



Кандидат химических наук из Новосибирска К. Ю. Марюнина стала победительницей конкурса на соискание медалей Российской академии наук с премиями для молодых ученых за 2009 год в номинации «Общая и техническая химия». Высокой научной наградой отмечен цикл ее работ по исследованию уникальных магнитных и структурных свойств многоспиновых «дышащих» кристаллов. Полученные молодым ученым результаты открывают новые возможности в молекулярном дизайне гетероспиновых систем и способах химического воздействия на характер и температуру магнитных аномалий, а также способствуют более глубокому пониманию причин происходящих процессов

Ключевые слова: нитроксильные радикалы, гексафторацетилацетонат меди(II), гетероспиновые комплексы, спиновые переходы, обменное взаимодействие.
Key words: nitroxide radicals, copper(II) hexafluoroacetylacetonate, heterospin complexes, spin transitions, exchange interaction

«Дышащие» кристаллы

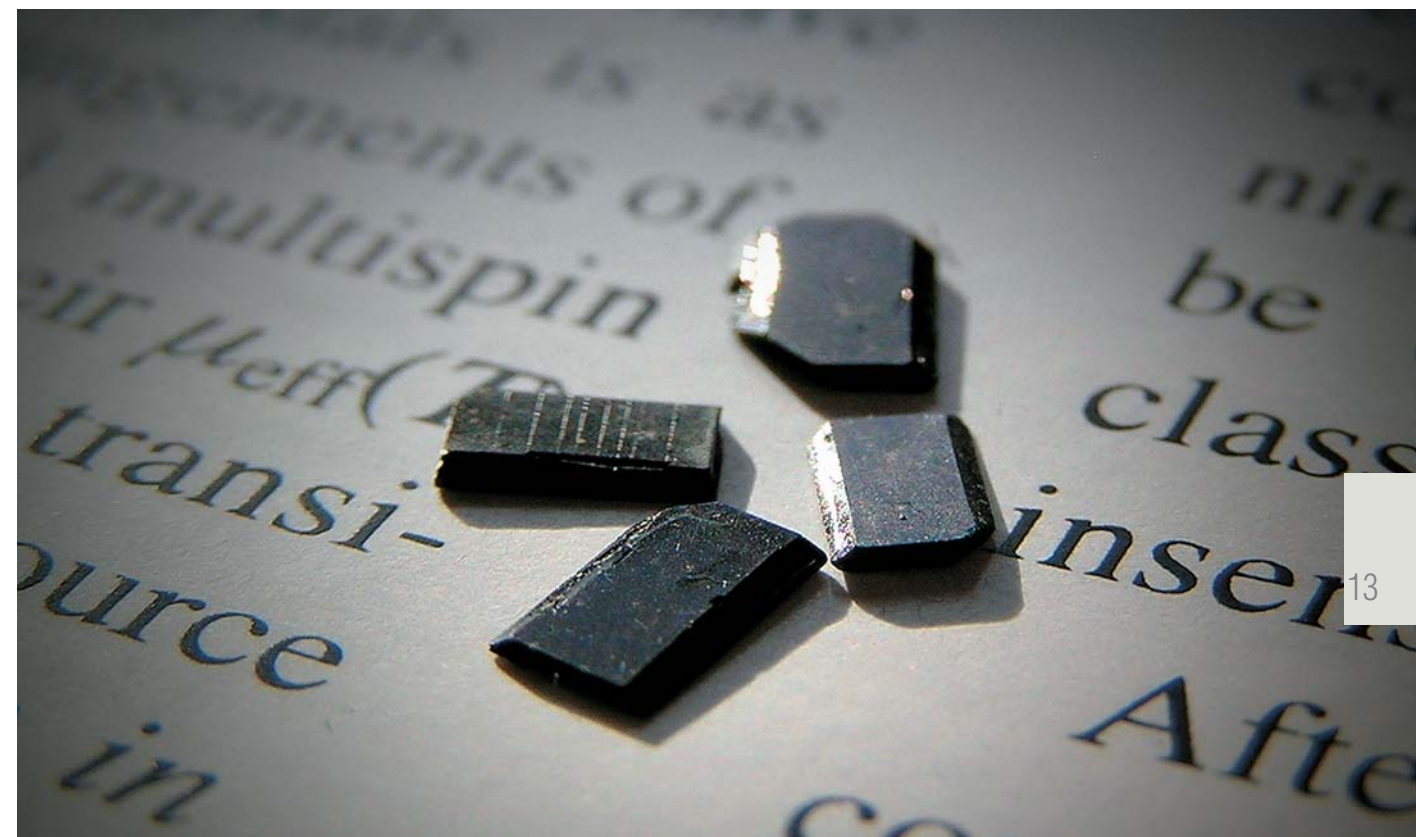
Достижения современной науки позволяют создавать из отдельных молекул соединения с новыми функциональными свойствами, не присущими их исходным составляющим.

