

ХИМИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 538.22 + 541.49 + 541.67

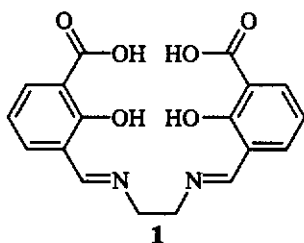
РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН НОВЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ МЕДНЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЗОМЕТИНОВ

© 2006 г. А.Д. Гарновский¹, В.Н. Икорский², А.И. Ураев¹,
И.С. Васильченко¹, А.С. Бурлов¹, Д.А. Гарновский³,
О.Ю. Коришунов¹, К.А. Лысенко⁴, В.А. Брень^{1,3},
академик В.И. Минкин^{1,3}

Разработан новый подход к синтезу ферро- и антиферромагнитных комплексов, основанный на рациональном дизайне азометиновых лигандных систем. Получены три новых типа ферромагнитных биядерных медных хелатов с азот-, серу- и хлорсодержащими межметалльными мостиками.

Магнитоактивные комплексы играют важную роль в решении проблемы создания полифункциональных материалов [1–7]. Их синтез осуществлен на основе цианидных [1, 3–8], азидных [1, 9], псевдогалогенидных [10], карбоксилатных [6, 11–13] и радикальных [1, 7, 13, 14] лигандов.

Среди молекулярных ферромагнетиков широко представлены хелаты оснований Шиффа. В конце 1970-х – начале 1980-х годов известный французский магнетохимик О. Кан создал модельный азометиновый лиганд типа 1, который послужил основой для получения разнообразных гетероядерных комплексов 2 с ферро- и антиферромагнитным взаимодействием [15–17]:

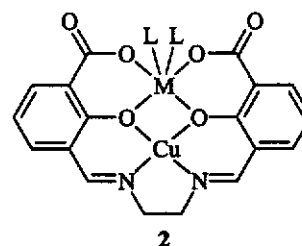


¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Ростовского госуниверситета, Ростов-на-Дону

² Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

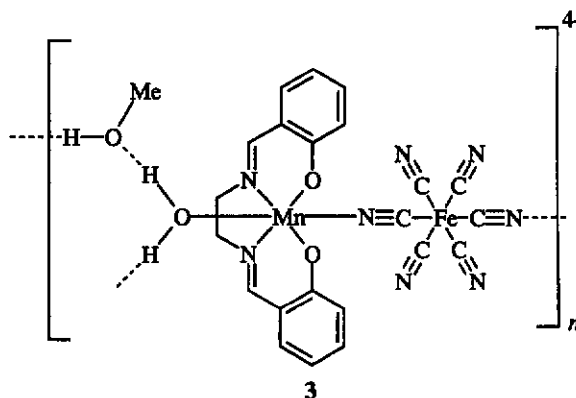
³ Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону

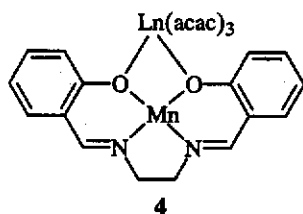
⁴ Институт элементоорганических соединений Российской академии наук им. А.Н. Несмеянова, Москва



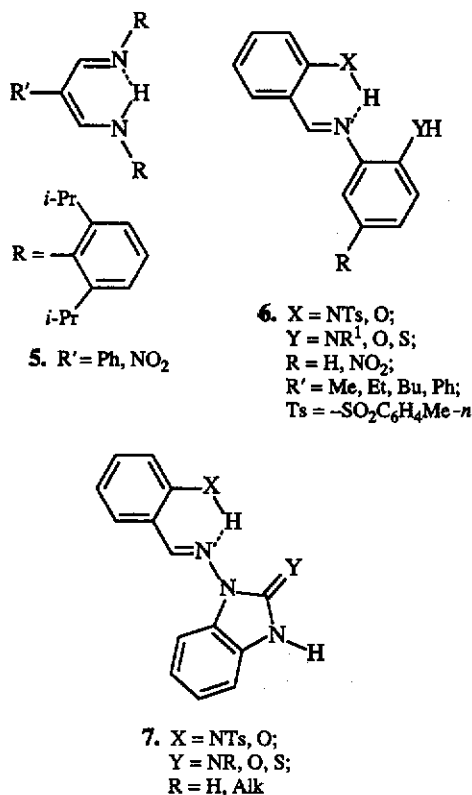
M = Cr, Fe, VO; L = H₂O, MeOH
Cu–VO, $J = +118 \text{ cm}^{-1}$;
Cu–Cr, $J = +115 \text{ cm}^{-1}$;
Cu–Fe, $J = -105 \text{ cm}^{-1}$.

Модель Кана с успехом использовали и позднее [6–8, 18, 19]. Другие пути к ферромагнитным гетероядерным азометиновым внутрикомплексным соединениям (ВКС) базируются на введении в основание Шиффа гексаферрицианидных фрагментов – 3 [20] или использовании салицилидениминов в качестве “металлолигандов” в реакциях с ацетилацетонатами лантаноидов, приводящих к гетеробиядерным хелатам типа 4 [21]:



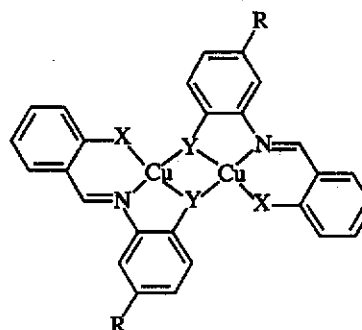
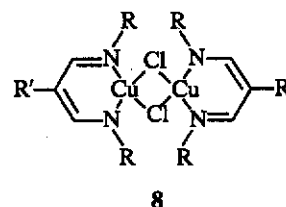


Нами разработан новый подход к синтезу ферромагнитных гомометаллических комплексов, основанный на рациональном дизайне азометиновых лигандных систем [22, 23]. В последних (5–7) изменялись альдегидные (кетонные) фрагменты (R' , Ar, Het), донорные атомы (X , Y) и заместители при N-атоме C=N-связи.

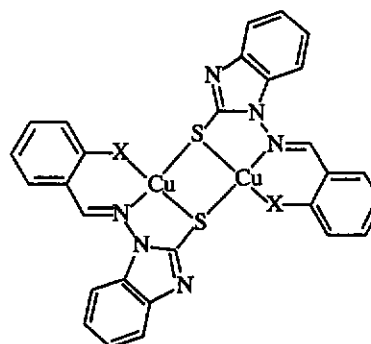


Для получения лигатирующих соединений 5–7 были проведены многостадийные синтезы. При этом β -аминовинилимины 5 получены, исходя из фенилуксусной ($R' = \text{Ph}$) или фуранкарбоновой ($R' = \text{NO}_2$, через нитрование α, β -дибром- β -формилакриловой кислоты) кислот. Основания Шиффа 6–7 получены путем взаимодействия труднодоступного N-тозиламино ($X = \text{NTs}$) или салицилового ($X = \text{O}$) альдегидов с ароматическими 6 или гетероциклическими 7 первичными аминами. Изменения Y , ответственного за формирование различных межметалльных мостиков, достигали использованием в качестве иминной составляю-

щей в комплексах 6 2-N-алкил(фенил)замещенных 5-нитроанилина ($Y = \text{NR}$), *o*-аминофенола ($Y = \text{O}$) и *o*-аминотиофенола ($Y = \text{S}$) в случае хелатов 7 или N-амино-2'-аминоалкил ($Y = \text{NR}$) и 2-тиобензимидазолов ($Y = \text{S}$). Состав и строение лигандных систем доказано на основании данных элементного анализа, ^1H , ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии. При взаимодействии лигандов 5–7 с хлоридом (комплекс 8) или ацетатом (9, 10) меди были получены биядерные ВКС с различным азометиновым лигандным окружением и разными межметалльными мостиковыми фрагментами.



9. $R = \text{H}, \text{NO}; X = \text{NTs}, Y = \text{NR}^1, R' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$ (a);
 $X = \text{O}, Y = \text{NEt}$ (b); $X = \text{NTs}, Y = \text{S}$ (c)



10. $X = \text{NTs}$ (a), O (b)

Данные элементного анализа комплексных соединений, полученных непосредственным взаимодействием лигатирующих соединений (LH_2) и солей металлов, указывают на соотношение $\text{L} : \text{M} = 1 : 1$, т.е. образование биядерных хелатов M_2L_2 типа 8–10.

Хелатное строение биядерных комплексов 8–10 подтверждают данные ИК-спектров в ко-

торых в отличие от спектров лигандов отмечено исчезновение полос валентных колебаний ОН или NH-групп, понижение на 10–15 см⁻¹ частот валентных колебаний C=N-групп, симметричных и асимметричных колебаний SO₂-групп и повышение на 50 см⁻¹ колебаний Ph-O (ср. [24]).

Магнитные измерения комплексов 8–10 выполнены на SQUID-магнетометре фирмы "Quantum Design" в интервале температур 2–300 К в магнитном поле 5 кЭ. При расчетах парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости комплексов χ учитывали аддитивный диамагнитный вклад ионов в соответствии с константами Паскаля. Эффективный магнитный момент в зависимости от температуры вычисляли по формуле

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

где N , k и β – число Авогадро, постоянная Больцмана и магнетон Бора соответственно. Теоретическое моделирование полученных зависимостей выполнено с использованием уравнения Блинни-Бауэrsa для магнитной восприимчивости димера [25]

$$\chi_{(\text{Cu}-\text{Cu})} = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right) \right]^{-1} + N\alpha.$$

При этом учитывалось обменное взаимодействие между димерами zJ'

$$\chi' = \frac{\chi_{(\text{Cu}-\text{Cu})}}{1 - 2zJ'} \cdot \chi_{(\text{Cu}-\text{Cu})}$$

и возможность присутствия мономерной примеси p со спином $S = \frac{1}{2}$:

$$\chi = \chi' \cdot (1 - p) + \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3k(T - \theta)} p.$$

Для комплекса β -аминовинилимина 8, строение которого доказано методом РСА (рис. 1), характерен внутримолекулярный ферромагнитный тип спин-спинового взаимодействия и межмолекулярный антиферромагнитный обмен (рис. 2).

В случае хелатов типа 9 характер магнитного обменного взаимодействия зависит от природы R , X , Y – фрагментов лигандных систем, а также заместителей при атоме азота R' , входящего в межметалльный мостик. Для рассматри-

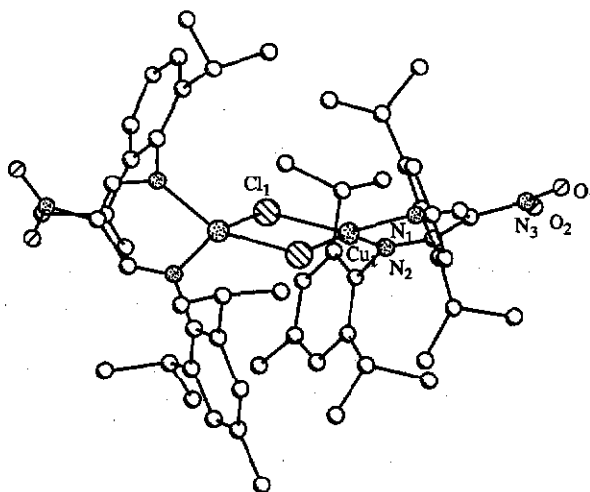


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса 8

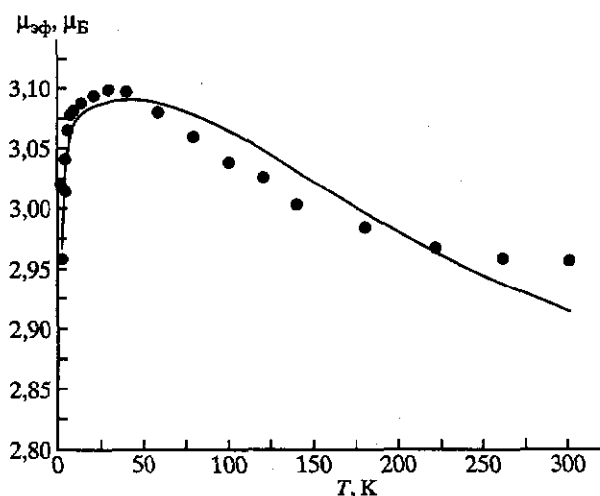


Рис. 2. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса 8 ($R = \text{NO}_2$); сплошной линией показана расчетная кривая $g = 2,19$, $J = 142$ К (99 см⁻¹, $J'z = -0,11$ К (-0,08 см⁻¹))

ваемых ВКС при $R = \text{H}$ и $X = Y = \text{S}$ характерен сильный антиферромагнитный обмен, приводящий к диамагнетизму. Этот результат можно связать с весьма характерным восстановительным процессом $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, который легко протекает в присутствии серы. Однако данные рентгеноструктурного анализа (рис. 3) и ЯМР ¹H-спектр (рис. 4) однозначно доказывают строение диамагнитного биядерного хелата меди в степени окисления +2 (комплекс 9, $R = \text{H}$, $X = Y = \text{S}$).

ВКС 9 ($R = \text{NO}_2$) проявляет как ферро-, так и антиферромагнитные свойства (рис. 3 и 4). Показательны результаты сравнения температур-

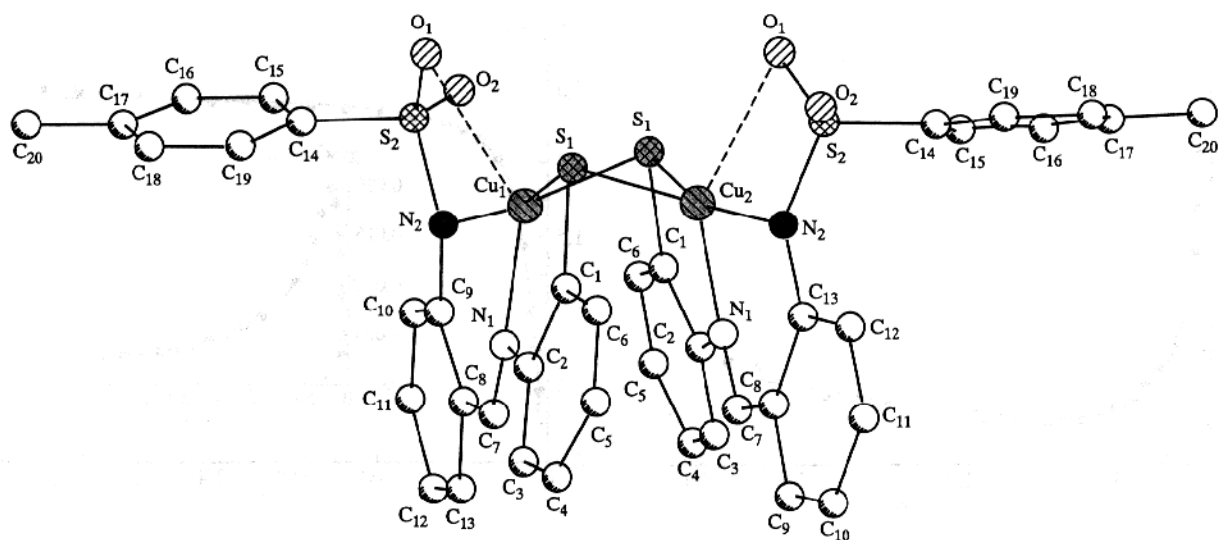
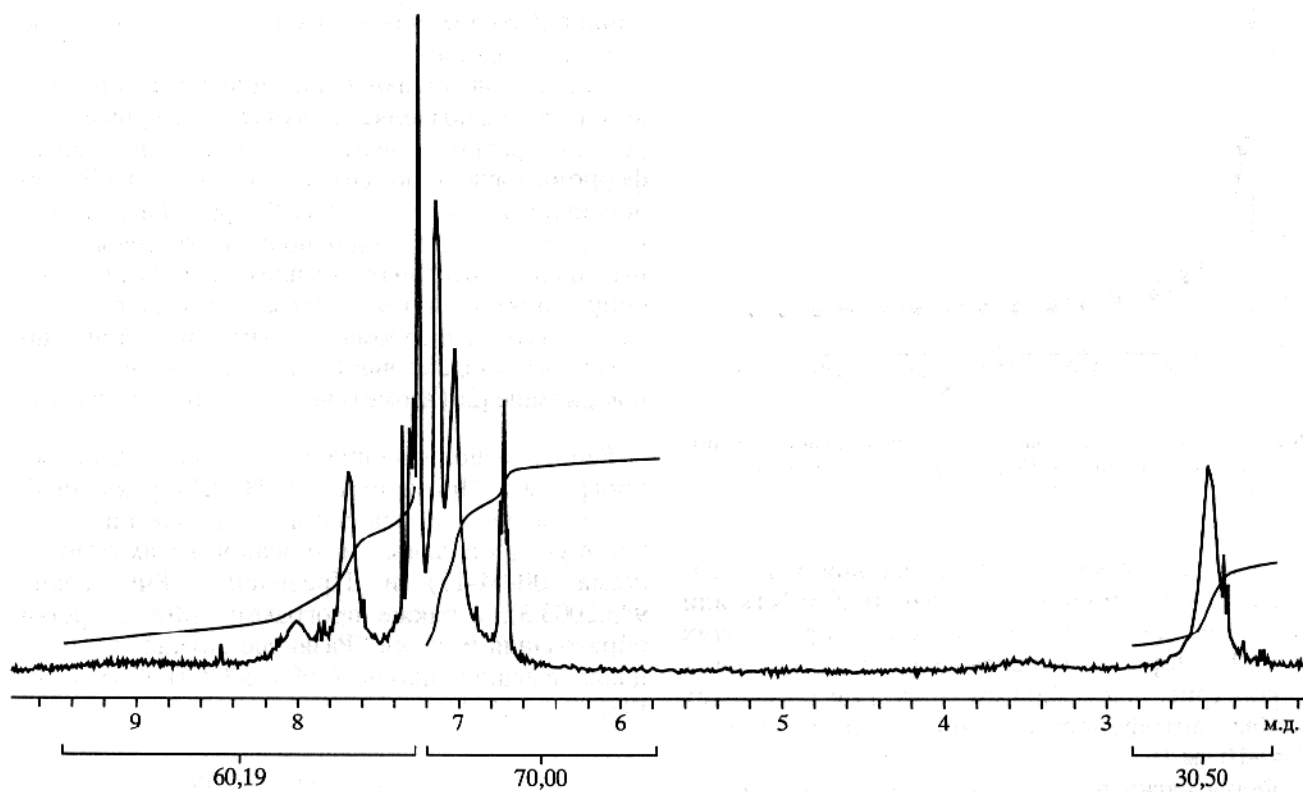


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса 9с

Рис. 4. ЯМР ^1H -спектр димера 9с

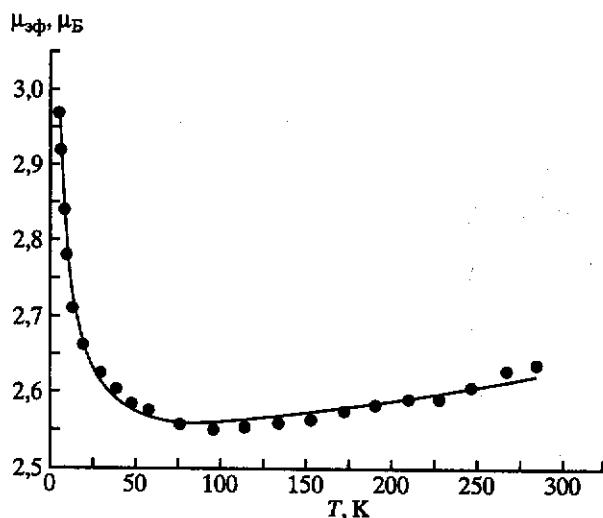


Рис. 5. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения 9 ($X = \text{NTs}$, $Y = \text{NEt}$)

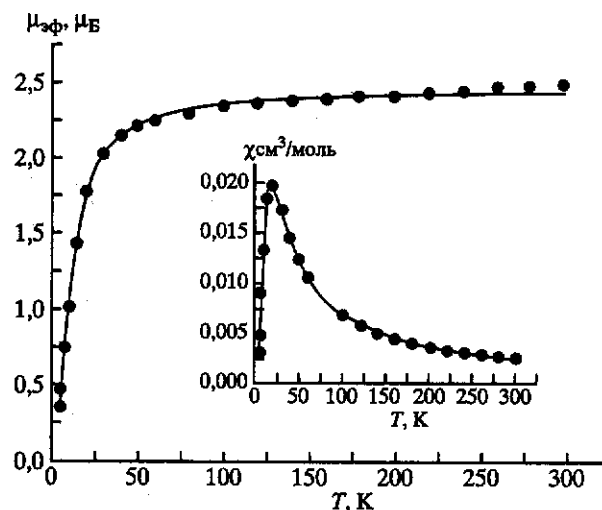


Рис. 6. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения 9 ($X = \text{O}$, $Y = \text{NEt}$)

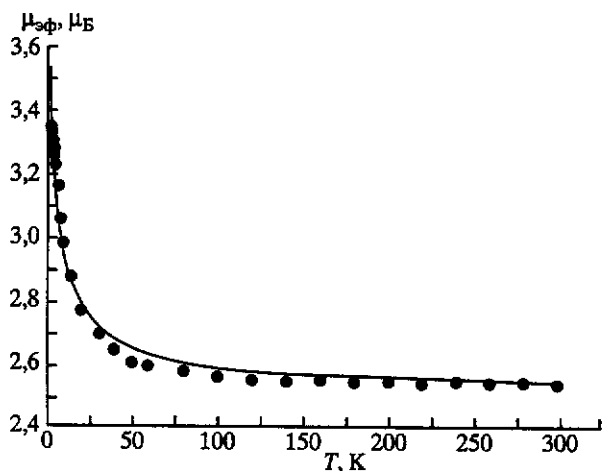


Рис. 7. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения 10 ($X = \text{O}$) $g = 2,07 \pm 0,02$, $J = 9,7 \pm 1,1 \text{ K}$, $zJ' = 0,47 \pm 0,07 \text{ K}$

ного магнетохимического поведения этих комплексных соединений при разных $X = \text{NTs}$ или $X = \text{O}$ и одинаковых мостиковых фрагментах $Y = \text{NEt}$. Первый является слабым ферромагнетиком (рис. 5, $J = 4,03 \text{ см}^{-1}$), второй проявляет слабые антиферромагнитные свойства (рис. 6, $J = -10 \text{ см}^{-1}$).

Ферромагнитный обмен характерен и для 9 ($R' = \text{Me}$, $J = 3 \text{ см}^{-1}$). Введение в качестве X или Y атома кислорода приводит к антиферромагнитным комплексам 9 (X или $Y = \text{O}$). При этом для хелатов с кислородным мостиком ($Y = \text{O}$) величина обменного параметра больше ($J = -217 \text{ см}^{-1}$), чем для ВКС салицилидениминов ($X = \text{O}$, $J = -89 \text{ см}^{-1}$).

Для комплексных соединений типа 10 наблюдается слабый ферромагнетизм: при $X = \text{NTs}$ величина J составляет $+8,4 \text{ см}^{-1}$ (рис. 7), в случае $X = \text{O}$, $J = 6,8 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, изменение природы азометиновых лигандов позволяет получать биядерные ферро-, антиферро- и диамагнитные (сильный антиферромагнитный обмен) комплексы Cu(II) β -аминовинилиминов и оснований Шиффа. Разработанный нами подход к созданию гомобиядерных медных ферромагнитных комплексов в отличие от общепринятых путей синтеза гетерометаллических хелатов с ферромагнитным типом спин-спинового взаимодействия базируется на рациональном дизайне [26] азометиновых лигандных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН "Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе" (тема 00-04-17) и Президента РФ (грант 945.2003.3), а также программы Министерства образования и науки "Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)" (проект РНП 2.1.1.1875).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 5. С. 381–400.
2. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 12. С. 1123–1140.
3. Molecular-Based Magnets – An Overview / J.S. Miller, A.J. Epstein Eds // MRS Bull. 2000. P. 21–71.

4. Magnetism: Molecules to Materials / J.S. Miller, M. Drillon. Eds. B.: Verlag-Chemie, 2001/2004. V. 1–5.
5. XXXVI International Conference on Coordination Chemistry: Abstrs. Merida-Yucatan, Mexico, 18–23 July, 2004. 1057 p.
6. Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A. Comprehensive Coordination Chemistry II / J.A. McCleverty, T.J. Meyer. Eds. Amsterdam; Oxford: Pergamon Press, 2004. V. 2. P. 393–419.
7. Magnetism: Molecular and Supramolecular Perspective / K.L. Thompson. Ed. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2549–2729.
8. Verdaguer M. // Polyhedron. 2001. V. 20. № 11–14. P. 1115–1128.
9. Leibeling G., Demeshko S., Bauer-Siebenlist B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. P. 2413–2420.
10. Mrozinski J. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2534–2548.
11. Павлищук В.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1997. № 6. С. 341–361.
12. Еременко И.Л., Новоторцев В.М., Сидоров А.А., Сидоров И.Г. // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. № 1. С. 49–56.
13. Benelli G., Gatteschi D. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2369–2387.
14. Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В., Романенко Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2304–2345.
15. Kahn O., Galy G., Journaux Y., Condan H. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 12. P. 3931–3933.
16. Kahn O., Galy G., Journaux Y., Morgenstern-Badarau I. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 8. P. 2165–2176.
17. Journaux Y., Kahn O., Zazembowitch J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 26. P. 7585–7591.
18. Tuna F., Patron L., Journaux Y. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. № 4. P. 539–545.
19. Costes J.-P., Dahan F., Donnadieu B. et al. // Europ. J. Inorg. Chem. 2001. № 2. P. 363–365.
20. Miyasaka H., Leda H., Matsumoto N., Re N. et al. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 2. P. 255–263.
21. Romade I., Kahn O., Jeannine I. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 4. P. 930–934.
22. Uraev A.I., Vasilchenko I.S., Ikorskii V.N. et al. // Mendeleev. Commun. 2005. № 4. P. 133–135.
23. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов. Кишинев, 2005. С. 117–119.
24. Гарновский А.Д., Алексеенко В.А., Бурлов А.С., Недзвецкий В.С. // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 4. С. 886.
25. Kahn O. Molecular Magnetism. N.Y.: Verlag Chemie, 1993.
26. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 11. С. 1064–1089.

RATIONAL DESIGN OF NEW MAGNETICALLY ACTIVE DINUCLEAR COPPER COMPLEXES OF AZOMETHINES

A.D. Garnovsky, V.N. Ikorsky, A.I. Uraev,
I.S. Vasilchenko, A.S. Burlov, D.A. Garnovsky,
O.Yu. Korshunov, K.A. Lysenko, V.A. Bren,
Academician RAS V.I. Minkin

The novel approach to synthesis of ferro- and antiferromagnetic complexes, based on the rational design of azomethinic ligand systems, was elaborated. Three novel types of ferromagnetic binuclear copper chelates containing nitrogen, sulfur and chlorine bridges were obtained.

REFERENCES

1. Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z. 1999. [Molecular ferromagnets]. *Uspekhi khimii*. 68(5): 381–400. (In Russian).
2. Kalinnikov V.T., Rakitin Yu.V. 2003. [Modern Magnetic chemistry of exchange clusters]. *Uspekhi khimii*. 72(12): 1123–1140. (In Russian).
3. Miller J.S., Epstein A.J. (Eds.). 2000. Molecular-Based Magnets – An Overview. *MRS Bull.* P. 21–71.
4. Miller J. S., Drillon M. (Eds.). 2001–2004. *Magnetism: Molecules to materials*. Vol. 1–5. Berlin, Verlag-Chemie.
5. XXXVI-th International Conference on Coordination Chemistry: Abstracts. Merida-Yucatan, Mexico, 18–23 July, 2004. 1057 p.
6. Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A. 2004. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. (Eds. McCleverty J.A., Meyer T.J.). Vol. 2. Amsterdam; Oxford, Pergamon Press: 393–419.
7. Tompson K.L. (Ed.) 2005. Magnetism: Molecular and Supramolecular Perspective. *Coord. Chem. Rev.* 249: 2549–2729.
8. Verdaguer M. 2001. Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute Olivier Kahn. *Polyhedron*. 20(11–14): 1115–1128.
9. Leibeling G., Demeshko S., Bauer-Siebenlist B., Meyer F., Pritzkow H. 2004. Polynuclear and extended coordination compounds from preorganized bimetallic components: Tuning the magnetic properties of dinickel(II) building blocks. *Eur. J. Inorg. Chem.* (12): 2413–2420.
10. Mrozinski J. 2005. New trends of molecular magnetism. *Coord. Chem. Rev.* 249: 2534–2548.
11. Pavlishchuk V.V. 1997. [Directed synthesis, spectral and magnetochemical characteristics of the new multispin (S=7/2, T = 292 K) trinuclear complex]. *Teor. i exp. khimiya*. (6): 351–354 (In Russian).
12. Eremenko I.L., Novotortsev V.M., Sidorov A.A., Sidorov I.G. 2004. [Copper(II) pivulates as magnetic precursors]. *Ross. Khim. Zhurn. (Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva)*. 48(1): 49–56. (In Russian).
13. Benelli G., Gatteschi D. 2002. [Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals]. *Chem. Rev.* 102: 2369–2387.
14. Ovcharenko V.I., Maryunina K.Yu., Fokin S.V., Romanenko G.V. 2004. [Spin transitions in non-classical systems]. *Russ. Chem. Bull.* 53(11): 2406–2427.
15. Kahn O., Galy G., Journaux Y., Condan H. 1978. [Evidence for a low-temperature phase-transition in di-mu-chloro-tetrakis (ethylene diamine) dinickel(II) chloride]. *J. Am. Chem. Soc.* 100(12): 3931–3933.
16. Kahn O., Galy G., Journaux Y., Morgenstern-Badarau I. 1982. Synthesis, crystal-structure and molecular-conformations, and magnetic-properties of a Cu(II)-VO(II) heterobinuclear complex - interaction between orthogonal magnetic orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* 104(8): 2165–2176.
17. Journaux Y., Kahn O., Zazembowitch J., Galy J., Land J. 1983. Symmetry of the magnetic orbitals and exchange interaction in Cu(II)Fe(III) and Cu(II)Cr(III) heterobinuclear complexes – crystal-structure of CuFe[(fsa)₂en]Cl(H₂O)(CH₃OH).CH₃OH. *J. Am. Chem. Soc.* 105(26): 7585–7591.
18. Tuna F., Patron L., Journaux Y., Andruh M., Plass W., Trombe J.-S. 1999. Synthesis and magnetic properties of a series of bi- and tri-nuclear complexes of copper(II) with the unsymmetrical tetradentate Schiff-base ligand 3-[N-2-(pyridylethyl)formimidoyl]salicylic acid, H(2)fsaaep, and crystal structures of [{Cu(Hfsaaep)Cl-2}] and [{Cu(fsaaep)(H₂O)}(2)]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (4): 539–545.
19. Costes J.-P., Dahan F., Donnadieu B., Garcia-Tojal J., Laurent J.-P. 2001. Versatility of the nature of the magnetic gadolinium(III)-vanadium(IV) interaction – Structure and magnetic properties of two heterobinuclear [Gd, V(O)] complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2: 363–365.
20. Miyasaka H., Leda H., Matsumoto N. Re N., Crescenzi R., Floriani C. 1998. Assembling Bi-, Tri- and Pentanuclear Complexes into Extended Structures Using a Desolvation Reaction. *Synthesis, Structure,*

and Magnetic Properties of Manganese(III) Schiff -Base-Hexacyanoferrate Polymeric Compounds and Their Derived Extended Structures. *Inorg. Chem.* 37(2): 255–263.

21. Romade I., Kahn O., Jeannine I. 1997. Design and Magnetic Properties of a Magnetically Isolated $Gd^{III}Cu^{II}$ Pair. Crystal Structures of $[Gd(hfa)_3Cu(salen)]$, $[Y(hfa)_3Cu(salen)]$, $[Gd(hfa)_3Cu(salen)(Meim)]$, and $[La(hfa)_3(H_2O)Cu(salen)]$ [hfa = Hexafluoroacetylacetonato, salen = N,N'-Ethylenebis(salicylideneaminato), Meim = 1-Methylimidazole]. *Inorg. Chem.* 36(4): 930–934.
22. Uraev A.I., Vasilchenko I.S., Ikorskii V.N., Shestakova T.E., Burlov A.S., Lyssenko K.A., Vlasenko V.G., Kuz'menko T.A., Divaeva L.N., Pirog I.V., Borodkin G.S., Uflyand I.E., Antipin M.Yu., Ovcharenko V.I., Garnovskii A.D., Minkin V.I. 2005. Copper(II) dimers with ferromagnetic intra- and intermolecular exchange interactions. *Mend. Commun.* 15(4): 133–135.
23. Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S. 2005. [Copper(II) dimers with ferromagnetic exchange interactions]. In: *XXII Mezhdunarodnaya Chugaevskaya konferentsiya po koordinatsionnoy khimii, Kishinev. Tezisy dokladov. [Abstracts of XXII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, Kishinev, Moldova]*. Kishinev: 117–119. (In Russian).
24. Garnovskii A.D., Alekseenko V.A., Burlov A.S., Nedzvetskii V.S. 1991. [Aza-ligands and stereochemistry of metal-complexes based on them]. *Zhurn. neorgan. khim.* 36(4): 886–901. (In Russian).
25. Kahn O. 1993. *Molecular Magnetism*. New York, Verlag Chemie.
26. Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S. 2002. [Rational design of metal coordination compounds with azomethine ligands]. *Uspekhi khimii.* 71(11): 943–968. (In Russian).