

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ. ПРОЕКТ № 94

**Координатор:** акад. Сагдеев Р. З.

**Исполнители:** МТЦ, ИФ, ИХКГ, НИОХ, ИНХ СО РАН

Синтезированы комплексы Cu(II), Ni(II) и Co(II) с енаминокетоновыми производными 2-имидазолинового нитроксила, в которых реализуются большие по энергии внутримолекулярные обменные взаимодействия ферромагнитного характера. Показана принципиальная возможность получения разнометалльных твердых растворов «дышащих» кристаллов  $M_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$  ( $M = Mn, Ni, Co$ ) (рис. 1). Впервые для гетероспиновых систем продемонстрирована возможность образования гетероспиновых комплексов с двумя различными парамагнитными лигандами  $Cu(hfac)_2L^1_xL^2_{1-x}$ . Установлено, что введение дополнительного парамагнитного лиганда позволяет существен-

ным образом изменять температуру магнитной аномалии в данных системах, что следует отнести к числу уникальных результатов в области магнетохимии. Создан эффективный химический инструмент для управляемого воздействия на температуру и характер спинового перехода в «дышащих» кристаллах.

Открыта принципиальная возможность молекулярного дизайна высокоразмерных гетероспиновых структур на основе нитроксильных радикалов и полиядерных соединений. Развитый подход дает возможность создавать наноразмерные частицы с множественным числом координационных мест, строго определенным образом ориентированных в про-

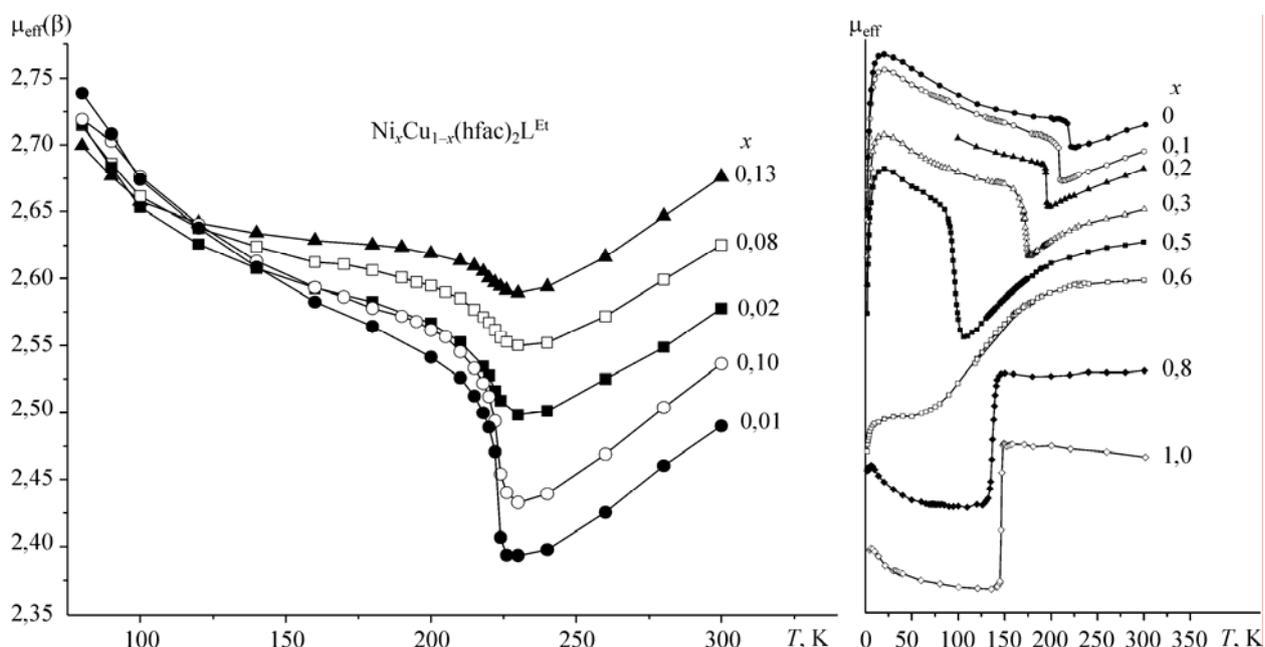


Рис. 1. Зависимости  $\mu_{eff}(T, x)$  для  $Ni_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$  (слева) и  $Cu(hfac)_2L^{Me}_xL^{Et}_{1-x}$  (справа, кривые даны без привязки к оси ординат).

Fig. 1. Dependences  $\mu_{eff}(T, x)$   $Ni_xCu_{1-x}(hfac)_2L^{Et}$  (on the left) and  $Cu(hfac)_2L^{Me}_xL^{Et}_{1-x}$  (on the right, the curves are shifted along the ordinate axis).

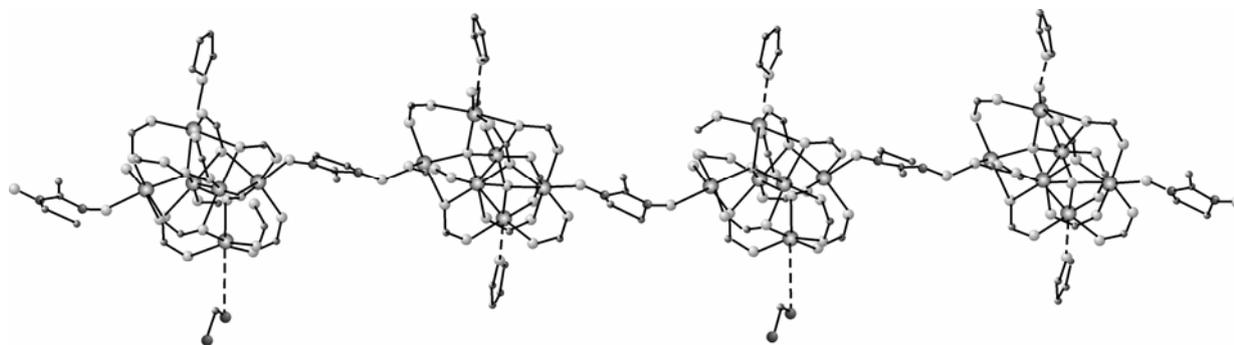


Рис. 2. Строение  $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}(\text{Thf})_2(\text{L})\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}(\text{Thf})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)(\text{L})]_\infty$ .

Fig. 2. Structure of  $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}(\text{Thf})_2(\text{L})\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}(\text{Thf})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)(\text{L})]_\infty$ .

странстве, что позволяет собирать из таких блоков молекулярные магнетики с predetermined набором обменных каналов (рис. 2). Разработан метод синтеза первого каркасного гетероспинового молекулярного магнетика на основе комплекса гексафторацетилацетоната меди и стабильного нитроксильного бирадикала. Впервые в области молекулярного магне-

тизма зарегистрировано образование оптически-активного каркаса из оптически-неактивных предшественников.

Создан новый тип гетерометаллических (*s*- и *d*-элементы) полимеров, твердые фазы которых образованы спиральями с шагом в несколько нанометров.

### Основные публикации

1. Reznikov V. A., Roshchupkina G. I., Mazhukin D. G. *et al.* A new class of enehydroxylaminoketones — 2-(1-hydroxy-4,4,5,5-tetraalkylimidazolidin-2-ylidene)-1-R-ethanones: Synthesis and reactions// *Europ. J. Org. Chem.* 2004. V. 749. P. 765.
2. Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G., Ikor-skii V. Synthesis and structure of heterospin compounds based on the  $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}]$ -cluster unit and nitroxide// *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 3332.
3. Fursova E. Yu., Kuznetsova O. V., Romanenko G. V. *et al.* Unusual polymers containing alternating *s*- and *d*-elements connected by bridging pivalate// *J. Cluster Sci.* 2005. V. 16. P. 319.
4. Vasilevsky S. F., Mshvidobadze E. V., Mamatyuk V. I. *et al.* Unexpected results in the heterocyclization of 5-acetylenylpyrazole-4-carboxylic acid hydrazides under the influence of CuCl: Formation of a diazepinone and dehydrodimerization into the corresponding bis(pyrazolo[4,3-*d*][1,2]diazepinone)// *Tetrahedron Letters.* 2005. V. 46. P. 4457.
5. Maryunina K., Fokin S., Ovcharenko V. *et al.* Solid solutions: An efficient way to control the temperature of spin transition in heterospin crystals  $\text{M}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{hfac})_2\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ;  $\text{L} = \text{nitronyl nitroxide}$ )// *Polyhedron.* 2005. V. 24. P. 2094.