Дизайн гетероспиновых комплексов представляет собой одну из областей химии, наиболее интенсивно развивающихся в этом направлении. Процесс формирования новых магнитно-активных материалов начинается с создания уникального органического соединения, каждая молекула которого содержит незапаренный электрон (спиновую метку). Затем в результате химического связывания органических спин-меченых молекул с другими типами носителей электронов – ио-

нами металлов, образуются гетероспиновые комплексы, в которых одновременно сосуществует несколько типов парамагнитных центров различной природы.

Число новых гетероспиновых комплексов со стабильными радикалами непрерывно растет, при этом обнаруживаются необычные особенности в их химическом поведении, появляются новые классы материалов, не имевшие ранее аналогов.

Обнаруженные недавно «дышащие» кристаллы стали одним из таких непредсказуемых открытий и к настоящему времени успели привлечь внимание специалистов в области конструирования магнитно-активных материалов и смежных научных направлений.



Кристаллы комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CH}_3}$. Вот из таких «кирпичиков» выстраивается новое знание о природе и свойствах «дышащих» кристаллов



Кристаллы комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, демонстрирующие рекордные изменения объёма и линейных размеров (~12%) в ходе обратимого фазового превращения

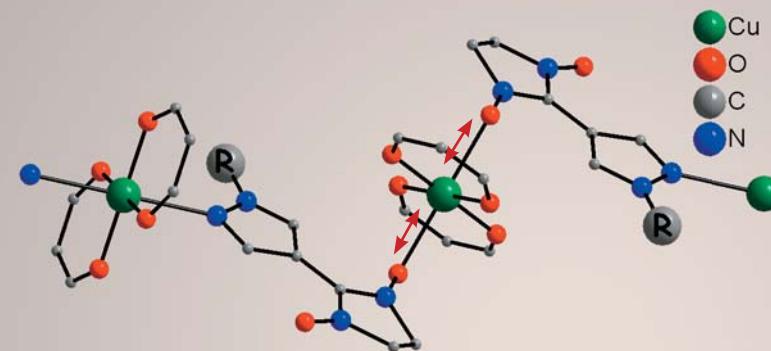
Магнитное дыхание кристалла

Исследование гетероспиновых соединений показало, что комплексы меди(II) с пиразолилзамещенными нитроксильными радикалами при вариации температуры претерпевают фазовые превращения, сопряженные с необычными изменениями магнитных свойств. При этом довольно хрупкие кристаллы этих комплексов демонстрируют аномальную устойчивость, не разрушаясь при очень больших изменениях объема и линейных размеров (до 12%!) в процессе многократных фазовых переходов, вызванных их нагреванием и охлаждением.

Чтобы понять необычность такого поведения кристаллов, достаточно представить, что вы сжали 10-сантиметровый карандаш до 9-сантиметрового, и он не сломался! Эти кристаллы получили название «дышащих»

из-за сходства их поведения с расширением–сжатием грудной клетки при дыхании.

Благодаря уникальной способности таких кристаллов «дышать» оказалось возможным исследовать их молекулярную структуру в разных фазовых состояниях (до и после перехода) в области температур 30–300 К и объяснить наблюдаемые аномалии. Оказалось, что структурная трансформация этих гетероспиновых комплексов обусловлена существенным изменением расстояний между ионами меди и нитроксильными радикалами (при обычном охлаждении или нагревании большинства окружающих нас веществ эта величина как минимум на порядок меньше). Одновременно происходит резкое изменение величины и(или) зна-

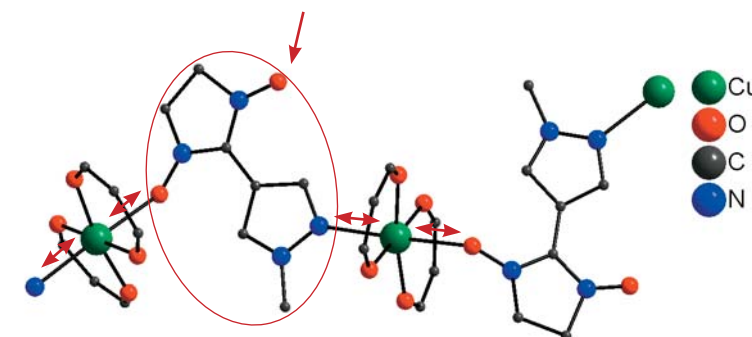


Структурная трансформация «дышащих» кристаллов характеризуется существенным изменением расстояний между ионами меди и спин-мечеными нитроксильными радикалами. Красные стрелки указывают на расстояния между носителями неспаренных электронов, изменение которых сопряжено с изменением магнитных свойств соединений (на показанных фрагментах полимерной цепи атомы водорода, CH_3^- и CF_3^- группы опущены для облегчения восприятия)

▲
Фрагменты полимерной цепи в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (hfac-гексафторацетилацетонат анион, L^{R} – спин-меченый алкилпиразол, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$).

▶
Фрагменты полимерной цепи в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CH}_3}$ (hfac-гексафторацетилацетонат анион, L^{CH_3} – спин-меченый метилпиразол)

Спин-меченый алкилпиразол



ка обменного взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров, на что указывает характерное поведение кривых зависимости эффективного магнитного момента от температуры в окрестности точек перехода.

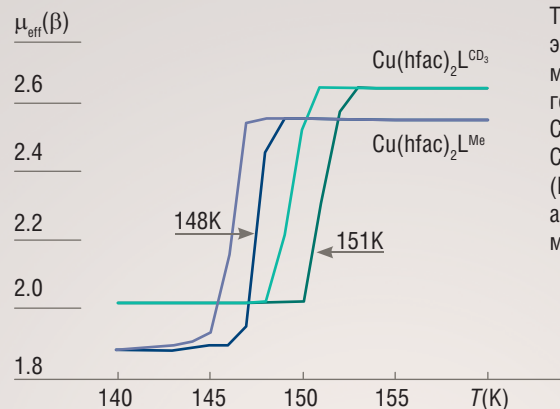
В существенном изменении энергии взаимодействия в обменном кластере металл – нитроксил при вариации температуры и заключена суть этого необычного явления. Прежде считалось, что величина обменного взаимодействия в гетероспиновых системах металл–нитроксил не зависит от температуры.

В результате наших исследований удалось показать принципиальную возможность существования систем, в которых энергетический барьер между разными поло-

жениями носителей неспаренных электронов настолько мал, что незначительное изменение температуры может спровоцировать существенное изменение величины обменного взаимодействия.

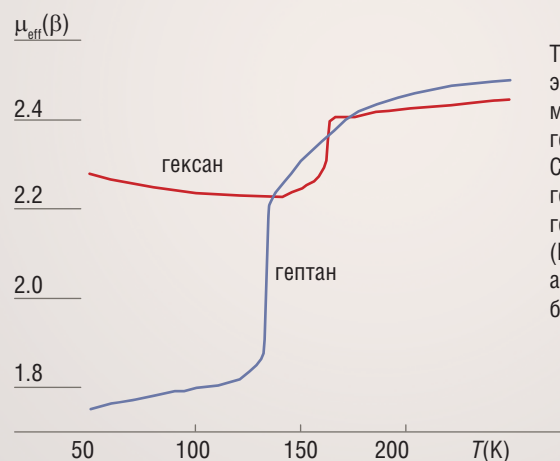
Особое внимание в исследованиях автора отводится новым возможностям в молекулярном дизайне гетероспиновых систем и поиску способов химического воздействия на характер и температуру наблюдаемых аномалий.

