

На правах рукописи



ЛЕТЯГИН Глеб Андреевич

**КОМПРЕССИОННАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИНАМИКА  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)  
С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный  
руководитель**

**Романенко Галина Владиславовна**

доктор химических наук, главный научный сотрудник  
Лаборатории многоспиновых координационных соединений

**Официальные  
оппоненты**

**Багрянская Ирина Юрьевна**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,  
руководитель группы Рентгеноструктурного анализа Центра  
спектральных исследований, Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки Новосибирский институт  
органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского  
отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

**Спицына Наталья Германовна**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник;  
ведущий научный сотрудник Лаборатории молекулярных  
проводников и магнетиков, Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки Институт проблем химической  
физики Российской академии наук, г. Черноголовка

**Ведущая  
организация**

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Московский  
государственный университет имени М.В. Ломоносова», г.  
Москва

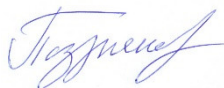
Защита диссертации состоится 30 марта 2022 года в 15-00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 на базе ИХКГ СО РАН по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: [ref\\_dissovet@kinetics.nsc.ru](mailto:ref_dissovet@kinetics.nsc.ru).

Автореферат разослан “ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2022 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Современные технологии немыслимы без широкого применения магнитных материалов. Еще недавно это были исключительно металлы, их сплавы, оксиды и другие бинарные или тройные соединения переходных элементов. Для дальнейшего развития технологий необходимы новые магнитноактивные материалы с не встречавшимися ранее сочетаниями физических свойств. Именно с такими соединениями связано активно развивающееся направление фундаментальных междисциплинарных исследований – дизайн молекулярных магнетиков.

В настоящее время активно ведутся исследования по синтезу молекулярных магнетиков на основе многоспиновых координационных соединений (КС) переходных металлов со стабильными органическими радикалами. Соединения данного класса насыщены парамагнитными центрами (ПМЦ) различной природы, отличающимися значениями g-фактора и спина S. Твердые фазы этих соединений содержат множество каналов обменных взаимодействий между ПМЦ, характер которых чувствителен к внешним воздействиям, что открывает путь к получению функциональных объектов. Наиболее хорошо исследовано влияние изменения температуры на взаимодействия ПМЦ в твердых фазах многоспиновых соединений, тогда как влияние давления изучено в существенно меньшей степени. Поэтому в настоящей работе мы сосредоточили свое внимание на влиянии давления на строение твердых фаз многоспиновых систем и, как следствие, изменениях характера взаимодействий между спинами ПМЦ.

В качестве объекта исследования были выбраны координационные соединения стабильных нитроксильных радикалов (НР). Благодаря широким возможностям органической химии, НР могут быть направленно функционализированы для создания КС, обладающих необходимыми строением и свойствами. К настоящему времени получены КС с НР с необычными хемомеханическими свойствами – «прыгающие» кристаллы, полиядерные соединения, представляющие собой магниты на основе одной молекулы, гетероспиновые комплексы, способные претерпевать переход в магнитно-упорядоченное состояние. Особенно интересны КС Cu(II) с НР из семейства дышащих кристаллов, демонстрирующих термо- и компрессионно-индуцированные магнитные аномалии, подобные наблюдаемым при протекании спин-кроссовера. Кристаллы КС, демонстрирующих такие эффекты, перспективны в плане создания на их основе сенсоров температуры или давления.

В структурах КС Cu(II) с НР присутствуют гетероспиновые обменные кластеры  $\{>N-O\cdot-Cu^{2+}\}$  или  $\{>N-O\cdot-Cu^{2+}-O\cdot-N<\}$ , содержащие в результате координации радикальных центров парамагнитных лигандов ио-

ном  $\text{Cu}^{2+}$  два или более парамагнитных центра. Изменение температуры способно провоцировать изменение общего спина гетероспинового кластера в результате трансформации геометрии искажённого октаэдрического окружения атома  $\text{Cu}$ , что проявляется в виде аномалий температурной зависимости эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ ). Характер и температура магнито-структурного перехода КС  $\text{Cu(II)}$  с НР очень чувствительны к изменению многих факторов, таких как электронное строение лигандов, в т.ч. НР, смена заместителей в НР, внутри- и межмолекулярные взаимодействия, в частности, контакты между некоординированными нитроксильными группами, упаковка структурных фрагментов, наличие в структуре включенных молекул растворителя, а также приложение внешнего давления.

Магнито-структурные корреляции, обнаруженные при помощи химически реализуемых подходов к изменению строения соединений, ограничены химическим шагом варьирования заместителей. Из-за чего их полезно дополнить изучением влияния физических факторов, допускающих плавное, а не дискретное воздействие на кристаллическую структуру. Этим обусловлена ценность исследований по влиянию внешнего давления на структуру и свойства соединений. Более того, его приложение способно вызывать изменения кристаллической структуры соединений, не достижимые изменением температуры при атмосферном давлении, благодаря чему можно добиться качественного улучшения понимания процессов магнито-структурных фазовых переходов. Кроме того, информация об отклике структур КС  $\text{Cu(II)}$  с НР на приложение внешнего давления необходима для определения областей применения данных соединений в качестве сенсоров внешнего давления. Таким образом, данная работа связана с решением одной из актуальных проблем молекулярного магнетизма – выявлении корреляций между откликом структуры и магнитных свойств на внешние воздействия, в т.ч. в условиях повышенного давления.

### **Степень разработанности темы исследования**

Синтез КС  $\text{Cu(II)}$  с НР, проявляющих магнито-структурные аномалии, а также изучение строения и термомагнитных свойств этих соединений активно ведётся с начала 1990-х годов. На данный момент исследование строения магнитноактивных соединений методом рентгеноструктурного анализа в широком интервале температур стало неотъемлемой частью их характеристики, поскольку без этой информации невозможно объяснить возникновение аномалий на термомагнитных кривых. Исследования трансформаций кристаллической структуры под давлением проводятся заметно реже в связи с техническими сложностями высокобарических экспериментов. Данные по компрессионной динамике структуры КС  $\text{Cu(II)}$  с НР до начала работ по теме данной диссертации в литературе отсутствова-

ли. Всего для трёх комплексов Cu(II) с НР были исследованы и опубликованы термомагнитные свойства в условиях повышенного внешнего давления (до ~0.8 ГПа), которые показали их аномально высокую чувствительность к внешнему давлению, существенно превосходящую спин-кроссоверные аналоги на основе комплексов железа. Полное отсутствие экспериментальных данных по изменению структур КС Cu(II) с НР под воздействием высокого давления определило цель исследования.

### **Цели и задачи исследования**

Цель работы – изучение методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов трансформаций кристаллической и молекулярной структуры комплексов гексафторацетилацетоната Cu(II) с нитроксильными радикалами, для которых зарегистрированы аномалии на термомагнитных кривых, в широком диапазоне температур и/или давлений для выявления корреляций «структура-магнитные свойства».

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- изучить влияние давления на кристаллические структуры полимерно-цепочечных комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$  (R = Me, Et, Allyl);
- установить причины возникновения термоиндуцированных магнитных аномалий для молекулярных комплексов Cu(II) с НР.

### **Научная новизна работы**

Установлены строение и температурно-индуцированные деформации кристаллических структур 11 новых комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с НР.

