

Структурные и физико-химические характеристики хелатных соединений никеля(II) на основе (гидразон)иминов 1,2,3-трикетонов

О. Г. Худина,^а Е. В. Щегольков,^а Я. В. Бургарт,^а В. И. Салютин,^{а*} Д. В. Бухвалов,^б Д. В. Стариченко,^б Ю. Н. Швачко,^б А. В. Королев,^б В. В. Устинов,^б Г. Г. Александров,^в И. Л. Еременко,^в О. Н. Кажева,^г Г. В. Шилов,^г О. А. Дьяченко,^г О. Н. Чупахин^а

^аИнститут органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 620219 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22.
Факс: (343) 374 5954. E-mail: salutin@ios.uran.ru

^бИнститут физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 620219 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.
Факс: (343) 374 5244. E-mail: ustinov@imp.uran.ru

^вИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 31.
Факс: (495) 955 4835. E-mail: ilerem@igic.ras.ru

^гИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Российская Федерация, 142432 Черноголовка, просп. Акад. Н. Н. Семенова, 1.
Факс: (496) 515 5420. E-mail: doa@rfbr.ru

Методом рентгеноструктурного анализа изучены кристаллические структуры хелатов $Ni^{II}L$ (L^{2-} — анионы N,N' -(*o*-фенилен)-бис[4-(4-метилфенил)гидразоно-3-оксо-1,1,2,2-тетрафтор-нонан-5-иминат], N,N' -этилен-бис[3-(4-метилфенил)гидразоно-4-оксо-5,5,6,6,7,7,8,8-октафтороктан-2-иминат], N,N' -этилен-бис(4-гидрокси-5,5,6,6,7,7,8,8-октафтор-3-октен-2-иминат)). С помощью магнитных измерений и спектроскопии ЭПР обнаружено появление парамагнетизма под влиянием тетраэдрических искажений координационного узла и необычное поведение эффективного магнитного момента при низких температурах.

Ключевые слова: хелатные соединения Ni^{II} , (гидразон)имины 1,2,3-трикетонов, кристаллическая структура, магнитные измерения, ЭПР.

В последние годы возник большой интерес к хелатным комплексам переходных металлов в связи перспективой получения на их основе полифункциональных магнитоактивных материалов¹. Особый интерес представляет изучение магнитных свойств молекулярных кристаллов на основе комплексов никеля. Известно, что бис-хелатные комплексы Ni^{II} , содержащие центральный фрагмент NiN_4 , в которых атом металла имеет плоско-квадратное лигандное окружение (координационное число 4), диамагнитны^{2–10}. Исходными органическими соединениями, формирующими лигандную оболочку, в этом случае могут быть, например, различные 1,2-диамины, которые в зависимости от условий синтеза либо сохраняются в комплексе в первоначальном виде, либо окисляются в семидиимины или дииминовы^{2,3}. Варьируя электронные и стерические характеристики хелатных лигандов в таких системах, можно управлять геометрией образующегося металло-хелатного узла NiN_4 , достигая значительных отклонений от плоской геометрии, что может приводить к проявлению парамагнетизма. Однако, если четыре атома азота центрального узла входят в состав сложной гетероциклической системы, вероятность изменения плоской конформации

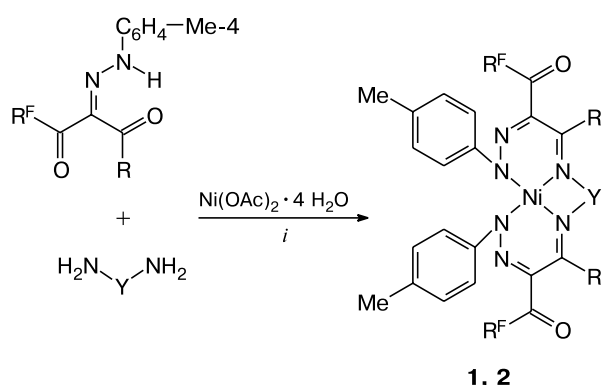
центрального металлофрагмента существенно осложняется и требуются весьма заметные возмущающие факторы для тетраэдрического искажения. Такими «возмущающими» элементами могут быть объемные органические заместители при атомах азота или достаточно подвижный алкилиденный мостик между хелатными циклами. С целью проверки этой гипотезы в настоящей работе синтезирована и исследована серия подобных молекул с атомами Ni^{II} , связанных с органическими поли- N -донорами, полученными на основе (гидразон)иминов 1,2,3-трикетонов.

Обсуждение полученных результатов

Для получения комплексов с хелатным узлом NiN_4 (соединения **1** или **2**) использовали реакцию темплатной конденсации 2-арилгидразона 1-полифтор-1,2,3-трикетона и *o*-фенилен- или этилендиамина в присутствии тетрагидрата ацетата никеля(II) (схема 1).

Другой тип соединений с узлом NiO_2N_2 — N,N' -этилен-бис(4-гидрокси-5,5,6,6,7,7,8,8-октафтор-3-октен-2-иминато)никель(II) (**3**) — синтезирован из лиганда, образованного при взаимодействии

Схема 1



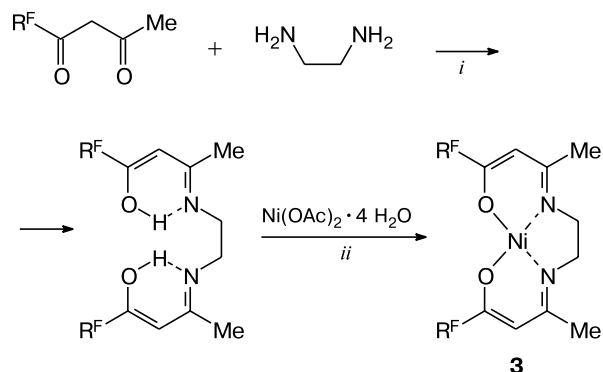
i. Этанол, 78 °С

1: Y = C₆H₄, R^F = HCF₂—CF₂, R = Bu

2: Y = CH₂—CH₂, R^F = HCF₂—(CF₂)₃, R = Me

этилендиамина и дикетона¹¹, при обработке водно-спиртовым раствором ацетата никеля (схема 2).

Схема 2



R^F = (CF₂)₃—CF₂H

i. Этанол, 78 °С. *ii.* Этанол, 20 °С

Согласно данным РСА молекула **1** имеет кристаллографическую симметрию C₂ (ось второго порядка проходит через атом Ni и середину связей C(3)—C(3a) и C(5)—C(5a) фениленового цикла C(3)C(4)C(5)C(5a)C(4a)C(3a)) (рис. 1). Атом никеля имеет квадратное координационное окружение из четырех атомов азота с сильным тетраэдрическим искажением. В результате формально тетраэдрической координации лиганда в молекуле образуются три сочлененных металлоцикла — центральный пятичленный практически плоский и два шестичленных — изогнутых по линии N(1)...N(3) на 156.7°. Плоскость фениленового цикла C(3)C(4)C(5)C(5a)C(4a)C(3a) образует с плоскостью пятичленного металлоцикла двугранный угол 166.7°, причем плоские фенильные заместители при атомах азота N(1) и N(1a) оказываются повернуты вокруг связи N(1)—C(6) на угол 35.9°. Кроме того, атомы азота отклоняются в разные стороны от плоскости пятичленного металлоцикла на 0.414 Å,

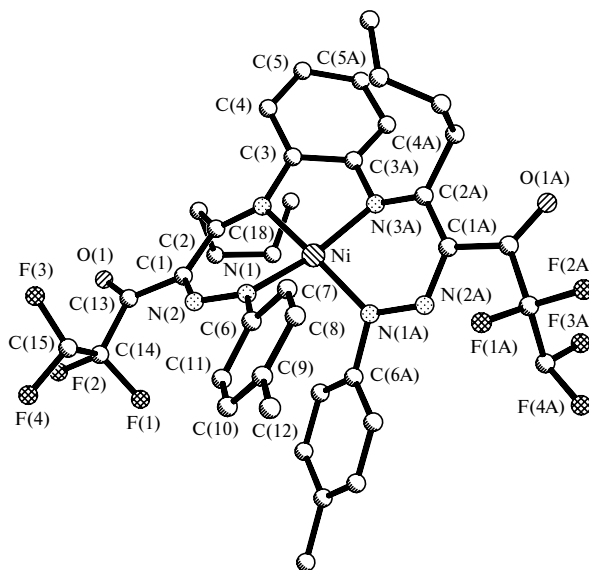


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **1**.

приводя к появлению весьма заметного двугранного угла между плоскостями NiN(3)N(3a) и NiN(1)N(1a), равного 19.4°. В кристалле молекулы комплекса **1** связаны между собой только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Общий тип молекулы **2** подобен наблюдаемому для соединения **1** (рис. 2). Координационный полиэдр атома металла представляет собой тетраэдрически искаженный квадрат (двугранный угол NiN(2)N(6)—NiN(9)N(13) равен 22.5°), выход атомов азота из усредненной плоскости координационного узла составляет ±0.26 Å. В вершинах квадрата находятся атомы азота N(2), N(6), N(9) и N(13), а в центре расположен атом Ni (Ni—N 1.870(2), 1.858(2), 1.852(2), 1.876(2) Å; углы N(2)—Ni—N(6), N(6)—Ni—N(9), N(9)—Ni—N(13) и N(13)—Ni—N(2) равны соот-

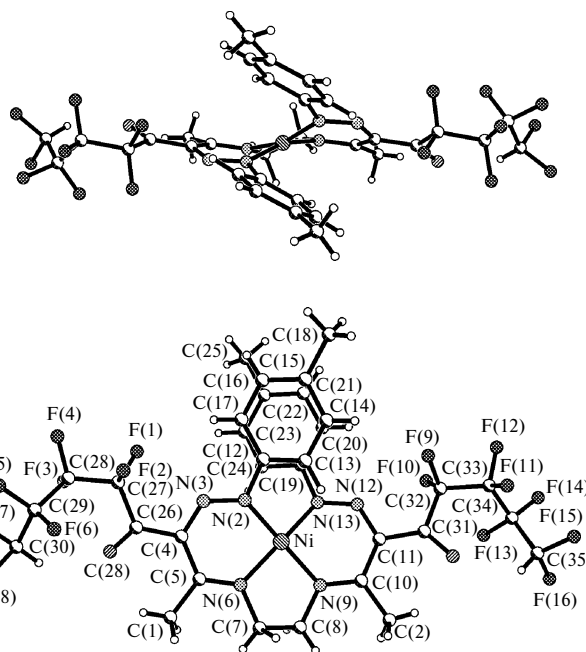


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **2**.

Таблица 1. Характеристики связей (d) и углов (ω) фрагмента C—H...F комплекса **2***

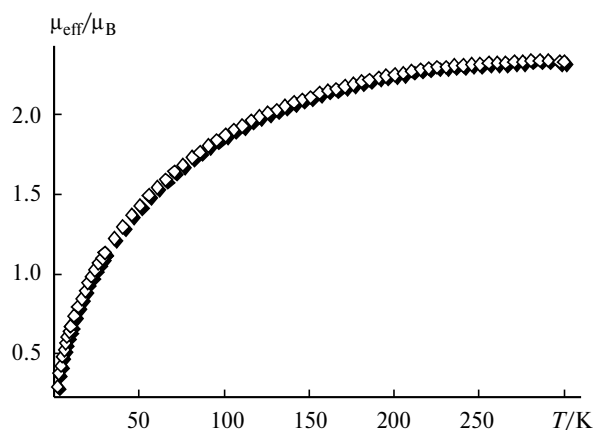
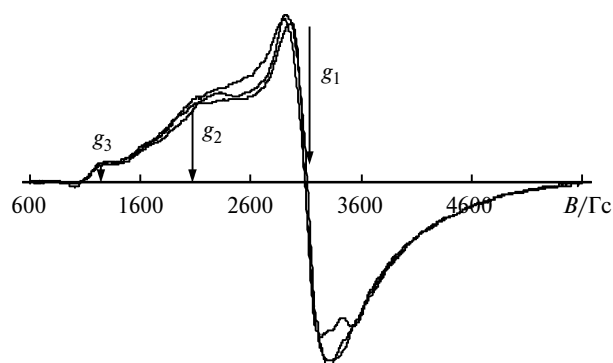
Тип контакта	$d(\text{H...F})$	$d(\text{C...F})$	$\omega(\text{C—H...F})$ /град
	Å		
C(7)—H(7b)...F(2) ^{#1}	2.48(8)	3.408(5)	139(5)
C(13)—H(13)...F(6) ^{#1}	2.42(3)	3.322(4)	153(2)
C(24)—H(24)...F(13) ^{#2}	2.51(2)	3.329(3)	152(2)

* Операции симметрии: #1 $1-x, -y, 1-z$; #2 $-x, -y, -z$.

ответственно 90.63(8), 87.14(8), 90.73(8) и 95.92(8)°. Выход атома Ni из усредненной плоскости координационного узла N(2)N(6)N(9)N(13) составляет 0.002 Å. Металлоциклы расположены ступенчато. Двугранные углы между плоскостями координационного металлоузла NiN(2)N(6) и NiN(9)N(13) и плоскостями хелатов N(2)N(3)C(4)C(5)N(6) и N(9)C(10)C(11)N(12)N(13) равны 153.4° и 153.2°. В кристалле молекулы **2** располагаются таким образом, что фторированные заместители ориентированы по направлению к друг другу, в результате чего в структуре реализуются незначительно укороченные межмолекулярные взаимодействия типа F...H (2.48(8)—2.51(2) Å) (табл. 1). Соответствующие суммы ван-дер-ваальсовых радиусов F...H составляют 2.54 Å (см. лит.¹²). Межплоскостные расстояния между хелатными циклами в молекуле равны 1.21 Å.

В рамках теории поля лигандов (ТПЛ) плоско-квадратное окружение Ni^{II}, наблюдаемое в соединении **3**, характеризуется расщеплением d -орбиталей с занятыми нижележащими вырожденными d_{yz} -, d_{xz} -состояниями, промежуточными d_{z^2} - и d_{xy} -состояниями и свободной вышележащей $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью¹³. Поэтому $3d^8$ -оболочка Ni^{II} в плоско-квадратном окружении обладает спиновым магнитным моментом $S = 0$. Тетраэдрические искажения квадратного окружения Ni^{II} в молекулах **1** и **2** стремятся инвертировать взаимное положение t_{2g} - и e_g -состояний, так что при понижении симметрии d_{yz} -, d_{xz} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали сдвигаются навстречу друг другу¹⁴. Уже при небольших тетраэдрических искажениях можно ожидать существенного сближения $d_{x^2-y^2}$ -орбитали с верхней заполненной d -орбиталью, на которых по правилу Хунда возникает высокоспиновое состояние с $S = 1$. Таким образом, наблюдаемые структурные искажения координационного узла в соединениях **1** и **2** предполагают возможность реализации парамагнетизма. Однако экспериментальные результаты свидетельствуют о более сложном механизме формирования магнитного состояния.

Температурная зависимость эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{eff}}(T)$), измеренная при $B = 3$ Тл, представлена на рисунке 3. Величина μ_{eff} при 300 К составляет 2.33 μB , что ниже теоретического значения 2.83 μB для $S = 1$. Поскольку зависимость $\mu_{\text{eff}}(T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ напоминает поведение молекул с антиферромагнитным ближним порядком^{15,16}, можно предполагать, что в окрестностях координационного узла

**Рис. 3.** Температурная зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff} для комплекса **1**.**Рис. 4.** Спектры ЭПР комплексов **1** и **3** при 293 К (комплекс **1**: $\Delta B = 400$ Гс).

формируется несколько взаимодействующих спиновых подсистем. Однако, опираясь на структурные данные, трудно предложить реалистичную модель такого магнитосвязанного кластера. На поликристаллическом образце наблюдается ЭПР-сигнал, характерный для Ni^{II} с $\Delta B = 400$ Гс и анизотропным g -фактором с $g_1 = 2.203$, $g_2 = 3.378$. Нормированные спектры для трех различных поликристаллических навесок приведены на рисунке 4. На всех спектрах отмечается дополнительная компонента с $g_3 = 5.456$, по-видимому, связанная с искажением координационного узла. Зависимость намагниченности (M) от напряженности магнитного поля при $T = 2$ К представлена на рисунке 5. Ось абсцисс выбрана в относительных единицах B/T . Экспериментальная кривая не описывается формулой Бриллюэна, и $M = 0.04 \mu\text{B}$ при $B = 5$ Тл, что согласуется с величиной μ_{eff} при 2 К. Температурные изменения μ_{eff} трудно объяснить влиянием спин-орбитального расщепления, которое для Ni^{II} относительно невелико и оценивается как $\lambda \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ (см. лит.¹⁴). Более вероятным механизмом представляется внутримолекулярное взаимодействие d -орбиталей Ni^{II} с p -орбиталями хелатного узла. В этом случае зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ отражает эволюцию полного магнитного момента всей молекулы. Теория поля лигандов не позволяет более детально проанализировать электронную структуру и магнитные свойства.

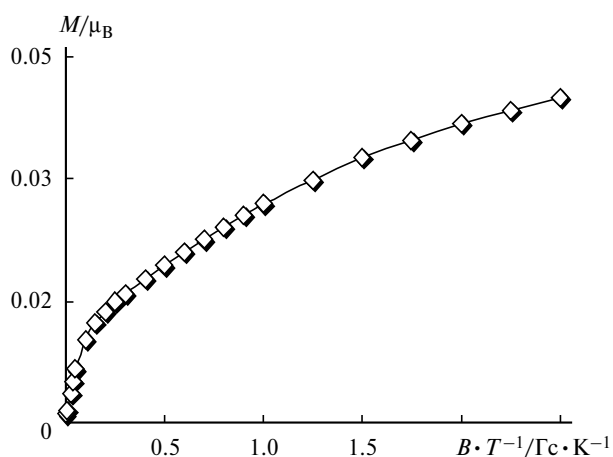


Рис. 5. Изменение магнитного момента комплекса **1** в зависимости от соотношения B/T .

Учитывая сходное строение соединений **1** и **2** и состав координационного узла в них, диамагнетизм комплекса **2** представляется необычным. Он подтверждается экспериментально отсутствием парамагнитного вклада на зависимостях $\chi(T)$ в СКВИД-измерениях и отсутствием сигнала ЭПР. Сравнение структур показывает, что характер тетраэдрических искажений в **2** отличается от **1** лишь количественно: двугранный угол $\text{NiN}(2)\text{N}(6)\text{—NiN}(9)\text{N}(13)$ увеличивается до 22.5° по сравнению с 19.4° в **1**, а выход атомов азота из усредненной плоскости уменьшается до 0.26 \AA по сравнению с 0.414 \AA . В представлении ТПЛ невозможно различить диаграммы уровней этих внутрикомплексных соединений.

В молекуле комплекса **3** (рис. 6 и 7) у атома никеля плоско-квадратное окружение из двух атомов кислорода и двух атомов азота тетраэдратного лиганда. Атомы кислорода и азота, связанные с металлом, а также атомы $\text{C}(1)\text{—C}(8)$, участвующие в образовании двух шестичленных и одного пятичленного металлоцикла, расположены практически в одной плоскости (среднее отклонение атомов от плоскости

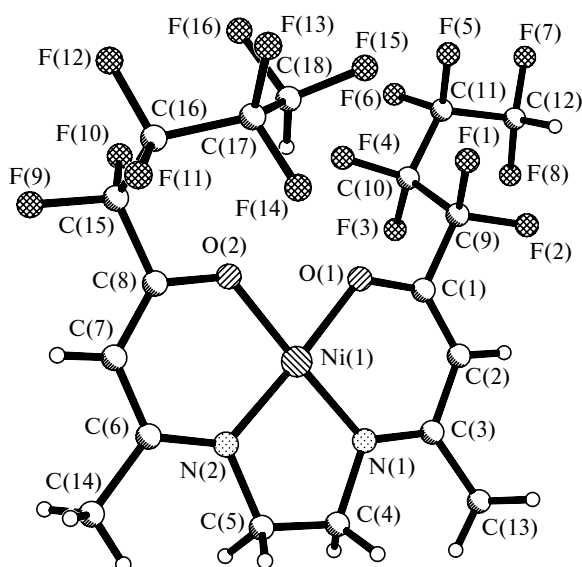


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса **3**.

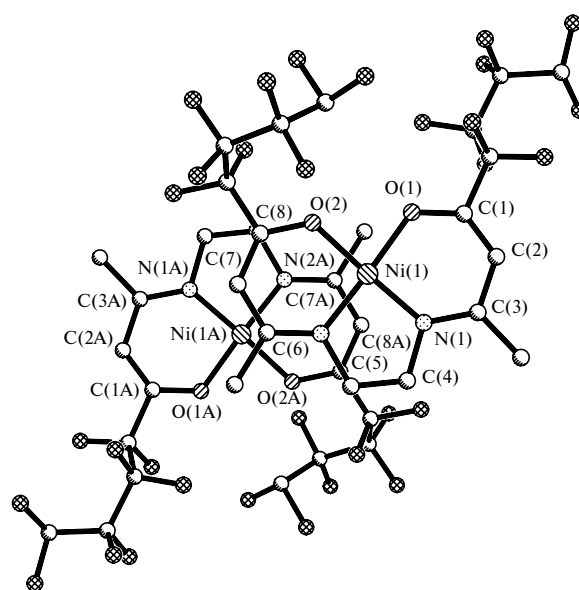


Рис. 7. Фрагмент упаковки из двух молекул комплекса **3**.

$\text{NiO}_2\text{N}_2\text{C}(1)\text{C}(8)$ составляет $\pm 0.034 \text{ \AA}$). Плоскости металлоциклов приблизительно параллельны друг другу, и расстояние между ними равно $\sim 3.7 \text{ \AA}$. В кристалле молекулы комплексов связаны между собой только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. В итоге, несмотря на появление двух атомов кислорода в металлохелатном узле NiO_2N_2 , которое приводит к некоторой асимметрии этого фрагмента, определяющим фактором оказывается плоско-квадратная геометрия.

В соответствии со структурными данными предполагалось, что комплекс **3** обладает диамагнитными свойствами. Однако в эксперименте обнаружен слабый парамагнетизм. Наряду с возможным присутствием в поликристалле небольшой доли «дефектных» парамагнитных комплексов, вероятной причиной может являться и спиновый вклад, обусловленный искажениями координационного узла за счет выхода атомов Ni ($\pm 0.034 \text{ \AA}$) из хелатной плоскости NiO_2N_2 . Поликристаллы **3** демонстрируют одиночный сигнал ЭПР с изотропным g -фактором (см. рис. 6). Главное значение g -фактора при 293 K составляет $g_1 = 2.251$. При охлаждении от 350 K до 220 K ширина линии ЭПР, ΔB , возрастает с 265 Gc до 370 Gc . Однако при дальнейшем охлаждении до 100 K происходит сужение сигнала до 170 Gc . Температурная эволюция интегральной интенсивности сигнала ЭПР в интервале $100\text{—}350 \text{ K}$ не описывается законом Кюри, что согласуется со СКВИД-измерениями. На слабый парамагнетизм указывает малое значение магнитного момента $\sim 10^{-2} \mu\text{B}$ при 2 K . Отметим, что в спектрах ЭПР присутствуют две слабые линии с $g = 3.164$ и 3.681 . Для более подробной идентификации необходимы прецизионные исследования на отдельном монокристалле.

Поскольку расстояния между атомами никеля в соединениях **1**, **2** и **3** не превышают 9 \AA , то величина межмолекулярного обмена близка к нулю. В этом случае уменьшение μ_{eff} при понижении температуры, об-

наруженное в **1**, логично связать с внутримолекулярными взаимодействиями. Ключевым фактором, по-видимому, являются эффекты гибридизации d-состояний Ni^{II} и p-состояний хелатного окружения. Учитывая, что гибридизационные эффекты чувствительны как к химическому составу, так и к полной симметрии молекулы, магнитное состояние комплексов **1**, **2** и **3** будет определяться не только спиновым состоянием Ni^{II}, но и распределением локальной спиновой плотности в лиганде. Проверка данного предположения требует проведения расчетов *ab initio* с учетом электронных корреляций и дополнительных магнитных экспериментов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР измерены на спектрометре «Bruker DRX-400» (¹H: 400 МГц; ¹³C: 100.6 МГц, относительно SiMe₄, ¹⁹F: 75 МГц, относительно C₆F₆). УФ-спектры зарегистрированы спектрофотометром Shimadzu UV-2401 PC.

Элементный анализ (C, H, N) выполнен на анализаторе «Perkin Elmer PE 2400» (series II).

2-Арилгидразоны 1,2,3-трикетонов получены реакцией азосочетания фторалкилсодержащих 1,3-дикетонов с хлоридами арилдиазония¹⁷.

Синтез N,N'-(o-фенилен)-бис[4-(4-метилфенил)гидразоно-3-оксо-1,1,2,2-тетра-фторнонан-5-иминато]никеля(II) (1) и N,N'-этилен-бис[3-(4-метилфенил)-гидразоно-4-оксо-5,5,6,6,7,7,8,8-октафтороктан-2-иминато]никеля(II) (2). Раствор 0.25 г (1 ммоль) тетрагидрата ацетата никеля(II) в 10 мл этанола добавили к раствору смеси 2-арилгидразона 1-полифтор-1,2,3-трикетона (2 ммоль) и o-фенилен- или этилендиамина (2 ммоль) в 10 мл этанола. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником 16 ч (3 ч для получения комплекса **2**). Выпавший осадок отфильтровали.

Выход комплекса **1** после колоночной хроматографии (элюент — хлороформ—гексан (1 : 1)) составил 0.66 г (80%), т.пл. 188—189 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆/CCl₄, δ, м.д., J/Гц): 0.93 (с, 6 H, 2 Pr-CH₃, J = 7); 1.48, 1.65, 3.64 (все м, по 4 H, 2 Pr-CH₃, J = 7); 2.27 (с, 6 H, 2 Me); 6.22 (т.т, 2 H, 2 H(CF₂)₂, ²J_{H,F} = 54, ³J_{H,F} = 6); 6.82—7.19 (м, 8 H, 2 C₆H₄); 7.27—7.53 (м, 4 H, C₆H₄). УФ-спектр (CHCl₃), λ_{max}/нм (ε):

Таблица 2. Основные кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для хелатов **1—3**

Параметр	1	2	3
Формула	C ₃₈ H ₃₈ F ₈ N ₆ NiO ₂	C ₃₂ H ₂₆ F ₁₆ N ₆ NiO ₂	C ₁₈ H ₁₄ F ₁₆ N ₂ NiO ₂
Молекулярная масса	821.45	889.30	653.02
T/K	293(2)	293(2)	293(2)
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	C2/c	P1	P1
a/Å	15.251(3)	14.742(3)	10.361(4)
b/Å	13.442(3)	11.402(3)	11.078(4)
c/Å	19.580(4)	13.185(2)	11.180(4)
α/град	90	89.87(3)	92.07(3)
β/град	107.22(2)	60.24(3)	99.65(3)
γ/град	90	67.12(3)	113.69(3)
V/Å ³	3834.1(14)	1721.4(6)	1150.8(7)
Z	4	2	2
d _{calc} /г·см ⁻³	1.423 1.716 1.884		
μ/мм ⁻¹	0.587	0.693	0.993
F(000)	1696	896	648
Размеры кристалла/мм	0.43×0.22×0.13	0.58×0.32×0.20	0.55×0.50×0.25
Область сканирования по 2θ/град	2.06—26.98	1.99—30.06	1.86—28.00
(2θ) _{max} /град	54	60.12	56
Интервалы для индексов h, k, l	0 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 23	-10 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 11	-6 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Общее количество отражений	3738	9042	5610
Количество независимых отражений (R _{int})	3592	8932	5570
R _{int}	0.1602	0.1370	0.1000
Количество отражений с I > 2σ(I)	2671	5716	
Число уточняемых параметров	249	618	352
Поправка на абсорбцию	Psi-scan	Psi-scan [8]	
Максимальное/минимальное пропускание	0.9276/0.7864	0.7171/0.2644	0.7894/0.6112
GOOF (по F ²)	1.001	0.968	1.000
R-факторы			
R ₁	0.0742	0.0450	0.0641
wR ₂ (по отражениям с I > 2σ(I))	0.2010	0.1117*	0.1731
R-факторы (по всем отражениям)			
R ₁	0.1008	0.0991	0.0929
wR ₂	0.2314	0.1215	0.2000
Δρ _{max} /Δρ _{min} , eÅ ⁻³	1.002/-0.902	0.507/-0.588	1.005/-0.704

Таблица 3. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в координационных узлах комплексов 1–3*

Связь	$d/\text{Å}$	Соединение	Угол	$\omega/\text{град}$	Соединение	Угол	$\omega/\text{град}$	Соединение
Ni–N(1)	1.860(3)	1	N(1)–Ni–N(1A)	94.79(17)	1	N(3)–Ni–N(3A)	87.56(17)	1
	1.855(3)	3	N(1)–Ni–N(2)	87.60(14)	3	N(6)–Ni–N(9)	87.14(8)	2
Ni–N(1A)	1.860(3)	1	N(1)–Ni–N(3)	90.48(12)	1	N(6)–Ni–N(13)	163.41(9)	2
Ni–N(2)	1.870(2)	2	N(1A)–Ni–N(3)	165.75(13)	1	N(9)–Ni–N(13)	90.73(8)	2
	1.852(3)	3	N(1)–Ni–N(3A)	165.75(13)	1	O(1)–Ni–O(2)	82.87(10)	3
Ni–N(3)	1.871(3)	1	N(1A)–Ni–N(3A)	90.48(12)	1	O(1)–Ni–N(1)	94.94(13)	3
Ni–N(3A)	1.871(3)	1	N(2)–Ni–N(6)	90.63(8)	2	O(1)–Ni–N(2)	177.19(12)	3
Ni–N(6)	1.858(2)	2	N(2)–Ni–N(9)	163.51(9)	2	O(2)–Ni–N(1)	177.79(11)	3
Ni–N(9)	1.852(2)	2	N(2)–Ni–N(13)	95.92(8)	2	O(2)–Ni–N(2)	94.59(12)	3
Ni–N(13)	1.876(2)	2						
Ni–O(2)	1.843(2)	3						
Ni–O(1)	1.847(2)	3						

* Координаты атомов с индексом А: $-x, y, -z + 0.5$.

246 (26400), 321 (34420), 355 пл (30440), 429 пл (10480), 485 пл (5140), 544 (3380). Найдено (%): С, 55.7; Н, 4.9; F, 18.2; N, 10.4. $C_{38}H_{38}F_8N_6O_2Ni$. Вычислено (%): С, 55.6; Н, 4.7; F, 18.5; N, 10.2.

Выход хелата **2** после колоночной хроматографии (элюент хлороформ) 0.62 г (70%), т.пл. 190–191 °С. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 2.24 (с, 6 H, 2 Me–C₆H₄); 2.57 (с, 6 H, 2 Me); 3.47 (уш.с, 4 H, 2 CH₂); 6.22 (т.т, 2 H, 2 H(CF₂)₄, $^2J_{H,F} = 52$, $^3J_{H,F} = 6$); 6.98 (м, 8 H, 2 C₆H₄). Найдено (%): С, 43.50; Н, 2.89; F, 33.84; N, 9.42. $C_{32}H_{26}F_{16}N_6O_2Ni$. Вычислено (%): С, 43.22; Н, 2.95; F, 34.18; N, 9.45.

Синтез N,N'-этилен-бис(4-гидрокси-5,5,6,6,7,7,8,8-октафтор-3-октен-2-иминато)никеля(II) (3). Раствор 0.06 г (1 ммоль) этилендиамина в 8 мл этанола добавили к 0.57 г (2 ммоль) 5,5,6,6,7,7,8,8-октафтороктан-2,4-диона в 10 мл этанола. Смесь кипятили в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли четыреххлористым углеродом. Затем полученный лиганд растворили в 10 мл этанола и при комнатной температуре добавили раствор 0.25 г (1 ммоль) тетрагидрата ацетата никеля(II) в 8 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали. Выход комплекса **3** составил 0.38 г (58%), т.пл. 188–189 °С. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 2.03 (с, 6 H, 2 Me); 3.14 (с, 4 H, 2 CH₂); 5.49 (с, 2 H, 2 CH=); 6.22 (т.т, 2 H, 2 H(CF₂)₄, $^2J_{H,F} = 52$, $^3J_{H,F} = 6$). УФ-спектр (CHCl₃), λ_{max}/nm (ϵ): 203 (36440), 242 (30620), 290 (28460), 360 (42200), 477 пл (7700). Найдено (%): С, 29.9; Н, 2.0; F, 46.2; N, 4.4. $C_{18}H_{14}F_{16}N_2O_2Ni$. Вычислено (%): С, 33.1; Н, 2.2; F, 46.6; N, 4.3.

Рентгеноструктурное исследование. Монокристаллы комплексов 1–3 получали кристаллизацией из хлороформа. Экспериментальные наборы отражений для комплексов 1 и 3 получены на автоматическом дифрактометре «Enraf-Nonius CAD-4» ($\lambda(Mo-K\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$, температура 293 К, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование). Структуры комплексов 1 и 3 расшифрованы прямым методом и уточнены МНК по программам SHELXS-97¹⁸ и SHELXL-97¹⁹ в анизотропном (изотропном для атомов H) приближении.

Рентгеноструктурное исследование хелата **2** проведено на дифрактометре KM-4 KUMA DIFFRACTION ($\omega/2\theta$ -сканирование, Mo-K α -излучение, температура 293 К, графитовый монохроматор). Кристаллическая структура решена прямыми методами и последующими Фурье-синтезами по программе SHELXS-97 (см. лит.¹⁸). Структура уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для

всех неводородных атомов по программе SHELXL-97 (см. лит.¹⁹). Интенсивности отражений корректировали на поглощение полуэмпирическим методом²⁰. Координаты атомов водорода определены экспериментально и уточнены в изотропном приближении.

Основные кристаллоструктурные данные соединений 1 и 3 приведены в таблице 2, длины связей и валентные углы в координационных узлах комплексов 1–3 — в таблице 3.

Магнитные исследования. Магнитные измерения выполнены на СКВИД-магнитометре MPMS-5-XL (QUANTUM DESIGN). Статическую магнитную восприимчивость, $\chi(T)$, поликристаллических образцов измеряли при напряженности магнитного поля $B_0 = 30$ кГс в диапазоне 2–293 К. Кривые намагничивания $M(B)$ измеряли при 2 К в диапазоне полей 0–50 кГс. При определении парамагнитной восприимчивости из полного магнитного отклика вычитали диамагнитный вклад органического остова и капсулы, измеренные во всем температурном диапазоне.

Спектры ЭПР записывали в области температур 93–350 К на стандартном гомодинном спектрометре ЭПР ERS-231 с использованием прямоугольного резонатора TE102. Частота составляла ~9.3 ГГц (X — диапазон) при уровне мощности 2 мВт. Образец строго фиксировался в пучности магнитной компоненты СВЧ-поля резонатора. Установку и стабилизацию температуры осуществляли со скоростью 1–2 К·мин⁻¹ и точностью 0.1 К при помощи продвинутого азотного криостата.

Оценка температурной зависимости спинового вклада в магнитную восприимчивость проведена методом двойного интегрирования сигнала ЭПР (метод Шумахера—Сликтера) с соблюдением условий для диапазона поля развертки $\delta B_{sw} > 5\Delta B$ (ΔB — ширина линии ЭПР пик–пик). В этом случае для лоренцевского сигнала ЭПР погрешность процедуры составляет ~10%. В качестве эталона использовали угольный пиролизат с $g = 2.00283$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32384а и № 05-02-17704), Фонда содействия отечественной науке, Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (Программа государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (гранты НШ-9178.2006.3 и НШ-5869.2006.2) и молодых кандидатов наук (грант МК-1707.2005.3)), Российской академии наук и ее от-

делений (программы № 29 СО РАН и № 24 УрО РАН) и О??????? Ф??????? И??????? (грант 06-03-08141).

Список литературы

1. В. И. Овчаренко, Р. З. Сагдеев, *Успехи химии*, 1999, **68**, 381 [*Russ. Chem. Revs.*, 1999, **68** (Engl. Transl.)].
2. T. Ishizuki, S. M. Peng, Y. Wang, and Ch. K. Chiang, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1984, **40**, 1541.
3. А. А. Сидоров, П. В. Данилов, С. Е. Нефедов, М. А. Голубничая, И. Г. Фомина, О. Г. Эллерт, В. М. Новоторцев, И. Л. Еременко, *Журн. неорганической химии*, 1998, **43**, 930 [*Russ. J. Inorg. Chem.*, 1998, **43** (Engl. Transl.)].
4. N. F. Curtis, Y. M. Curtis, and H. K. J. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 1015.
5. N. F. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 2834.
6. E. K. Barefield and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 108.
7. V. L. Goedken and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2679.
8. C. J. Hipp, L. F. Lindoy, and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 1988.
9. S. M. Peng, J. A. Ibers, M. Millar, and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 8037.
10. S. M. Peng and V. L. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 8500.
11. R. Belcher, K. Blessel, T. Cardwell, M. Pravica, W. I. Stephen, and P. S. Uden, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, **35**, 1127.
12. Ю. В. Зефилов, *Кристаллография*, 1999, **44**, 1091 [???, 1999, **44** (Engl. Trans.)].
13. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва, 1972.
14. A. F. Orchar, *Magnetochemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2003.
15. Р. Карлин, *Магнетохимия*, Мир, Москва, 1989 [????].
16. Ю. Н. Швачко, Д. В. Бухвалов, Д. В. Стариченко, А. В. Королев, В. В. Устинов, О. Г. Худина, Е. В. Щегольков, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин, *Тез. докл. Междунар. науч. конф. «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 13–16 июня 2006 г.)*, Иваново, 2006, 86.
17. О. Г. Кузюева, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1998, ??? [*Russ. Chem. Bull.*, 1998, **47**, 673 (Engl. Transl.)].
18. G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
19. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
20. A. C. T. North, D. C. Phillips, and F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1968, **24**, 351.

Поступила в редакцию 11 сентября 2006;
после доработки — 29 ноября 2006