Эффективным методом воздействия на магнитные свойства оказалось использование обнаруженной способности «дышащих» кристаллов образовывать разнометалльные и разнолигандные твердые растворы. Это позволило существенно расширить круг уни-



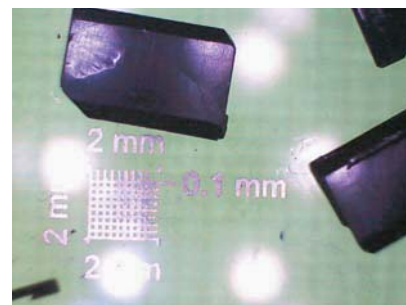
Температурные зависимости эффективного магнитного момента (μ_{eff}) для гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CH}_3}$ (синие линии) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}_3}$ (зеленые линии). (hfac-гексафторацетилацетонат-анион, L^{CH_3} и L^{CD_3} – спин-меченые CH_3 - и CD_3 -пиразолы)

При фазовом переходе происходит резкое изменение величины и(или) знака обменного взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров, на что указывают характерные изменения кривых зависимости эффективного магнитного момента от температуры в окрестности точек перехода



Температурные зависимости эффективного магнитного момента (μ_{eff}) для сольватов гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{C}_6\text{H}_5} \cdot 0.5\text{Solv}$, где Solv = гексан (красная линия) и гептан (синяя линия). (hfac-гексафторацетилацетонат-анион, $\text{L}^{\text{C}_6\text{H}_5}$ – спин-меченый бутилпиразол)

Использование сольватных молекул позволяет изменять магнитные свойства «дышащего» кристалла. Увеличение молекулы растворителя всего лишь на одно метиленовое ($-\text{CH}_2-$) звено при замене молекул гексана на молекулы гептана может драматическим образом изменить магнитные свойства соединения



кальных объектов за счет плавного регулирования параметров магнитной аномалии варьированием состава «смешанных» соединений.

Еще одна интересная возможность для модификации магнитных свойств была обнаружена при исследовании влияния сольватных молекул на структурные характеристики твердых фаз. Оказалось, что увеличение молекулы растворителя всего лишь на одно метиленовое ($-\text{CH}_2-$) звено при замене молекул гексана на молекулы гептана может драматическим образом изменить магнитные свойства соединения.

Показательным примером высокой чувствительности подобных соединений к трансформации может служить обнаруженное изменение структуры гетероспиновой цепи и, как следствие, температуры магнитной аномалии в результате изотопного замещения в парамагнитном лиганде. Так, замена всего трех атомов водорода на дейтерий в одном из заместителей радикала приводит к повышению температуры фазового перехода на три градуса. Возможно, эффект и не велик, но его существование воспроизводимо регистрируется.



Систематические исследования возможностей модификации гетероспиновых систем позволили создать достаточно представительный класс «дышащих» кристаллов с температурами магнитно-структурной аномалии от 50 до 250 К и существенно приблизиться к детальному пониманию взаимосогласованных движений атомов в монокристалле, сопряженных с магнитными фазовыми переходами.

Необходимо отметить, что существенного прогресса в исследовании «дышащих» кристаллов удалось добиться во многом благодаря тесному сотрудничеству с ведущими специалистами в области магнетохимии, рентгеноструктурного анализа, квантово-химических расчетов и электронного парамагнитного резонанса, чему идеально способствует интегрированная научная среда новосибирского Академгородка.

Как это часто бывает при проведении исследований в новой области знаний, на каждом этапе появляются новые интересные детали в поведении изучаемых объектов, возникают новые вопросы, которые требуют ответов. Сравнительно недавно было обнаружено, что фазовые превращения в «дышащих» кристаллах можно инициировать не только термическим способом, но и под воздействием света...

Литература

Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В. и др. «Неклассические спиновые переходы» // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. С. 163–179.

Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В. и др. «Спиновые переходы в неклассических системах» // Изв. АН, сер. хим. 2004. Т. 11. С. 2304–2325.

Maryunina K., Fokin S., Ovcharenko V. et al. «Solid solution: an efficient way to control the temperature of spin transition in heterospin crystals $M_x\text{Cu}_{1-x}(\text{hfac})_2\text{L}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}; \text{L} = \text{nitronyl nitroxide}$)» // Polyhedron. 2005. V. 24, P. 2094–2101.

Fedin M., Ovcharenko V., Sagdeev R. et al. «Light-Induced Exited Spin State Trapping in an Exchange-Coupled Nitroxide-Copper(II)-Nitroxide Cluster» // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 6897–6899.

Ovcharenko V., Romanenko G., Maryunina K. et al. «Thermally Induced Magnetic Anomalies in Solvates of Bis(hexafluoroacetylacetonate)copper(II) Complex with Pyrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide» // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 9537–9552.

К.х.н. К.Ю. Марюнина (Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск)