

А. Гарновский, д-р хим. наук, В. Икорский, д-р хим. наук, Д. Гарновский, канд. хим. наук,
И. Васильченко, канд. хим. наук, А. Бурлов, канд. хим. наук, А. Ураев, канд. хим. наук

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Обобщены и систематизированы данные по ферромагнитным комплексам, полученным исходя из азометиновых лигандов (β -аминовинилиминов и оснований Шиффа). Разработан новый подход к синтезу ферро- и антиферромагнитных комплексов, основанный на рациональном дизайне азометиновых лигандных систем. Получены три типа новых ферромагнитных биядерных медных хелатов с азот-, серу- и хлорными межметалльными мостиками.

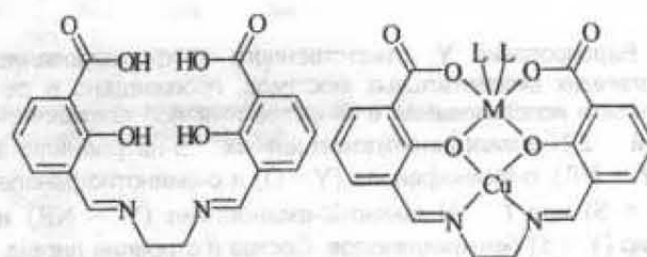
The experimental data on the ferromagnetic complexes derived from azomethine ligands (β -aminovinyles and Schiff bases) are summarized and systematized. The novel approaches to the synthesis of ferromagnetic and antiferromagnetic complexes based on the rational design of ligand systems have been elaborated. The three new ferromagnetic binuclear copper chelates containing the nitrogen, sulfur and chlorine intermetallic bridges were prepared.

Ферромагнитные комплексы являются важнейшими функциональными материалами [7; 5; 11; 13; 17–19]. Они получены на основе цианидных [7; 11; 13; 18; 19; 25], азидных [7; 16], псевдогалогенидных [21], карбоксилатных [4; 8; 9; 11] и радикальных [6; 7; 9; 18] лигандов.

Среди молекулярных ферромагнетиков широко представлены хелаты оснований Шиффа. В конце 70-х – начале 80-х гг. XX в. 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 [12; 14; 15].

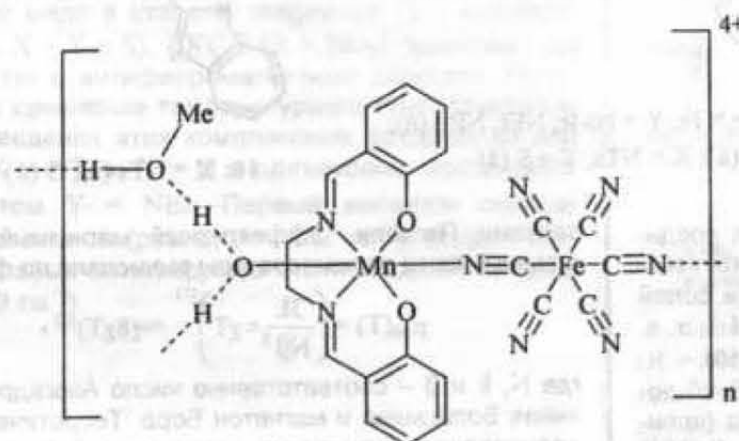
Модель Кана с успехом использовалась и впоследствии [10; 11; 18; 19; 23; 25]. Другие пути к ферромагнитным гетероядерным азометиновым внутрикомплексным соединениям (ВКС) базируются на введении в основание Шиффа гексаферрицианидных фрагментов – 3 [20] или использовании салицилидениминов в качестве "металлолигандов" в реакциях с аце-

тилацетонатами лантаноидов, приводящим к гетеробиядерным хелатам типа 4 [22].

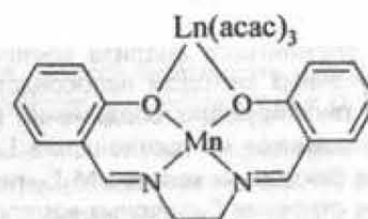


1

2:

M = Cr, Fe, VO; L = H₂O, MeOHCu - VO J = + 118 cm⁻¹Cu - Cr J = + 115 cm⁻¹Cu - Fe J = - 105 cm⁻¹

3

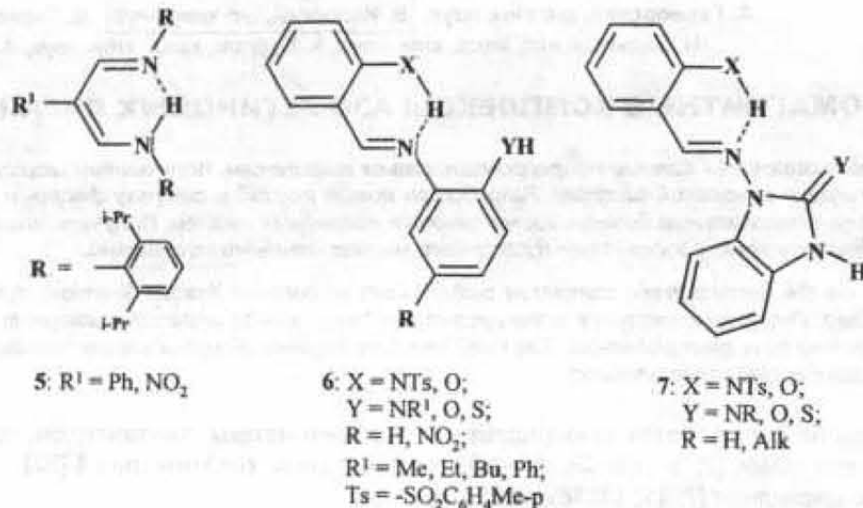


4

Нами разработан новый подход к синтезу ферромагнитных гомометаллических комплексов, основанный на рациональном дизайне азометиновых лигандных систем [24; 3]. В последних 5–7 варьировались альдегидные (кетонные) фрагменты (R', Ar, Het), донорные атомы (X, Y) и заместители при N-атоме C=N-связи (Т.А. Кузьменко, Л.Н. Диваева, Ю.В. Коциенко, НИИ ФХХ РГУ).

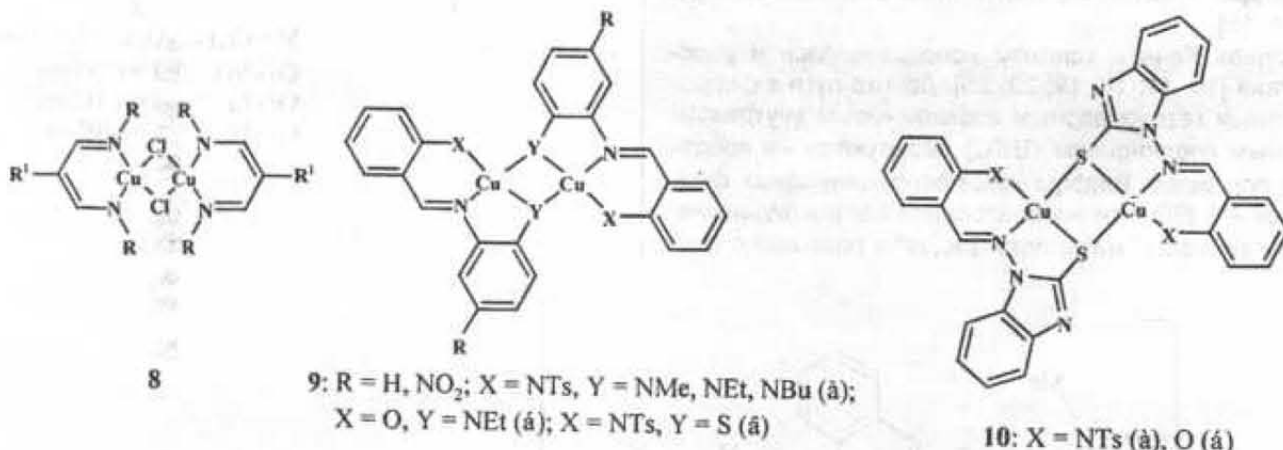
Для получения лигирующих соединений 5–7 были проведены многостадийные синтезы. При этом β -аминовинилимины 5 получены исходя из фенилук-

сусной (R' = Ph) или фуранкарбоновой (R' = NO₂, через нитрование α,β -дибром- β -формилакриловой кислоты) кислот. Основания Шиффа 6–7 синтезированы в результате взаимодействия труднодоступного N-тозиламино (X = NTs) или салицилового (X = O) альдегидов с ароматическими 6 или гетероциклическими 7 первичными аминами.



Варьирование Y, ответственного за формирование различных межметалльных мостиков, произведено в результате использования в качестве иминной составляющей 2-N-алкил(фенил)замещенных 5-нитроанилина 6 (Y = NR), o-аминофенола (Y = O) и o-аминотиофенола (Y = S) или 7 – N-амино-2'-аминоалкил (Y = NR) и 2-тио (Y = S) бензимидазолов. Состав и строение лиганд-

ных систем доказано на основании данных элементного анализа, ¹H и ¹³C ЯМР и ИК-спектроскопии. При взаимодействии лигандов 5–7 с хлоридом (комплекс 8) или ацетатом (9, 10) меди были получены биядерные ВКС с различными азометиновым лигандным окружением и разными межметалльными мостиковыми фрагментами (Т.А. Шестакова, И.Е. Уфлянд, РГПУ, Ростов-на-Дону).



Данные элементного анализа комплексных соединений, полученных методом непосредственного взаимодействия лигатирующих соединений (LH₂) и солей металлов, указывают на соотношение L:M = 1:1, т. е. образование биядерных хелатов M₂L₂-типа (8–10).

Хелатное строение биядерных комплексов 8–10 доказано методами рентгеноструктурного анализа (член-корреспондент М.Ю. Антипин, К.А. Лысенко, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва), EXAFS (В.Г. Власенко, И.В. Пирог, ИФ РГУ, Ростов-на-Дону), ЭПР (чл.-корр. РАН В.К. Черкасов, М.П. Бубнов, ИНЭОС им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород) и ЯМР-спектроскопии (Г.С. Бородин, М.С. Коробов, НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону). В их ИК спектрах по сравнению со спектрами лигандов наблюдается исчезновение полос валентных колебаний OH- и 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 (сравни [1]).

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 учитывался аддитивный диамагнитный вклад ионов в соответствии с кон-

стантами Паскаля. Эффективный магнитный момент в зависимости от температуры вычисляли по формуле:

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

где N, k и β – соответственно число Авогадро, постоянная Больцмана и магнетон Бора. Теоретическое моделирование полученных зависимостей было выполнено с использованием уравнения Блинни – Бауэрса для магнитной восприимчивости димера [13]:

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

с включением обменного взаимодействия между димерами zJ:

$$\chi' = \frac{\chi_{(Cu-Cu)}}{(1 - (2zJ/Ng^2\beta^2) \cdot \chi_{(Cu-Cu)})},$$

и возможной мономерной примеси p со спином S = 1/2:

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

Для комплексов β-аминовинилиминов 8 характерен внутримолекулярный ферромагнитный тип спин-спиновой взаимодействия (рис. 1) и межмолекулярный антиферромагнитный обмен.

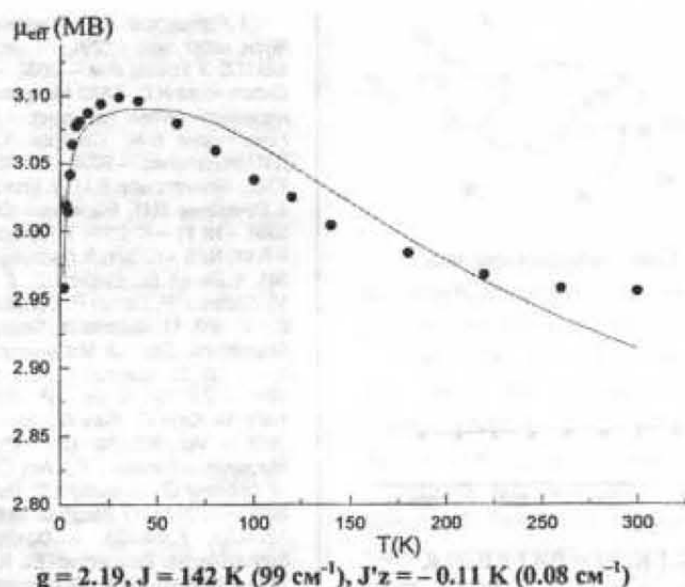


Рис. 1. Температурная зависимость магнитного момента комплекса 8 ($R = \text{NO}_2$); сплошная линия – теоретически рассчитанная кривая

В случае хелатов типа 9 характер магнитного обменного взаимодействия зависит от природы R, X, Y – фрагментов лигандных систем, а также заместителей при атоме азота, входящего в межметалльный мостик. Для рассматриваемых 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 и ^1H ЯМР-спектр однозначно подтверждают 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. Показательно сравнение температурного магнетохимического поведения этих комплексных соединений при разных $X = \text{NTs}$ и $X = \text{O}$ и одинаковым мостиковым фрагментом $Y = \text{NEt}$. Первый является слабым ферромагнетиком (рис. 2, $J = 4.03 \text{ cm}^{-1}$), второй проявляет слабые антиферромагнитные свойства (рис. 3, $J = -10 \text{ cm}^{-1}$).

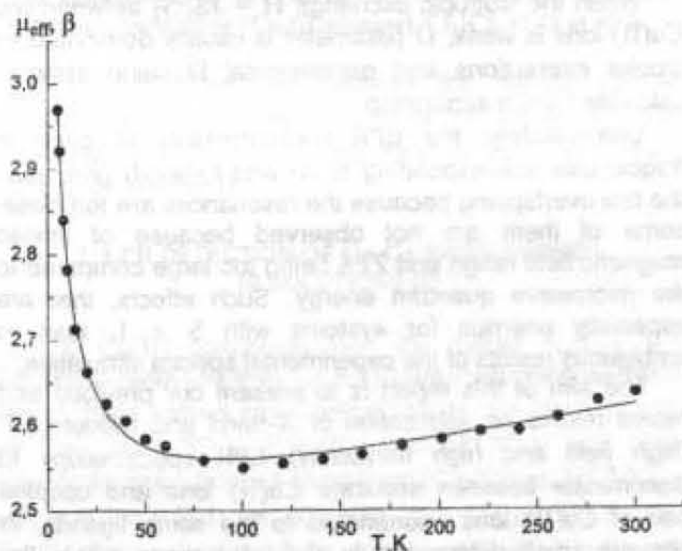


Рис. 2. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения 9 ($X = \text{NTs}$, $Y = \text{NEt}$)

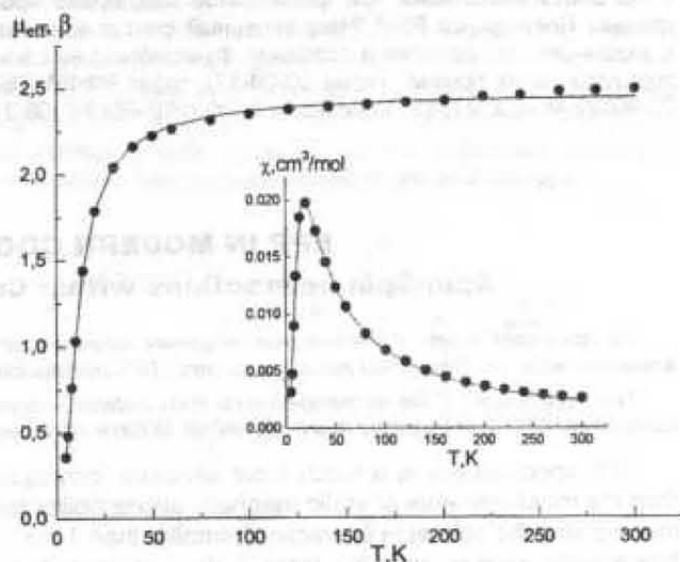
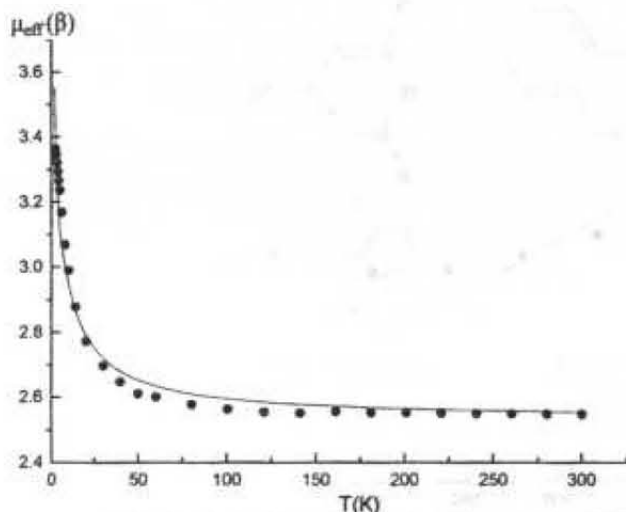


Рис. 3. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения 9 ($X = \text{O}$, $Y = \text{NEt}$)

Ферромагнитный обмен характерен и для 9 ($R = \text{Me}$, $J = 3 \text{ cm}^{-1}$). Введение вместо NR фрагмента 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 ($J = -217 \text{ cm}^{-1}$), чем для ВКС салицилидениминов ($X = \text{O}$, $J = -89 \text{ cm}^{-1}$). Для комплексных соединений типа 10 характерен слабый ферромагнетизм: при $X = \text{NTs}$ величина J составляет $+8.4 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4), в случае $X = \text{O}$ – 6.8 cm^{-1} .

Таким образом, варьирование природы азотсодержащих лигандов позволяет получать биядерные ферро-, антиферро- и диамагнитные (сильный антиферромагнитный обмен) комплексы Cu(II) β-аминовинилиминов и оснований Шиффа. Разработанный нами подход к созданию гомоядерных ферромагнитных комплексов в отличие от общепринятых (O. Kahn) путей создания гетерометаллических хелатов с ферромагнитным типом спин-спиновой взаимодействия базируется на рациональном дизайне азотсодержащих лигандных систем [2].



$g = 2.07 \pm 0.02, J = 9.7 \pm 1.1 \text{ K}, zJ' = 0.47 \pm 0.07 \text{ K}$

Рис. 4. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения 10 (X = O)

Робота виконана при фінансовій підтримці програми Президиума РАН "Направлений синтез речовин з заданими властивостями і створення функціональних матеріалів на їх основі" (тема 00-04-17), грант РФФИ (06-03-90892-Мол.а. і гранта президента РФ (НШ-4849.2006.3)

1. Гарновский А.Д., Алексеев В.А., Бурлов А.С., Недзвецкий В.С. // Журн. неорг. хим. – 1991. – Т. 36, № 4. – С. 886. 2. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // Успехи хим. – 2002. – Т. 71, № 11. – С. 1064. 3. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. – Казань, 2005. – С. 117. 4. Еременко И.Л., Новоторцев В.М., Сидоров А.А. и др. // Росс. хим. журн., ЖРХО им. Д.И.Менделеева. – 2004. – Т. 48, № 1. – С. 49. 5. Калинин В.Т., Рахитин Ю.В., Новоторцев В.М. // Успехи хим. – 2003. – Т. 72, № 12. – С. 1123. 6. Овчаренко В.И., Марионина К.Ю., Фокин С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 11. – С. 2304. 7. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // Успехи хим. – 1999. – Т. 68, № 5. – С. 381. 8. Павлицык В.В. // Теор. и экп. хим. – 1997. – № 6. – С. 341. 9. Benelli G., Gatteschi D. // Chem. Rev. – 2002. – Vol. 102. – P. 2369. 10. Costes J.-P., Dahan F., Donnadieu B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – № 2. – P. 363. 11. Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A. // Comprehensive Coordination Chemistry II / Eds. J.A. McCleverty, T.J. Meyer. – Amsterdam, Oxford, 2003. – Vol. 2. – P. 393. 12. Journaux Y., Kahn O., Zarembowitch J. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – Vol. 105, № 26. – P. 7585. 13. Kahn O. Molecular Magnetism. – N. Y., 1993. 14. Kahn O., Galy G., Journaux Y., Condanine H. // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100, № 12. – P. 3931. 15. Kahn O., Galy G., Journaux Y., Morgenstern-Badarau I. // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – Vol. 104, № 8. – P. 2165. 16. Leibeling G., Demeshko S., Bauer-Siebenlist B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2004. – P. 2413. 17. Magnetic Molecular Magnetism / Eds. D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio. – Dordrecht, 1985. 18. Magnetism: Molecular and Supramolecular Perspective / Ed. K.L. Tompson // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 2549–2729. 19. Magnetism: Molecules to materials / Eds. J.S. Miller, M. Drillon. – Berlin, 2001–2004. – Vol. 1–5. 20. Miyasaka H., Lede H., Matsumoto N. et al. // Inorg. Chem. – 1998. – Vol. 37, № 2. – P. 255. 21. Mrozinski J. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 2534. 22. Romade I., Kahn O., Jeannine et al. // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36, № 4. – P. 930. 23. Tuna F., Patron L., Journaux Y. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – № 4. – P. 539. 24. Uraev A.I., Vassichenko I.S., Ilkorski V.N. et al. // Mend. Commun. – 2005. – P. 133. 25. Verdaguer M. // Polyhedron. – 2001. – Vol. 20, № 11–14. – P. 1115.

