

Новые нитронилнитроксильные радикалы для конструирования гетероспиновых комплексов, проявляющих магнитные аномалии

Костина Э.Т.,^{a,b} Фокин С.В.,^{a,b} Романенко Г.В.,^a Богомяков А.С.,^a Овчаренко В.И.^{a,b}

^a Международный томографический центр СО РАН, 630090, ул. Институтская 3а, Новосибирск, Россия; Факс: 383 333 1399; Тел. 383 3333455; E-mail: elvina@tomo.nsc.ru

^b Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2, Россия. Факс: 383 330 2237; Тел. 383 363 4037; E-mail: rector@nsu.ru

Исследования в области дизайна молекулярных магнетиков преимущественно ориентированы на синтез соединений, проявляющих необычные магнитные свойства. Гетероспиновые комплексы бис(гексафторацетилацетонато)меди(II) [Cu(hfac)₂] со спин-мечеными пиразолами также можно отнести к объектам подобного рода. Мы называли данные комплексы «дышащие» кристаллы. Это соединения, претерпевающие обратимые термоиндуцированные структурные перестройки, сопровождаемые магнитными аномалиями, сходными по зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} (Т) с классическим спин-кроссовером. В результате исследования нам удалось разработать доступные методики получения спин-меченых пиразолов, имеющих необходимое количество заместителей, и синтезировать гетероспиновые комплексы на основе Cu(hfac)₂ и нитронилнитроксильных радикалов.

Введение

Дизайн молекулярных магнетиков на основе координационных соединений переходных металлов с органическими радикалами – активно развивающееся междисциплинарное научное направление¹⁻⁶. Сейчас наука вышла на такой уровень, который позволяет создавать из отдельных молекул соединения с новыми функциональными свойствами, которыми не обладали исходные частицы. Твердые фазы молекулярных магнетиков ниже критической температуры способны претерпевать магнитный фазовый переход в ферро-, ферри- и антиферромагнитное состояние. Для осуществления этого необходимо формирование структуры, в которой парамагнитные центры, а именно ионы переходных металлов, связаны цепочкой атомов, образующей эффективный обменный канал. Эту роль могут выполнять либо диамагнитные мостиковые, либо парамагнитные лиганды⁷. Сравнительно недавно удалось получить соединения с необычными магнитными свойствами. Данные объекты получили название «дышащие» кристаллы – соединения на основе гексафторацетилацетоната меди и пиразолилзамещенных нитронилнитроксильных радикалов⁷.

Это кристаллы, претерпевающие разнообразные структурные перестройки, которые, в свою очередь, вызывают появление магнитных аномалий, сходных со спиновыми переходами по характеру зависимости эффективного магнитного момента от температуры. Существенные изменения в твердой фазе данных соединений в области фазового перехода (изменение их объема, линейных размеров (5-12%), полностью обратимы. Основное отличие подобных многоспиновых систем от привычных (например, координационных соединений железа и диамагнитных лигандов) состоит в возможности изменения спина в целом для всего гетероспинового обменного кластера, содержащего два или более

взаимодействующих парамагнитных центра (парамагнитный ион металла и парамагнитный лиганд), в результате структурной перестройки координационного полиэдра металла при изменении температуры.

Поскольку данные системы широко не изучались, то исследование подобных комплексов представляет интерес, по крайней мере, с фундаментальной точки зрения. Отметим, что корреляционная задача по нахождению зависимости между строением исходных компонентов и структурой и свойствами получающихся комплексов является многопараметровой, поэтому цель данной работы – расширение и получение нового знания о таких необычных системах, а именно изучение влияния заместителей (R и R') в различных положениях пиразольного цикла стабильного органического радикала на магнитные свойства комплексов. Для этого необходимо синтезировать заданные органические лиганды, синтезировать комплексы на их основе и провести физико-химическое исследование их свойств.

Экспериментальная часть

Приборы и методы измерений

Элементный анализ соединений выполнен в лаборатории массовых анализов НИОХ СО РАН. Инфракрасные спектры соединений, спрессованных в таблетки с KBr, в области 400–4000 см⁻¹ записывали на спектрометре «Bruker Vector 22». Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов полученных соединений была исследована к.х.н. А.С. Богомяковым на SQUID-магнетометре с использованием системы изучения магнитных свойств соединений MPMSXL фирмы «Quantum Design» в интервале температур 2–300 К. Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов был проведен д.х.н. Г.В. Романенко

на рентгеновском дифрактометре Smart Apex 2 (Bruker AXS).

Синтез смеси 2-(1,3-диметил-1H-пиразол-4-ил)- и 2-(1,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила проводили по схеме 1.

3-метил-1H-пиразол

Твердый изопропинолят натрия переносили в коническую колбу на 300,0 мл и при охлаждении и перемешивании добавляли 34,3 мл этилового эфира муравьиной кислоты. В течение следующих 40 минут осторожно прибавляли 21 г предварительно высушенного ацетона. Полученную реакцию смесь перемешивали без доступа кислорода на

перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем по каплям осторожно добавляли 15%-ный избыток диметилсульфата (21,8 г, 0,17 моль) при охлаждении на водяной бане. Полученный светло-коричневый раствор перемешивали еще 30 минут, а затем добавляли к нему 40 мл воды и экстрагировали хлористым метиленом (4×20 мл), экстракт пропускали через колонку с оксидом алюминия. Полученный продукт перегоняли на масляной бане, собирали фракцию с $T_{кип.} = 140-166^{\circ}\text{C}$ и сушили ее над щелочью в течение двух суток, после чего делали повторную перегонку (уже над щелочью) и собирали фракцию с $T_{кип.} = 145-165^{\circ}\text{C}$, охлаждали до комнатной температуры и

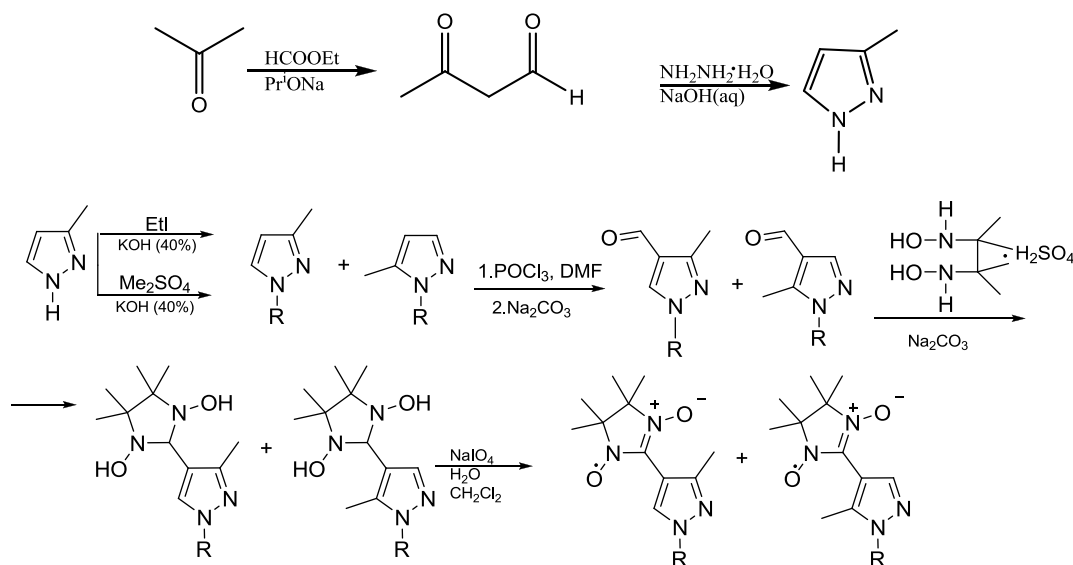


Схема 1. Синтез смеси 2-(1,3-диметил-1H-пиразол-4-ил)- и 2-(1,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила

протяжении 2,5 часов. Светло-бежевый густой раствор заполняли аргоном и оставляли в холодильнике на ночь.

На следующий день растворяли продукт в 210 мл 1M раствора гидроксида натрия и экстрагировали диэтиловым эфиром (2×35 мл), собирали водную фазу в коническую колбу на 500,0 мл. Органическую фазу промывали 1M раствором гидроксида натрия (2×35 мл) и объединяли с водной фазой. К полученной реакционной смеси (осторожно!) прибавляли 85%-ный раствор гидрата гидразина (42 г, 0,7 моль), при этом смесь не должна разогреваться. Затем смесь нейтрализовывали ледяной уксусной кислотой (21,7 мл) и вновь экстрагировали диэтиловым эфиром (3×35 мл), экстракт промывали 1M раствором гидроксида натрия и упаривали при 45°C и давлении 50 торр. Полученное вещество имело характерный запах и цвет. Масса вещества составила 12,3 г (0,15 моль)

1,3-диметил-1H-пиразол и 1,5-диметил-1H-пиразол

К полученному 3-метил-1H-пиразолу прибавили 13 мл 40%-ного раствора гидроксида калия и

помещали в круглодонную колбу на 50,0 мл.

1,3-диметил-1H-пиразол-4-карбальдегид 1,5-диметил-1H-пиразол-4-карбальдегид

Полученную смесь (1,3-диметил-1H-пиразол и 1,5-диметил-1H-пиразол) растворяли в 8 мл DMF и (очень осторожно!) на масляной бане при $T = 100^{\circ}\text{C}$ при перемешивании прибавляли 3 мл POCl_3 (t~20 мин) и перемешивали еще 1 час при той же температуре. Прибавляли 20%-ный раствор KOH (при охлаждении на водяной бане) до значения pH ~ 9, полученный темно-коричневый раствор экстрагировали хлористым метиленом (5×5 мл), объединяли органические фазы, пропускали через колонку с силикагелем и сушили над безводным сульфатом натрия в течении двух суток. Далее очищали продукт вакуумной перегонкой с азотной ловушкой и получали смесь альдегидов. Выход составил 60%.

2-(1,3-диметил-1H-пиразол-4-ил)- и 2-(1,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-имидазолидин-1,3-диол

Смешивали водный раствор сульфата моногидрата $\text{N,N}'$ -дигидрокси-2,3-диамино-2,3-

диметилбутана (6,437 г, 0,0244 моль) в 30 мл воды и смесь 1,3-диметил-1Н-пиразол-4-карбальдегид 1,5-диметил-1Н-пиразол-4-карбальдегидов (3,023 г, 0,0244 моль) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 часов и доводили до значения pH ~7 гидрокарбонатом натрия. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и высушивали в вакуумном шкафу. Получено 2,815 г вещества (46,9%) в виде белого порошка.

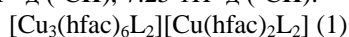
2-(1,3-диметил-1Н-пиразол-4-ил)- и 2-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксил

К охлажденной на ледяной бане смеси NaIO₄ (4,192 г, 0,0196 моль), воды (20 мл) и CH₂Cl₂ (130 мл) при интенсивном перемешивании добавляли порциями смесь 2-(1,3-диметил-1Н-пиразол-4-ил)- и 2-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-имидазолидин-1,3-диолюв (2,815 г, 0,011 моль). Гетерогенная система вода/хлористый метилен приобретала синее окрашивание. Смесь перемешивали 50 минут и убирали охлаждение и переносили в делительную воронку, где отделяли органическую фазу, а водную фазу экстрагировали хлористым метиленом до обесцвечивания раствора и объединяли все органические фазы, которые сушили над безводным сульфатом натрия в течение нескольких часов. Полученный раствор фильтровали через Al₂O₃ и концентрировали в вакууме. Продукт кристаллизовали из гексана. Получали кристаллы темно-синего цвета. Выход составил 83,2%. В ИК-спектре продуктов наблюдаются полосы как для одного, так и для другого изомеров.

Для получения смеси 2-(1-этил-3-метил-1Н-пиразол-4-ил)- и 2-(1-этил-5-метил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксидов пользовались той же методикой, отличие заключалось в этилировании 3-метил-1Н-пиразола:

К 3-метил-1Н-пиразолу (6,7043 г, 0,061 моль) прибавляли 70 мл 40%-ного раствора гидроксида калия и перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем по каплям осторожно добавляли 15%-ный избыток предварительно полученного йодистого этила EtI (15,2416 г, 0,098 моль) при охлаждении на водяной бане. Полученный светло-коричневый раствор перемешивали еще 4 часа (на водяной бане), а затем экстрагировали хлористым метиленом (4×35 мл), органические фазы собирали и пропускали через колонку с оксидом алюминия. Органический экстракт перегоняли на масляной бане, затем снова перегоняли с двумя вакуумными дефлегматорами и собирали фракции: [1] (T=152-155°C), [2] (T=149-151 °C), [3] (T=150-160 °C) и [4] (T=162-171 °C). Все фракции были проанализированы методом ЯМР-спектроскопии, оказалось, что во всех фракциях содержится оба изомера, отличие только в их относительном количестве.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, мд): 1.44 3H т (-CH₂CH₃), 2.27 3H с (-CH₃), 4.08 2H к (-CH₂CH₃), 5.98 1H^d д (-CH), 7.25 1H^s д (-CH).



К навеске Cu(hfac)₂ (89,6 мг 18,8 ммоль) в конической колбе (V=10,0 мл) добавляли навеску смеси радикалов (L1.3, L1.5) (50 мг 18,8 ммоль), растворяли в 2 мл диэтилового эфира. К полученной реакционной смеси добавляли 7 мл гексана (наслаивали) и выдерживали смесь в открытой колбе при 25°C в течение 4-6 часов. После исчезновения границы фаз и уменьшения объема раствора колбу помещали в морозильную камеру. На следующее утро кристаллы коричневого цвета, пригодные для PCA, отфильтровывали, промывали гексаном и сушили на воздухе. Комплекс хорошо растворим в диэтиловом эфире, ацетоне, практически нерастворим в бензоле и предельных углеводородах. Выход 72%.

Найдено: С 38.4; Н 3.3; N 8.0; F 25.9%.

Вычислено: С 37.1; Н 3.1; N 7.5; F 30.7%.

Результаты и обсуждение

На первом этапе был синтезирован спин-меченый пиразол, который имеет два алкильных заместителя в первом и третьем положениях пиразольного цикла – метильный и этильный [2-(1-этил-3-метил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксил]. Мы использовали известную методику для получения 3-метил-1Н-пиразола, который затем выделяли и вводили заместитель в первое положение цикла, однако, уже на этой стадии образовалась смесь изомеров, которые близки по своим физическим характеристикам, поэтому выделение необходимого изомера решили провести, полагаясь на различную донорную способность атомов азота изомеров. Из смеси эфир/гексан были получены комплексы гексафторацетилацетоната меди(II) исключительно с 1,3-пиразолилзамещенным нитронилнитроксиль-ным радикалом.

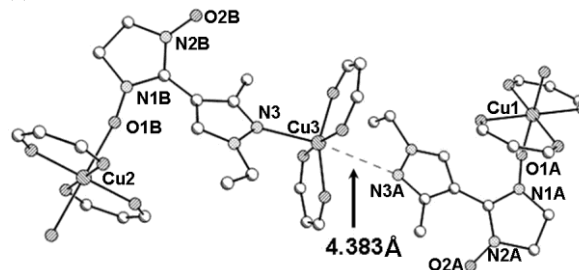


Рис. 1. Строение комплекса 1 при 295 К

Соединение 1 представляет собой супрамолекулярный комплекс, в котором присутствуют моноядерный и трехядерный фрагменты [Cu₃(hfac)₆L₂][Cu(hfac)₂L₂] (рис. 1а).

Расстояние Cu-N составляет 4,383Å. Известно, что атомы кислорода нитроксильных групп обладают более слабыми донорными свойствами по сравнению с атомами азота пиразольного цикла, однако, в комплексе 1 координация гексафторацетилацетонатной матрицы происходит именно через N-O группу. Это явление не ново, но встречается достаточно редко. При понижении температуры наблюдается структурный переход, который сопровождается изменением спинового

состояния системы: при комнатной температуре устойчивой формой является кристаллическая фаза с молекулярным строением, а при низких температурах комплекс становится полимерно-цепочечным с мотивом цепи «голова-голова» (рис 2).

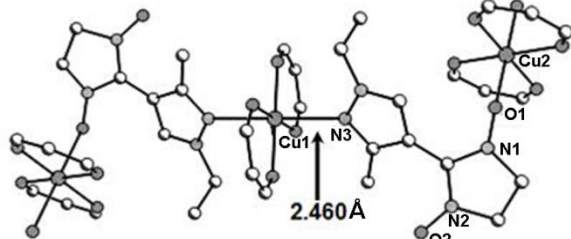


Рис. 2. Строение комплекса 1 при 150 К

Эта перестройка сопровождается резким изменением расстояния Cu-N от величины 4.383 Å до 2.460 Å (1.923 Å). В литературе отсутствуют данные о таких значительных изменениях в твердой фазе. Если проводить измерения эффективного магнитного момента, стартуя от низких температур, то структурный переход происходит при $T \sim 220$ К, то есть наблюдается гистерезис (рис. 3). В низкотемпературной модификации происходят взаимодействия ферромагнитного характера внутри кластеров Cu-ON, что тоже является более редким явлением по отношению к антиферромагнитному, которое обычно является более предпочтительным.

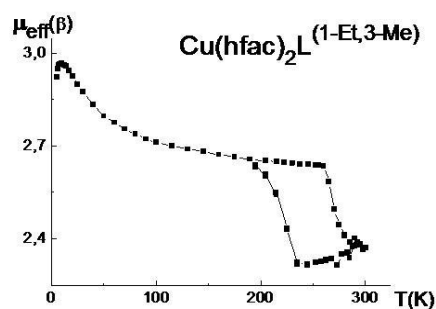


Рис. 3. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ комплекса 1

Библиографический список

- 1 de Panthou F. L., Luneau D., Musin R., Grand A., Turek P., Rey P. // *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 3484-3491
- 2 Caneschi A., Chiesi P., David L., Ferraro F., Gatteschi D., Sessoli R. // *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 1445-1453
- 3 Fokin S., Ovcharenko V., Romanenko G., Ikorskii V. // *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 969-977
- 5 Fedin M., Veber S., Gromov I., Maryunina K., Fokin, S., Romanenko G., Sagdeev R., Ovcharenko V., Bagryanskaya E. // *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 11405-11415
- 6 Veber S. L., Fedin M. V., Maryunina K. Yu., Romanenko G. V., Sagdeev R. Z., Bagryanskaya E. G., Ovcharenko V. I. // *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, 4148-4152
- 7 Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Икорский В.Н. // *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2004**, №11, 2304-2325