Впервые при давлении до ~1 ГПа исследованы трансформации кристаллических структур четырех полимерно-цепочечных комплексов из класса КС Cu(II) с НР, что экспериментально подтвердило их аномально высокую чувствительность к внешнему давлению. Показано, что для кристаллов комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$  приложение давления ~0.8 ГПа вызывает существенные перестройки структур, приводящие к реализации термически недостижимого при атмосферном давлении низкоспинового состояния, что качественно отличает их от наблюдаемых при понижении температуры. Для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$  установлено, что незначительные деформации полимерной цепочки, возникающие в области давлений менее 0.1 ГПа, препятствуют смещению парамагнитных центров (ПМЦ) и, соответственно, вызывают подавлению спинового перехода.

Происходящая в результате фазового перехода значительная деформация молекулы комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ , демонстрирующего гигантский термический гистерезис магнитных свойств, является причиной разрушения кристаллов.

Показано, что магнитные свойства серии сольватов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$  чувствительны к типу упаковки молекул в кристаллической структуре, тогда как зависимость от типа гостевой молекулы не столь выражена.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Впервые получены экспериментальные данные о строении комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  с НР в условиях повышенного давления. Для кристаллов полимерно-цепочечных комплексов структурно подтверждена аномально высокая чувствительность к внешнему давлению. В перспективе полученные данные создадут фундамент для практического применения исследованных комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  с НР в качестве высокочувствительных сенсоров внешнего давления, функционирующих в условиях рентгеноструктурного (РС) или магнетохимического эксперимента.

Результаты исследования термоиндуцированных изменений кристаллической структуры комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ , демонстрирующего гигантский термический гистерезис магнитных свойств, позволили дать рациональное объяснение наблюдаемым термомагнитным свойствам.

Полученные в ходе данного исследования в широком диапазоне температур или давлений данные о структурах КС  $\text{Cu}(\text{II})$  с НР депонированы в Кембриджском банке структурных данных и находятся в свободном доступе. Они внесли существенный вклад в наработанную базу знаний по корреляциям «структура-свойства», что может быть использовано, как для рационального дизайна нитроксидов с целью последующего синтеза комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  с ними, демонстрирующих желаемые магнитные свойства, так и для теоретических и квантово-химических исследований свойств данных объектов.

### **Методология и методы исследования**

В качестве основного метода исследования в диссертационной работе использовалась монокристаллическая рентгеновская дифракция при варьируемой температуре в области 30-350 К или гидростатическом давлении от  $10^{-4}$  до 1.2 ГПа, создаваемом в ячейке с алмазными наковальнями.

### **Положения, выносимые на защиту**

- Экспериментальное подтверждение компрессионно-индуцированных структурно-магнитных переходов в кристаллах цепочно-полимерных комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с пирозолил-замещенными НР.
- Особенности термоиндуцированных структурно-магнитных фазовых переходов в молекулярных комплексах  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{PyEt}}$ .
- Структурное подтверждение гигантского термического гистерезиса (более 100 К) для молекулярного комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ .

- Влияние особенностей расположения сольватных молекул в молекулярных кристаллах  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$  на температурно-индуцированные изменения геометрии гетероспиновых комплексов и терромагнитные свойства соединений.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Достоверность выводов и результатов обеспечена использованием апробированных современных экспериментальных методов рентгеновской дифракции. Полученные данные согласуются с результатами магнетохимических, спектроскопических (ИК и ЭПР) и квантово-химических исследований. Значимость результатов работы признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых международных и российских журналах соответствующей тематики.

### **Личный вклад соискателя**

Вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, проведении всех этапов монокристалльных рентгенодифракционных исследований при атмосферном давлении и варьировании температуры, в условиях повышенного давления, визуализации и анализе полученных данных, выявлении магнито-структурных корреляций. Автор участвовал в постановке задач и разработке плана исследований. Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ. Высокобарические РС эксперименты для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_2$ -II при давлениях 0.23–0.75 ГПа проведены А.В. Полушкиным (магистрант НГУ). РС эксперименты для  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{*PyEt}})_2]$ , а также предварительная серия «А» экспериментов для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$  проведены совместно с Д.П. Зверевой (студентка НГУ).

### **Апробация результатов**

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих школах и конференциях: IUCr High-Pressure Workshop 2021 (Новосибирск, Россия, 2021), IX и X Национальные кристаллохимические конференции, (Суздаль, Россия, 2018 г. и Приэльбрусье, Россия, 2021 г.), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2021), V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2019 (Новосибирск, Россия, 2019), 11-ый Японско-Российский семинар “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices” (Awaji, Japan, 2017), 2-ая школа молодых ученых "Design of magnetoactive compounds" (Иркутск, Россия, 2017), 55-ая Международная научная студенческая конференция (МНСК–2017, Новосибирск, Россия, 2017). Доклады на X Национальной кристаллохимической конференции и 2-ой Школе молодых

ученых "Design of magnetoactive compounds" отмечены дипломами Оргкомитетов.

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексированных в базах данных Web of Science и Scopus, и тезисы 8 докладов на международных и российских научных конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и основных выводов, списка используемых сокращений, списка литературы и приложения. Полный объем диссертации составляет 158 страниц с 60 рисунками и 26 таблицами (из них 15 в приложении). Список литературы содержит 218 наименований.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международного томографического центра» Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), в рамках проектов РФФ 18-13-00380 (руководитель В.И. Овчаренко), РФФ 17-13-01022 (руководитель Г.В. Романенко), РФФИ 18-33-00491 (руководитель Н.А. Артюхова), и СП-5633.2021.5 (Стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам).

### **Соответствие специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества**

Диссертационная работа соответствует п. 2 «Структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях» Паспорта данной специальности.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *Введении* обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре (*Глава 1*), посвящённом влиянию внешнего давления на структуру и свойства магнитноактивных соединений, приводится базовое описание современных методов создания высокого давления и избранные примеры компрессионно-индуцированных эффектов и магнито-структурных корреляций, обнаруженные для молекулярных магнетиков. Сделан акцент на свойства дышащих кристаллов КС Cu(II) с нитроксилами, обладающих аномально-высокой чувствительностью к внешнему давлению. В Экспериментальной части (*Глава 2*) описаны экспериментальные методики, использованное оборудование и особенности проведённых экспериментов.

В *Главе 3* представлены результаты по температурной и компрессионной динамике кристаллических структур ряда комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами и их обсуждение.

В *Разделе 3.1* приведены данные по температурно-индуцированным изменениям молекулярной и кристаллической структуры биядерного молекулярного комплекса Cu(II) с нитроксидом  $L^{PyEt}$   $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$ , демонстрирующего гигантский гистерезис терромагнитных свойств (более 100 К).

В centrosymmetric молекулах  $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$  парамагнитный лиганд  $L^{PyEt}$  выполняет мостиковую функцию, связывая два фрагмента  $Cu(hfac)_2$  (рис. 1). В исходной структуре при 295 К атом  $O_{NO}$  и один из  $O_{hfac}$  занимают аксиальные положения в Cu-бипирамиде с расстояниями Cu–O 2.490(3) и 2.268(3) Å соответственно, а 3 атома  $O_{hfac}$  и  $N_{Py}$  (Cu–O/N ~ 2.0 Å) находятся в экваториальной плоскости.