Надійшла до редколегії 30.01.06

J. Jezierska, Prof., V. Kokozay, Prof., A. Ożarowski, Dr.

EPR IN MODERN COORDINATION CHEMISTRY.

Spin-Spin interactions within Cu(II) pairs of polynuclear complexes

На примерах поли- и гетерополиядерных комплексов рассмотрены особенности обменных взаимодействий между атомами меди (II). Показаны преимущества ЭПР-спектроскопии при исследовании слабых спин-спиновых взаимодействий.

The peculiarities of the exchange interactions between copper(II) atoms are considered for the case of poly- and heteropolynuclear complexes. EPR-spectroscopy has been shown to have advantages for the investigation of weak spin-spin interactions.

EPR spectroscopy is a much more sensitive technique than the measurements of static magnetic susceptibility for investigating the spin-spin interactions smaller than 1 cm^{-1} . Interactions weaker even by three orders of magnitude (of $10^{-2} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) still lead to a characteristic EPR spectrum distinctly different than that for the individual paramagnetic centers.

The splitting of the $S = 1$ levels in zero magnetic field (ZFS) measured by parameter D , for the simplest case of two interacting Cu(II) centers with spins $S_1 = 1/2$ and $S_2 = 1/2$, is demonstrated schematically in fig. 1 for parallel orientation of molecular axis towards the magnetic field direction. Spectra of this kind, consisting of the so-called fine structure lines, are interpreted in terms of the spin Hamiltonian that includes the ZFS parameters D and E :

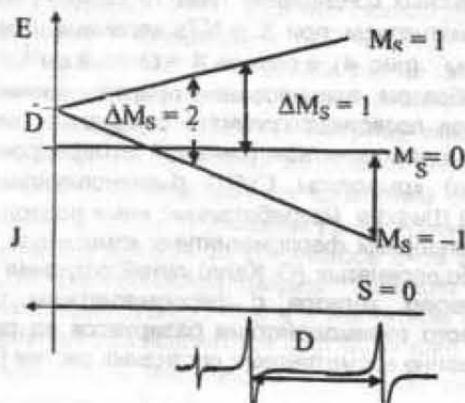


Fig. 1

$$H = \beta B g S + S \cdot A I + D \{ (S_z^2 - (1/3)S(S+1)) \} + E(S_x^2 - S_y^2),$$

where $S = S_1 + S_2 = 1$

$$D = D^{\text{dip}} + D^{\text{ex}},$$

$$D^{\text{ex}} = 1/32 \Delta g_x^2 / J_{x_2-y_2,xy} - 1/16 \Delta g_x^2 / J_{x_2-y_2,yz} - 1/16 \Delta g_y^2 / J_{x_2-y_2,xz}$$

$$D^{\text{dip}} = - (g_x^2 + 1/4g_y^2 + 1/4g_z^2) / \beta^2 r^3$$

When the isotropic exchange $H = JS_1 \cdot S_2$ between two Cu(II) ions is weak, D parameter is usually dominated by dipolar interactions and experimental D value allow to calculate Cu-Cu separation.

Unfortunately, the EPR measurements at common frequencies (corresponding to X- and Q-band) give often the line overlapping because the resonances are too close; some of them are not observed because of limited magnetic field range and ZFS being too large compared to the microwave quantum energy. Such effects, that are especially onerous for systems with $S > 1$, lead to ambiguous results of the experimental spectra simulation.

The aim of this report is to present our previous and recent results on application of X-band and modern HF (high field and high frequency) EPR spectroscopy to discriminate between separate Cu(II) ions and coupled pair of Cu(II) ions coordinated to the same ligands, to observe small differences in the interactions within the pairs of Cu(II) ions in dimeric or tetrameric (homo- and heteronuclear) compounds as well as to find unique structural characteristics of the coordination centers.