

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737:541.49

## СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИСХЕЛАТА Cu(II) СО СПИН-МЕЧЕНЫМ АМИНОЕНАЛЕМ

© 2009 Е.В. Третьяков<sup>1,2\*</sup>, О.В. Коренева<sup>1</sup>, Г.В. Романенко<sup>1</sup>,  
А.С. Богомяков<sup>1,2</sup>, В.И. Овчаренко<sup>1,2</sup>, Р.З. Сагдеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

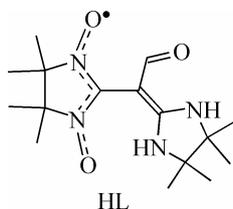
Статья поступила 7 ноября 2008 г.

С доработки — 24 декабря 2008 г.

Исследована молекулярная и кристаллическая структура бисхелата Cu(II) с депротонированным стабильным нитроксильным радикалом 4,4,5,5-тетраметил-2-(2-оксо-1-(4,4,5,5-тетраметилимидазолидин-2-илиден)этил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом (HL). Найдено, что упаковка комплекса образована отдельными молекулами CuL<sub>2</sub>. Атомы O групп >N☆O не принимают участия в координации ионом Cu<sup>2+</sup>, и поэтому в CuL<sub>2</sub> реализуются лишь слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами.

**Ключевые слова:** нитронилнитроксилы, комплексы меди(II), кристаллическая структура, магнитные свойства.

Комплексы Cu(II) со стабильными нитроксильными радикалами представляют собой ценные объекты для теоретического анализа обменных каналов в сложных многоспиновых системах [1—3]. На их основе были получены гетероспиновые "дышащие кристаллы" [4—9], изучен нетривиальный эффект существенного изменения величины энергии обменного взаимодействия при изменении температуры [10, 11], и впервые для гетероспиновых систем продемонстрирована возможность генерации LIESST эффекта [12]. Бисхелаты Cu(II) с депротонированными спин-мечеными енаминокетонами использовали при выращивании монокристаллов низкотемпературных ферромагнетиков, не содержащих "классических" магнитных элементов, и при изучении анизотропии их магнитных свойств [13—16]. Это побудило нас получить комплекс Cu(II) с депротонированным спин-меченым аминокеналем — 4,4,5,5-тетраметил-2-(2-оксо-1-(4,4,5,5-тетраметилимидазолидин-2-илиден)этил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом (HL), синтез которого был недавно описан [17], исследовать его структуру и магнитные свойства.



**Синтез комплекса CuL<sub>2</sub>.** К раствору нитронилнитроксила HL (50 мг, 0,15 ммоль) в 3 мл MeOH прибавляли раствор Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (20 мг, 0,10 ммоль) в 4 мл MeOH и затем 3 мл H<sub>2</sub>O.

\* E-mail: tev@tomo.nsc.ru

Избранные длины связей  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. для  $\text{CuL}_2$ 

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Cu—N(4)	1,925(2)	C(8)—C(9)	1,375(3)	N(1A)—C(4A)	1,499(3)
Cu—O(3)	1,937(2)	C(8)—C(10)	1,441(3)	C(1A)—N(2A)	1,497(3)
O(1)—N(1)	1,288(3)	C(9)—O(3)	1,270(3)	O(2A)—N(2A)	1,274(2)
N(1)—C(7)	1,343(3)	C(10)—N(4)	1,315(3)	N(2A)—C(7A)	1,351(3)
N(1)—C(1)	1,502(4)	C(10)—N(3)	1,356(3)	C(7A)—C(8A)	1,454(3)
C(4)—N(2)	1,503(4)	Cu—N(4A)	1,934(2)	C(8A)—C(9A)	1,367(3)
N(2)—O(2)	1,272(3)	Cu—O(3A)	1,938(2)	C(8A)—C(10A)	1,434(3)
N(2)—C(7)	1,358(4)	O(1A)—N(1A)	1,293(2)	C(9A)—O(3A)	1,273(3)
C(7)—C(8)	1,451(3)	N(1A)—C(7A)	1,336(3)	C(10A)—N(4A)	1,314(3)
				C(10A)—N(3A)	1,365(3)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
N(4)—Cu—N(4A)	148,41(8)	N(4)—C(10)—N(3)	113,3(2)	O(2A)—N(2A)—C(1A)	121,6(2)
N(4)—Cu—O(3)	92,78(7)	N(4)—C(10)—C(8)	124,4(2)	C(7A)—N(2A)—C(1A)	112,8(2)
N(4A)—Cu—O(3)	98,37(7)	N(3)—C(10)—C(8)	122,2(2)	N(1A)—C(7A)—N(2A)	108,3(2)
O(1)—N(1)—C(7)	126,8(2)	C(10)—N(3)—C(14)	107,2(2)	N(1A)—C(7A)—C(8A)	127,6(2)
O(1)—N(1)—C(1)	120,5(2)	C(10)—N(4)—C(11)	107,1(2)	N(2A)—C(7A)—C(8A)	124,0(2)
C(7)—N(1)—C(1)	112,1(3)	C(10)—N(4)—Cu	126,3(1)	O(3A)—C(9A)—C(8A)	128,3(2)
O(2)—N(2)—C(7)	125,8(2)	C(11)—N(4)—Cu	126,6(1)	C(9A)—O(3A)—Cu	125,7(2)
O(2)—N(2)—C(4)	122,2(2)	O(3)—Cu—O(3A)	140,52(8)	N(4A)—C(10A)—N(3A)	113,0(2)
C(7)—N(2)—C(4)	111,5(3)	N(4)—Cu—O(3A)	97,20(7)	N(4A)—C(10A)—C(8A)	124,6(2)
N(1)—C(7)—N(2)	107,7(2)	N(4A)—Cu—O(3A)	92,76(7)	N(3A)—C(10A)—C(8A)	122,3(2)
N(1)—C(7)—C(8)	128,3(3)	O(1A)—N(1A)—C(7A)	125,6(2)	C(10A)—N(3A)—C(14A)	107,5(2)
N(2)—C(7)—C(8)	124,0(2)	O(1A)—N(1A)—C(4A)	120,9(2)	C(10A)—N(4A)—C(11A)	107,7(2)
O(3)—C(9)—C(8)	128,2(2)	C(7A)—N(1A)—C(4A)	113,1(2)	C(10A)—N(4A)—Cu	125,9(1)
C(9)—O(3)—Cu	125,5(2)	O(2A)—N(2A)—C(7A)	125,3(2)	C(11A)—N(4A)—Cu	126,4(1)

Открытую колбу с реакционной смесью помещали в термостат (MEMMERT). После выдержки смеси в течение суток при 25 °С отфильтровывали образовавшиеся блестящие темно-синие кристаллы, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 34 мг (62 %). ИК спектр (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 422, 473, 540, 607, 738, 770, 870, 898, 932, 965, 998, 1030, 1141, 1176, 1214, 1276, 1340, 1367, 1445, 1521, 1593, 2924, 2972, 3190 уш, 3457 уш. Найдено, %: C 54,2, H 7,3, N 15,5. Вычислено для  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{CuN}_8\text{O}_6$ , %: C 54,3, H 7,4, N 15,8.

Кристаллы  $\text{CuL}_2$  отбирали непосредственно из реакционной смеси. Массив отражений от монокристалла  $\text{CuL}_2$  получен на дифрактометре SMART APEX CCD (Bruker AXS) при комнатной температуре ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073$  Å, поглощение учитывалось по программе Bruker SADABS, версия 2.10). Структура решена прямыми методами, уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов Н найдены из серии разностных синтезов электронной плотности, их уточнение проводили изотропно. Все расчеты по решению и уточнению структур проводили по комплексу программ Bruker Shelxtl Version 6.14. Кристаллографические характеристики комплекса:  $a = 12,603(1)$ ,  $b = 12,951(1)$ ,  $c = 22,894(2)$  Å,  $\beta = 95,415(2)^\circ$ ,  $V = 3720,1(5)$  Å<sup>3</sup>,  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,265$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0,638$  мм<sup>-1</sup>,  $1,79 < \theta < 26,64^\circ$ , измерено 35897  $I_{hkl}$ , из которых 7591 независимое ( $R_{\text{инт}} = 0,0481$ ; 632 уточняемых параметра, GOOF = 1,019; для  $I > 2\sigma_I$ ,  $R_1 = 0,0429$ ,  $wR_2 = 0,1019$ ; по всем  $I_{hkl}$   $R_1 = 0,0620$ ,  $wR_2 = 0,1121$ ). Значения избранных длин связей, валентных углов и параметры внутримолекулярных Н-связей приведены в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 2

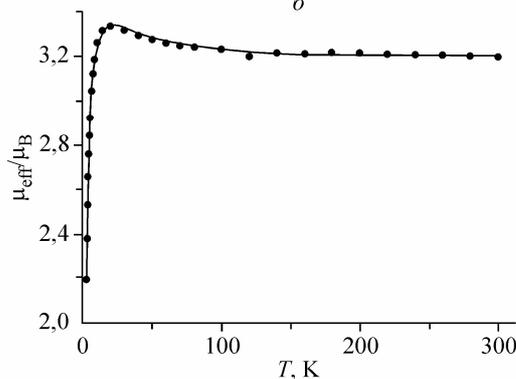
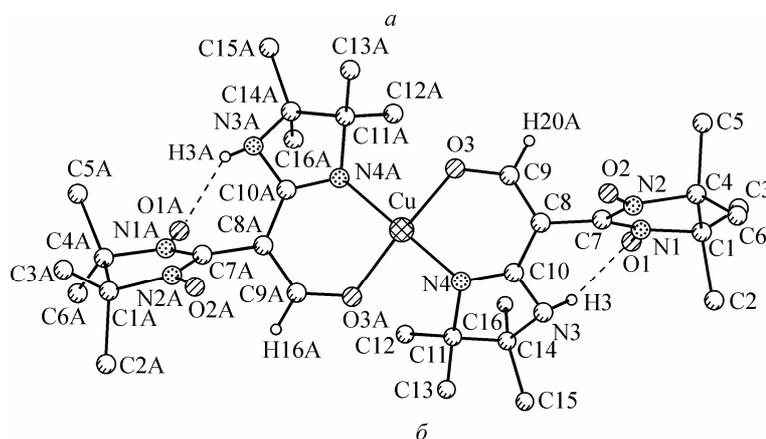
## Параметры внутримолекулярных Н-связей

D—H...A	$d(\text{D—H}), \text{Å}$	$d(\text{H...A}), \text{Å}$	$d(\text{D...A}), \text{Å}$	$\angle(\text{DHA}), \text{град.}$
N(3)—H(3)...O(1)	0,83(3)	1,97(3)	2,741(3)	154(3)
N(3A)—H(3A)...O(1A)	0,85(3)	2,13(3)	2,866(3)	144(2)

**Магнитную восприимчивость** ( $\chi$ ) измеряли на SQUID-магнетометре MPMSXL фирмы "Quantum Design" в температурном интервале 2—300 К при напряженности магнитного поля 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{eff}}$ ) вычисляли по формуле  $\mu_{\text{eff}} = [3k\chi T / (N_A \beta^2)]^{1/2}$ , где  $N_A$ ,  $\beta$  и  $k$  — число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

**Результаты и их обсуждение.** Структура комплекса  $\text{CuL}_2$  молекулярная (см. рисунок, а). Окружение атома Cu представляет собой уплощенный тетраэдр со средними расстояниями Cu—O 1,937(2) Å и Cu—N 1,930(2) Å. Значения *транс*-углов NCuN и OCuO равны соответственно 148,41(8) и 140,52(8)°. Шестичленные хелатные циклы практически плоские: отклонение атомов от среднеквадратичных плоскостей, проведенных через все атомы циклов, не превышает 0,07 Å. Имидазолиновые циклы нитронилнитроксилов имеют *гош*-конформацию; атомы углерода связи C—C отклонены от плоскости фрагментов  $\text{CN}_2$  на равные расстояния —  $\pm 0,24$  Å (C1 и C4) и  $\pm 0,17$  Å (C1A и C4A), тогда как депротонированные имидазолидиновые циклы имеют форму конверта с выходом из плоскости одного из атомов углерода (C14 и C14A) группы  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$  на  $\sim 0,45$  Å. Расстояния N—O, равные 1,288(3) и 1,293(2) Å для атомов O, участвующих в образовании внутримолекулярной водородной связи (см. табл. 2), несколько увеличены по сравнению со свободными группами N—O (1,272(3), 1,274(2) Å). Как внутри-, так и межмолекулярные расстояния между парамагнитными центрами, т.е. между атомами Cu и ато-

Структура молекулы  $\text{CuL}_2$  и нумерация атомов — а (атомы Н не приведены), зависимость  $\mu_{\text{eff}}$  от температуры для  $\text{CuL}_2$  — б (точки — экспериментальные значения, сплошная кривая — расчет)



мами O групп  $>N\star O$ , превышают 4 Å, за исключением межмолекулярного расстояния O1...O1', равного 3,823 Å.

Высокотемпературная асимптотика  $\mu_{\text{eff}}$  для  $\text{CuL}_2$  стремится к величине 3,18 β (см. рисунок, б). При понижении температуры величина  $\mu_{\text{eff}}$  возрастает до 3,3 β при 20 К, а затем резко уменьшается. Для теоретического описания зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  была выбрана модель внутримолекулярных трехцентровых обменных кластеров, слабо взаимодействующих между собой, так как по данным рентгеноструктурного исследования  $\text{CuL}_2$  межмолекулярные расстояния между парамагнитными центрами достаточно велики. Аппроксимация экспериментальной зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  в рамках изотропного спин-гамильтониана для указанного кластера позволила получить следующие оптимальные значения параметров:  $g_{\text{Cu}} = 2,13$ ,  $J_{\text{RCu}} = 14 \text{ см}^{-1}$  и  $J' = -2 \text{ см}^{-1}$ . Значение параметра  $J_{\text{RCu}}$  хорошо согласуется с известными теоретическими представлениями [1, 2].

Исследованный  $\text{CuL}_2$  служит первым представителем гетероспиновых комплексов, которые мы планируем синтезировать, исходя из 2-этинилзамещенного нитронилнитроксила [18, 19], а также исследовать методом РСА и статической магнитной восприимчивости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-00025), НШ-1213.2008.3, НОЦ НГУ, Президиума РАН и СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Musin R.N., Schastnev P.V., Malinovskaya S.A. // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**. – P. 4118 – 4123.
2. Lanfranc de Panthou F., Luneau D., Musin R. et al. // *Ibid.* – 1996. – **35**. – P. 3484 – 3491.
3. Gorelik E.V., Ovcharenko V.I., Baumgarten M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – P. 2837 – 2846.
4. Lanfranc de Panthou F., Belorizky E., Calemczuk R. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – **117**. – P. 11247 – 11253.
5. Iwahory F., Inoue K., Iwamura H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1999. – **334**. – P. 533 – 538.
6. Caneschi A., Chiesi P., David L. et al. // *Inorg. Chem.* – 1993. – **32**. – P. 1445 – 1453.
7. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2002. – **43**, № 1. – С. 163 – 179.
8. Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2004. – С. 2304 – 2325.
9. Fedin M., Veber S., Gromov I. et al. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**. – P. 11405 – 11415.
10. Veber S.L., Fedin M.V., Potapov A.I. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – **130**. – P. 2444 – 2445.
11. Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Maryunina K. Yu. et al. // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**. – P. 9537 – 9552.
12. Fedin M., Ovcharenko V., Sagdeev R. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – **47**, N 36. – P. 6897 – 6899.
13. Burdukov A.B., Ovcharenko V.I., Guschin D.A. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1999. – **334**. – P. 395 – 404.
14. Shvedenkov Y., Ikorskii V., Romanenko G. et al. // *Ibid.* – P. 405 – 414.
15. Shvedenkov Y., Ikorskii V., Guschin D. et al. // *Polyhedron.* – 2001. – **20**. – P. 1207 – 1213.
16. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // *Успехи химии.* – 1999. – **68**. – С. 381 – 400.
17. Третьяков Е.В., Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2007. – С. 1975 – 1979.
18. Tretyakov E., Romanenko G., Podoplelov A., Ovcharenko V. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – P. 2695 – 2702.
19. Tretyakov E., Romanenko G., Ikorskii V. et al. // *Ibid.* – 2007. – P. 3639 – 3647.