УДК 547.022

САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФОРМИРУЮЩИЕСЯ ПОСРЕДСТВОМ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

М. К. Шуриков
Научный руководитель: доцент, к.х.н. П.С. Постников, доцент, к.х.н. П. В. Петунин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mks10@tpu.ru

SELF-ASSEMBLED MAGNETIC MATERIALS BUILT BY NON-COVALENT INTERACTIONS

M. K. Shurikov
Scientific Supervisor: Ph.D., P. S. Postnikov, Ph.D., P. V. Petunin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mks10@tpu.ru

Abstract. *Magnetic materials are used in such scientific fields as computation, and electronics, especially as a memory unit of electronic devices. Common magnetic materials have inorganic base like metals or their oxides but their main disadvantage is the difficulties in spin-spin interactions control in such structures. This problem could be solved by using of organic-based magnetic materials which dramatically expand the field of their application. Organic-based materials could be used in new scientific areas like molecular spintronics, quantum technologies, metal-organic frameworks (MOFs), and 2D materials. At the same time, weak magnetic properties of organic-based materials are still challenging task and its solvation was proposed by stable radical-based multispin systems. Nevertheless, their synthesis is limited by hard to handle procedures. We propose to avoid this issue by using of non-covalent interactions instead of commonly used covalent bonding.*

In the present study, we investigated the possibility of the formation of non-covalent interaction between π-conjugated system and nitronyl-nitroxide radical. Obtained results will be play a pivotal role in the design of new self-assembled organic-based magnetic materials.

Введение. Возможность тонкого контроля спиновых состояний электронов органических молекул существенно расширяет возможности магнитных материалов на их основе, и делает их перспективной альтернативой широко используемым неорганическим аналогам. С другой стороны, открытым остается вопрос их слабовыраженных магнитных свойств [1]. Так, стабильные радикалы, хотя и являются диамагнетиками, магнитный момент изолированной молекулы обладает недостаточной силой для создания на ее основе магнитного материала. Эту проблему предлагается решать построением молекул с упорядоченными радикальными центрами — мультиспиновых систем. В то же время, синтез подобных структур является сложной задачей [2]. Мы предлагаем избежать необходимости формирования ковалентной связи между радикалами, используя невалентные взаимодействия, как, например, галогенные связи [3], в качестве связующего звена (Рис. 1).

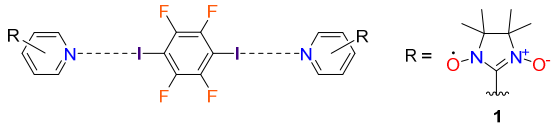

Рис. 1. Принцип формирования галогенной связи

Экспериментальная часть. За счет своей устойчивости к разложению в условиях атмосферы воздуха и присутствия влаги, а также простоты и эффективности синтеза, в качестве спин-содержащей единицы нами были выбраны нитронил-нитроксильные радикалы **1** [4]. В качестве донора галогенной связи использовался 1,4-дииодтетрафторбензол, а в качестве акцептора — азот в пиридиновом кольце (Рис. 1). Выбранные донор и акцептор очень часто используются в исследованиях галогенной связи [5], чем и объясняется их использование в этой работе.

По классической методике [6] нами были синтезированы три пиридил-содержащих изомера нитронил-нитроксильного-радикала (Рис. 2).

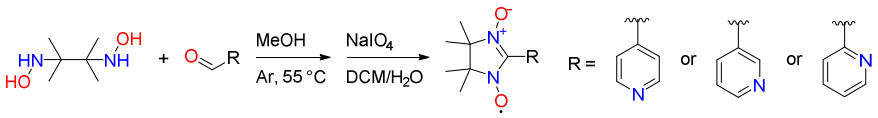

Рис. 2. Синтез исследуемых нитронил-нитроксильных радикалов

Полученные вещества сокристаллизовывались в разных соотношениях с 1,4-дииодтетрафторбензолом методом испарения «хорошего» растворителя из его смеси с «плохим», и, за исключением молекулы 2-пиридил изомера, образовывали галогенную связь (Рис. 3).

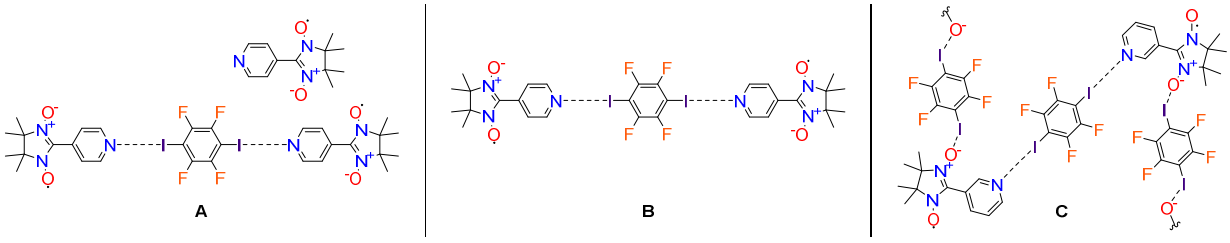

Рис. 3. Результаты сокристаллизации исследуемых нитронил-нитроксильных радикалов с 1,4-дииодтетрафторбензолом

Результаты. Полученные результаты рентгеноструктурного анализа позволяют оценить влияние соотношения донора и акцептора галогенной связи на упаковку молекул. Двухкратный избыток акцептора ГС приводит к тому, что в элементарной ячейке наблюдаются отдельные молекулы нитронил-нитроксильного радикала, не ассоциированные галогенной связью **A**. Постепенное увеличение количества донора галогенной связи ведет сначала к полному связыванию молекул радикала с 1,4-дииодтетрафторбензолом **B**, а затем и к формированию галогенной связи по атому кислорода **C**. Такие результаты хорошо соотносятся с теорией, предложенной группой Resnati, согласно которой связывание

молекул донора и акцептора будет определятся стабильностью соответствующего комплекса, обеспечивающейся избытком донора галогенной связи [7].

Формирование галогенной связи по атому кислорода объясняется наличием на его внешней электронной оболочке, как и у атома азота, неспаренных электронов. В результате этого происходит взаимодействие этой пары электронов с электронной оболочкой иода, имеющей анизотропное распределение электронной плотности [3]. Последовательность в выборе акцептора атомом иода объясняется разницей в электроотрицательности атомов азота и кислорода, в результате чего галогенная связь формируется сначала с азотом, обладающим более выраженными электронодонорными свойствами, а затем по кислороду.

Заключение. Показано, что 3-пиридил и 4-пиридил изомеры нитронил-нитроксильного радикала могут учувствовать в формировании галогенной связи с 1,4-дииодтетрафторбензолом. Отсутствие галогенной связи в образце на основе 2-пиридил-нитронил-нитроксильного радикала объясняется его строением, при котором имеется значительное стерическое затруднение, в результате которого атом иода не может координировать с атомом азота.

Оценено влияние соотношения акцептора и донора на формирование галогенной связи между ними, в результате чего можно сделать вывод о влиянии количества донора галогенной связи на упаковку молекул в кристалле, а также на селективность образования невалентного взаимодействия. Важно отметить, что недостаток донора ведет к частичному образованию галогенной связи, при этом в кристалле остаются несвязанные молекулы пиридил-нитронил-нитроксила. Увеличение количества донора определяет образование галогенной связи иод-азот между всеми молекулами донора и акцептора, а при большом избытке — формирование связи иод-кислород.

Исследование проводится при финансовой поддержке мегагранта Минобрнауки РФ № 075-15-2021-585.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coronado E. Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices // Nature Reviews Materials. – 2020. – Vol. 5., № 2. – P. 87–104.
2. Tretyakov E. V. Platform for High-Spin Molecules: A Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Triradical with Quartet Ground State // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – Vol. 143., № 21. – P. 8164–8176.
3. Desiraju G.R. Definition of the halogen bond (IUPAC recommendations 2013) // Pure and Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 85., № 8. – P. 1711–1713.
4. Hicks R. Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. – John Wiley & Sons, 2011. – 621 p.
5. Resnati G. Halogen Bonding II Impact on Materials Chemistry and Life Sciences. – Heidelberg: Springer International Publishing AG Switzerland, 2015. – 215 p.
6. Zhao M. Novel 1-oxyl-2-substitutedphenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolines: Synthesis, selectively analgesic action, and QSAR analysis // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2007. – Vol. 15., № 8. – P. 2815–2826.
7. Mugnaini V. Noncovalent paramagnetic complexes: detection of halogen bonding in solution by ESR spectroscopy // Tetrahedron Letters. – 2006. – Vol. 47., № 19. – P. 3265–3269.