Исследование магнитных свойств поликристаллического образца  $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$  при многократном повторении циклов охлаждения-нагревание показало, что величина  $\mu_{эфф}$  при 300 К (3.67  $\mu_B$ ) близка к теоретическому значению для 4 невзаимодействующих ПМЦ со спинами  $S = 1/2$ : двух ионов Cu(II) и двух НР. При первом охлаждении поликристаллических образцов наблюдается резкое сокращение  $\mu_{эфф}$  при 240 К и последующее плавное уменьшение до 0.28  $\mu_B$  при 5 К (рис. 2). Однако при на-

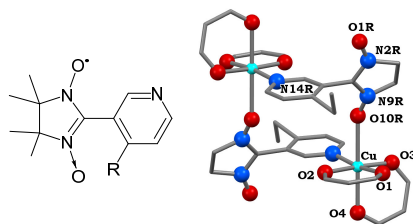
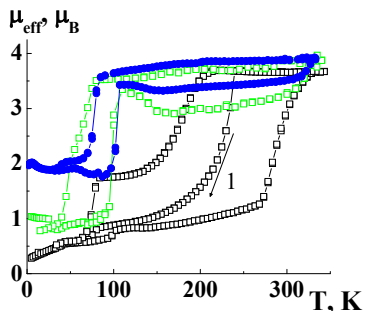


Рис. 1. (а) Схема НР  $L^{PyR}$ ; (б) строение молекулы  $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$  при 295 К.

гревании образца резкое увеличение  $\mu_{\text{эфф}}$  происходит выше 270 К, а первоначальное значение в 3.67  $\mu_B$  достигается только выше 330 К. При следующем охлаждении резкое уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  происходит при более низких температурах (200-150 К), а стабильное магнитное поведение достигается после повторения циклов охлаждения-нагревания 5-7 раз. При каждом охлаждении и последующем нагревании образца происходит его разрушение на более мелкие частицы и в итоге поликристаллический образец превращается в мелкодисперсный порошок, зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для которого подобна наблюдаемой для предварительно растертых кристаллов. Данные магнетохимических измерений согласуются с результатами ИК и ЭПР исследований, которые также подтверждают, что для образца, прошедшего  $\sim 10$  циклов охлаждения / нагревания, трансформация наблюдается при охлаждении в области 80-110 К и 70 К, а возвращение спектров к исходным – после нагрева образца до 350 К.

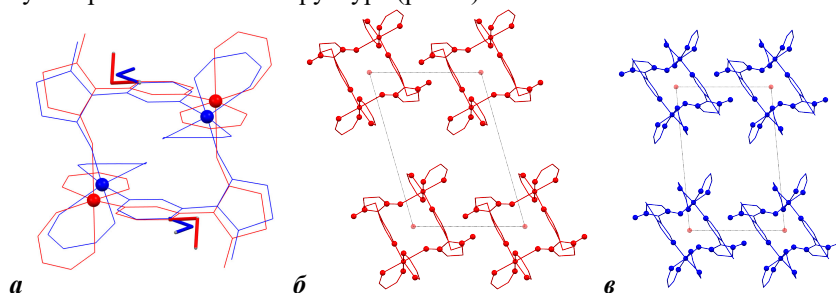
Поскольку магнито-структурные фазовые переходы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$  сопровождаются заметным гистерезисом, для установления изменений структуры был проведён ряд РС исследований с различной пробоподготовкой образцов: постепенное охлаждение кристалла от 295 до 150 К; предварительное охлаждению до  $\sim 80$  К с последующими структурными экспериментами при  $T = 100 \div 290$  К; с охлаждением до  $\sim 80$  К с последующим нагревом до 325 или 350 К и далее проведением экспериментов при  $T = 120 \div 295$  К.

В исходной структуре при комнатной температуре атом  $\text{O}_{\text{NO}}$  и один из  $\text{O}_{\text{hfac}}$  занимают аксиальные положения в Cu-бипирамиде с расстояниями Cu–O 2.490(3) и 2.268(3) Å соответственно, остальные атомы  $\text{O}_{\text{hfac}}$  (Cu–O 1.959(2)-1.963(3) Å) и атом  $\text{N}_{\text{Py}}$  (2.010(3) Å) находятся в экваториальной плоскости. Угол Cu–O<sub>NO</sub>–N составляет 148.7(3)°. Расстояние Cu...Cu внутри димера равно 6.8719(9) Å; угол между плоскостями нитронилнитроксильного фрагмента {O←N=C-N•O} (CN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и пиридинового цикла (Py), и Py с плоскостью Et-группы равны соответственно 70.9° и 73.3°. В структуре низкотемпературной фазы изменяется направление удлиненной оси Cu-бипирамиды, атомы  $\text{O}_{\text{NO}}$  и  $\text{O}_{\text{hfac}}$  оказываются в экваториальной плоскости бипирамиды с расстояниями при 100 К Cu–O 1.972(2) и 1.991(2) Å, а



**Рис. 2.** Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для поликристаллического образца  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$  при многократном повторении циклов охлаждения-нагревания (1 цикл – черные, 20 цикл – зеленые) и растертого в ступке (–●–)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ .

аксиальные позиции занимают два  $O_{\text{hfac}}$  ( $\approx 2.3 \text{ \AA}$ ), чем и вызвано сокращение величины  $\mu_{\text{эфф}}$  при охлаждении. Кроме того, существенно деформируются лиганды  $L^{\text{PyEt}}$ : на  $15^\circ$  уменьшился угол  $(\text{CN}_2\text{O}_2)\text{-Py}$ , а Et группа развернулась в плоскость пиридинового кольца –  $\angle\text{Py-Et}$  стал равен  $8.0^\circ$ , в результате расстояния  $\text{Cu}\dots\text{Cu}$  в димере сокращаются более чем на  $1 \text{ \AA}$  (до  $5.7727(6) \text{ \AA}$ ), что приводит к существенному взаимному смещению молекул в кристаллической структуре (рис. 3).



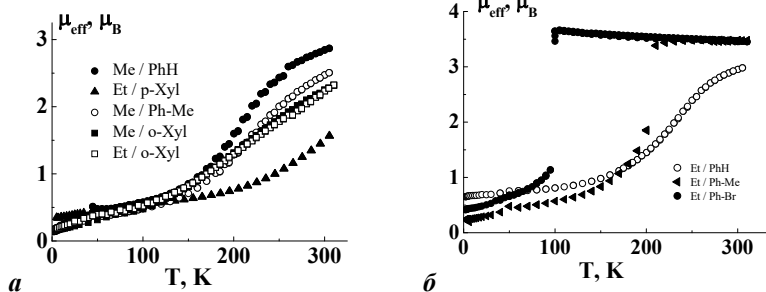
**Рис. 3.** Различия в строении молекулы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$  (а) и упаковке молекул в твердой фазе (б,в) при **295 К** и **100 К**.

Было установлено, что кристаллы низкотемпературной фазы, полученные охлаждением кристалла высокотемпературной фазы ниже  $150 \text{ К}$ , могут быть "перегреты": они стабильны более  $\sim 10$  часов при температурах до  $295 \text{ К}$ . Тогда как нагрев кристалла низкотемпературной фазы до  $350 \text{ К}$  вызывает переход к исходной структуре. Примечательно, что в результате нагрева до  $325 \text{ К}$  структура оказывается близка к таковой для высокотемпературной фазы, но демонстрирует более короткие расстояния  $\text{Cu-O}_{\text{NO}}$  (на  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ ). Наблюдаемое сокращение расстояния  $\text{Cu-O}_{\text{NO}}$  было интерпретировано в модели твердого раствора: доля низкотемпературной фазы в экспериментах при  $240$  и  $120 \text{ К}$  (после нагрева до  $325 \text{ К}$ ) была оценена как  $0.195$  и  $0.241$  соответственно. Итак, стерические препятствия для перехода в низкотемпературную фазу весьма существенны – именно этим может объясняться гигантская ширина гистерезиса, а также разрушение монокристаллов в процессе фазового перехода.

В Разделе 3.2 рассматривается эффект варьирования растворителя (Solv) в структурах кристаллосольватов серии биядерных комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ). Включение молекул растворителя в кристаллическую структуру соединения способно оказывать существенное влияние на строение молекул КС и, как следствие, является эффективным способом контроля магнитных свойств соединения, что, в частности, было продемонстрировано на примере полимерно-цепочечных КС из семейства дышащих кристаллов. Рассмотренный выше биядерный комплекс

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$  демонстрирует магнито-структурный переход с гигантским гистерезисом, тогда как для изоструктурного ему комплекса с метилзамещённым НР –  $\text{L}^{\text{PyMe}}$  – во всем исследованном диапазоне температур магнитные аномалии не были зарегистрированы. Сольваты  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ; для комплекса с  $\text{L}^{\text{Me}}$   $\text{Solv} =$  бензол, толуол и *o*-ксилол, с  $\text{L}^{\text{Et}}$  –  $\text{Solv} =$  бензол, толуол, бромбензол, *o*- и *p*-ксилол) исследованы методами РСА и магнетохимии с целью установить эффекты от введения и варьирования молекул  $\text{Solv}$ .

Было установлено, что все рассмотренные сольваты при охлаждении демонстрируют уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  и не проявляют гистерезиса, значения  $\mu_{\text{эфф}}$  (менее  $0.67 \mu_{\text{B}}$ ) при 5 К соответствуют антиферромагнитно-связанному состоянию гетероспиновых кластеров (рис. 4). Анализ кристаллических структур позволил разделить рассмотренные сольваты на две группы изоструктурных комплексов в зависимости от мотива упаковки молекул в твёрдой фазе и сингонии, в которой они кристаллизуются. Центросимметричные биядерные гетероспиновые молекулы, представленные в структурах сольватов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$  по строению аналогичны таковым в структуре  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2$ .



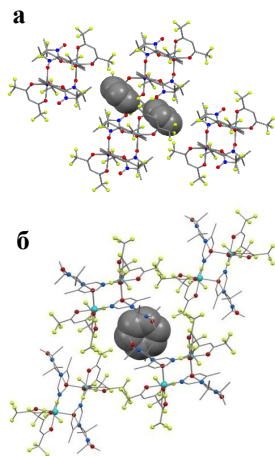
**Рис. 4.** Экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для моноклинных сольватов (а)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{Solv} = \text{PhH}$  (●),  $\text{PhMe}$  (○) и *o*-Xyl (■)),  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{Solv} = \text{o-Xyl}$  (□) и *p*-Xyl (▲)) и триклинных сольватов (б)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhH}$  (○),  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhCH}_3$  (▲) и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$  (●).

В моноклинной сингонии (ПГС  $P2_1/c$ ) кристаллизуются все рассмотренные  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{Solv} =$  бензол, толуол и *o*-ксилол), а также  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$  (где  $\text{Solv} = \text{o-}$  и *n*-ксилол). Кристаллосольваты отличаются существенно более короткими расстояниями  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$  ( $1.997(2)$ – $2.150(2)$  Å) при 295 К от несольватированных комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2$  ( $2.465(4)$ – $2.490(3)$  Å). Вытянутую ось квадратной-бипирамиды окружения атома  $\text{Cu}$  в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$  уже при комнатной температуре занимают  $\text{O}_{\text{hfac}}$  ( $\approx 2.2$  Å). Аналогичная геометрия  $\text{Cu}$ -бипирамиды для сольватов с  $\text{L}^{\text{PyMe}}$  достигается после уменьшения температуры до 100–150 К: расстоя-

ния Cu—O<sub>NO</sub> сокращаются до 1.970(1)–1.979(1) Å. Для сольватов комплексов с L<sup>PyEt</sup> при 100–150 К также наблюдается сокращение длин связей Cu—O<sub>NO</sub> до 1.951(6)–1.974(7) Å. Терромагнитные свойства для моноклинных сольватов схожи: спиновый переход при комнатной температуре всё ещё не завершён. Наблюдаемое при охлаждении плавное снижение  $\mu_{\text{эфф}}$  до значения  $\sim 0.2 \mu_{\text{B}}$  согласуется с обнаруженным сокращением расстояний Cu—O<sub>NO</sub> (см. рис. 4а).

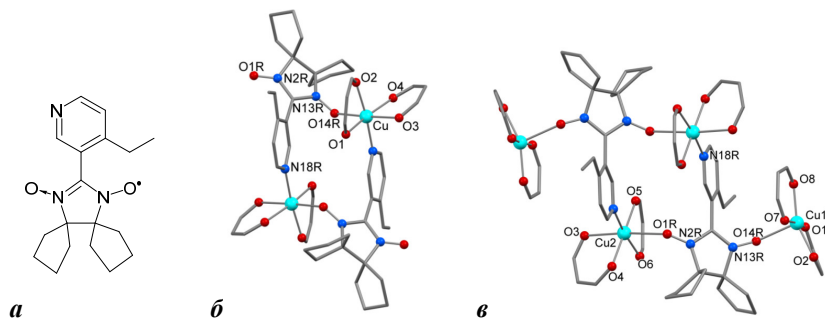
Сольватные комплексы [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyEt</sup>]<sub>2</sub>•Solv с бензолом, бромбензолом и толуолом, отличаются от рассмотренных выше кристаллов более низкой симметрией (триклинной, ПГС  $P\bar{1}$ ), упаковкой молекул, расположением молекул растворителя (рис. 5) и значительно большими расстояниями Cu—O<sub>NO</sub> (2.201(2)–2.356(2) Å) в координационных узлах. Магнитные свойства комплексов оказались более чувствительны к типу включенной молекулы (см. рис. 4). При 295 К величина  $\mu_{\text{эфф}}$  для толуольного и бромбензольного сольватов – 3.48  $\mu_{\text{B}}$  – соответствует четырем невзаимодействующим ПМЦ со спином  $S = 1/2$  и  $g = 2$ . При понижении температуры резкое снижение  $\mu_{\text{эфф}}$  для бромбензольного сольвата наблюдается при 100 К, для толуольного – около 200 К, тогда как бензольный сольват демонстрирует плавное снижение  $\mu_{\text{эфф}}$  в области 300→100 К, причем при комнатной температуре спиновый переход ещё не завершён, что согласуется с характером изменения геометрии обменных кластеров  $\{>N-O-Cu^{2+}\}$ . Сольваты с PhBr и PhMe демонстрируют резкое сокращение расстояния Cu—O<sub>NO</sub> на 0.325 и 0.253 Å соответственно при охлаждении менее чем на 50 К. Напротив, в [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyEt</sup>]<sub>2</sub>•PhH расстояние Cu—O<sub>NO</sub> уже при комнатной температуре на  $\sim 0,1$  Å короче, чем в сольватах с PhMe и PhBr, т.е. наблюдается твердый раствор высоко- и низкотемпературной фаз. При охлаждении [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyEt</sup>]<sub>2</sub>•PhH плавно нарастает доля низкотемпературной фазы в твердом растворе, что регистрируется по уменьшению длины связи Cu—O<sub>NO</sub> и величины  $\mu_{\text{эфф}}$ .

Таким образом, удалось установить, что магнитные свойства исследованных кристаллосольватов малочувствительны к типу отдельной сольватной молекулы (за исключением пары сольватов [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyEt</sup>]<sub>2</sub>•PhBr и [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyEt</sup>]<sub>2</sub>•PhMe), но чувствительны к смене упаковки.



**Рис. 5.** Сравнение строения сольватов [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PyR</sup>]<sub>2</sub>•PhH, где R = Me (а) и Et (б).

