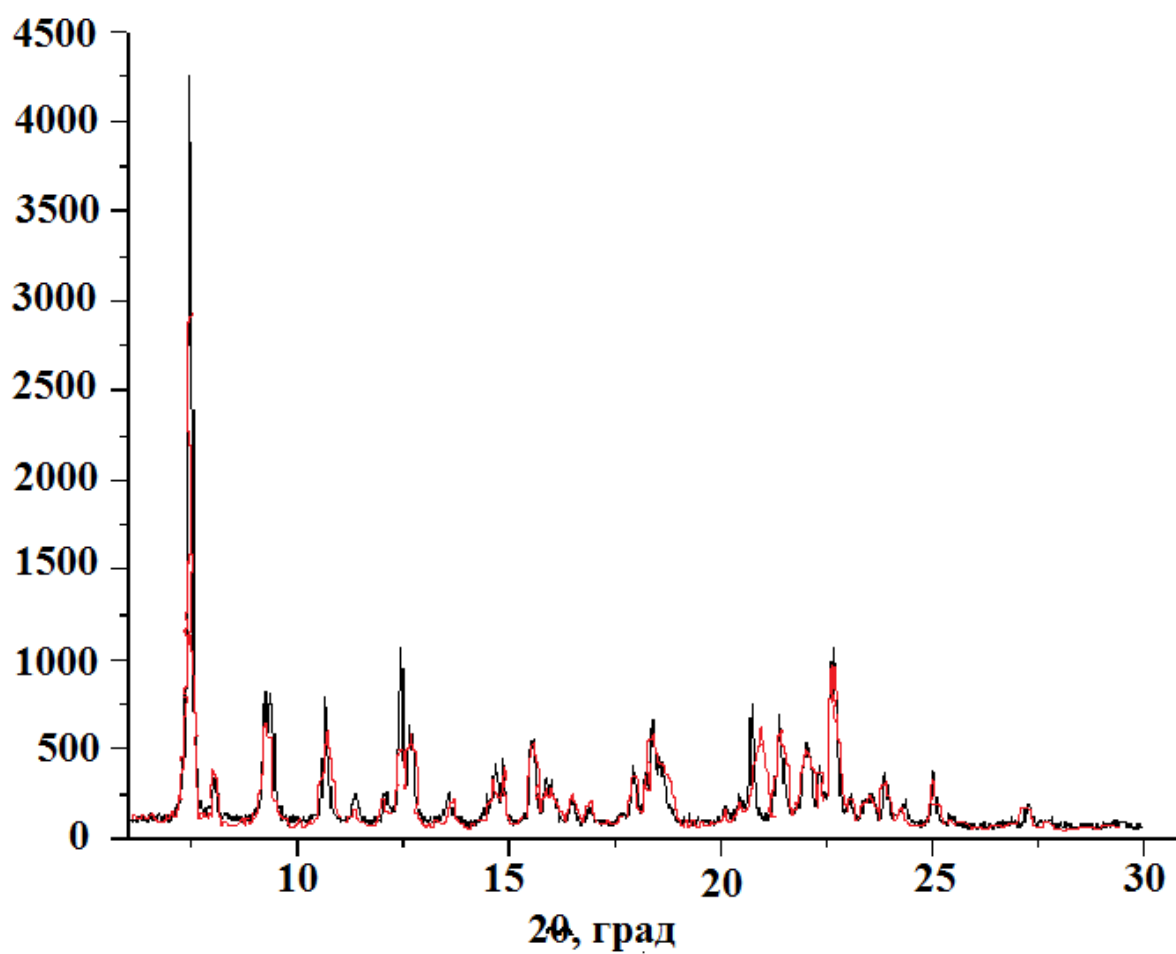


Рис. 1П. Дифрактограмма образца  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  (черный) и её моделирование (красный)

Приложение 2.

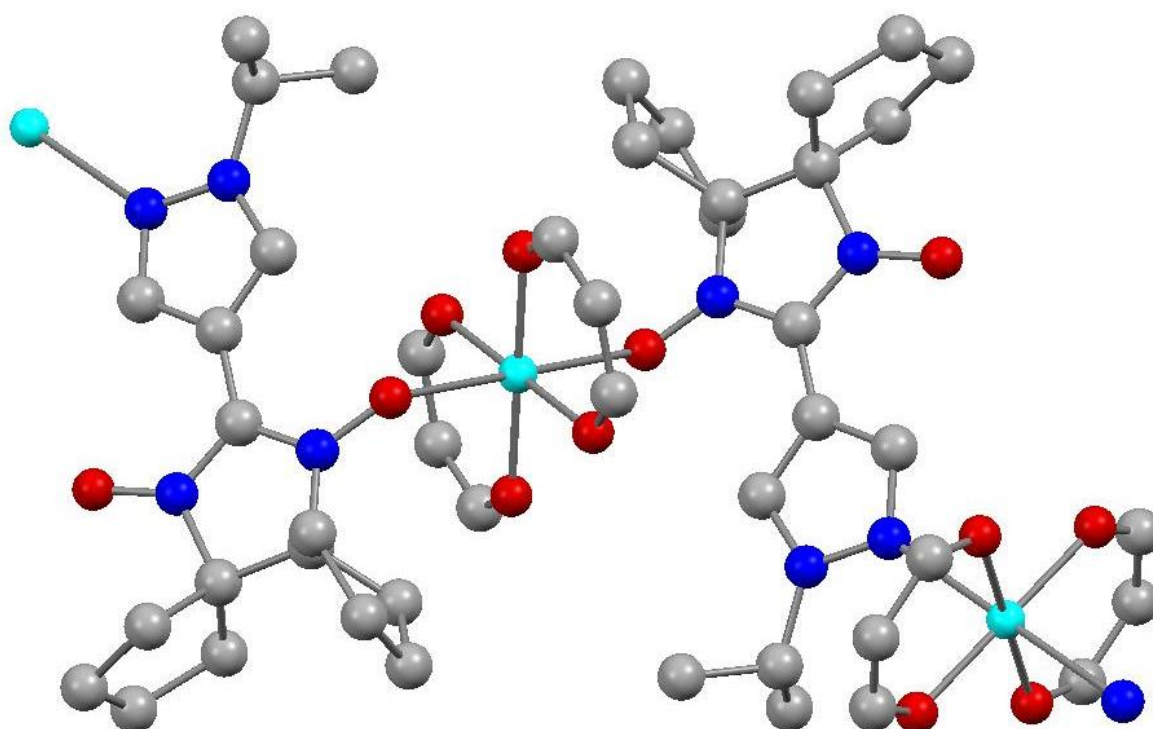


Рис. 2П. Строение комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pzi-Pr}}]_{\infty}$ , (Cu: голубые кружки; O: красные кружки; C: серые кружки; N синие кружки, атомы H и  $\text{CF}_3$ -группы hfac не показаны) при 295 К

Приложение 3.

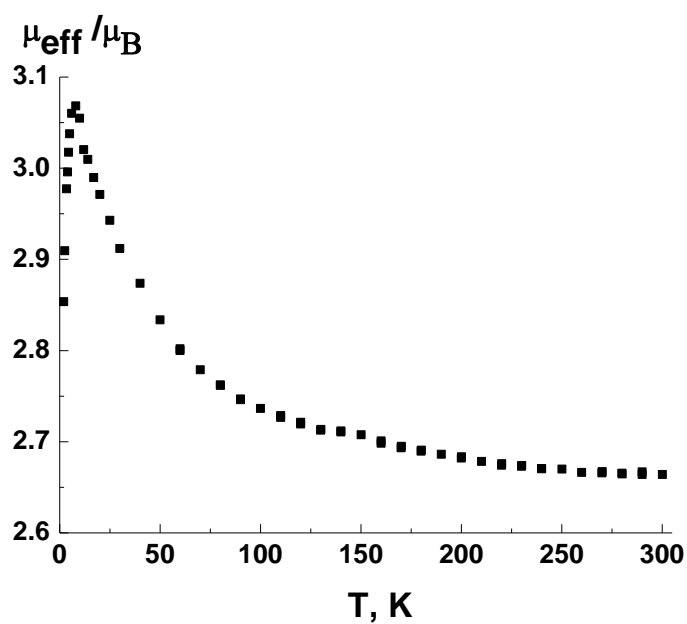
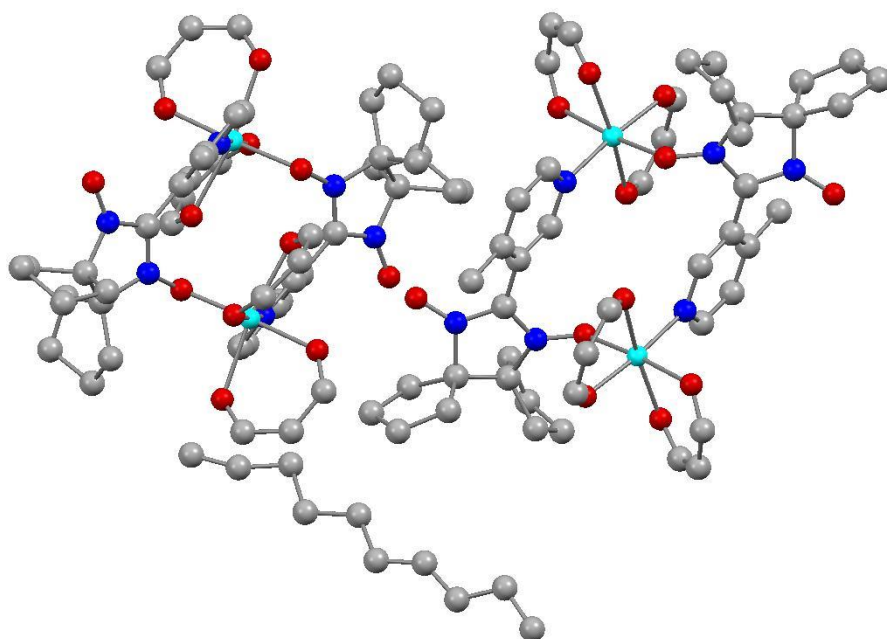


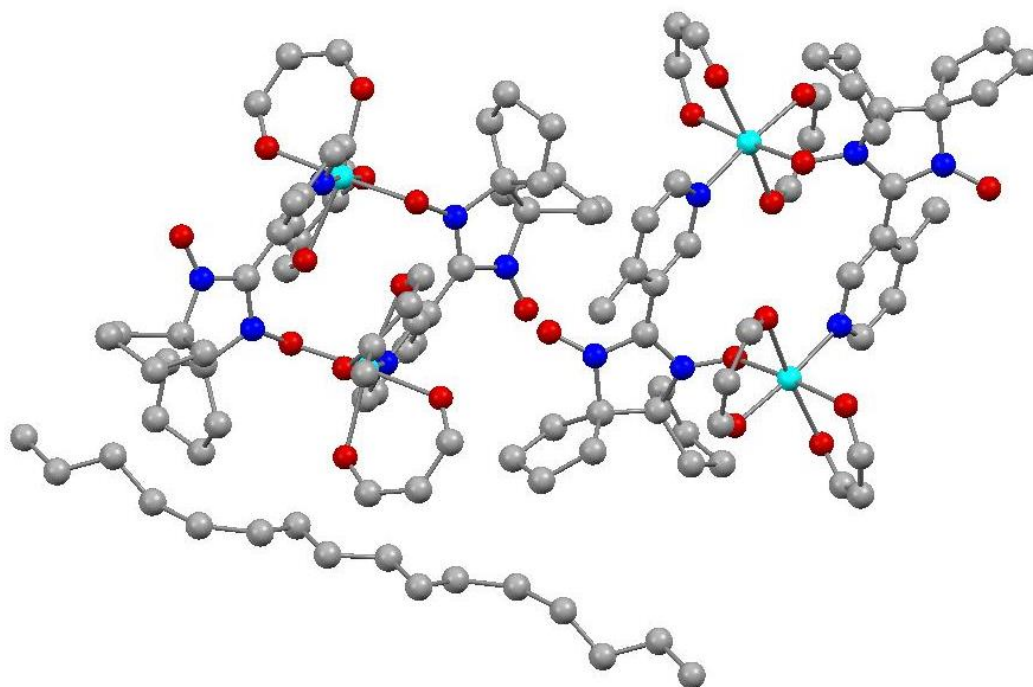
Рис. 3П. Экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pzi-Pr}}]_{\infty}$

#### Приложение 4.



**Рис. П4.** Строение димерного фрагмента в сольвате  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ , (Cu: голубые кружки; O: красные кружки; N синие кружки, атомы H и  $\text{CF}_3$ -группы hfac не показаны)

#### Приложение 5



**Рис. П5.** Строение димерного фрагмента в сольвате  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ , (Cu: голубые кружки; O: красные кружки; N синие кружки, атомы H и  $\text{CF}_3$ -группы hfac не показаны)