ОТЧЁТ
о выполнении проекта по Программе № 8
фундаментальных исследований Президиума РАН
«Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

Координатор программы: академик В. А. Тартаковский

Секретарь программы: чл.-корр. М. И. Алымов

тел./факс: (499) 135-8641, E-mail: alymov@imet.ac.ru

Адрес Научного совета Программы: 119991 г. Москва,
Ленинский пр-т., 47. ИОХ РАН

Направление: «Дизайн молекулярных магнитоактивных веществ и материалов»
Руководитель направления – академик Р. З. Сагдеев

Секретарь: Т. А. Азбукина, т.495-952-2553, E-mail: azboukina@igic.ras.ru

Введение. Проведено исследование светоиндуцированной спиновой динамики в переключаемых молекулярных магнетиках на основе комплексов меди с нитроксильными радикалами. Поведено исследование молекулярных магнетиков на основе гексафторацетилацетоната меди [$Cu(hfac)_2$] и гетероциклического стабильного нитронилнитроксильного радикала 2-(1-*n*-пропил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (L^R) состава $Cu(hfac)_2L^R$, представляющего собой новый тип фотопереключаемых материалов на основе обменно-связаных кластеров меди(II) со стабильными нитроксильными радикалами.

Исследованы магнитные свойства серии пивалатов Eu(III) и тербия(III), содержащих в качестве нейтральных лигандов молекулы HPiv, гетероциклические диимины Bpy, Phen или Bath, а также «безлигандные» $\{Ln(Piv)_3\}_n$. Получены соединения марганца(II) и изучены продукты реакций окисления в синтезе полиядерных фосфонатных кластеров марганца(II), приводящие к формированию гомо- и смешанно-валентных комплексов марганца(III или II,III). Для смешанно-валентного соединения марганца $[(MeOH)_2Mn^{II}_5Mn^{III}_{11}(O)_8(OMe)_5(O_3PBu^t)_7(Piv)_8]$ выявлен ферромагнитный вклад в обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. Синтезированы магнитные наночастицы (Pt, Pt@Ag и FePt) и исследована “конкурирующая” адсорбция молекул на их поверхности.

Открыто новое явление – магнитный изотопный эффект в окислении кристаллического кремния. Найден факт влияния магнитного поля на скорость окисления кремния: магнитное поле ускоряет окисление кремния на 30-50% .

На примере реакции 1,2-дифосфациклопентадиенида натрия с (2,2-бипиридил)медь(I) бромидом продемонстрировано образование полиядерного кластера состава $(\mu5\text{-}(p\text{-}ClC_6H_4)C_3P_2)_2\cdot(\mu_3\text{-}Cu(bipy))_2\cdot(\mu_4\text{-}(Cubipy)_2Br)\cdot(\mu_6\text{-}CuBr)\cdot Br_3^-$.

По реакции $Ln(hfac)_3\cdot 2H_2O$ (Ln = Dy(III) и Gd(III, hfac = 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетонат анион) с L , были получены биядерные комплексы состава $[Dy_2(hfac)_6(H_2O)_2(L)]$ и $[Gd_2(hfac)_6(H_2O)_2(L)]$ в реакции с $Dy(tta)_3\cdot 2H_2O$ (tta = 2-феноилтрифторацетонат анион) выделяется комплекс $[Dy(tta)_3(L)0.5]_2\cdot 3CH_2Cl_2$. Комплексы охарактеризованы при помощи РСА, ЭСП, также исследованы их статические магнитные свойства. Для соединений Dy(III) проведены измерения динамической магнитной восприимчивости.

Октаэдрическое окружение в три-радикальных комплексах алюминия и галлия способствует преобладанию ферромагнитных каналов взаимодействия между магнитными центрами и основному квадруплетному состоянию соединений.

Изучено строение ряда комплексов меди(II) с азометиновыми производными 1,3-диаминопропанола-2 и выявлены основные факторы (донорно-акцепторные свойства заместителей и конформация лиганда), влияющие на величину обменного взаимодействия. В электрохимических условиях зафиксировано образование парамагнитных форм лигандов, координированных с непереходным элементом.

Исследованы теплоемкость и магнитокалорический эффект (МКЭ) трех порфириновых комплексов марганца в магнитных полях от 0 до 1,0Тл и в диапазоне температур 278 – 320К. комплексов χ_M^{para} является аддитивной величиной: χ_M^{para}(c)= χ_M^{para}(a)+ χ_M^{para}(b).

Разработан подход, позволяющий направленно получать гетероядерные комплексы, содержащие как один, так и два парамагнитных центра в молекуле трисфталоцианината, которые можно использовать для создания новых полифункциональных материалов.

<u>Краткий отчет 2012 г</u>. Проведено исследование светоиндуцированной спиновой динамики в переключаемых молекулярных магнетиках на основе комплексов меди с нитроксильными радикалами. Изучены магнитно-структурные корреляции, присущие природе гетероспиновых систем, способных к индуцируемым спиновым переходам. В его основе лежит целенаправленная разработка синтеза комплексов меди с нитроксильными радикалами и последующее детальное физико-химическое исследование (расшифровка структуры, магнетохимическое и детальное радиоспектроскопическое изучение) соединений в широком температурном диапазоне. Использование указанной совокупности методов позволяет детально проследить структурную динамику как обменных кластеров, так и структурных блоков, формирующих твердую фазу, и установить наиболее значимые движения парамагнитных центров в процессе фазового перехода, определяющие характер магнитного эффекта. Изучение «дышащих» кристаллов предполагает создание в перспективе нового класса гетероспиновых комплексов, способных проявлять эффекты аналогичные спин-кроссоверу, и решение фундаментальной задачи спиновой химии – достижение детального понимания физико-химических свойств многоспиновых систем, способных к термически и фотоиндуцируемым спиновым переходам.

В отчетный период было проведено исследование молекулярных магнетиков на основе гексафторацетилацетоната меди [Cu(hfac)$_2$] и гетероциклического стабильного нитронилнитроксильного радикала 2-(1-*n*-пропил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (L^R) состава Cu(hfac)$_2L^R$, представляющего собой новый тип фотопереключаемых материалов на основе обменно-связаных кластеров меди(II) со стабильными нитроксильными радикалами.

В результате установлено, что индуцируемое светом спиновое состояние формируется при временной задержке менее 150 наносекунд. Показано также, что наблюдаемая релаксация возбужденного спинового состояния носит экспоненциальный характер в наносекундной шкале и линейно спадает с температурой. На основании полученных данных предложен механизм возникновения наблюдаемых процессов.

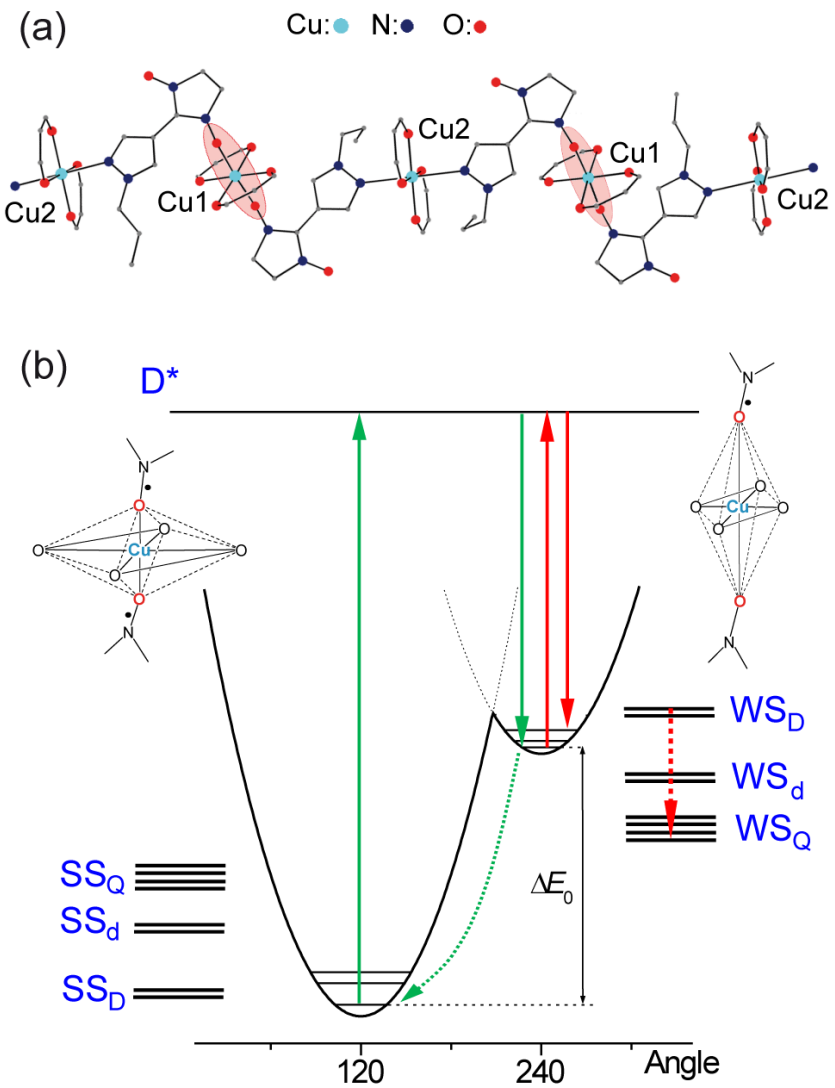
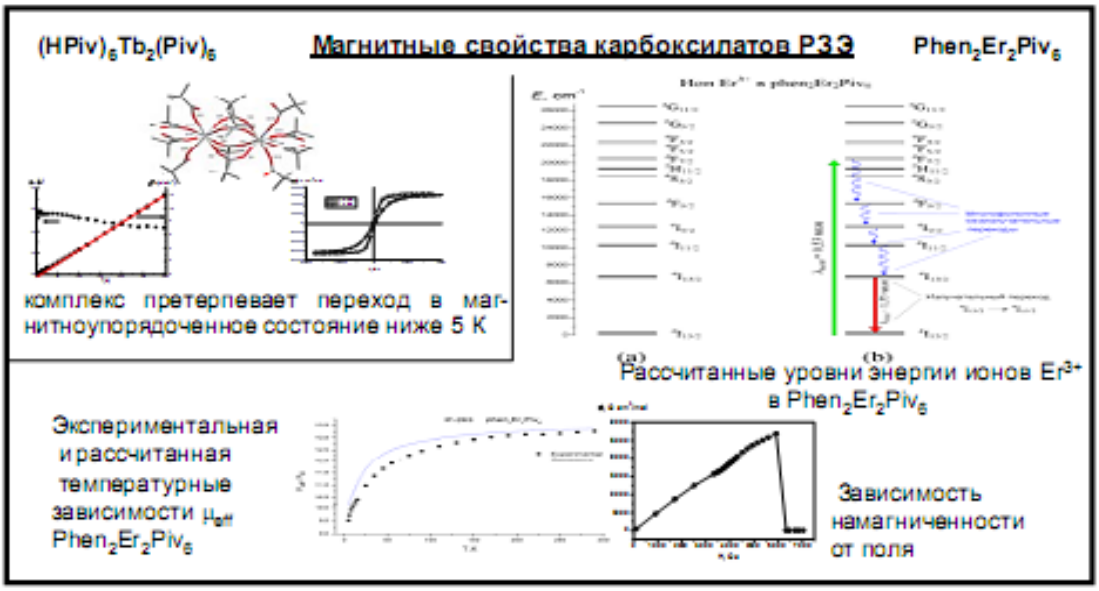


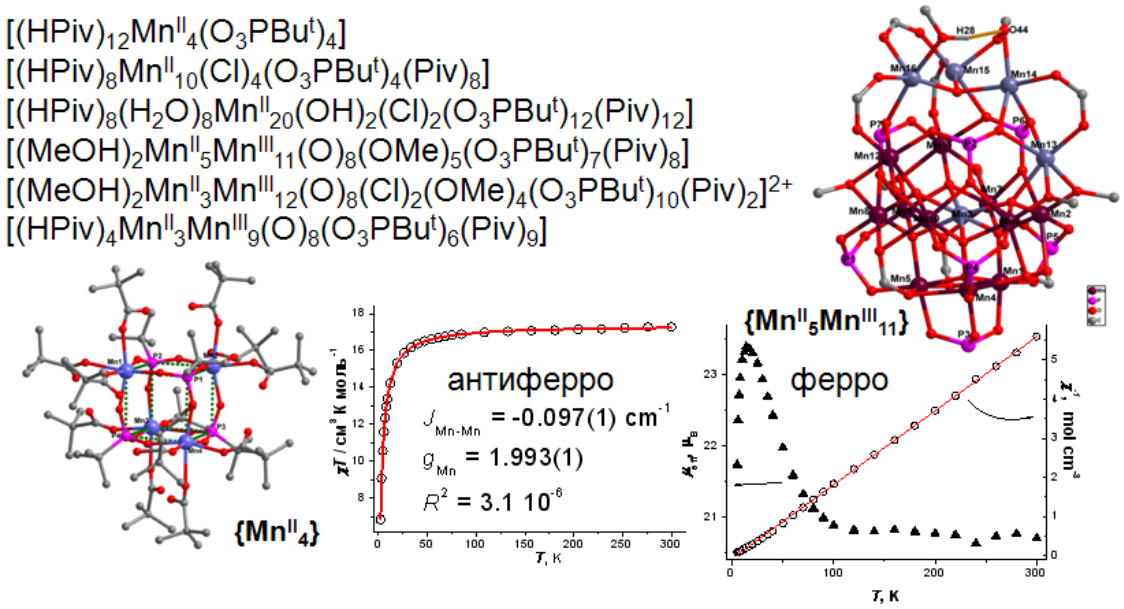
Рисунок 1. (a) Структура полимерной цепи переключаемого молекулярного магнетика $Cu(hfac)_2L^{Pr}$, светло-красными эллипсами выделены спиновые триады, участвующие в процессах фотоиндуцируемых спиновых переходов. (b) Схема сечения поверхностей потенциальной энергии, соответствующая двум ян-теллеровским состояниям в триадах дышащих кристаллов. Диаграммы спиновых уровней для низших электронно-колебательных состояний и структуры, соответствующие спиновым триадам в сильно- (SS) и слабосвязанных (WS) состояниях, схематически изображенных слева и справа. Зеленые и красные стрелки иллюстрируют первичные и вторичные переходы. Показанная зелеными точками линия отражает процесс туннельной релаксации из фотоиндуцированного WS-состояния в основное SS-состояние. Показанная красным пунктиром линия отражает процесс электронной спиновой релаксации, наблюдаемый с помощью время-разрешенного ЭПР.

Исследованы магнитные свойства серии пивалатов Eu(III) и тербия(III), содержащих в качестве нейтральных лигандов молекулы HPiv, гетероциклические диимины Bpy, Phen или Bath, а также «безлигандные» {Ln(Piv)3}n. Магнитные свойства комплексов Eu(III) соответствуют их ожидаемому парамагнитному поведению. Тогда как комплексы тербия обнаруживают интересное магнитное поведение. Для комплекса $\{Tb(Piv)_3\}_n$ при 2 К была обнаружена нелинейная зависимость намагниченности от внешнего поля, а комплекс $(HPiv)_6Tb_2(Piv)_6$ претерпевает переход в магнитноупорядоченное состояние ниже 5 К. Проведена интерпретация магнитных и оптических свойств биядерного комплекса $Phen_2Er_2Piv_6$. Рассмотрена общая теория матричных взаимодействий биядерных комплексов ионов группы железа. Поведен теоретический расчет для тестовых

соединений с достоверными экспериментальными данными по магнитной восприимчивости.

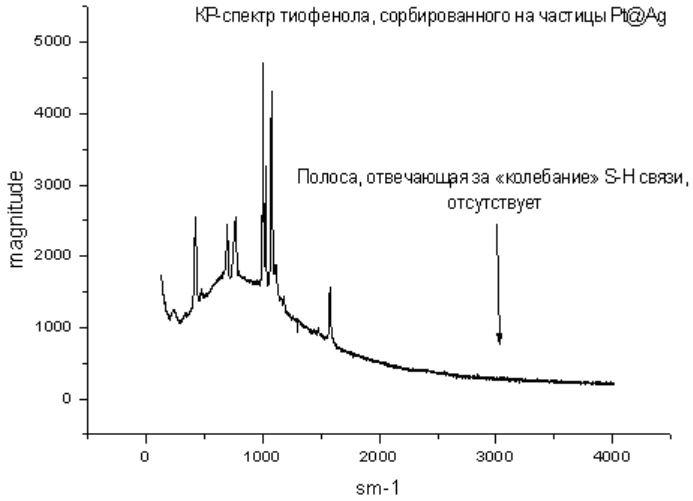


Получены соединения марганца(II) и изучены продукты реакций окисления в синтезе полиядерных фосфонатных кластеров марганца(II), приводящие к формированию гомо- и смешанно-валентных комплексов марганца(III или II,III). Показано, что в большинстве выделенных соединений преобладает антиферромагнитный тип обменных взаимодействий. Для смешанно-валентного соединения марганца $[(MeOH)_2Mn^{II}_5Mn^{III}_{11}(O)_8(OMe)_5(O_3PBu^t)_7\ (Piv)_8]$ выявлен ферромагнитный вклад в обменные взаимодействия между парамагнитными центрами.



В рамках проекта синтезированы магнитные наночастицы (Pt, Pt@Ag и FePt) и исследована “конкурирующая” адсорбция молекул на их поверхности. Показано, что использование высокомолекулярных стабилизаторов: поливиниллпирролидона (M_w=15000) и поливинилпиридина (M_w=10000) не препятствует сорбции SH-содержащих молекул на поверхность наночастиц. Методом SERS показано, что на поверхности наночастицы происходит сорбция молекул C_6H_5SH, открывающая возможность закрепления органических фотохромов, содержащих SH группы, на поверхности

наночастиц и создания гибридных фотомагнитных композитов на основе специально синтезированных спиропиранов (Sp) с тиольным ($Sp(CH_2)_nSH$, n=5-7 и гидроксильным ($Sp(CH_2)_nOH$, n=5-7) фрагментами.

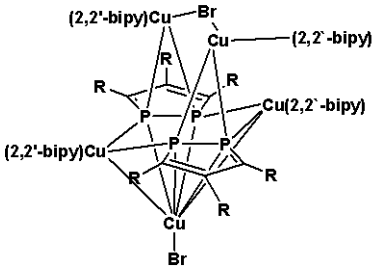


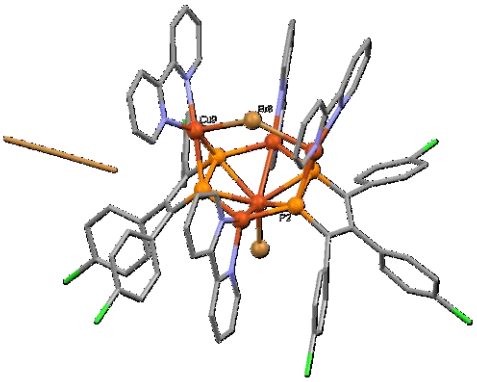
Открыто новое явление – магнитный изотопный эффект в окислении кристаллического кремния. Скорость и глубина окисления зависят от ядерного спина кремния: атомы с магнитными ядрами ^{29}Si окисляются почти вдвое быстрее, чем атомы с бесспиновыми, немагнитными ядрами ^{28}Si и ^{30}Si.

Найден факт влияния магнитного поля на скорость окисления кремния: магнитное поле ускоряет окисление кремния на 30-50%.

Оба эффекта – магнитно-изотопный и магнитно-полевой – надежно доказывают, что окисление кремния является спин-селективной реакцией, в которой участвуют радикалы и радикальные пары как промежуточные парамагнитные частицы. Предложен и обоснован спин-селективный, магнитно-чувствительный механизм окисления. Оба явления открывают новые способы модификации и управления свойствами кристаллического кремния как базового и наиболее значимого материала современной микроэлектроники и спинтроники.

Проведено изучение комплексообразующих свойств 1,2-дифосфаферроценов по отношению к комплексам меди (I).



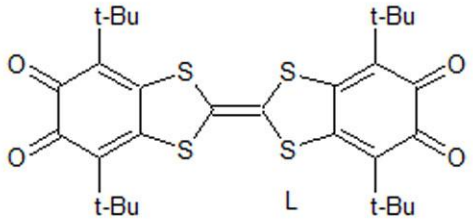


Показано возможность участия в координации обоих атомов фосфора. При этом, в зависимости от условий эксперимента, происходит образование трехядерного комплекса состава $CpFe(Ph_3C_3P_2)\cdot(Cu(bipy))_2$ (bipy = 2,2-бипиридил) или полиядерного кластера состава $(CpFe(Ph_3C_3P_2)\cdot(Cu(bipy))_3\cdot(CuBr)$.

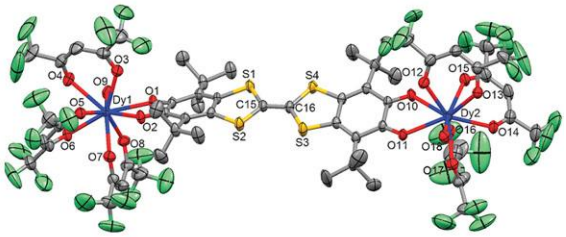
На примере реакции 1,2-дифосфациклопентадиенида натрия с (2,2-бипиридил)медь(I) бромидом продемонстрировано образование полиядерного кластера состава $(\mu5\text{-}(p\text{-}ClC_6H_4)C_3P_2)_2\cdot(\mu_3\text{-}Cu(bipy))_2\cdot(\mu_4\text{-}(Cubipy)_2Br)\cdot(\mu_6\text{-}CuBr)\cdot Br_3^-$. При этом образование

кластера происходит путем дополнительной координации атомов фосфора 1,2-дифосфациклопентадиельного фрагмента с бипиридильными комплексами меди с одной стороны и образованием многочисленных связей Cu-Cu или Cu-Br-Cu с другой.

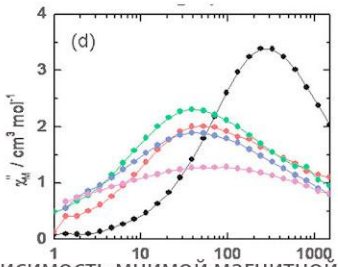
По реакции $Ln(hfac)_3{\cdot}2H_2O$ (Ln = Dy(III) и Gd(III, hfac = 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетонат анион) с L , были получены биядерные комплексы состава $[Dy_2(hfac)_6(H_2O)_2(L)]$ (1) и $[Gd_2(hfac)_6(H_2O)_2(L)]$ (2), в реакции с $Dy(tta)_3{\cdot}2H_2O$ (tta = 2-феноилтрифторацетонат анион) выделяется комплекс $[Dy(tta)_3(L)0.5]_2{\cdot}3CH_2Cl_2$ (3). Комплексы 1-3 охарактеризованы при помощи РСА, ЭСП, также исследованы их статические магнитные свойства. Для соединений Dy(III) проведены измерения динамической магнитной восприимчивости. Системы 1-3 рассматриваются как два изолированных магнитных центра Ln(III). Соединение 3 не показывает замедление намагничивания в постоянном поле до 1.8К в отличие от соединения 1. В данном случае работает механизм магнетизма изолированного иона.



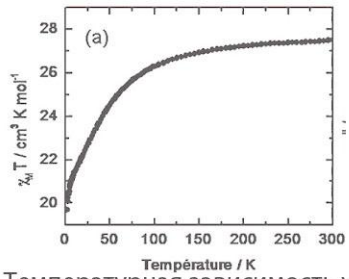
свободный лиганд



кристаллическая структура комплекса 1

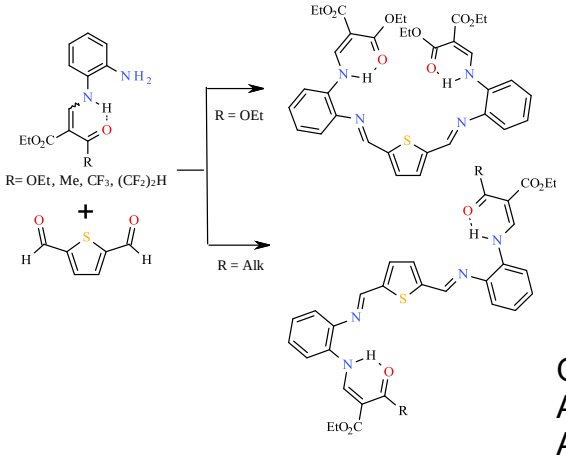


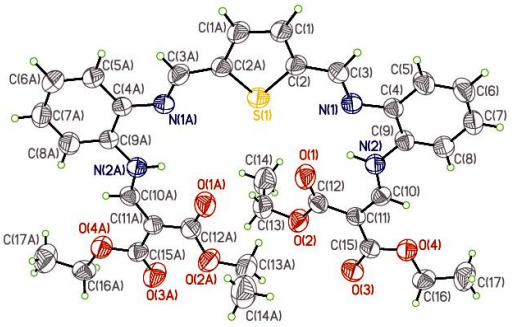
зависимость мнимой магнитной восприимчивости от частоты при 1.8К



Температурная зависимость $\chi_M T$ 1

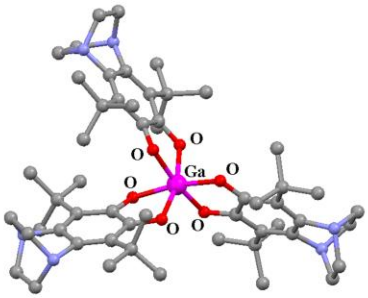
Разработан подход к получению гетероатомных полидентатных макроациклических лигандов с единой полиеновой системой на основе *бис*-конденсации тиофендикарбоксальдегидов с 2-[(2-аминофенил)аминометилиден]-1,3-дикарбонильными соединениями. С помощью РСА установлено, что в зависимости от симметричности 1,3-дикарбонильного фрагмента исходного субстрата возможно формирование различных по строению лигандов. Диэтил-2-[(2-амино-фенил)аминометилиден]малонат в кристаллах существует в виде *s-цис,s-транс*-конформера *бис*-(аминоенэфирного) таутомера с *цис*-положением симметричных диэтилмалонатных остатков относительно тиофенового цикла, образуя единую макроациклическую полость с центральным атомом серы. В то время как производные 3-оксоэфиров в кристаллическом состоянии существуют в виде *s-цис,s-транс*-конформеров *EE*-изомеров *бис*-(аминоенкетонных) таутомеров с двумя независимыми 1,3-аминоенкетонными фрагментами, связанными между собой центральным тиофеновым спейсером и находящихся в *транс*-положении относительно друг друга.



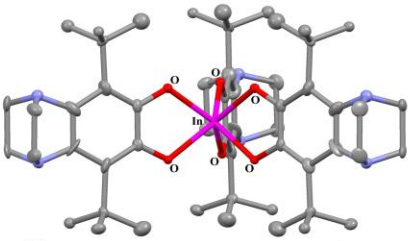


ОБЩИЙ ВИД ДИЭТИЛ-2-[(2-АМИНОФЕНИЛ)АМИНОМЕТИЛИДЕН]МАЛОНАТА

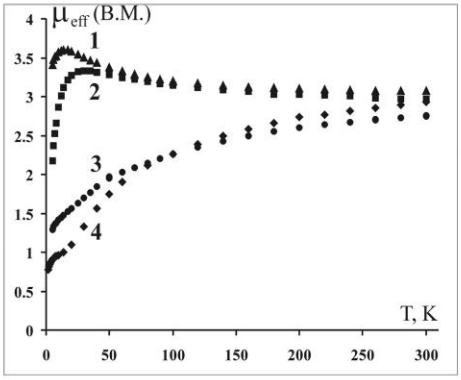
Синтезированы четыре новых трис-о-семихиноновых комплекса металлов 13 группы (Al, Ga, In) вида ML3 (1-4) (где L = анион-радикал 5,8-ди-трет-бутил-2,3-дигидро-1,4-этанохиноксалин-6,7-диона, M = Ga (1), Al (2), In(3); L = анион-радикал 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона, M = In(4)). По данным рентгено-структурного анализа в комплексах галлия(1) и алюминия(2) металлический центр имеет искаженное октаэдрическое окружение, образованное кислородами о-семихиноновых лигандов. Соединения индия (3, 4) характеризуются тригонально-призматическим окружением атома металла. Октаэдрическое окружение в три-радикальных комплексах алюминия и галлия способствует преобладанию ферромагнитных каналов взаимодействия между магнитными центрами и основному квадруплетному состоянию соединений. Тригонально-призматическое строение комплексов индия определяет антиферромагнитное взаимодействие в трис-о-семихинолятах этого металла и основное дублетное состояние.



Молекулярное строение комплекса 1



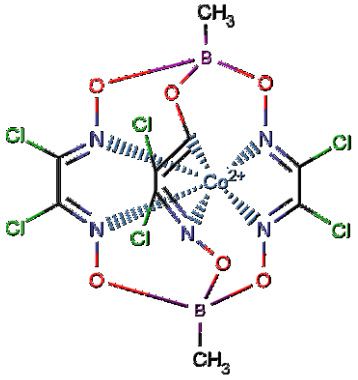
Молекулярное строение комплекса 3

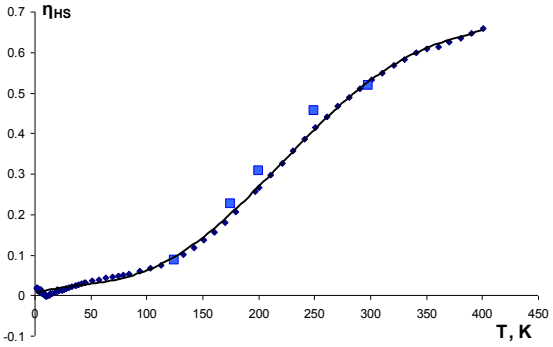


Температурная зависимость эффективного магнитного моммента от температуры для соединений 1-4

С использованием комбинированного экспериментально-теоретического подхода на основе рентгенодифракционных исследований и квантовохимических расчетов изучено строение ряда комплексов меди(II) с азометиновыми производными 1,3-диаминопропанола-2 и выявлены основные факторы (донорно-акцепторные свойства заместителей и конформация лиганда), влияющие на величину обменного взаимодействия. Показано, что для симметричных плоских биядерных комплексов параметр обменного взаимодействия значительно выше. Изучено строение и магнитные

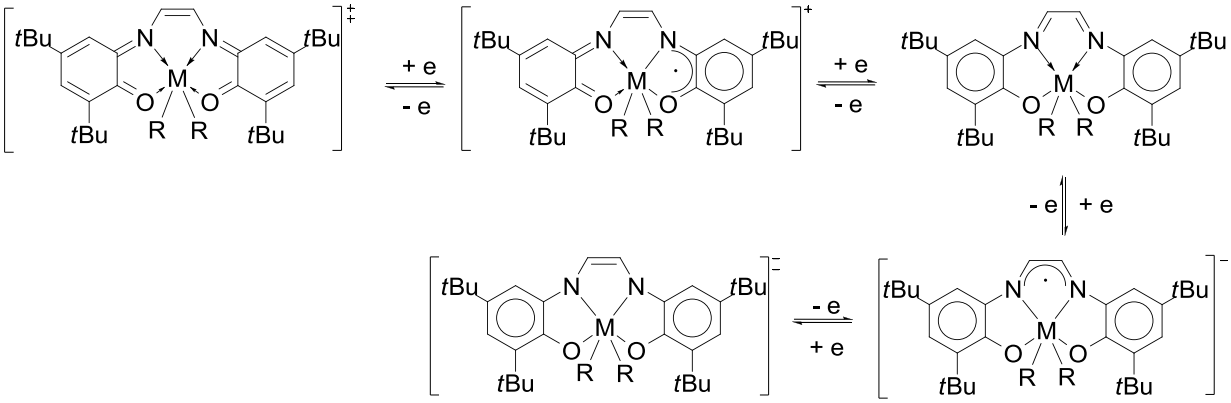
свойства новых клатрохелатов кобальта(II). Для гексахлортрисдиоксиматного комплекса кобальта (II) с апикальными боронметиловыми заместителями подробно изучено явление спин-кроссовера и предложен относительно простой подход, описывающий на полуколичественном уровне температурную зависимость доли высокоспиновой формы (HS) комплекса в кристалле. Подход основан на проведении многотемпературных рентгенодифракционных исследований с подробным анализом геометрических характеристик и параметров атомных смещений в сочетании с квантовохимическими расчетами геометрий и амплитуд колебаний исследуемой системы.





Общий вид и температурная зависимость доли HS формы: черные точки – данные магнетохимии, синие точки – данные анализа параметров атомных смещений

Исследованы электрохимические свойства непереходных металлов (Sn, Pb), содержащих тетрадентаный N,O,O,N- донорный редокс-активный лиганд, способный находится в различных состояниях окисления. В электрохимических условиях зафиксировано образование парамагнитных форм лигандов, координированных с непереходным элементом. Изучено редокс-поведение и оценена степень взаимодействия двух редокс-центров в окисленных формах биядерных комплексов триарилсурьмы(V) с мостиковыми *бис*-катехолатными лигандами. В экспериментах in vitro получены данные об антирадикальной активности функционализированных катехолатных производых трифенилсурьмы(V).

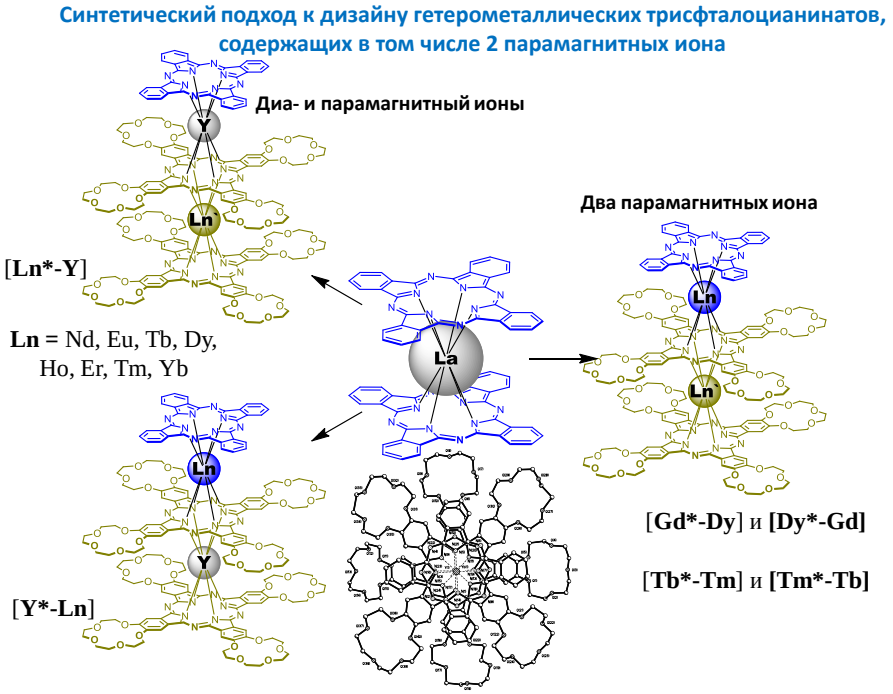


M=Sn; Pb; R=Me, Et, *t*-Bu, Ph

Исследованы теплоемкость и магнитокалорический эффект (МКЭ) трех порфириновых комплексов марганца: 5,10,15,20 - тетра(3,5 – дитретбутил - гидроксофенил)(порфиринато)марганец(II); 5,10,15 - три(3,5 – дитретбутил - гидроксофенил)(20 – гидроксофенил)(порфиринато)марганец(II); 5,10,15,20 - тетра(3,5 – дитретбутил -гидроксофенил)(20 - пальминилфенил)(порфиринато)марганец(II) в магнитных полях от 0 до 1,0Тл и в диапазоне температур 278 – 320К. Наибольшиезначения МКЭустановлены для первого комплекса и составляют шесть градусов при 288К. Температурная зависимость МКЭ имеет экстремальный характер.

Разработан синтетический подход к получению гетероядерных гетеролептических трисфталоцианинатов РЗЭ(III). Метод характеризуется высокой эффективностью (выходы ~ 70%) и скоростью протекания реакции (10-20 минут). Выявлены особенности ЯМР спектров комплексов парамагнитных РЗЭ и их зависимости от лантанид-индуцированных сдвигов. С использованием метода Эванса (измерение магнитной восприимчивости в растворе методом ЯМР по смещению сигнала резонанса внутреннего стандарта) были изучены магнетохимические характеристики гомо- и гетероядерных трехпалубных краунфталоцианинатов состава $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$, где (a) M*=Ln, M=Y, (b) M=Y, M*=Ln, (c) M*=M=Ln. показано, что при комнатной температуре магнитная восприимчивость гомоядерных комплексов χ_M^{para} является аддитивной величиной: χ_M^{para}(c)= χ_M^{para}(a)+ χ_M^{para}(b).

Разработаны методики выращивания монокристаллов гетероядерных комплексов. Результаты РСА полностью согласуются со строением комплексов в растворах, полученным на основании анализа данных ЯМР-спектроскопии. Разработанный подход позволяет направленно получать гетероядерные комплексы, содержащие как один, так и два парамагнитных центра в молекуле трисфталоцианината, которые можно использовать для создания новых полифункциональных материалов. Особенно перспективным представляется применение гетероядерных комплексов для разработки активных компонентов новых молекулярных магнитных материалов, в том числе с переключаемыми свойствами за счет супрамолекулярной сборки.



Таким образом, исследования по проектам направления «Дизайн молекулярных магнитоактивных веществ и материалов» позволили получить весьма значительный экспериментальный материал. Он явился результатом работ, направленных на синтез широкого круга соединений, в которых присутствовали парамагнитные центры различной природы и на проведение магнетохимических исследований. На основании анализа полученных данных были проведены теоретические расчеты, которые внесли вклад в развитее такого актуального направления как получение молекулярных магнитных материалов.