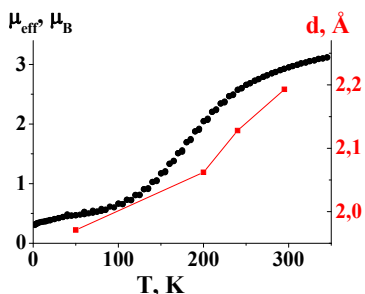
В Разделе 3.3 представлены температурно-индуцированные трансформации комплексов с нитронилнитроксилами  $L^{*PyEt}$   $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$  и  $[[Cu(hfac)_2]_4(L^{*PyEt})_2]$ .  $L^{*PyEt}$  содержит спироциклопентильные заместители в 4 и 5 положениях 2-имидазолинового цикла (рис. 6а), тогда как радикалы  $L^{PyR}$ , рассмотренные выше, содержат четыре метильных заместителя в указанных положениях имидазолинового цикла. В данном разделе рассматриваются эффекты, вызванные варьированием заместителей 2-имидазолинового цикла НР.



**Рис. 6.** (а) Структурная формула  $L^{*PyEt}$ ; строение молекул  $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$  (б) и  $[[Cu(hfac)_2]_4(L^{*PyEt})_2]$  (в) при 295 К.

Твердая фаза  $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$  образована центросимметричными биядерными молекулами (см. рис. 6б), такого же строения, как и рассмотренный выше  $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$ . Но, в отличие от комплекса с  $L^{PyEt}$ , для  $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$  не фиксируется гистерезис на температурной зависимости  $\mu_{эфф}$ , кристаллы в процессе магнито-структурного перехода не разрушаются. Уже при комнатной температуре твердая фаза  $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$  представляет собой твердый раствор высоко и низкотемпературных фаз с относительно коротким  $Cu-O_{NO}$  (2.193(2) Å). При охлаждении кристаллов  $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$  наблюдается плавное сокращение расстояния  $Cu-O_{NO}$  и уменьшение величины  $\mu_{эфф}$ , что вызвано ростом доли низкотемпературной фазы (рис. 7).

Твердая фаза  $[[Cu(hfac)_2]_4(L^{*PyEt})_2]$  образована тетрадерными центросимметричными молекулами, содержащими циклический фрагмент, аналогичный по строению биядерному  $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$ . В тетрадерных



**Рис. 7.** Температурная зависимость  $\mu_{эфф}$  и расстояния  $Cu-O_{NO}$  для  $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$ .

молекулах оба атома  $O_{NO}$  нитроксила координированы: один – атомом Cu1 терминального фрагмента  $[Cu(hfac)_2]$ , а другой – Cu2 циклического фрагмента (см. рис. 6в). Координационный полиэдр атома Cu1 – квадратная пирамида с атомом  $O_{NO}$  в вершине ( $Cu-O$  2.276(4) Å) и четырьмя атомами  $O_{hfac}$  в основании ( $\approx 1.9$  Å). Окружение атома Cu2 – вытянутый октаэдр с удлинённой осью  $O_{NO}-Cu-O_{hfac}$  и относительно большим расстоянием  $Cu2-O_{NO}$  2.553(4) Å.

Для данного комплекса РС исследование установило наличие двух структурных фазовых переходов – при  $\sim 152$  и  $\sim 120$  К. Причем второй оказался сопряженным с магнитным фазовым переходом. Было показано, что охлаждение до 150 К вызывает образование сверхструктуры (параметр элементарной ячейки  $b$  возрастает в три раза). При этом, соответственно, втрое увеличивается кристаллографически независимая часть структуры: от половины центросимметричной молекулы (в интервале 295 до 154 К) до половины центросимметричной молекулы и одной нецентросимметричной молекулы при 150 К, отличающихся положением Et группы. При этом геометрия обменных кластеров принципиально не меняется. Дальнейшее охлаждение до 100 К приводит к новой сверхструктуре: параметр  $b$  приближается к первоначальному значению, тогда как  $a$  удваивается. Кристаллографически независимой частью при 100 К является одна нецентросимметричная молекула, у которой Et группы развёрнуты в разные стороны, и существенно различается геометрия окружения терминальных атомов Cu. Вершину квадратной пирамиды одного из терминальных атомов Cu по-прежнему занимает атом  $O_{NO}$  (2.281(3) Å), а у второго атом  $O_{NO}$  переместился в основание пирамиды (1.954(3) Å).

Наблюдаемые изменения структуры объясняют терромагнитные свойства  $[[Cu(hfac)_2]_4(L^{*PyEt})_2]$ : резкое сокращение расстояния  $Cu-O_{NO}$  служит причиной возникновения сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера в обменных кластерах  $\{>N-O-Cu^{2+}\}$ ; приводящих, в свою очередь, к полной компенсации в них спинов ПМЦ, что проявляется в виде резкого уменьшения величины  $\mu_{эфф}$  в районе 122 К (рис. 8). Однако в половине терминальных фрагментов  $[Cu(hfac)_2]$  и циклическом фрагменте длина связи  $Cu-O_{NO}$  изменяется мало, сохраняется ферромагнитный обмен в

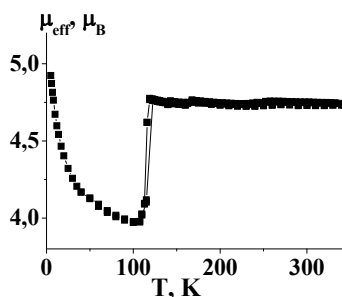
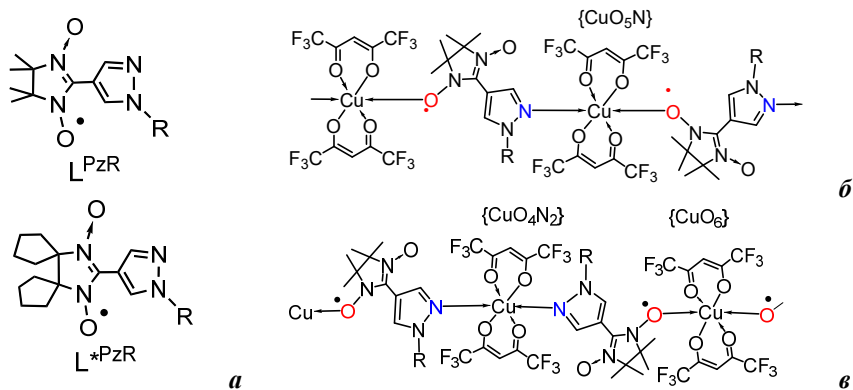


Рис. 8. Зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для  $[[Cu(hfac)_2]_4(L^{*PyEt})_2]$ .

кластерах  $\{>N-O\cdot-Cu^{2+}\}$ , в результате при охлаждении ниже 100 К наблюдается постепенный рост величины  $\mu_{эфф}$ .

Таким образом, структурные перестройки для  $[[Cu(hfac)_2]_4(L^{*PyEt})_2]$  сопровождаются последовательным образованием сверхструктур. Хотя тетраядерный комплекс содержит циклический фрагмент, аналогичный по строению  $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$ , основные трансформации структуры наблюдаются не в циклическом фрагменте, а в окружении терминального атома Cu. Обнаружено, что при охлаждении Et-заместитель НР активно разворачивался, в связи с чем можно предположить, что именно структурная динамика данного заместителя оказывает существенное влияние на наблюдаемые структурно-магнитные аномалии данного КС.

В Разделе 3.4 представлены результаты исследования компрессионно-индуцированной динамики структур дышащих кристаллов гетероспиновых полимерно-цепочечных комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами. Высокое внешнее давление – фактор способный вызывать изменения в структуре и магнитных свойствах, принципиально отличные от термоиндуцированных эффектов, причем его влияние на структуру соединений исследуется относительно редко, а для комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами такие исследования не были представлено до начала работ по теме данной диссертации.



