

УДК 538.111:548.736:541.49

**СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ
ЭТИЛ-2-(1-ОКСИЛ-2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛИМИДАЗОЛИДИН-4-ИЛИДЕН)-
3-ОКСОПРОПАНОАТОМ**

© 2010 А.Б. Бурдуков^{2*}, К.С. Беккер^{1,3}, Г.А. Степанов¹, А.Л. Богатырев¹,
Н.В. Первухина^{2*}, А.С. Богомяков⁴, В.А. Резников^{1,3}

¹Новосибирский государственный университет²Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск³Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН⁴Учреждение Российской академии наук Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 16 сентября 2009 г.

Синтезированы хелатные комплексы меди(II) и никеля(II) с анионами нитроксильного радикала этил-2-(1-оксил-2,2,5,5-тетраметилимидазолидин-4-илиден)-3-оксопропаноата (HL). Соединения имеют молекулярное строение и нулевую магнитную размерность. Cu₂ кристаллизуется в виде двух полиморфных модификаций, имеющих мооядерное строение. Ni₂L₄ образует димерные молекулы за счет мостиковой функции альдегидного атома кислорода. Магнитные свойства Ni₂L₄ определяются антиферромагнитными обменными взаимодействиями ионов Ni(II) (–48(1) К) через кислородные мостики.

Ключевые слова: радикалы нитроксильные, комплексы, строение, магнитные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов первого переходного ряда с енаминокетонами стабильного нитроксильного радикала имидазолидина (схема 1) в течение значительного времени систематически изучали как потенциальные молекулярные магнетики [1, 2]. Было установлено, что структурной размерностью твердой фазы этих соединений можно управлять, варьируя заместители R1 и R2 в боковой цепи лиганда.

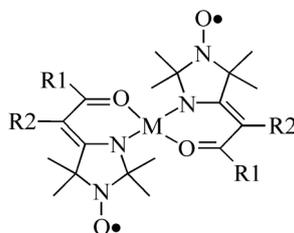


Схема 1

Показано, что введение электроноакцепторных заместителей способствует образованию координационных полимеров, обладающих интересными магнитными свойствами [3—9].

* E-mail: lsc@niic.nsc.ru

В частности, комплексы меди(II) с $R1 = C(O)OEt$ или $C(O)OMe$, $R2 = H$ имеют слоисто-полимерное строение и переходят в ферромагнитное состояние при гелиевых температурах [7]. Аналогично, комплексы меди(II), для которых $R2 = CN$, а $R1 = Me, Et$, также образуют слоистые полимеры, демонстрирующие необычные магнитные свойства [8, 9]. В связи с этим представляло интерес заменить акцепторную нитрильную функцию $R2$ на акцепторную карбоксиэтильную группу $C(O)OEt$. Нами были получены и исследованы комплексы енаминоальдегида HL (схема 2) с никелем(II) и медью(II).

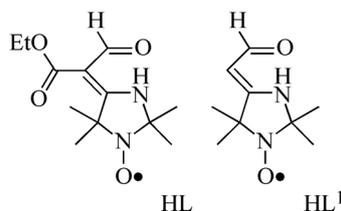


Схема 2

Лиганд HL был получен согласно [10]. Коммерчески доступные реагенты и растворители использовали без дополнительной очистки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Ni_2L_4 . К раствору 35 мг HL (0,13 ммоль) в 5 мл этанола прибавили 14,7 мг (0,06 ммоль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. К реакционной смеси при перемешивании по каплям прибавляли водный раствор NaOH до pH 7—8, при этом раствор менял окраску с желтой на зеленую. Раствор отфильтровали и растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток растворили в 5 мл хлористого метилена, профильтровали и добавили двойной объем гексана. В течение недели выпали светло-зеленые игольчатые кристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход 11 мг (30 %). $T_{пл} = 206—209$ °C, разл. Найдено, %: C 50,5, H 6,5, N 9,4. Для $Ni_2C_{48}H_{72}N_8O_{16}$ вычислено, %: C 50,8, H 6,3, N 9,9.

Синтез CuL_2 . К раствору 90 мг HL (0,33 ммоль) в 5 мл этанола прибавили 28 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,16 ммоль). Затем при перемешивании прибавляли спиртовой раствор KOH до pH 8, при этом раствор приобрел темно-зеленую окраску. CuL_2 осаждали добавлением избытка воды (15 мл). Выпавший зеленый осадок отфильтровали и высушили на воздухе, полученный продукт растворяли в минимальном количестве гептана и выдерживали раствор при -15 °C. Выпавший темно-зеленый осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством холодного гептана. Выход 47 мг (50 %). $T_{пл} = 143—145$ °C. Найдено, %: C 50,9, H 6,4, N 9,9. Для $Cu_2C_{24}H_{36}N_4O_8$ вычислено, %: C 50,3, H 6,3, N 9,8. Кристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получали кристаллизацией из гексана или гептана.

Уточнение параметров элементарных ячеек и получение трехмерных наборов интенсивностей для соединений Ni_2L_4 и α -, β - CuL_2 проведено по стандартной методике [11] (автоматический дифрактометр Bruker Nonius X8 Apex с 4K CCD-детектором, графитовый монохроматор, λMoK_{α} , ϕ -сканирование). Структуры комплексов решены с использованием программы SIR2004 [12], уточнение координат атомов проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELX-97 [13]. Атомы водорода органических лигандов локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела.

При уточнении структуры α - CuL_2 использовали модель мероздрического двойникования. Геометрия этоксильных фрагментов в этом соединении была нестабильна и уточнялась с использованием ограничений на длины связей C—O, C—C и угол O—C—C.

Экспериментальные данные для соединений приведены в таблице. Структурные данные для комплексов депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 727818—727820).

Магнетохимические измерения были выполнены на SQUID-магнетометре MPMS-XL (Quantum Design) в температурном интервале 2—300 K и магнитном поле напряженностью 5000 Э.

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединений Ni₂L₄ и α- и β-CuL₂

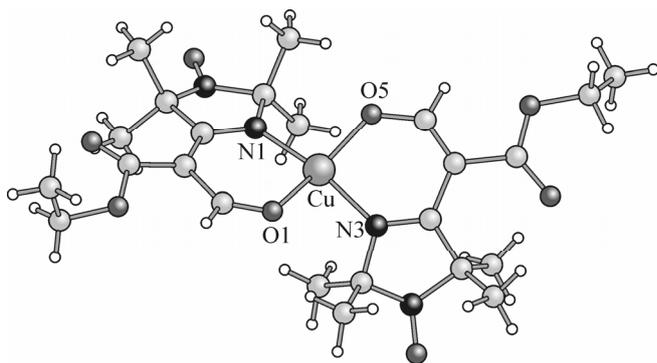
Соединение	Ni ₂ L ₄	α-CuL ₂	β-CuL ₂
Брутто-формула	C ₂₄ H ₃₆ N ₄ NiO ₈	C ₂₄ H ₃₆ CuN ₄ O ₈	C ₂₄ H ₃₆ CuN ₄ O ₈
Молекулярный вес	567,28	572,11	572,11
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cc</i>	<i>P2/c</i>
Параметры ячейки <i>a, b, c, Å</i>	8,1113(5), 12,8161(8), 13,3848(9)	24,3969(8), 5,8559(2), 20,7245(6)	14,2305(3), 5,8703(1), 16,4621(4)
α, β, γ, град.	97,248(2), 92,494(2), 105,644(2)	106,584(1)	106,048
Объем, Å ³	1324,78(15)	2837,7(2)	1321,61(5)
<i>Z</i>	2	4	2
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1,422	1,339	1,438
μ, мм ⁻¹	0,786	0,820	0,880
Область съемки θ, град.	1,67—27,32	1,74—23,26	1,49—32,63
<i>I</i> _{hkl} изм.	11778	11104	4820
<i>I</i> _{hkl} > 2σ	5681 (<i>R</i> _{int} = 0,0277)	4979 (<i>R</i> _{int} = 0,0158)	4483 (<i>R</i> _{int} = 0,0136)
Число данных/ограничений/параметров	5681/0/334	5798/8/335	4820/0/169
GOOF для <i>F</i> _{hkl} ²	1,005	1,030	1,14
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ)	0,0348	0,0409	0,0251
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0,0911	0,1217	0,818
Параметр абсолютности структуры	—	0,009(3)	—
Номер CCDC	727819	727820	727818

Диамангнитную поправку учитывали по схеме Паскаля. Эффективный магнитный момент соединений рассчитывали как $\mu_{\text{eff}} = [(3k/N_A\beta^2)\chi T]^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$, где *k* — постоянная Больцмана; *N_A* — число Авогадро; β — магнетон Бора; χ — молярная магнитная восприимчивость вещества.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Енаминоальдегид HL легко депротонируется под действием оснований в присутствии ионов меди(II) или никеля(II) с образованием соответствующих внутрикомплексных соединений. При pH > 9 наблюдается осаждение гидроксидов металлов, поэтому при синтезе поддерживали pH 8. Комплекс никеля хорошо растворяется в таких растворителях как хлористый метилен, хлороформ, толуол. Комплекс меди обладает очень высокой растворимостью даже в углеводородах (гексан, гептан) и кристаллизуется только из их весьма концентрированных растворов при пониженных температурах. Как было обнаружено в ходе рентгеноструктурного исследования комплекса CuL₂, он существует в виде двух полиморфных модификаций, монокристаллы которых были получены при кристаллизации из гексана или гептана. Температуры плавления полиморфных модификаций совпадают в пределах ошибки измерения, что не позволило определить стабильную и метастабильную формы.

Строение комплексов. Обе полиморфные модификации CuL₂ имеют молекулярное строение, геометрия молекул в них близка (см. ниже). Строение молекулы комплекса в структуре α-CuL₂ показано на рис. 1. Молекулы соединения моноядерные. В α-CuL₂ все атомы находятся в общем положении, в то время как в β-CuL₂ атом меди занимает частную позицию (1/2, *y*, 3/4) пространственной группы *P2/c*. В обеих полиморфных модификациях искаженно-тетраэдрическое окружение иона меди(II) образовано двумя атомами азота имидазолидиновых гетероциклов и двумя атомами кислорода альдегидных групп. Металлоциклы достаточно плоские

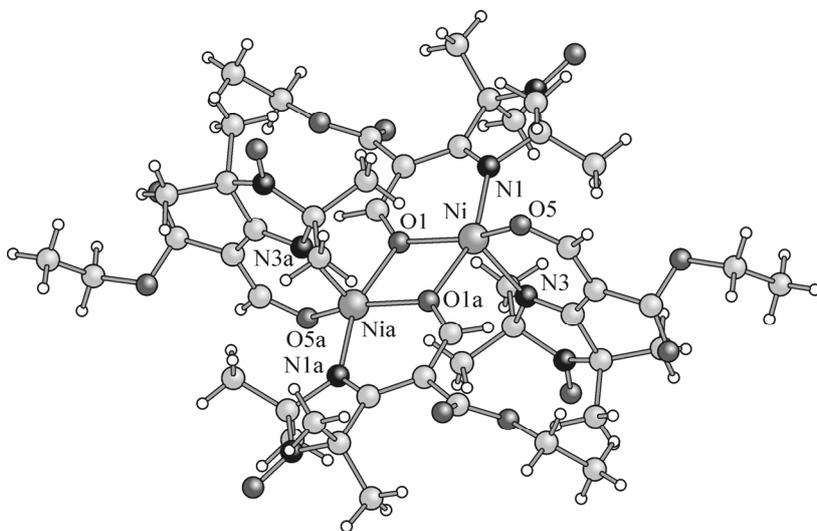
Рис. 1. Строение молекулы комплекса в α -CuL₂

(отклонения атомов в пределах 0,075 Å), угол между ними составляет 50,4° для α -CuL₂ и 55,8° для β -CuL₂. Длины связей в координационном полиэдре (α -CuL₂, Cu—N_{ср} 1,97 Å, Cu—O_{ср} 1,89 Å, β -CuL₂ Cu—N 1,965(1) Å, Cu—O 1,903(1) Å) имеют обычные значения [14]. В целом, строение молекул α - и β -CuL₂ близко и подобно строению молекул других изу-

ченных бисхелатов меди(II) — производных енаминокетонов нитроксильного радикала имидазолидина. Наиболее существенным различием в строении молекул полиморфных модификаций является угол разворота фрагмента C(O)O сложноэфирной группы по отношению к плоскости хелатного цикла: в α -CuL₂ соответствующие межплоскостные углы близки к 5°, в то время как в β -CuL₂ значение угла составляет 40,8°.

В отличие от медного комплекса, комплекс L⁻ с никелем(II) имеет биядерное строение (рис. 2), при этом кристаллографически независимой является половина молекулы соединения. Все атомы находятся в общем положении, две половины димера связаны центром инверсии. Каждый ион никеля(II) координирован двумя атомами азота имидазолидиновых гетероциклов и двумя атомами кислорода альдегидных групп. При этом атом кислорода альдегидной группы является мостиковым, расстояние до соседнего иона никеля(II) равно 2,145 Å. В результате ион никеля имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение. Практически плоское основание пирамиды образовано тремя атомами кислорода и одним атомом азота (Ni—O(1) 1,968(1), Ni—O(5) 1,942(1), Ni—O(1a) 2,147(1) Å, Ni—N(1) 2,043(1) Å), аксиальная позиция занята еще одним атомом азота (Ni—N(3) 1,986(1) Å). Отклонения атомов азота и кислорода от среднеквадратичной плоскости основания пирамиды (не включая атом никеля) лежат в пределах 0,08 Å, а ион никеля отклоняется от этой плоскости в направлении аксиального атома азота на 0,37 Å. Двугранный угол между плоскостями хелатных металлоциклов равен 81°, наибольшее отклонение от среднеквадратичных плоскостей металлоциклов — 0,09 Å (атом N(3)).

Фрагмент Ni₂O₂ идеально плоский вследствие инверсионной симметрии, угол Ni—O—Ni составляет 104,8°. Подобное димерное строение было найдено для комплекса кобальта(II) с енаминоальдегидом HL¹ и изоструктурного ему комплекса никеля(II) [15], однако последнее соединение не изучали методом рентгеноструктурного анализа. Авторы работы [15] высказали



мнение, что малый объем заместителя R1, в данном случае атома водорода, не создает стерических затруднений около координированного атома кислорода альдегидной группы лиганда и тем самым способствует образованию димеров. Следует отметить, что в комплексе Ni₂L₄ реализуется не характерное для никеля(II) координационное число 5.

Рис. 2. Молекулярное строение комплекса Ni₂L₄

Общей чертой строения комплексов CuL_2 и Ni_2L_4 является координация альдегидной группы, в то время как сложноэфирная группа остается некоординированной. Ранее нами предпринимались попытки получить комплексы сложного эфира HL^2 (схема 3), однако лиганд HL^2 выделялся из реакционных смесей в неизменном виде. Отметим, что для лиганда HL^3 , содержащего более кислый тетразольный гетероцикл, описано образование комплекса меди(II) [16].

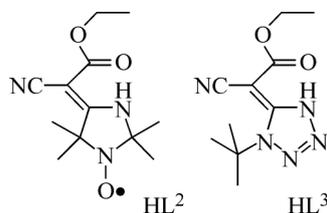


Схема 3

С точки зрения супрамолекулярной организации существенно, что, несмотря на присутствие электроноакцепторной карбоксиэтильной группы, CuL_2 и Ni_2L_4 имеют молекулярное строение.

Магнитные свойства комплексов. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости была исследована для мелкокристаллического образца Ni_2L_4 в температурном интервале 2—300 К. Для CuL_2 нам не удалось получить фазово чистые образцы для магнетохимических измерений. Получение индивидуальных фаз α - и β - CuL_2 и изучение их магнитных свойств будут предметом отдельного исследования.

При анализе магнитных свойств Ni_2L_4 мы руководствовались хорошо известным фактом, что в комплексах нитроксильного радикала имидазолидина с парамагнитными ионами переходных металлов, в которых гетероцикл радикала координирован атомом N^3 , между неспаренными электронами металла и нитроксильного радикала, как правило, реализуются косвенные обменные взаимодействия величиной 10—20 К [1]. При этом эти взаимодействия обычно имеют ферромагнитный характер. Мостиковые атомы кислорода, соединяющие ионы переходных металлов, в большинстве случаев передают обменные взаимодействия антиферромагнитного характера. Принимая во внимание отсутствие коротких межмолекулярных контактов (менее 4 Å) между парамагнитными центрами, твердую фазу Ni_2L_4 следует рассматривать как систему обменных кластеров $\text{RR—Ni(II)—Ni(II)—RR}$ (схема 4).

Моделирование магнитных свойств соединения проводили с использованием программы [17] (спин-гамильтониан в форме $H = -2JS_1S_2$).

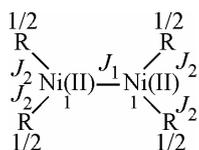


Схема 4

Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса Ni_2L_4 приведена на рис. 3. Эффективный магнитный момент соединения при 300 К составляет 5,35 МБ, приближаясь к чисто спиновому значению для системы не взаимодействующих спинов двух ионов Ni(II) и четырех нитроксильных радикалов (5,29 МБ). С понижением температуры магнитный момент понижается, достигая 1,5 МБ при 2 К, что указывает на доминирование антиферромагнитных обменных взаимодействий в системе. Опираясь на данные [15], можно полагать, что антифер-

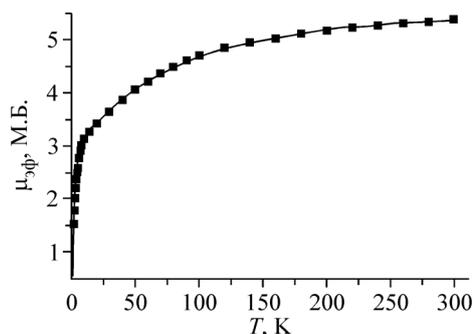


Рис. 3. Температурная зависимость эффективного магнитного момента для Ni_2L_4

ромагнитные обменные взаимодействия реализуются между ионами Ni(II) через мостиковые атомы кислорода (обменный канал J_1 на схеме 4). Для обменных каналов J_2 следует ожидать слабых ферромагнитных обменных взаимодействий. Хотя нитроксильные радикалы, координированные к иону Ni(II), структурно неэквивалентны, в ходе моделирования магнитных свойств мы полагали их эквивалентными во избежание перепараметризации. Из тех же соображений мы пренебрегли параметром тетрагонального расщепления D для ионов никеля и межмолекулярным обменом (в подавляющем большинстве случаев имеющим антиферромагнитный характер), поскольку эти величины должны быть сильно коррелированы с J_1 . Таким образом, для моделирования магнитных свойств Ni_2L_4 использовали три параметра: g -фактор ионов Ni(II), обменные параметры J_1 и J_2 . Эта модель с хорошей точностью воспроизводит экспериментальную зависимость эффективного магнитного момента от температуры (сплошная линия на рис. 3) со следующим набором оптимальных параметров: $g_{Ni} = 2,234(3)$, $J_1 = -48(1)$ К, $J_2 = 13(2)$ К. Величины g_{Ni} и J_1 очень хорошо согласуются с найденными в [15] для $Ni_2L_4^1$: $2,223(3)$ и $-45(1)$ К соответственно. В то же время взаимодействие спина иона Ni(II) с неспаренным электроном нитроксильного радикала $J_2 = 13(2)$ К для Ni_2L_4 примерно на порядок сильнее, чем для $Ni_2L_4^1$, и близко к величинам, найденным в других бисхелатах никеля с имидазолидиновыми нитроксильными радикалами [1, 2]. Отметим, что сопоставление величин J_2 для Ni_2L_4 и $Ni_2L_4^1$ не вполне корректно, так как в обоих случаях использовали упрощенную трехпараметрическую модель, в которой парамагнитные центры нитроксильных радикалов рассматривали как эквивалентные. С уверенностью можно лишь утверждать, что взаимодействие спинов ионов Ni(II) с неспаренными электронами нитроксильных радикалов в случае Ni_2L_4 , аналогично $Ni_2L_4^1$, имеет ферромагнитный характер.

Таким образом, установлено, что в комплексах никеля(II) и меди(II) с нитроксильным радикалом HL координация происходит посредством енаминоальдегидной функции лиганда, а сложноэфирная группа остается некоординированной. Несмотря на присутствие в молекуле акцепторной группы C(O)OEt, CuL_2 и Ni_2L_4 не образуют в кристаллической фазе координационных полимеров, что приводит к нулевой магнитной размерности.

Авторы выражают признательность д.х.н. С.А. Громилову (ИНХ СО РАН) за регистрацию порошковых дифрактограмм соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // Успехи химии. – 1999. – **68**, № 5. – С. 381 – 400.
2. Volodarskii L.B., Reznikov V.A., Ovcharenko V.I. Synthetic chemistry of stable nitroxides. – Boca Raton: CRC Press, 1994. – P. 159 – 210.
3. Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Ikorskii V.N. et al. // Inorg. Chem. – 1994. – **33**. – P. 3370 – 3381.
4. Романенко Г.В., Подберезская Н.В. // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 1. – С. 93 – 99.
5. Романенко Г.В., Овчаренко В.И. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 2. – С. 349 – 358.
6. Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Овчаренко В.И. // Журн. неорганич. химии. – 1992. – **37**, № 7. – С. 1525 – 1530.
7. Shvedenkov Yu., Ikorskii V., Guschin D. et al. // Polyhedron. – 2001. – **20**. – P. 1207 – 1213.
8. Burdukov A.B., Ovcharenko V.I., Guschin D.A. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1999. – **334**. – P. 395 – 404.
9. Burdukov A., Shvedenkov Yu., Pervukhina N., Reznikov V. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – P. 1776 – 1780.
10. Беккер К.С., Рошупкина Г.И., Рыбалова Т.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – № 6. – С. 1165 – 1170.
11. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
12. Burla M.C., Caliendo R., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2005. – **38**. – P. 381 – 388.
13. Sheldrick G.M. SHELXS97 Release 97-2. Germany: University of Göttingen, 1998.
14. Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 3. – С. 119 – 150.
15. Laugier J., Ovcharenko V., Rey P. // Inorg. Chim. Acta. – 1995. – **236**. – P. 49 – 53.
16. Saalfrank R., Struck O., Nunn K. et al. // Chem. Ber. – 1992. – **125**. – S. 2331 – 2335.
17. Овчаренко И.В., Шведенков Ю.Г., Мусин Р.Н., Икорский В.Н. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 1. – С. 34 – 43.