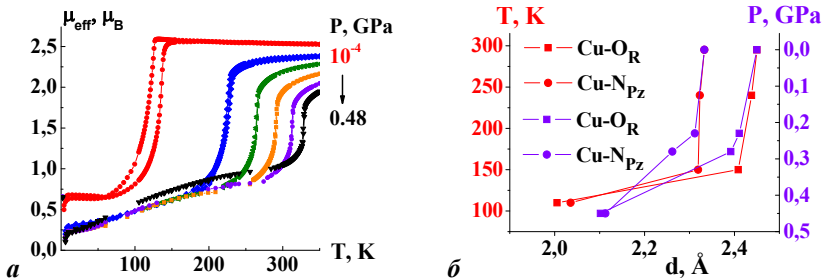
**Рис. 9.** Схема строения нитроксидов  $L^{PzR}$  и  $L^{*PzR}$  (а) и цепей с мотивом «голова-хвост» (б) и «голова-голова» (в).

Ранее было установлено, что комплексы  $Cu(hfac)_2$  с пиразолил-замещенными нитронилнитроксидными радикалами  $L^{*PzEt}$  и  $L^{PzR}$ , где  $R = Me, Et, Allyl$  ( $-CH_2CH=CH_2$ ), могут кристаллизоваться в виде полимерных цепей с мотивом цепи «голова-хвост» или «голова-голова» (рис. 9). Данные комплексы проявляют обратимые магнито-структурные переходы при



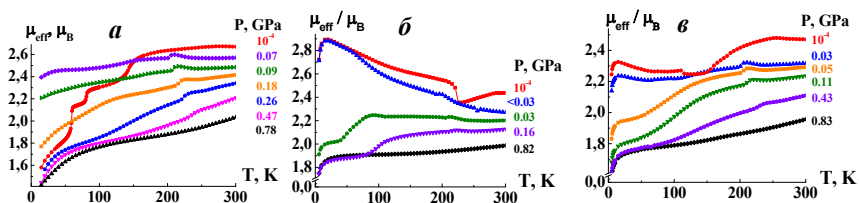
атмосферном давлении, которые заключаются в изменении характера обменных взаимодействий между спинами ПМЦ: ионом Cu(II) и радикалом, вызванном изменением расстояния между атомом Cu и атомом O<sub>NO</sub> нитроксильной группы – сменой направления удлиненной ян-теллеровской оси в квадратно-бипирамидальном окружении Cu(II). Насыщенность компонентами органической природы и связанное с этим существенное изменение объема элементарной ячейки при фазовом переходе предполагает аномально высокую чувствительность данных соединений к внешнему давлению, что и было показано в результате исследований термомангнитных свойств этих комплексов в области давления до 1 ГПа в интервале температур 5-300 К. С целью установить причину обнаруженных компрессионно-индуцированных изменений магнитных свойств был проведен ряд рентгеноструктурных экспериментов при повышенном давлении до ≈1 ГПа.

При атмосферном давлении полимерно-цепочечный комплекс [Cu(hfac)<sub>2</sub>L\*<sup>PzEt</sup>] с мотивом полимерной цепи голова-хвост претерпевает резкий магнито-структурный переход в области 120–130 К. При этом во всех координационных узлах {CuO<sub>5</sub>N}, представляющих собой обменные кластеры {>N–O•–Cu<sup>2+</sup>}, происходит смена направления ян-теллеровской оси с N<sub>Pz</sub>–Cu–O<sub>NO</sub> (Cu–O<sub>NO</sub> 2.451(2) Å при 295 К) на O<sub>hfac</sub>–Cu–O<sub>hfac</sub> и длина связи Cu–O<sub>NO</sub> сокращается на 0.433 Å, что сопровождается возникновением сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия между неспаренными электронами меди и радикала. В результате комплекс становится диамагнитным. Приложенное гидростатическое давление повышает температуру перехода (T<sub>c</sub>) [Cu(hfac)<sub>2</sub>L\*<sup>PzEt</sup>] (dT<sub>c</sub>/dp = 290±15 КГПа<sup>-1</sup>), в результате при ~0.4 ГПа и 300 К величина μ<sub>эфф</sub> соответствует антиферромагнитно-связанному состоянию обменных кластеров. Проведённое РС исследование показало, что характер температурно- и компрессионно-индуцированных трансформаций структуры [Cu(hfac)<sub>2</sub>L\*<sup>PzEt</sup>] аналогичен: при 0.45 ГПа расстояние Cu–O<sub>NO</sub> (2.103(17) Å) близко к значению, характерному для экваториально координированного атома O<sub>NO</sub>, что приводит к уменьшению эффективного магнитного момента (рис. 10).

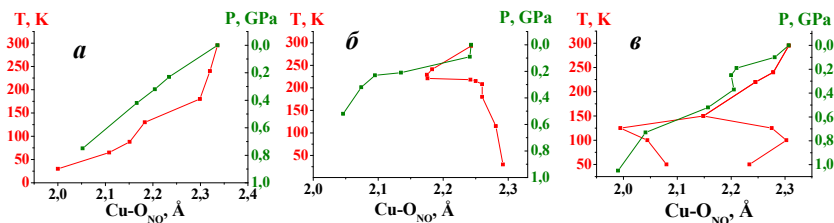


**Рис. 10.** (а) Экспериментальные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  под давлением для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ ; (б) зависимость расстояний Cu–O<sub>NO</sub> и Cu–N от температуры (при  $P \approx 1$  атм, красные значки) и давления (при  $T = 300$  К, фиолетовые значки).

Твердые фазы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -II и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$ , где  $R = \text{Et}, \text{Allyl}$  образованы полимерными цепями с мотивом «голова-голова». В цепях такого типа чередуются координационные узлы  $\{\text{CuO}_6\}$ , представляющие собой трехспиновые обменные кластеры  $\{>\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{Cu}(\text{II})\cdot\text{O}\cdot\text{N}<\}$ , и односпиновые узлы  $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$ . Окружение всех атомов Cu – квадратные бипирамиды, аксиальные положения во всех узлах  $\{\text{CuO}_6\}$  при обычных условиях занимают атомы O<sub>NO</sub> (Cu–O 2.243(3)–2.336(1) Å), экваториальная плоскость образована четырьмя атомами O<sub>hfac</sub>. Однако несмотря на сходство заместителей НР упаковка цепей различается, и, как было показано ранее, различаются температурно-индуцированная динамика структуры и магнитные свойства при атмосферном давлении (рис. 11). В результате, для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -II наблюдается относительно плавное ступенчатое уменьшение величины эффективного магнитного момента при охлаждении. Тогда как для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$  после первоначального плавного уменьшения  $\mu_{\text{эфф}}$  при понижении температуры от 300 К до  $\sim 225$  К для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  и до  $\sim 130$  К для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$  при дальнейшем понижении температуры наблюдается рост значения  $\mu_{\text{эфф}}$ .



**Рис. 11.** Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -II (а)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  (б) и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$  (в) при разном внешнем давлении.



**Рис. 12.** Зависимости длин связей Cu-O<sub>NO</sub> от температуры и давления: [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzMe</sup>]-II (а), [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzEt</sup>] (б), [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzAllyl</sup>] (в).

Свойства [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzMe</sup>]-II объясняются в модели твердого раствора: по мере охлаждения от 300 к 30 К расстояние Cu-O<sub>NO</sub> в узлах {CuO<sub>6</sub>} ступенчато сокращается на 0.336 Å (рис. 12а) в связи нарастанием доли низкотемпературной фазы, в которой обменные кластеры находятся в антиферромагнитно-связанном состоянии.

В [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzEt</sup>] при охлаждении кристаллов в диапазоне от 300 до 226 К расстояния Cu-O<sub>NO</sub> и Cu-N плавно сокращаются (см. рис. 12б), а затем при ~225 К скачком уменьшаются расстояния Cu-N и увеличиваются расстояния Cu-O<sub>NO</sub>, что объясняет резкое возрастание  $\mu_{эфф}$ . При дальнейшем охлаждении Cu-O<sub>NO</sub> продолжают увеличиваться, а Cu-N – сокращаться. Изменение симметрии кристалла при этом не происходит.

При охлаждении [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzAllyl</sup>] в интервале 150–125 К наблюдается понижение симметрии (от *C2/c* до  $P\bar{1}$ ) и появление двух типов кристаллографически независимых цепей, в одной из которых расстояния Cu-O<sub>NO</sub> резко сокращаются до 1.994(3) Å, а в другой – резко увеличиваются до 2.275(4) Å (см. рис. 12в). В результате в половине обменных кластеров обменное взаимодействие ферромагнитное, что объясняет рост  $\mu_{эфф}$  при дальнейшем охлаждении. Только после этого – при охлаждении ниже 122 К – происходит сокращение расстояний Cu-N во всех координационных узлах {CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>} всех цепей.

Влияние внешнего давления на магнитные свойства данных соединений также различны. Наиболее интересный структурно-магнитный эффект был обнаружен для кристаллов [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzMe</sup>]-II: при 0.07 и 0.09 ГПа исчезали ступени на термомагнитной кривой  $\mu_{эфф}(T,p)$  (см. рис. 11а). Проведённое высокобарическое РС исследование позволило обнаружить причину данной магнитной аномалии: небольшое повышение внешнего давления до ~0.04 ГПа приводит к сближению CF<sub>3</sub> группы одного из hfac анионов с пиразольным циклом радикала из той же полимерной цепи, в результате кратчайший контакт F...N сокращается от 3.375 Å при 10<sup>-4</sup> ГПа до 3.221 Å при 0.04 ГПа. В следствие чего сближение НР и иона Cu(II), необходимое для переключения состояния обменного кластера при охлаждении, блокируется вплоть до давлений ~0.14 ГПа. Дальнейшее повышение

давления выше 0.23 ГПа смещает CF<sub>3</sub> группу от радикала – кратчайший контакт F..N увеличивается до 3.373 Å при 0.23 ГПа, снимая препятствия к структурным трансформациям обменного кластера. В результате, при давлении более 0.2 ГПа термомагнитные свойства вновь демонстрируют сокращение  $\mu_{эфф}$  в области 4-50 К, как и при атмосферном давлении. Также повышение давления вызывает постепенное сокращению расстояния Cu–O<sub>NO</sub> (см. рис. 12а) от 2.336(1) Å (10<sup>-4</sup> ГПа) до 2.013(8) Å (1.09 ГПа) – происходит переориентация ян-теллеровской оси, чем и объясняется уменьшение  $\mu_{эфф}$  при 300 К под давлением.

Исследование термомагнитных свойств [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzEt</sup>] и [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzAllyl</sup>] под давлением продемонстрировало исчезновение аномалий термомагнитных свойств при приложении относительно небольшого давления ~0.05-0.1 ГПа (см. рис. 11б,в). Приложение больших давлений приводит к изменению характера зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  в области температур ~50-150 К. Приложение внешнего давления вызывает постепенное уменьшение  $\mu_{эфф}$  (300 К), так что давление ~1 ГПа стабилизирует низкоспиновое состояние обменных кластеров для всех рассмотренных комплексов [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzR</sup>].

Обнаружено, что компрессионно- и температурно-индуцированная динамика структуры [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzEt</sup>] разительно отличаются. Основная перестройка в окружении металла в [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzEt</sup>] при нагружении происходит в области давлений от 0.09 до 0.32 ГПа: атомы N и O<sub>NO</sub> переходят в экваториальные плоскости Cu-бипирамид (Cu–N 2.092(8) Å и Cu–O<sub>NO</sub> 2.074(6) Å), напротив при охлаждении от 208 до 30 К атом O<sub>NO</sub> оставался в аксиальном положении с расстоянием Cu–O<sub>NO</sub> ~2.29 Å (см. рис. 12б).

Показано, что последовательность сокращения длин связей в структуре [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>PzAllyl</sup>] при увеличении давления отлична от таковой при охлаждении: вначале происходит существенное сокращение Cu–N, и лишь затем – Cu–O<sub>NO</sub> (см. рис. 12в). При увеличении давления до 0.37 ГПа резко уменьшается расстояние Cu–N на 0.256 Å, при этом Cu–O<sub>NO</sub> мало восприимчиво к росту давления в области 0.19–0.37 ГПа. При последующем повышении давления расстояния Cu–N и Cu–O<sub>NO</sub> постепенно уменьшаются, достигая при 1.05 ГПа значений 2.043(10) и 1.990(10) Å соответственно характерных для экваториально координированных атомов N и O. Повышение давления вплоть до 1.05 ГПа не вызывает изменение симметрии структуры. Тогда как при охлаждении наблюдалось понижение симметрии и атомы O<sub>NO</sub> переходили в экваториальную плоскость в узлах {CuO<sub>6</sub>} лишь в половине цепей, тогда как в другой половине цепей расстояние Cu–O<sub>NO</sub> составляло ~2.3 Å вплоть до 100 К.

Таким образом, структурные данные, полученные в условиях нагружения образца, подтвердили аномальную чувствительность дышащих кристаллов к давлению, благодаря которой они перспективны для использо-

вания в качестве сенсоров внешнего давления, и позволили установить причину подавления магнитных аномалий  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_2$ -II при приложении давления менее 0.1 ГПа. Для исследованных комплексов Cu(II) с НР данные, полученные в диапазоне  $10^{-4}$ -1 ГПа, согласуются с результатами магнетохимических измерений – для всех исследованных комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$  приложение внешнего давления вызывает структурные перестройки, стабилизирующие низкоспиновое состояние обменных кластеров; для комплексов с  $\text{L}^{\text{PzEt}}$  и  $\text{L}^{\text{PzAllyl}}$  такие структурные трансформации термически недостижимы при атмосферном давлении.

Итак, проведённые исследования температурно- и компрессионно-индуцированных трансформаций структур молекулярных магнетиков на основе комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  со стабильными нитроксильными радикалами 2-имидазодинового ряда существенно расширили имеющуюся базу знаний структурно-магнитных корреляций, что может быть полезно для направленного дизайна магнитноактивных соединений на основе комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Продемонстрировано, что приложение внешнего давления  $\sim 1$  ГПа вызывает структурные перестройки в полимерно-цепочечных комплексах  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$  и  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_2$ -II аналогичные таковым при охлаждении, тогда как в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$  (R = Et, Allyl) компрессионно-индуцированные изменения структуры принципиально отличаются от термо-индуцированных и стабилизируют термически недостижимое низкоспиновое состояние.
2. Установлено, что причиной подавления аномалий терромагнитных свойств полимерно-цепочечного комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_2$ -II в области давлений до 0.1 ГПа служит общее сжатие структуры, приводящее к возникновению коротких внутрицепочечных контактов, которые препятствуют смещению парамагнитных центров в обменных кластерах  $\{>\text{N}-\text{O}\cdot-\text{Cu}^{2+}-\text{O}\cdot-\text{N}<\}$  и, соответственно, изменению характера обменных взаимодействий в них.
3. Показано, что значительные структурные перестройки: сжатие биядерных молекул  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ , сокращение внутримолекулярных расстояний между атомами меди более чем на 1 Å и изменения в упаковке биядерных молекул создают существенные стерические затруднения для фазового перехода и служат причиной необычно широкого термического гистерезиса магнитных свойств и разрушения кристаллов в процессе фазового перехода.
4. Установлено, что процесс обратимой термоиндуцированной трансформации кристаллической структуры  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$  протекает че-

рез последовательное формирование двух сверхструктур, причем образование второй сопровождается перестройкой одного обменного кластера  $\{>N-O\cdot-Cu^{2+}\}$  и компенсацией спинов двух из шести ПМЦ.

5. Показано, что магнитные свойства молекулярных кристаллов сольватов многоспиновых комплексов  $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2\cdot Solv$  малочувствительны к типу включенной молекулы, но чувствительны к смене упаковки, наблюдавшейся при варьировании типа сольватной молекулы Solv.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Artiukhova N., Romanenko G., **Letyagin G.**, Bogomyakov A., Veber S., Minakova O., Petrova M., Morozov V., Ovcharenko V. *Spin Transition in the  $Cu(hfac)_2$  Complex with (4-Ethylpyridin-3-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide Caused by the "Asymmetric" Structural Rearrangement of Exchange Clusters in the Heterospin Molecule* // Crystals. – 2019. – V. 9. – № 6. – P. 285.
2. Ovcharenko V., Romanenko G., Polushkin A., **Letyagin G.**, Bogomyakov A., Fedin M., Maryunina, K., Nishihara S., Inoue K., Petrova M., Morozov V., Zueva E. *Pressure-Controlled Migration of Paramagnetic Centers in a Heterospin Crystal* // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – № 14. – P. 9187–9194.
3. Artiukhova N. A., Romanenko G. V., **Letyagin G. A.**, Bogomyakov A. S., Tolstikov S. E., Ovcharenko V. I. *Spin transition characteristics of molecular solvates of  $Cu^{II}$  complexes with nitroxides: sensitivity to the packing type* // Russ. Chem. Bull. – 2019. – V. 68. – № 4. – P. 732–742. [Артиюхова Н. А., Романенко Г. В., **ЛЕТЯГИН Г. А.**, Богомяков А. С., Толстиков С. Е., Овчаренко В. И. Чувствительность характеристик спинового перехода сольватов молекулярных комплексов  $Cu^{II}$  с нитроксидами к типу упаковки // Изв. АН, Сер. хим. – 2019. – Т. 68. – № 4. – С. 732–742].
4. Romanenko G. V., **Letyagin G. A.**, Maryunina K. Yu., Bogomyakov A. S., Nishihara S., Inoue K., Ovcharenko V. I. *Effect of increasing pressure on the structure and temperature-induced changes in magnetic properties of heterospin complexes* // Russ. Chem. Bull. – 2020. – V. 69. – № 8. – P. 1530–1536. [Романенко Г. В., **ЛЕТЯГИН Г. А.**, Марюнина К. Ю., Богомяков А. С., Нисихара С., Иноэ К., Овчаренко В. И. Влияние повышения давления на структуру и термически индуцируемое изменение магнитных свойств в гетероспиновых комплексах // Изв. АН, Сер. хим. – 2020. – Т. 69. – № 8. – С. 1530–1536].
5. Romanenko G. V., **Letyagin G. A.**, Ovcharenko V. I. *Effect of pressure on the structure of multispin complexes* // Russ. Chem. Rev. – 2022. – V. 91. – RCR5028. [Романенко Г.В., **ЛЕТЯГИН Г.А.**, Овчаренко В.И. Влияние давления на структуру многоспиновых комплексов // Успехи химии. – 2022. – Т. 91. – RCR5028.
6. **Летягин Г. А.** *Компрессионная и температурная динамика структуры комплекса меди с нитроксильным радикалом* // 55-ая Международная Научная Студенческая Конференция (МНСК–2017). 16–20 апреля 2017 г. – Новосибирск, 2017. С. 19.

7. **Letiagin G. A.**, Romanenko G. V., Maryunina K. Yu., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I. *Pressure induced vs temperature induced structure dynamics of the  $[Cu(hfac)_2L^{All}]$  polymeric chain complex* // 2<sup>nd</sup> Scientific school for young scientists "Design of magnetoactive compounds". 22-26 august 2017. – Irkutsk, 2017. P. 27.
8. **Letiagin G. A.**, Romanenko G. V., Maryunina K. Yu., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I. *Pressure effect on structure and magnetic properties of two  $Cu(II)$ -nitroxide complexes* // 11th Japanese-Russian Workshop on "Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices". November 12-15 2017. – Awaji, Japan. Program and Abstracts. P. 37 (3AM-7).
9. **Летягин Г.А.**, Романенко Г.В., Толстиков С.Е., Туманов С.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И. *Комплекс  $Cu(hfac)_2$  с нитроксильным радикалом: неповторяющиеся магнитно-структурные фазовые переходы* // IX Национальная кристаллохимическая конференция. 4-8 июня 2018 г. – Суздаль, 2018. С. 70.
10. **Летягин Г.А.**; Романенко Г.В.; Артюхова Н.А.; Толстиков С.Е.; Богомяков А.С.; Овчаренко В.И. *Температурно-индуцированные магнитно-структурные трансформации гетероспинового комплекса  $Cu(II)$  с гигантским гистерезисом* // V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2019. 30.09–04.10.2019. – Новосибирск, 2019. С. 51.
11. **Letyagin G.** *Combined SC XRD and magnetochemical study of two heterospin complexes  $[Cu(hfac)_2L^R]_\infty$  ( $R = Et, Allyl$ ) under high pressure* // IUCr High-Pressure Workshop 2021. 01-06 February 2021. – Novosibirsk, 2021.
12. **Летягин Г.А.** *РСА исследование компрессионно-индуцированных магнитно-структурных фазовых переходов в двух гетероспиновых комплексах  $[Cu(hfac)_2L^R]_\infty$  ( $R = Et, Allyl$ )* // XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». 12–23.04.2021. – Москва, 2021.
13. **Летягин Г.А.**, Романенко Г.В., Марюнина К.Ю., Овчаренко В.И. *Сравнение влияния внешнего давления на структуры двух гетероспиновых комплексов  $[Cu(hfac)_2L^R]_\infty$  ( $R = Et, Allyl$ )* // X Национальная кристаллохимическая конференция. 5-9 июля 2021 г. – Приэльбрусье, 2021. С. 206.

**Благодарности.** Автор выражает особую благодарность д.х.н. Г. В. Романенко за рекомендации, терпение, помощь и практическое руководство; за предоставленные для исследований монокристаллы и ценные дискуссии при обсуждении результатов – к.х.н. К. Ю. Марюниной, к.х.н. Н. А. Артюховой, к.х.н. А. С. Богомякову, к.х.н. С. В. Фокину, к.х.н. С. Е. Толстикову, д.ф.-м.н., проф. РАН М. В. Федину, к.ф.-м.н. С. Л. Веберу, С. В. Туманову; за помощь в освоении ячейки высокого давления – А. В. Унту.

Я благодарен всем сотрудникам ЛМКС МТЦ СО РАН за дружескую атмосферу.

И благодарю всю мою семью за любовь и поддержку!

**ЛЕТЯГИН Глеб Андреевич**

**КОМПРЕССИОННАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИНАМИКА  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)  
С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук