

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Золотухин
Алексей Александрович

**БИЯДЕРНЫЕ О-СЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ
КОБАЛЬТА. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И
РЕДОКС-ИЗОМЕРИЯ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
член-корр. РАН, доктор химических наук
Черкасов Владимир Кузьмич

Нижний Новгород

2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава I. Литературный обзор.....	8
1.1. Магнитные взаимодействия в <i>o</i> -семихиноновых комплексах переходных металлов.....	8
1.1.1. Магнитные свойства моно- <i>o</i> -семихиноновых комплексов 3 <i>d</i> -переходных металлов.....	8
1.1.2. Магнитные свойства поли- <i>o</i> -семихиноновых комплексов 3 <i>d</i> -переходных металлов.....	14
1.2. Редокс-изомерные превращения <i>o</i> -семихиноновых комплексов переходных металлов.....	26
1.2.1. Редокс-изомерия в растворах.....	26
1.2.2. Редокс-изомерия в кристаллической фазе.....	28
1.3. Заключение.....	51
Глава II. Результаты и их обсуждение.....	53
2.1. Общие методы получения гетеролигандных бис- <i>o</i> -семихиноновых комплексов кобальта.....	53
2.2. Биядерные бис- <i>o</i> -семихиноновые комплексы кобальта с 2,6-бис-(тетраметил-1,3-диамино- <i>изо</i> -пропил)пиридином.....	54
2.3. Биядерные бис- <i>o</i> -семихиноновые комплексы кобальта с 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразином.....	61
2.4. Биядерные бис- <i>o</i> -семихиноновые комплексы переходных металлов с бис-иминопиридиновыми лигандами.....	71
2.4.1. Строение и свойства биядерных комплексов кобальта на основе бис(пиридин-2-илметил)гидразина.....	72
2.4.2. Строение и свойства биядерных комплексов кобальта на основе бис(пиридин-2-илметил)фенилендиамина.....	77
2.4.3. Строение и свойства биядерных комплексов марганца, железа и никеля на основе бис(пиридин-2-илметил)фенилендиамина.....	85

2.4.4. Строение и свойства биядерных комплексов кобальта на основе бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамин	93
2.4.5. Строение и свойства биядерных комплексов кобальта на основе бис(дипиридин-2-илметилен)гидразина	99
Глава III. Экспериментальная часть	102
Выводы	117
Список литературы	118

Введение

Актуальность работы. Химия редокс-активных лигандов и комплексов на их основе активно развивается в течение нескольких десятилетий. Усилия многочисленных научных коллективов, действующих в данной области, направлены как на получение новых типов редокс-активных лигандов и модификацию уже известных соединений, так и на исследование закономерностей влияния природы металла и лигандов на свойства образуемых ими комплексов. В данном аспекте, одним из перспективных и интересных классов таких лигандов являются стерически-затрудненные *o*-хиноны. Указанные лиганды обладают способностью к обратимому постадийному одно- и двух-электронному восстановлению с образованием анион-радикала *o*-семихинона (SQ) и катехолат-дианиона (Cat), соответственно.

В комплексах с металлами *o*-хиноны, как правило, существуют в *o*-семихиноновой или катехолатной формах. Число известных на данный момент металлокомплексов, содержащих координированные *o*-хиноны в нейтральном состоянии, ограничивается лишь несколькими примерами.

Необходимо отметить, что способность *o*-хиноновых лигандов к обратимым редокс-превращениям может реализоваться не только при координации на металл, но и непосредственно в молекуле уже образованного комплекса. Данное обстоятельство является определяющим с точки зрения возможности применения *o*-хиноновых производных в различных каталитических процессах.

К настоящему моменту синтезировано и исследовано большое количество гомо- и гетеролигандных *o*-хиноновых комплексов практически всех металлов, включая лантаноиды. Наибольший интерес представляют производные переходных металлов, так как указанные соединения обладают уникальными свойствами, изучение которых позволяет существенно расширить представления о химическом строении координационных соединений. Так, *o*-семихиноновые комплексы, содержащие парамагнитные ионы переходных металлов, интересны с точки зрения изучения внутри- и межмолекулярных магнитных взаимодействий. Развитие фундаментальных представлений об этих взаимодействиях обеспечивает теоретическую базу для создания новых магнитных материалов, способных применяться в качестве устройств для записи и хранения информации и магнитоактивных сенсоров.

Помимо этого, соединения некоторых переходных металлов (в частности, кобальта), содержащие *o*-семихиноновые лиганды, демонстрируют феномен так называемой редокс-изомерии, то есть обратимого внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд. Данное явление заключается в изменении электронного и пространственного строения комплекса под действием внешних факторов, таких как температура, давление, внешнее магнитное поле,

излучение. Для некоторых соединений указанное превращение протекает в кристаллической фазе и сопровождается фазовыми переходами, что является причиной термо- или фотомеханического эффекта, выражающегося в обратимом изгибе кристаллов этих соединений под действием тепла или света. Понимание закономерностей редокс-изомерных процессов, а также установление факторов, определяющих параметры этих превращений, открывает путь к созданию бистабильных соединений с заданными свойствами, способных выступать в качестве исходных элементов для молекулярных переключателей.

Степень разработанности темы. На данный момент основными объектами исследований в рамках вышеуказанных областей являются моноядерные бис-*o*-хиноновые комплексы переходных металлов. При этом фундаментальное исследование аналогичных систем, содержащих два (и более) металлоцентра, в перспективе позволит, с одной стороны, выявить более сложные закономерности магнитных обменных взаимодействий, с другой стороны, получить соединения, демонстрирующие двухступенчатое редокс-изомерное превращение. Однако немногочисленные имеющиеся к настоящему времени литературные данные о подобных полиядерных (в частности, биядерных) соединениях позволяют утверждать, что эта область является сравнительно неисследованной.

В связи с вышеизложенным, **цель диссертационной работы** заключалась в поиске и исследовании новых высокоспиновых и редокс-изомерных систем среди биядерных *o*-хиноновых комплексов кобальта.

В соответствии с поставленной целью, в работе решались **следующие задачи**:

- синтез биядерных бис-*o*-семихиноновых комплексов кобальта, содержащих мостиковые тетрадентатные N-донорные лиганды различного строения (диамины, ароматические диимины, иминопиридины).
- изучение зависимости структуры, электронного строения и магнитных свойств полученных комплексов от строения входящих в их состав *o*-хиноновых и N-донорных лигандов.
- установление закономерностей редокс-изомерных превращений биядерных комплексов кобальта, а также выявление факторов, влияющих на параметры редокс-изомерных процессов.

Объекты и методы исследования. Биядерные гетеролигандные комплексы кобальта с *o*-хинонами (3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон, 4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон, 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон, 4,5-дихлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон, 6-бром-3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон) и бис-бидентатными азотными лигандами (2,6-бис-(тетраметил-1,3-диамино-*изо*-пропил)пиридин, 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиазин, бис(пиридин-2-илметил)диамины, бис(дипиридин-2-илметил)гидразин), а также бис-*o*-хиноновые комплексы переходных металлов 3d-ряда (Mn, Fe, Ni) на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона и бис(пиридин-2-илметил)фенилендиамина.

В результате проведенных исследований синтезировано 20 новых соединений. Строение 4 соединений в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для идентификации соединений и исследования их строения использованы такие физико-химические методы как ИК-, ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и измерение статической магнитной восприимчивости. Исследование фазовых переходов в кристаллической фазе для полученных комплексов проводилось методом точной адиабатической калориметрии.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

- Показано, что комплексы содержащие в качестве мостикового N-донорного лиганда 2,6-бис-(тетраметил-1,3-диамино-*изо*-пропил)пиридин, претерпевают редокс-изомерное превращение, причем электроноакцепторность *о*-хиноновых лигандов влияет на температурный интервал перехода, практически не меняя его температуру.
- Получен и структурно охарактеризован комплекс с 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразином, содержащий в кристаллической решетке некоординированные молекулы *о*-хинона.
- Для серии новых биядерных производных кобальта с бис(пиридин-2-илметил)гидразином показано, что варьирование электроноакцепторной способности *о*-хиноновых лигандов не вызывает изменения зарядового распределения в комплексе, но отражается на величинах энергии внутримолекулярных магнитных обменных взаимодействий.
- Исследованы магнитные свойства полученных гетеролигандных бис-*о*-семихиноновых комплексов кобальта. Показано, что в комплексах с иминопиридиновыми лигандами при увеличении длины фрагмента между координационными узлами мостикового лиганда антиферромагнитный обмен между парамагнитными ионами кобальта снижается до нуля.
- На примере ряда аналогичных по составу биядерных бис-*о*-семихиноновых комплексов переходных металлов 3*d*-ряда показано, что природа центрального атома металла оказывает существенное влияние на соотношение энергий разных типов магнитных обменных взаимодействий.
- Установлено, что полученные редокс-изомерные биядерные комплексы кобальта претерпевают редокс-превращение в широком температурном диапазоне, при этом в случае комплексов с иминопиридиновыми лигандами с охлаждением переход в низкспиновую форму происходит не полностью.

Положения, выносимые на защиту.

- синтез новых биядерных бис-*о*-хиноновых комплексов кобальта, содержащих различные *о*-хиноновые и мостиковые N-донорные лиганды;

- результаты исследования молекулярного и электронного строения, а также магнитных свойств полученных соединений.

- анализ факторов, влияющих на параметры редокс-изомерных процессов в биядерных комплексах кобальта.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Интерпретация экспериментов с использованием метода спектроскопии ЭПР проводилась совместно с д.х.н. Бубновым М.П. (ИМХ РАН), автор также принимал непосредственное участие в обработке результатов ИК-спектроскопии (к.х.н. Кузнецова О.В. и Хамалетдинова Н.М. (ИМХ РАН)), рентгеноструктурных экспериментов (Черкасов А.В., Самсонов М.А. и Фукин Г.К. (ИМХ РАН)), измерения статической магнитной восприимчивости (к.х.н. Богомяков А.С. (МТЦ СО РАН)), и точной адиабатической вакуумной калориметрии (к.х.н. Арапова А.В. (ИМХ РАН) и д.х.н. Смирнова Н.Н. (ННГУ им. Н.И. Лобачевского)).

Апробация работы. Результаты исследования были представлены на XVII Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2012 г.), на Международной конференции «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015 г.), на XX Международной конференции по химической термодинамике в России (Нижний Новгород, 2015 г.), на 9-м Русско-Японском симпозиуме «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices» (Хёго, 2015 г.), на VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2016 г.), на кластере конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016 г.)

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях и 7 тезисах докладов.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 115 наименований. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста и включает 11 таблиц и 43 рисунка.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1., 2. и 6. паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена в рамках гос. задания (Пункт программы ФНИ №44 «Фундаментальные основы химии: природа химической связи, реакционная способность и механизмы реакции основных классов химических соединений»), а также **при поддержке** грантов РФФИ (№№ 13-03-97070 р_поволжье_а, 13-03-12444 офи_м2, 16-33-00911 мол_а), Президента Российской Федерации (НШ-271.2014.3).

Глава I. Литературный обзор

1.1. Магнитные взаимодействия в *o*-семихиноновых комплексах переходных металлов

Так как анион-радикальная форма *o*-хинонового лиганда (*o*-семихинон) содержит неспаренный электрон, то она может рассматриваться как магнитный центр. Наличие в комплексе нескольких магнитных центров (парамагнитный ион металла и один (или несколько) *o*-семихиноновых лигандов) приводит к взаимодействию неспаренных электронов на этих центрах, которое определяет магнитные свойства указанного комплекса. Характер и энергия обменного взаимодействия зависит от симметрии, взаимного расположения и энергии орбиталей иона металла и *o*-семихинонового лиганда, содержащих неспаренные электроны. С практической точки зрения, исследование закономерностей внутримолекулярных обменных взаимодействий открывает путь к потенциальному применению *o*-семихиноновых комплексов в качестве молекулярных магнитных материалов. Тип обменного взаимодействия определяется составом комплекса: в моно-*o*-семихиноновых комплексах реализуются только взаимодействия металл-лиганд, в поли-*o*-семихиноновых комплексах неспаренные электроны на анион-радикальных лигандах взаимодействуют как с электронами металла, так и между собой. Кроме того, для комплексов с анион-радикальными лигандами характерно наличие межмолекулярного магнитного обмена, однако этот тип взаимодействия доминирует, как правило, лишь при низких температурах (ниже 50 К).

1.1.1. Магнитные свойства моно-*o*-семихиноновых комплексов *3d*-переходных металлов

o-Семихиноновый лиганд представляет собой органический π -радикал, в котором девять π -электронов делокализованы по шести атомам углерода и двум атомам кислорода.

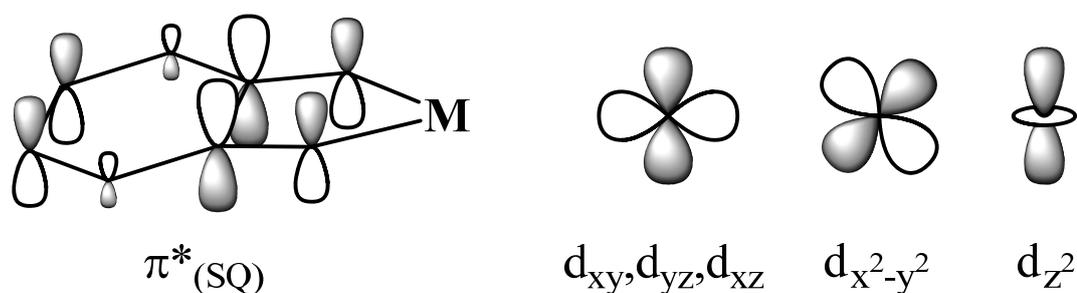


Рисунок 1.1. Схематичное изображение пограничной молекулярной орбитали *o*-семихинона и атомных орбиталей переходных металлов, содержащих неспаренные электроны

Общий вид молекулярной орбитали *o*-семихинона, на которой находится неспаренный электрон, схематично представлен на Рисунке 1.1. На ионах переходных металлов неспаренные электроны занимают *d*-орбитали.

Характер магнитного взаимодействия металл-лиганд, а так же его величина, во многом определяются геометрией комплекса. Магнитные орбитали *o*-семихинона и металла, близкие по энергии и совпадающие по симметрии, то есть имеющие ненулевой интеграл перекрывания, формируют канал антиферромагнитного обмена. Такая картина реализуется в октаэдрических комплексах металлов, у которых неспаренные электроны локализованы на орбиталях d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} (d_{π} -блок) – $V^{III}, V^{IV}, Cr^{III}, Mn^{II}, Mn^{III}, Fe^{III}$ и Co^{II} . В том случае, если неспаренные электроны металла локализованы на орбиталях d_{σ} -блока (x^2-y^2 и z^2), ортогональных π^* -орбиталям лиганда (комплексы Ni^{II} и Cu^{II}), взаимодействие носит ферромагнитный характер [1].

В работах [2,3] описаны октаэдрические комплексы хрома $[(cth)Cr(3,5-DBSQ)]_2Cl(PF_6)_3$ и $[(tren)Cr(3,6-DBSQ)](PF_6)_2$ (где *cth* – 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан, *tren* – трис(2-аминоэтил)амин, 3,5-DBSQ и 3,6-DBSQ – 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензосемихинон, соответственно). На основании магнетохимических и спектральных характеристик авторы интерпретируют основное состояние для обоих комплексов как триплетное ($S = 1$). Значения эффективного магнитного момента комплексов, независимо от температуры, лежат в диапазоне 2.85-2.90 μ_B , характерном для систем, содержащих два неспаренных электрона на одном магнитном центре (2.83 μ_B). Интерпретация данных в рамках вышеописанной модели предполагает наличие сильного антиферромагнитного взаимодействия металл-лиганд ($J < -350 \text{ см}^{-1}$), обусловленного эффективным перекрыванием орбиталей d_{π} -блока атома высокоспинового Cr(III), d^3 с π^* -орбиталями *o*-семихиноновых лигандов.

Аналогичный комплекс марганца $[(cth)Mn(3,5-DBSQ)]ClO_4$ (где *cth* – 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан) в исследуемом интервале температур (4-300 К) демонстрирует равновесие между двумя формами с различным зарядовым распределением

$Mn^{III}(Cat)$ и $Mn^{II}(SQ)$, что затрудняет как определение основного состояния комплекса по магнетохимическим данным, так и количественную оценку внутримолекулярных обменных взаимодействий [4]. Отмечается лишь, что взаимодействие неспаренных электронов на атоме марганца и *o*-семихиноне носит антиферромагнитный характер.

Авторы [5] исследовали магнитные свойства серии комплексов железа с общей формулой $(salen)Fe(SQ)$ (где *salen* – дианион N,N' -этиленбис(салицилиденимина), *SQ* – анион-радикал 1,2-нафтохинона, 9,10-фенантренхинона и 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона). Данные ^{57}Fe Мёссбауэровской спектроскопии однозначно свидетельствуют, что во всех трех комплексах атом железа находится в высокоспиновом трехвалентном состоянии ($S = 5/2$). Комплексы демонстрируют схожее магнитное поведение. Эффективный магнитный момент комплексов остается практически неизменным в интервале 100-286 К и составляет $\sim 4.9 \mu_B$, что близко к расчетному значению для частицы, содержащей четыре неспаренных электрона на одном центре ($4.75 \mu_B$). Таким образом, авторы заключают, что неспаренный электрон *o*-семихинонового лиганда антиферромагнитно взаимодействует с одним из электронов на d_{π} -орбиталях железа. Оставшиеся четыре электрона на металле соответствуют квинтетному состоянию ($S = 2$). Авторы оценивают энергию внутримолекулярного обмена как $J < -600 \text{ см}^{-1}$. При охлаждении ниже 100 К эффективный магнитный момент комплексов снижается, что авторы связывают с межмолекулярными обменными взаимодействиями. Следует отметить, что для комплекса $(salen)Fe(PhenSQ)$ значение магнитного момента уменьшается весьма существенно ($1.49 \mu_B$ при 4.2 К), что может быть обусловлено его кристаллической структурой, характеризующейся π - π -взаимодействием между *o*-семихиноновыми фрагментами соседних молекул комплекса.

Описанный в той же работе комплекс кобальта $(salen)Co(3,5-DBSQ)$ характеризуется дублетным основным состоянием ($S = 1/2$). Эффективный магнитный момент комплекса составляет $1.86 \mu_B$ при 286 К и практически не меняется при охлаждении. Параметры изотропного спектра ЭПР комплекса в смеси хлористый метилен/толуол (1:1) ($g = 2.00$, $A(^{59}Co) = 10.20 \text{ Гс}$) соответствуют дублетному лиганд-центрированному состоянию. Таким образом, согласно полученным данным, комплекс представляет собой *o*-семихиноновое производное низкоспинового трехвалентного кобальта. Отсутствие внутримолекулярных магнитных взаимодействий авторы объясняют диамагнетизмом атома кобальта в данном комплексе.

Среди моно-*o*-семихиноновых комплексов переходных металлов наиболее широко изученным классом являются катионные производные кобальта. В работе [6] приводятся результаты исследования двух комплексов общего вида $[(Me_4cyclam)Co(SQ)](PF_6)$ (где $Me_4cyclam$ – 1,4,8,11-тетраметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан). В качестве *o*-семихиноновых лигандов используются производные 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона и 9,10-

фенантрехинона. Для комплекса $[(Me_4cyclam)Co(PhenSQ)](PF_6)$ выполнен рентгеноструктурный анализ. Длины связей Co-O и Co-N лежат в диапазонах 2.10-2.12 Å и 2.17-2.20 Å, соответственно, что характерно для соединений двухвалентного кобальта. Значения длин связей C-O и C-C в пятичленном металлоцикле свидетельствуют об анион-радикальном состоянии *o*-хинонового лиганда. Для комплексов приведены результаты измерения магнитной восприимчивости. Кривая температурной зависимости магнитного момента в обоих случаях имеет вид, характерный для системы, содержащей атом высокоспинового Co(II) и *o*-семихиноновый лиганд со слабым антиферромагнитным обменом между ними. Количественная интерпретация магнитных данных (с учетом анизотропии электронного строения атома кобальта) дает следующие значения энергии обменного взаимодействия: $J = -26 \text{ см}^{-1}$ для комплекса с 9,10-фенантресемихиноном и $J = -7 \text{ см}^{-1}$ для его аналога.

Поскольку магнитные взаимодействия в системах «переходный металл - *o*-семихинон» существенно зависят не только от электронных параметров каждого из магнитных центров, но и от геометрического строения комплекса в целом, использование различных донорных лигандов, дополняющих координационную сферу металла, позволяет получать комплексы с различным зарядовым распределением. На примере комплексов общего вида $[(Me_ntra)Co(Q)](PF_6)$ (где Me_ntra – метил-замещенные производные трис(2-пиридилметил)амина ($n = 0, 1, 2, 3$), Q – 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон [7], 9-(3,4-диоксофенил)антрацен [8]) было показано, что строение, а также магнитные и спектральные характеристики комплекса определяются количеством метильных заместителей в пиридиновых фрагментах донорного лиганда. Так, комплексы с *tra* и *Me**tra* являются диамагнитными соединениями во всем интервале температур 2-300 К, а их структурные и спектральные параметры соответствуют зарядовому распределению $Co^{III}(Cat)$. В то же время значение эффективного магнитного момента для комплексов, содержащих Me_3tra , лежит в диапазоне 4.90-5.45 μ_B , что характерно для *o*-семихиноновых комплексов высокоспинового Co(II).

В качестве дополнительного N-донорного лиганда авторы [9] использовали бидентатный 2,2'-дипиридил (*bpy*). Синтезированные по разным методикам комплексы $[(bpy)_2Co(3,5-DBSQ)](BF_4)_2$ и $[(bpy)_2Co(3,5-DBSQ)](ClO_4)_2$ незначительно отличаются друг от друга по спектральным и магнитным характеристикам. Это свидетельствует о том, что природа противоиона не оказывает существенного влияния на электронное строение катионного комплекса. Для обоих комплексов характерно наличие в ИК-спектре интенсивной полосы при 1490 см^{-1} , отвечающей колебаниям полуторной C-O связи.

Тетрафторборатное производное было охарактеризовано структурно (Рисунок 1.2). Согласно данным РСА, комплекс представляет собой октаэдрическое *o*-семихиноновое производное трехвалентного кобальта. Изотропный спектр ЭПР комплекса в хлористом

метилене содержит восемь линий, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона на *o*-семихиноновом лиганде с ядром ^{59}Co ($I = 7/2$, $A(^{59}\text{Co}) = 8.9$ Гс). Значение эффективного магнитного момента для обоих комплексов отвечает лиганд-центрированному дублетному состоянию ($1.75 \mu_B$ для тетрафторборатного производного и $1.80 \mu_B$ – для перхлоратного).

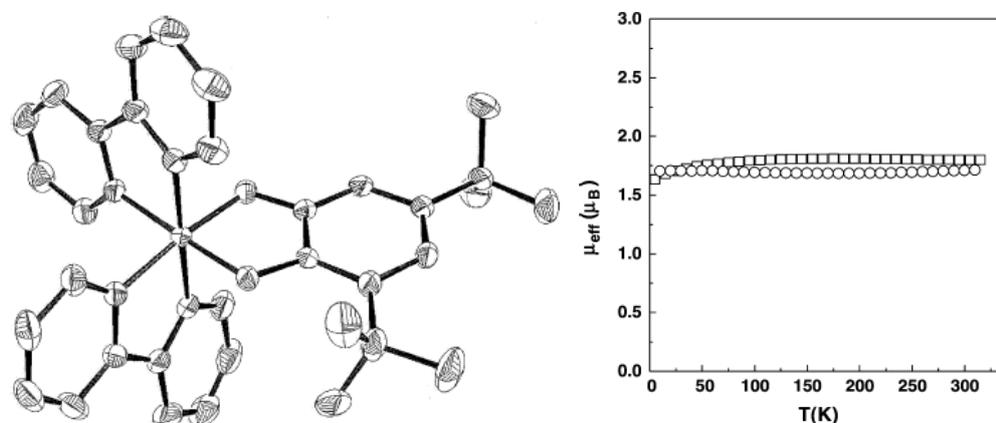


Рисунок 1.2. Молекулярное строение катиона $[(\text{bpy})_2\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})]^{2+}$ (слева) и температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов $[(\text{bpy})_2\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})](\text{BF}_4)_2$ (\circ) и $[(\text{bpy})_2\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})](\text{ClO}_4)_2$ (\square).

Отдельно следует отметить работу [10], посвященную единственному на данный момент примеру *o*-семихинонового комплекса низкоспинового двухвалентного кобальта. В качестве донорного лиганда в данном случае выступает ди-*трет*-бутильное производное 2,11-диаза[3.3](2,6)пиридинофана ($\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$). Основываясь на значениях длин связей Co-N в молекулярной структуре комплекса, авторы заключают, что атом кобальта находится в двухвалентном низкоспиновом состоянии. В то же время значения длин связей C-O и C-C в пятичленном металлоцикле свидетельствуют об анион-радикальном состоянии *o*-хинонового лиганда в комплексе. Приведенные выводы подтверждаются результатами измерения эффективного магнитного момента комплекса. В интервале 40-200 К значение $\mu_{\text{эфф}}$ составляет $3.05 \mu_B$, что в целом отвечает триплетному основному состоянию ($S = 1$), однако несколько превышает расчетную величину - $2.45 \mu_B$. Завышенное значение магнитной восприимчивости авторы объясняют ферромагнитным взаимодействием неспаренного электрона, локализованного на d_z^2 -орбитали кобальта, и электрона на π^* -орбитали лиганда. Количественная характеристика энергии этого обмена авторами не приводится. Следует отметить, что при температурах выше 200 К значение намагниченности начинает расти, достигая величины $3.98 \mu_B$ при 400 К. Согласно заключению авторов, это обусловлено переходом атома кобальта из низкоспинового состояния в высокоспиновое («спин-кроссовер»).

Как было упомянуто выше, для комплексов двухвалентных никеля и меди характерно, прежде всего, сильное ферромагнитное взаимодействие металл-лиганд [1]. В частности, в работах [11,12] описана серия октаэдрических комплексов $[(\text{cth})\text{Ni}(3,5\text{-DBSQ})]\text{X}$ (где cth – 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан, $\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-$). Как и в случае производных кобальта, природа противоиона не оказывает влияния на электронное строение комплекса. Все комплексы характеризуются квадруплетным основным состоянием, однако значение магнитной восприимчивости ($4.19\text{-}4.38 \mu_{\text{B}}$) существенно превышает расчетную величину для системы с общим спином $S = 3/2$ ($3.32 \mu_{\text{B}}$). Согласно авторской интерпретации, наблюдаемый факт обусловлен ферромагнитным взаимодействием металл-лиганд, энергия которого превышает 400 см^{-1} .

В то же время изменение геометрии координационного окружения атома металла приводит к драматическому изменению магнитных свойств комплекса. Так, пятикоординационный комплекс никеля $[(\text{Me}_3\text{N}_3)\text{Ni}(3,5\text{-DBSQ})]\text{ClO}_4$ (Me_3N_3 – 2,4,4-триметил-1,5,9-триазациклододецен-1), имеющий тригонально-бипирамидальную конфигурацию, демонстрирует сильный антиферромагнитный обмен между металлом и *o*-семихиноновым лигандом [13]. Значение эффективного магнитного момента соединения практически не зависит от температуры и составляет $1.89 \mu_{\text{B}}$, что отвечает дублетному состоянию системы. Иными словами, один из неспаренных электронов на атоме высокоспинового Ni^{II} ($S = 1$) эффективно антиферромагнитно взаимодействует с неспаренным электроном *o*-семихинона. Такое взаимодействие обусловлено тем, что в тригонально-бипирамидальном окружении d_{σ} -блок орбиталей никеля имеет ненулевой интеграл перекрывания с π^* -орбиталью лиганда.

В той же работе описан аналогичный комплекс меди $[(\text{Me}_3\text{N}_3)\text{Cu}(3,5\text{-DBSQ})]\text{ClO}_4$. В отсутствие рентгеноструктурных данных, авторы предполагают для этого соединения квадратно-пирамидальную конфигурацию, что косвенным образом подтверждается отсутствием сигнала в спектре ЭПР и данными электронной спектроскопии поглощения. Результаты магнетохимических исследований также согласуются с данной гипотезой. Значение магнитного момента комплекса составляет $2.80 \mu_{\text{B}}$ при комнатной температуре. С понижением температуры магнитный момент растет, достигая величины $3.05 \mu_{\text{B}}$ при 40 К. Основное состояние комплекса авторы интерпретируют как триплетное, при этом отмечая ферромагнитный характер взаимодействия неспаренных электронов на атоме меди и *o*-семихиноновом лиганде ($J = 105 \text{ см}^{-1}$).

Четырехкоординационный комплекс меди $[(\text{dpa})\text{Cu}(3,5\text{-DBSQ})]\text{ClO}_4$ (dpa – ди-2-пиридиламин) так же характеризуется наличием сильного внутримолекулярного ферромагнитного взаимодействия [14]. Атом меди в комплексе находится в искаженном плоско-квадратном окружении. Значение магнитной восприимчивости при комнатной

температуре составляет $2.71 \mu_B$. Охлаждение приводит к равномерному росту намагниченности до значения $\sim 2.90 \mu_B$ при 150 К. При дальнейшем охлаждении указанное значение остается постоянным вплоть до 20 К, после чего резко снижается до $2.71 \mu_B$ при 4 К. Резкое падение значения намагниченности в пределе низких температур обусловлено межмолекулярным антиферромагнитным обменом. Основное состояние комплекса интерпретировано авторами как триплетное ($S = 1$). Расчет энергии внутримолекулярного обмена дает значение $J \sim 220 \text{ см}^{-1}$.

1.1.2. Магнитные свойства поли-*o*-семихиноновых комплексов 3*d*-переходных металлов

Как было упомянуто ранее, в комплексах переходных металлов, содержащих более одного *o*-семихинонового лиганда, магнитный обмен реализуется не только между лигандом и металлом, но и между лигандами. Если первый тип обмена обусловлен перекрыванием магнитных орбиталей непосредственно связанных магнитных центров, то обмен лиганд-лиганд происходит опосредованно через вакантные орбитали металла. Величина и характер обмена между *o*-семихиноновыми лигандами значительно зависит от электронного строения центрального атома металла. Существуют примеры комплексов, в которых величины энергии обменных взаимодействий металл-лиганд и лиганд-лиганд имеют разные знаки – в таких системах магнитные свойства комплекса определяются относительным вкладом каждой из компонент.

Согласно данным спектроскопии ЭПР, комплекс ванадия с *o*-хлоранилом $V(Cl_4SQ)_3$ характеризуется дублетным лиганд-центрированным основным состоянием [15]. Спектр указанного комплекса (в диэтиловом эфире при комнатной температуре) содержит восемь линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с магнитным ядром ванадия ($g = 2.0079$, $A(^{51}V, I = 7/2) = 4.1 \text{ Гс}$). Наблюдаемые параметры спектра ЭПР свидетельствуют о локализации неспаренного электрона на лиганде. На основании имеющихся данных авторы заключают, что два неспаренных электрона на атоме высокоспинового $V^{III} (d^2)$ эффективно антиферромагнитно взаимодействуют с электронами двух *o*-семихиноновых лигандов. Неспаренный электрон на третьем лиганде дает сигнал в спектре ЭПР.

Аналогичный по составу гомолигандный комплекс с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном описан в работе [16]. Результаты рентгеноструктурного анализа, а также спектры электронного поглощения свидетельствуют, по мнению авторов, о том, что комплекс отвечает зарядовому распределению $V^V(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)_2$. Параметры изотропного спектра ЭПР комплекса в толуоле при комнатной температуре: $g = 2.0058$, $A(^{51}V) = 3.47 \text{ Гс}$, $A(^1H) = 4.53 \text{ Гс}$. Следует отметить, что указанная интерпретация представляется спорной. Так, поскольку

вышеописанное *o*-хлоранильное производное ванадия соответствует зарядовому распределению $V(SQ)_3$ [15], то можно ожидать, что замена *o*-хлоранила на менее электроноакцепторный 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон не должна приводить к образованию катехолатного комплекса. Длины связей С-О в лигандах, интерпретируемых авторами как катехолатные, лежат на границе диапазонов, характерных для *o*-семихиноновых и катехолатных комплексов (1.31-1.32 Å). Такое явление наблюдается весьма часто для комплексов, в которых лиганды являются симметрично зависимыми. Авторами так же отмечается альтернирование двойных связей в бензольных кольцах всех трех лигандов в комплексе, что характерно для *o*-семихинонов.

Производные хрома вида $Cr(SQ)_3$ (где $SQ = 3,5\text{-DBSQ}$ [17], $3,6\text{-DBSQ}$ [18], $PhenSQ$, Cl_4SQ [15,19]) также демонстрируют сильный антиферромагнитный обмен металл-лиганд. Согласно рентгеноструктурным данным все соединения имеют октаэдрическое строение. Анализ длин связей в молекулярных структурах комплексов позволяет утверждать, что во всех четырех случаях лиганды находятся в анион-радикальном состоянии. Комплексы с 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном диамагнитны, в то время как их аналоги проявляют слабый парамагнетизм. Наблюдаемое магнитное поведение легко объяснить эффективным перекрыванием d_π -орбиталей атома трехвалентного хрома, содержащих три неспаренных электрона, с π^* -орбиталями *o*-семихиноновых лигандов.

В работе [20] описаны гетеролигандные шести-координационные комплексы хрома, содержащие моно- и бидентатные N-донорные лиганды – ацетонитрил, 2,2'-дипиридил, 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин. В качестве *o*-хинонов выступают *o*-хлоранил и *o*-броманил. Спектральные характеристики всех соединений, а также значения длин связей в молекулярных структурах *o*-хлоранильных производных свидетельствуют о том, что все комплексы являются смешанно-валентными *o*-семихинон-катехолатными производными трехвалентного хрома – $LCr^{III}(Cat)(SQ)$. В пользу этого говорят и значения эффективного магнитного момента, которые практически не изменяются при охлаждении и для всех комплексов лежат в интервале 2.73-2.99 μ_B , что несколько превышает теоретическую величину для триплетного состояния. В системе, состоящей из атома высокоспинового $Cr(III)$ (d^3) и одного *o*-семихинонового лиганда, триплетное состояние реализуется при сильном антиферромагнитном взаимодействии одного из электронов металла с электроном, локализованным на лиганде.

Гомолигандное бис-*o*-семихиноновое производное марганца было синтезировано по реакции декакарбонила димарганца с 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном [21]. Рентгеноструктурный анализ полученного продукта показал, что комплекс имеет тетрамерное строение. Геометрия координационного окружения каждого из атомов марганца близка к октаэдрической. Значения длин связей в координационных полиэдрах марганца (~ 2.138 Å)

свидетельствуют о том, что атомы металла находятся в двухвалентном состоянии. *o*-Хиноновые лиганды в структуре комплекса можно разделить на три типа: 1) лиганды, хелатно-связанные с одним атомом металла; 2) лиганды, в которых менее экранированный атом кислорода является мостиком между двумя атомами металла; 3) лиганды, в которых атом кислорода связывает три атома марганца. Однако, несмотря на различное положение в структуре комплекса, длины связей С-О и С-С во всех *o*-хиноновых фрагментах (1.289 Å и 1.455 Å, соответственно) характерны для анион-радикальной формы лиганда. Таким образом, данное соединение формально можно представить в виде $[\text{Mn}^{\text{II}}(3,5\text{-DBSQ})_2]_4$. К сожалению, магнитные свойства указанного комплекса описаны недостаточно подробно. Авторами приводится только значение эффективного магнитного момента комплекса при комнатной температуре. Это значение составляет 5.1 μ_{B} в расчете на один мономерный фрагмент $\text{Mn}(3,5\text{-DBSQ})_2$, что существенно ниже чисто спинового значения для системы, содержащей высокоспиновый $\text{Mn}(\text{II})$, d^5 ($S = 5/2$) в окружении двух *o*-семихиноновых лигандов ($\mu_{\text{теор}} = 6.4 \mu_{\text{B}}$). Авторы связывают это несоответствие с антиферромагнитным обменом металл-лиганд и лиганд-лиганд, однако подробная интерпретация магнитных данных в работе [21] не приводится.

В отличие от вышеописанного случая, взаимодействие карбонила марганца с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном, в котором оба атома кислорода в равной степени экранированы, приводит к образованию мономерных комплексов [22]. При этом условия проведения реакции определяют строение образующихся продуктов. Осуществление реакции в тетрагидрофуране при соотношении карбонил марганца/*o*-хинон = 1:2 приводит к образованию шестикоординационного октаэдрического комплекса, в котором, согласно данным РСА, экваториальная плоскость образована атомами кислорода *o*-хиноновых лигандов, а аксиальные положения заняты координированными молекулами тетрагидрофурана (Рисунок 1.3). Сопоставление значений длин связей в координационном полиэдре марганца позволяет утверждать, что полученное соединение отвечает зарядовому распределению $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Cat})(\text{SQ})$. Эффективный момент комплекса практически линейно уменьшается от 3.85 μ_{B} при 325 К до 3.58 μ_{B} при 30 К. Поскольку изменения спектральных характеристик, свидетельствующие об изменении распределения зарядов в комплексе, в исследуемом температурном интервале не были обнаружены, авторы объясняют наблюдаемую температурную зависимость магнитного момента антиферромагнитными взаимодействиями между металлом и *o*-семихиноновым лигандом.

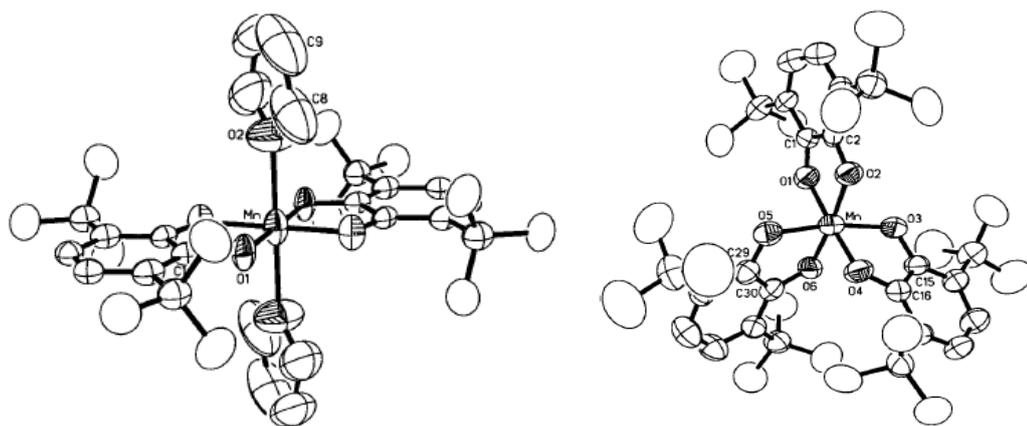


Рисунок 1.3. Молекулярные структуры комплексов $(\text{thf})_2\text{Mn}(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat})$ (слева) и $\text{Mn}(3,6\text{-DBSQ})_2(3,6\text{-DBCat})$ (справа)

При проведении реакции при соотношении реагентов 1:3 авторами был получен мономерный трис-лигандный комплекс марганца. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что полученный комплекс имеет искаженную октаэдрическую конфигурацию (Рисунок 1.3). Длины связей Mn-O лежат в интервале 1.86-1.93 Å, что характерно для соединений четырехвалентного марганца. Сопоставление структурных параметров лигандов позволяет сделать вывод о том, что комплекс содержит лиганды в разных окислительно-восстановительных состояниях – два *o*-семихиноновых лиганда и один катехолатный. Таким образом, комплекс представляет собой смешанно-валентное *o*-семихинон-катехолатное производное Mn(IV). В спектре электронного поглощения комплекса наблюдается полоса при 2300 нм, характерная для смешанно-валентных комплексов и отвечающая переносу заряда между лигандами. Тот факт, что интенсивность указанной полосы при повышении температуры снижается, говорит о сдвиге зарядового распределения в сторону изомерной формы $\text{Mn}^{\text{III}}(3,6\text{-DBSQ})_3$. Значение эффективного магнитного момента комплекса монотонно уменьшается при понижении температуры от 3.71 μ_B при 305 К до 1.67 μ_B при 5 К. Параметры анизотропного спектра ЭПР комплекса при 77 К: $g_{\parallel} = 1.998$, $g_{\perp} = 2.048$, $A_{\parallel}(^{55}\text{Mn}) = 146.9$ Гс, $A_{\perp}(^{55}\text{Mn}) = 83.7$ Гс, что отвечает дублетному металл-центрированному основному состоянию, которое реализуется за счет сильного антиферромагнитного обмена двух неспаренных электронов марганца (d^3) с электронами двух *o*-семихиноновых лигандов.

В случае шестикоординационных гетеролигандных комплексов марганца, содержащих такие донорные лиганды, как 2,2'-дипиридил, 4,4'-дипиридил (4,4'-bpy), 1,10-фенантролин (phen), 5-нитро-1,10-фенантролин (NO₂-phen) [23] и 4-*mpet*-бутилпиридин (Bupy) [24], электронное и пространственное строение N-донора оказывает определяющее влияние на основное спиновое состояние комплекса и его магнитные свойства. Так, комплексы с bpy и Bupy представляют собой бис-катехолатные производные четырехвалентного марганца, что

подтверждается данными РСА и электронной спектроскопии поглощения. Низкотемпературные значения магнитного момента для комплексов лежат в интервале 3.8-3.9 μ_B , что соответствует квадруплетному основному состоянию ($S = 3/2$). В то же время структурные, спектральные и магнитные характеристики комплекса с NO₂-phen позволяют утверждать, что это производное отвечает зарядовому распределению Mn^{II}(SQ)₂. Комплекс имеет тригонально-призматическое строение, длины связей Mn-O и Mn-N (2.139 Å и 2.290 Å, соответственно) характерны для комплексов высокоспинового Mn(II) с указанным типом геометрии координационного окружения. Согласно результатам магнетохимических измерений, основное спиновое состояние комплекса – квадруплет ($\mu_{\text{эфф}} = 3.8 \mu_B$ при 50 K), обусловленный сильным антиферромагнитным взаимодействием металл-лиганд. В случае производных с 4,4'-дипиридилем и 1,10-фенантролином однозначно определить основное состояние комплекса и энергию обменных взаимодействий по магнетохимическим данным затруднительно вследствие того, что в исследуемом температурном интервале комплексы демонстрируют явление переноса электрона лиганд-металл.

Проф. Пьерпонт (C.G. Pierpont) с сотрудниками были исследованы гомолигандные комплексы железа: Fe(Cl₄SQ)₃ [25,26], Fe(PhenSQ)₃ [25], Fe(3,5-DBSQ)₃ [25,27] и Fe(3,6-DBSQ)₃ [28]. Во всех четырех комплексах центральный атом железа имеет октаэдрическую геометрию координационного окружения. Значения длин связей в пятичленных металлоциклах (C-O 1.262-1.292 Å, C-C 1.423-1.466 Å) свидетельствуют об *o*-семихиноновом типе координации лигандов. Длины связей Fe-O (1.975-2.040 Å) характерны для производных трехвалентного железа. Результаты исследования комплексов методом Мёссбауэровской спектроскопии показали, что во всех случаях атом Fe(III), d^5 находится в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$). Эффективный магнитный момент комплекса Fe(3,5-DBSQ)₃ остается практически неизменным в температурном интервале 5-285 K и составляет $\sim 2.95 \mu_B$, что близко к чисто спиновому значению для двух неспаренных электронов ($S = 1$). Основное металл-центрированное триплетное состояние в данном случае достигается вследствие сильного антиферромагнитного взаимодействия трех неспаренных электронов металла и электронов трех *o*-семихиноновых лигандов. Магнитное поведение остальных трех комплексов значительно отличается от вышеописанного случая. Для *o*-хлоранильного производного магнитный момент увеличивается с ростом температуры от 2.14 μ_B при 4.2 K до 3.96 μ_B при 285 K. Заниженное низкотемпературное значение авторы объясняют наличием слабого межмолекулярного обмена, а высокотемпературное значение свидетельствует о термическом заселении состояний с более высокой мультиплетностью. В случае комплекса Fe(PhenSQ)₃ наблюдается более сильный межмолекулярный обмен при низких температурах ($\mu_{\text{эфф}} = 1.52 \mu_B$ при 4.2 K), что обусловлено

π - π -взаимодействием между плоскими *o*-семихиноновыми лигандами соседних молекул комплекса. Кроме того, авторами произведен расчет энергии внутримолекулярного обмена металл-лиганд, дающий значения $J = -60 \text{ см}^{-1}$ и $J = -100 \text{ см}^{-1}$ для *o*-хлоранильного и фенантренхинового производного, соответственно. Трис-лигандный комплекс с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном так же демонстрирует рост магнитного момента с увеличением температуры, при этом основное состояние комплекса описывается авторами как триплетное. Расчет энергии внутримолекулярного магнитного взаимодействия в данном случае приводится с учетом как обмена металл-лиганд ($J_{\text{Fe-SQ}} = -139 \text{ см}^{-1}$), так и обмена между *o*-семихиноновыми лигандами ($J_{\text{SQ-SQ}} = -235 \text{ см}^{-1}$).

В отличие от вышеописанных производных марганца, гетеролигандные комплексы железа, независимо от природы N-донора, отвечают зарядовому распределению $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})$. Группой проф. Хендриксона (D.N. Hendrickson) были получены и охарактеризованы соединения железа на основе 9,10-фенантренхинона и 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона, содержащие такие нейтральные лиганды как пиридин (py), 2,2'-дипиридил, 5,5'-диметил-2,2'-дипиридил (dmbpy), 1,10-фенантролин и этилендиамин (en) [29]. Производные PhenQ и 3,5-DBQ различаются между собой по спектральным характеристикам. В спектрах электронного поглощения фенантренхиновых комплексов наблюдается полоса межлигандного переноса заряда при 1100 нм, характерная для смешанно-валентных производных переходных металлов. В случае производных с 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном указанная полоса отсутствует, однако их ИК-спектры содержат полосы валентных колебаний как одинарной ($\sim 1250 \text{ см}^{-1}$), так и полуторной ($1420\text{-}1460 \text{ см}^{-1}$) C-O связи. Данные ^{57}Fe Мёссбауэровской спектроскопии свидетельствуют, что во всех комплексах атомы железа находятся в трехвалентном высокоспиновом состоянии, при этом значения эффективного магнитного момента комплексов в целом характерны для систем с общим спином $S = 2$ (квинтетное состояние). На основании этого авторы заключают, что в указанных комплексах реализуется сильное антиферромагнитное взаимодействие между *o*-семихиноновым лигандом и атомом Fe(III) ($S = 5/2$).

Как и в случае вышеописанных соединений марганца, строение и магнитные свойства гомолигандных комплексов кобальта в значительной степени зависят от электронного и пространственного строения входящих в их состав *o*-хиноновых лигандов. При взаимодействии октакарбонила дикообальта с 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном образуется комплекс, структурно представляющий собой центросимметричный тетрамер состава $[\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})_2]_4$ (Рисунок 1.4) [30], изоструктурный вышеописанному марганцевому аналогу [21]. Магнитные свойства данного комплекса были исследованы и интерпретированы в работе [31]. Расчет чисто спинового значения эффективного магнитного момента для системы, состоящей из четырех

атомов двухвалентного высокоспинового кобальта d^7 ($S = 3/2$) и восьми *o*-семихионовых лигандов дает значение 9.16 μ_B , близкое к экспериментальному значению при комнатной температуре (9.50 μ_B). В то же время снижение магнитного момента комплекса при охлаждении говорит о слабом внутримолекулярном антиферромагнитном взаимодействии между парамагнитными ионами кобальта(II) и анион-радикальными лигандами. Авторами предложены две теоретических модели описания этих взаимодействий, основанные на предположении, что магнитные параметры тетрамерного комплекса могут быть представлены в виде суммы параметров мономерных фрагментов. Первая модель основана на допущении, согласно которому обменное взаимодействие между металлом и лигандом реализуется посредством атома кислорода, связанного только с одним атомом металла, в то время как мостиковые фрагменты Co-O-Co не участвуют в магнитном обмене. Параметры магнитного обмена, рассчитанные в рамках данной модели, близки к нулю, при этом расчетная кривая магнитного момента не полностью сходится с экспериментальной. Согласно второй модели, два атома кобальта, на которые хелатно координировано по одному *o*-семихиону, находятся в триплетном состоянии ($S = 1$) вследствие полного спаривания электронов металла и лиганда. Следует отметить, что расчет в рамках второй модели дает более приемлемые результаты при следующих параметрах: $J_{Co-SQ} = -30 \text{ см}^{-1}$, $J_{SQ-SQ} \sim 0$.

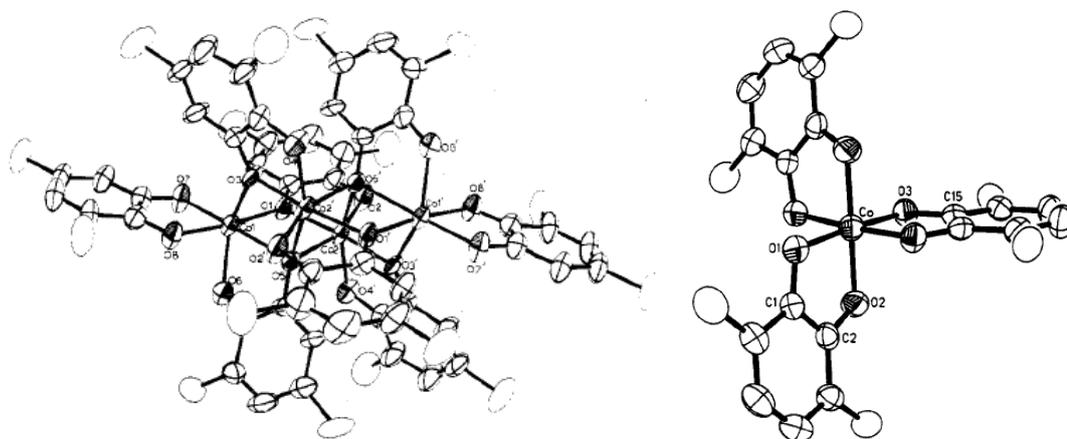


Рисунок 1.4. Молекулярные структуры комплексов $[Co(3,5-DBSQ)_2]_2$ (слева) и $Co(3,6-DBSQ)_3$ (справа). Метильные группы *трет*-бутильных заместителей не показаны

Описанный в той же работе [30] аналогичный комплекс с 9,10-фенантренхиноном демонстрирует схожее магнитное поведение. Основное отличие состоит в большем вкладе межмолекулярного обмена, обусловленном более упорядоченной кристаллической структурой комплекса $[Co(PhenSQ)_2]_4$.

Напротив, гомолигандный комплекс кобальта с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном представляет собой мономерное соединение, в котором, согласно данным РСА, три *o*-семихионовых фрагмента координированы на атом низкоспинового трехвалентного кобальта в

октаэдрической конфигурации (Рисунок 1.4) [32]. При комнатной температуре комплекс не дает сигнала в спектре ЭПР в растворе, что, по заключению авторов, связано с элиминированием одной молекулы *o*-хинона и образованием бис-*o*-семихинонового производного кобальта(II). Параметры анизотропного спектра ЭПР комплекса в замороженном толуоле при 77 К ($g = 1.998$, $A(^{59}\text{Co}, I = 7/2) = 22.6$ Гс) свидетельствуют о локализации неспаренного электрона на органическом лиганде. Эффективный магнитный момент комплекса при 350 К составляет $3.04 \mu_B$, что близко к расчетному значению для системы из трех невзаимодействующих спинов. При охлаждении магнитный момент комплекса уменьшается, достигая величины $1.82 \mu_B$ при 4.2 К, соответствующей частице с одним неспаренным электроном. Поскольку атом кобальта в комплексе диамагнитен, то подобное магнитное поведение может быть обусловлено только антиферромагнитным обменом между анион-радикальными лигандами. Величина энергии этого обмена, рассчитанная в рамках описанной модели, составляет $J_{\text{SQ-SQ}} = -39.1 \text{ см}^{-1}$.

Еще два трис-*o*-семихиноновых комплекса кобальта описаны в работе [33]. В данном случае в качестве лигандов выступают бициклические производные 3,6-DBQ - 4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон (*pipe*-3,6-DBQ) и 4,5-O,O'-этан-1,2-диолато-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон (*gly*-3,6-DBQ). Оба комплекса структурно охарактеризованы. Согласно данным РСА, в обоих случаях геометрия координационного окружения атома кобальта близка к тригонально-призматической, в отличие от вышеописанного аналога – $\text{Co}(\text{3,6-DBSQ})_3$. Кроме того, авторами отмечается наличие в кристаллической упаковке комплексов близких контактов между атомами водорода циклических заместителей в *o*-семихиноновых лигандах и атомами кислорода в хелатных циклах соседних молекул комплекса. Спектр ЭПР кристаллического комплекса с пиперазин-замещенным *o*-хиноном при 160 К представляет собой одиночную широкую линию ($g = 1.998$). Нагревание образца приводит к уширению сигнала и снижению его интегральной интенсивности. В растворе спектр ЭПР отсутствует. Второй комплекс не дает сигнала в спектре ЭПР ни в растворе, ни в кристаллическом состоянии. Низкотемпературное значение эффективного магнитного момента для обоих соединений ($1.76 \mu_B$ для $\text{Co}(\text{pipe-3,6-DBSQ})_3$ и $2.19 \mu_B$ для $\text{Co}(\text{gly-3,6-DBSQ})_3$) соответствует системе с одним неспаренным электроном, что согласуется с наличием сигнала в спектре ЭПР при низких температурах и подтверждает дублетное лиганд-центрированное основное состояние комплексов. При повышении температуры выше 120 К магнитный момент монотонно растет, что может быть связано с термическим заселением состояний с более высокой мультиплетностью.

К настоящему моменту опубликованы масштабные результаты обширного исследования гетеролигандных комплексов кобальта. Однако следует отметить, что указанные соединения изучаются, прежде всего, с точки зрения установления закономерностей внутримолекулярного

переноса электрона (редокс-изомерии). Работ, посвященных исследованию магнитных взаимодействий в комплексах этого типа, существенно меньше. Среди них можно выделить работу [34], одним из объектов исследования в которой выступает бис-*o*-семихиноновое производное кобальта, содержащее 5,7-ди-*трет*-бутил-2-(пиридин-2-ил)бензоксазол. Атом металла в комплексе имеет тригонально-призматическую геометрию. Анализ длин связей в координационном полиэдре позволяет утверждать, что указанное производное соответствует зарядовому распределению $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$. Эффективный магнитный момент комплекса незначительно снижается при охлаждении от 4.21 μ_B при 300 К до 3.93 μ_B при 50 К. При последующем понижении температуры значение магнитного момента резко падает до 2.81 μ_B при 2 К, что объясняется межмолекулярным антиферромагнитным обменом. Основное спиновое состояние комплекса описывается авторами как квадруплетное ($S = 3/2$). Магнитный момент комплекса при 50 К близок к чисто спиновому значению для высокоспинового $\text{Co}(\text{II})$. Согласно заключению авторов, такое состояние реализуется при сильном антиферромагнитном обмене между *o*-семихиноновыми лигандами. Расчет энергии этого взаимодействия дает величину $J_{\text{SQ-SQ}} = -271 \text{ см}^{-1}$.

Наряду с тетрамерными гомолигандными производными кобальта описаны аналогичные соединения никеля – $[\text{Ni}(3,5\text{-DBSQ})_2]_4$ и $[\text{Ni}(\text{PhenSQ})_2]_4$ [30,31]. Согласно заключению авторов, указанные производные никеля изоструктурны комплексам кобальта. Магнитные свойства соединений никеля интерпретированы так же в рамках вышеописанных теоретических моделей: для $[\text{Ni}(3,5\text{-DBSQ})_2]_4 - J_{\text{Ni-SQ}} = -0.5 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{SQ-SQ}} \sim 0$ (модель 1); для $[\text{Ni}(\text{PhenSQ})_2]_4 - J_{\text{Ni-SQ}} = -6.0 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{SQ-SQ}} \sim 0$ (модель 2).

Мономерное производное никеля $\text{Ni}(3,6\text{-DBSQ})_2$ было описано в работе [35]. Согласно данным РСА, соединение представляет собой centrosymmetric плоский-квадратный комплекс двухвалентного никеля. Значения длин связей С-О (1.304-1.309 Å) и С-С (1.435 Å) в пятичленном металлоцикле лежат в интервалах, характерных для анион-радикальной формы *o*-хиноновых лигандов. Несмотря на наличие в комплексе двух анион-радикальных лигандов, комплекс, согласно магнетохимическим данным, диамагнитен в температурном интервале 77-470 К. С учетом того, что атом двухвалентного никеля в плоско-квадратном окружении существует в синглетном низкоспиновом состоянии ($S = 0$), наблюдаемый диамагнетизм комплекса может объясняться сильным антиферромагнитным обменом между *o*-семихиноновыми лигандами.

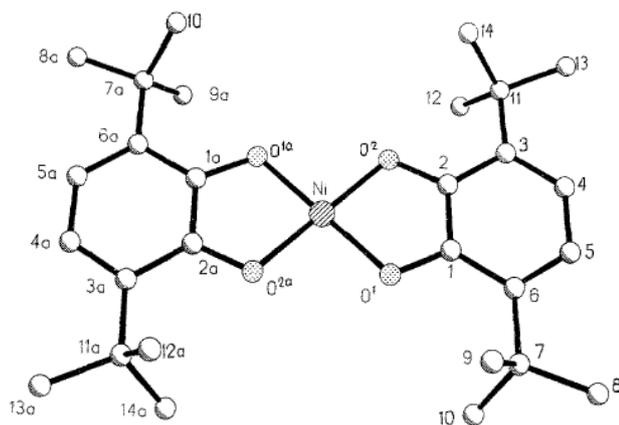


Рисунок 1.5. Общий вид молекулы комплекса Ni(3,6-DBSQ)₂.

При действии избытка 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона на тетракарбонилникель был получен шестикоординационный комплекс, в котором, согласно данным РСА, атом двухвалентного никеля находится в октаэдрическом окружении двух *о*-семихиноновых лигандов и одного нейтрального *о*-хинона [36]. Полученный комплекс Ni(3,6-DBSQ)₂(3,6-DBQ) парамагнитен: эффективный магнитный момент в температурном интервале 20-250 К остается неизменным и составляет 4.57 μ_B . Авторская интерпретация магнетохимических данных основывается на том, что в комплексе каждый из анион-радикальных лигандов ферромагнитно взаимодействует с металлом (Ni(II), d^8 , $S = 1$) и антиферромагнитно - с другим анион-радикальным лигандом. Температурная независимость магнитного момента говорит о том, что два типа обмена взаимно скомпенсированы, то есть их энергии близки между собой, а знаки - противоположны. Авторами приводятся расчетные значения этих параметров: $g = 2.16$, $J_{Ni-SQ} = 89.1 \text{ см}^{-1}$, $J_{SQ-SQ} = -89.9 \text{ см}^{-1}$.

Шестикоординационные бис-*о*-семихиноновые производные никеля с такими N-донорными лигандами, как пиридин и 2,2'-дипиридил, описаны в работе [31]. Исходя из данных РСА, комплекс $(py)_2Ni(PhenSQ)_2$ имеет искаженную октаэдрическую геометрию, при этом молекулы пиридина занимают *цис*-положения, а плоскости 9,10-фенантренсемихиноновых лигандов ортогональны друг другу. Анализ длин связей в координационном полиэдре однозначно свидетельствует о том, что данное соединение представляет собой комплекс высокоспинового Ni(II), d^8 с двумя анион-радикальными лигандами. Авторами отмечается, что в кристаллической упаковке реализуется парное π - π -взаимодействие между параллельными плоскостями *о*-семихиноновых лигандов соседних молекул комплекса (Рисунок 1.6).

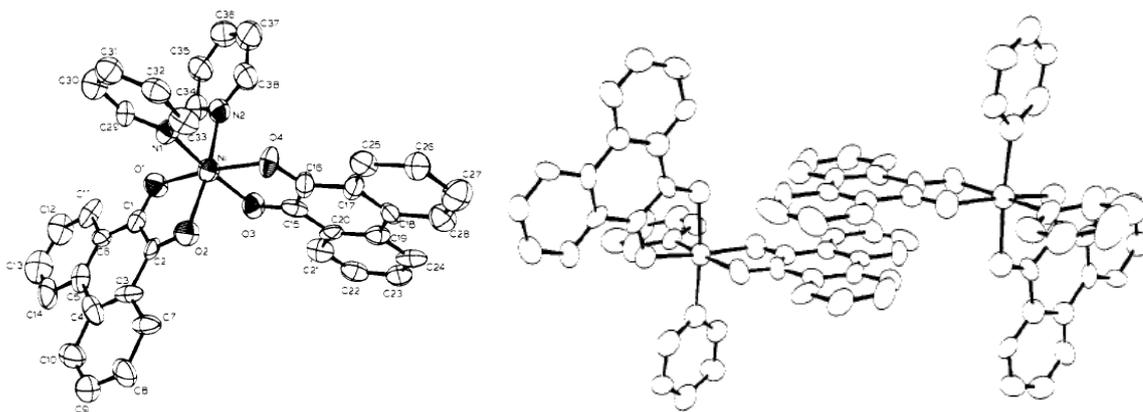


Рисунок 1.6. Общий вид молекулы (слева) и фрагмент кристаллической упаковки (справа) комплекса $(py)_2Ni(PhenSQ)_2$

Расчет чисто спинового значения магнитного момента для системы $Ni^{II}(SQ)_2$ дает величину $3.74 \mu_B$, которая существенно ниже экспериментально наблюдаемой для данного комплекса - $4.20 \mu_B$. С целью разрешения этого несоответствия авторами проведен расчет в рамках модели, описывающей указанный комплекс как условный димер $[(py)_2Ni(PhenSQ)_2]_2$. При этом получены следующие параметры обменных взаимодействий: $g_{Ni} = 2.35$, $g_{SQ} = 2.00$, $J_{Ni-SQ} \sim 0$, $J_{SQ-SQ} = -55.0 \text{ см}^{-1}$ (где J_{SQ-SQ} – параметр магнитного обмена между *o*-семихиноновыми лигандами соседних молекул, находящимися в парном взаимодействии).

Поскольку *трет*-бутильные заместители в *o*-хиноновых фрагментах создают стерические затруднения для взаимодействия молекул соседних молекул в решетке, магнитные свойства комплекса $(bpy)Ni(3,5-DBSQ)_2$ были интерпретированы без учета межмолекулярного обмена: $g = 2.33$, $J_{Ni-SQ} = -0.7 \text{ см}^{-1}$, $J_{SQ-SQ} \sim 0$.

В работе [37] описан гомолигандный комплекс меди с 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном. Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс представляет собой центросимметричное димерное соединение состава $[Cu(3,5-DBSQ)_2]_2$. Атомы меди находятся в сильно искаженном квадратно-пирамидальном окружении, при этом аксиальное положение пирамиды занято менее экранированным атомом кислорода *o*-семихинонового лиганда соседней молекулы комплекса. Значения длин связей Cu-O в мономерных фрагментах лежат в интервале $1.93\text{-}1.96 \text{ \AA}$, что характерно для производных двухвалентной меди. Длины связей C-O в *o*-хиноновых лигандах ($1.290\text{-}1.296 \text{ \AA}$) свидетельствуют об их анион-радикальном состоянии. Магнитные свойства комплекса интерпретированы в работе [14]. В данном случае (в отличие от вышеописанного комплекса никеля) расчет димерной частицы, содержащей шесть неспаренных электронов на шести магнитных центрах, несмотря на полную теоретическую обоснованность, затруднителен вследствие большого количества обменных параметров. В силу этого авторы проводят расчет, основываясь на допущении, что взаимодействия между

мономерными фрагментами $\text{Cu}(3,5\text{-DBSQ})_2$ настолько слабы по сравнению с взаимодействиями Cu-SQ внутри каждого из них, что ими можно пренебречь. В рамках данного приближения авторы заключают, что основное состояние фрагмента $\text{Cu}(3,5\text{-DBSQ})_2$ – дублет со слабым антиферромагнитным обменом металл-лиганд ($J_{\text{Cu-SQ}} = -7.9 \text{ см}^{-1}$). Тот факт, что данный комплекс демонстрирует нехарактерное для *o*-семихиноновых комплексов меди антиферромагнитное взаимодействие Cu-SQ , объясняется авторами тетраэдрическим искажением плоско-квадратных фрагментов $\text{Cu}(3,5\text{-DBSQ})_2$ (вследствие димеризации), приводящим к нарушению ортогональности магнитных орбиталей металла и лигандов.

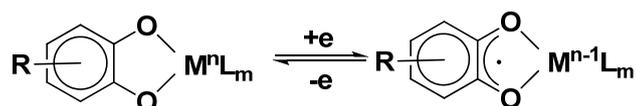
Медный комплекс $\text{Cu}(3,6\text{-DBSQ})_2$, в отличие от вышеописанного соединения, в кристаллическом состоянии существует в мономерной форме и изоструктурен аналогичному производному никеля [35,38]. Эффективный магнитный момент комплекса снижается при охлаждении от $2.88 \mu_B$ при 470 К до $1.87 \mu_B$ при 77 К. Низкотемпературное значение близко к величине, соответствующей одному неспаренному электрону ($1.73 \mu_B$), то есть основное состояние комплекса дублетно. Спектр ЭПР твердого образца комплекса при 130 К имеет вид, характерный для плоско-квадратных производных двухвалентной меди, в которых неспаренный электрон локализован на атоме металла. Повышение температуры приводит к падению интенсивности и уширению сигнала в спектре ЭПР, а так же к росту магнитного момента практически до величины $3 \mu_B$, отвечающей квадруплетному состоянию (два неспаренных электрона на *o*-семихиноновых лигандах и один - на атоме меди). Проведенные авторами расчеты магнитных параметров показывают, что в комплексе реализуется взаимодействие двух типов: ферромагнитный обмен металл-лиганд ($J_{\text{Cu-SQ}} = 100 \text{ см}^{-1}$) и антиферромагнитный обмен между лигандами ($J_{\text{SQ-SQ}} = -179 \text{ см}^{-1}$).

Результаты исследования магнитных свойств бис-*o*-семихиноновых комплексов меди, содержащих такие нейтральные азотные лиганды, как пиридин и 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан (dabco), приведены в работе [38]. Так, магнитный момент пятикоординационного квадратно-пирамидального комплекса $(\text{py})\text{Cu}(3,6\text{-DBSQ})_2$ растет при понижении температуры от $3.35 \mu_B$ при 300 К до $3.85 \mu_B$ при 4 К, что говорит о наличии в комплексе взаимодействий ферромагнитного характера. Авторами приводятся результаты расчета энергии внутримолекулярных обменных взаимодействий: $g_{\text{Cu}} = 2.10$, $J_{\text{Cu-SQ}} = 222 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{SQ-SQ}} = -76 \text{ см}^{-1}$. Полимерный комплекс $[(\text{dabco})\text{Cu}(3,6\text{-DBSQ})_2]_n$ демонстрирует аналогичное магнитное поведение, при этом высокотемпературное значение магнитного момента составляет $3.50 \mu_B$. Как отмечено авторами, в гетеролигандных производных доминирует ферромагнитный обмен Cu-SQ , в отличие от случая с комплексом $\text{Cu}(3,6\text{-DBSQ})_2$, где, напротив, превалирует антиферромагнитное взаимодействие между электронами на *o*-семихиноновых лигандах.

1.2. Редокс-изомерные превращения *o*-семихиноновых комплексов переходных металлов

Явление редокс-изомерии (или валентной таутомерии) известно для широкого круга комплексов. Необходимым условием для возникновения этого феномена является, очевидно, наличие в комплексе иона переходного металла, способного изменять степень окисления, и одной или нескольких молекул редокс-активного лиганда. Редокс-изомерные переходы наблюдаются для комплексов ванадия [39], марганца [4,23,40,41], железа [42], кобальта [43,44], никеля [45,46], меди [47,48], родия [49,50], иридия [51], рутения [52] и иттербия [53], содержащих в качестве редокс-активных лигандов производные *o*-хинонов, α -дииминов, *o*-аминофенолов, а также порфирины. Для *o*-семихиноновых комплексов это превращение можно схематично представить следующим образом:

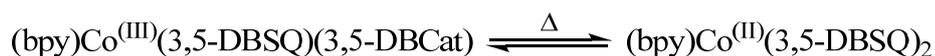
Схема 1.1



Первоначально такие переходы были обнаружены в растворе, при этом внутримолекулярный перенос электрона происходит вследствие изменения геометрии комплекса. Впоследствии было обнаружено, что редокс-изомерное превращение может происходить и в кристаллической фазе.

1.2.1. Редокс-изомерия в растворах

Исторически первым примером *o*-семихинонового комплекса, демонстрирующего редокс-изомерный переход в растворе, является шестикординатное бис-*o*-хиноновое производное кобальта [54]. Основываясь на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, а также данных электронной спектроскопии поглощения, ЭПР- и ^1H ЯМР-спектроскопии, авторы делают заключение о том, что указанный комплекс в растворе существует в виде смеси двух изомеров, различающихся валентным и спиновым состоянием металла и лигандов:



Однако результаты рентгеноструктурных исследований и значение магнитного момента комплекса в твердой фазе однозначно свидетельствуют о том, что в кристаллическом состоянии это соединение существует в виде смешанно-валентного *o*-семихинон-катехолатного производного трехвалентного низкоспинового кобальта.

В работе [49] с помощью метода ЭПР исследовалось присоединение триэтилларсина к плоско-квадратным моно-*o*-семихиноновым комплексам родия. Взаимодействие приводит к

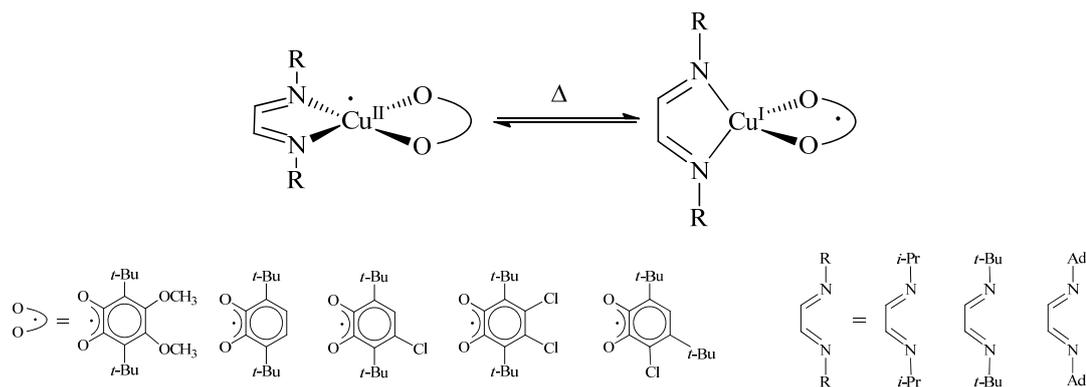
образованию пятикоординационных аддуктов, спектры ЭПР которых сильно зависят от температуры, растворителя и природы *o*-хинонового лиганда. Установлено, что для комплексов, содержащих *o*-хиноны с низкой акцепторной способностью (фенантренхинон и метокси-замещенные производные 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона), параметры ЭПР-спектров типичны для *o*-семихиноновых комплексов одновалентного родия. В случае комплекса с наиболее акцепторным перхлороксантренхиноном спектральные параметры характерны для катехолатных производных двухвалентного родия. В случае 3,6-DBQ и 6-Cl-3,5-DBQ спектры продуктов представляют собой суперпозицию двух форм, причем параметры спектров сильно зависят от температуры и растворителя. Таким образом, авторы делают вывод о том, что продукт присоединения триэтиларсина существует в растворе в виде смеси двух изомеров, отличающихся локализацией неспаренного электрона:



На основании температурной зависимости константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитным ядром мышьяка ^{75}As были определены термодинамические параметры редокс-изомерного равновесия в различных растворителях [50]. Установлено, что энтальпийно более выгоден катехолатный изомер, энтропийно – *o*-семихиноновый. Таким образом, понижение температуры сдвигает равновесие в сторону катехолатного комплекса. Кроме того, равновесные концентрации двух изомерных форм сильно зависят от полярности среды. Катехолатная форма комплекса обладает большим дипольным моментом, вследствие чего стабилизируется более полярными растворителями. Помимо комплексов родия описанные закономерности наблюдаются так же и для аналогичных соединений иридия [51].

Влияние стерических факторов на параметры редокс-изомерного равновесия было изучено на примере четырехкоординационных моно-*o*-семихиноновых комплексов меди с различными диазобутадиенами [47]. В указанной работе приведен широкий ряд комплексов, различающихся заместителями как в *o*-хиноновом, так и в дииминном лиганде. Показано, что параметры изотропных и анизотропных спектров ЭПР полученных соединений существенно зависят не только от акцепторности *o*-хинонового лиганда, температуры и природы растворителя (аналогично вышеописанным комплексам родия), но и от объема заместителей в диимине и в *o*-хиноне. На основании данных спектроскопии ЭПР и температурных зависимостей спектров электронного поглощения, авторы делают вывод о наличии в растворах полученных комплексов равновесия двух редокс-изомерных парамагнитных форм, характеризующихся различной локализацией неспаренного электрона и различной геометрией координационного окружения атома меди.

Схема 1.2



o-Семихиноновый изомер имеет тетраэдрическую геометрию, в то время как катехолатный – плоско-квадратную. Объемные заместители при атомах азота в диимине и в 4,5-положениях *o*-хинонового лиганда создают стерические затруднения для перехода в плоско-квадратную конфигурацию, тем самым стабилизируя *o*-семихиноновый изомер. Впоследствии было показано, что аналогичные превращения происходят с медными комплексами на основе слабоакцепторного 9,10-фенантренина, содержащими в качестве донорных лигандов такие жесткие основания, как пиридин и тетраметилэтилендиамин (tmeda) [55]. Как и в предыдущем случае, охлаждение и увеличение полярности растворителя сдвигают равновесие в сторону катехолатного комплекса двухвалентной меди.

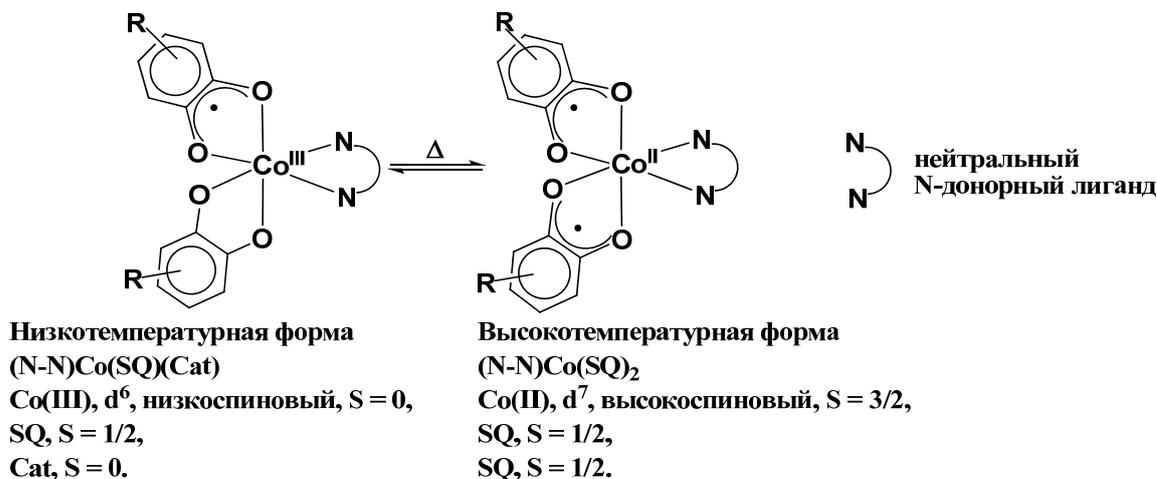
Таким образом, проведенные исследования динамики превращений *o*-семихиноновых комплексов переходных металлов в растворах способствовали формированию фундаментальных представлений о явлении редокс-изомерии. Следует отметить, что именно применение метода ЭПР в сочетании с использованием *o*-семихинонового лиганда в качестве так называемой «спиновой метки» позволило не только получить информацию о геометрии и электронном строении редокс-изомеров, но и охарактеризовать редокс-изомерные процессы с точки зрения кинетики и термодинамики.

1.2.2. Редокс-изомерия в кристаллической фазе

Активное изучение редокс-изомерных превращений *o*-семихиноновых комплексов переходных металлов в твердой фазе началось в 90-х годах XX века [56]. В 1993 году были опубликованы работы научных групп проф. Г.А. Абакумова [57] и проф. Д. Хендриксона (D.N. Hendrickson) [58,59], которые стали основополагающими для всех последующих исследований в данной области. Все указанные публикации посвящены гетеролигандным бис-*o*-семихиноновым комплексам кобальта; впоследствии этот класс соединений станет наиболее широко изучаемым в контексте исследования редокс-изомерных процессов. Схематично

редокс-изомерное превращение для бис-*o*-семихиноновых комплексов кобальта можно представить следующим образом:

Схема 1.3



В работе [57] представлены результаты исследования двух комплексов: $(bpy)Co(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)$ и $(bpy)Co(4-OMe-3,6-DBSQ)(4-OMe-3,6-DBCat)$ (где 3,6-DBSQ, 4-OMe-3,6-DBSQ, 3,6-DBCat и 4-OMe-3,6-DBCat – моно- и дивосстановленные формы 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона и 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона, соответственно). Спектр ЭПР поликристаллического образца первого комплекса при 120 К имеет вид, характерный для *o*-хиноновых комплексов переходных металлов, в которых неспаренный электрон локализован на лиганде. С повышением температуры сигнал в спектре уширяется и при 260 К становится ненаблюдаемым. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса $(bpy)Co(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)$ имеет S-образную форму. С понижением температуры магнитный момент уменьшается от $\sim 4.5 \mu_B$ (420 К) до $2.1 \mu_B$ (280 К), затем плавно достигает значения $1.95 \mu_B$, которое остается практически неизменным при дальнейшем охлаждении вплоть до 70 К. Высокотемпературное значение магнитного момента близко к экспериментальному значению для гомолигандного тетрамерного комплекса $[Co(3,5-DBSQ)_2]_4$ (в расчете на мономерный фрагмент $Co^{II}(DBSQ)_2$) [30,31] и незначительно ниже теоретической величины, соответствующей системе из одного иона высокоспинового двухвалентного кобальта ($S = 3/2$) и двух *o*-семихиноновых лигандов ($S = 1/2$) ($4.58 \mu_B$). Низкотемпературное значение магнитного момента комплекса $(bpy)Co(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)$ близко к теоретическому значению для частицы, содержащей один неспаренный электрон ($1.73 \mu_B$). Таким образом, данные спектроскопии ЭПР и магнетохимических измерений свидетельствуют о превращении бис-*o*-семихинонового комплекса $Co(II)$ в смешанно-валентный *o*-семихинон-катехолатный комплекс $Co(III)$, в котором ион металла находится в низкоспиновом состоянии и диамагнитен, а неспаренный электрон локализован на *o*-семихиноновом лиганде. Иными словами, редокс-изомерный переход сопровождается изменением спиновой мультиплетности иона кобальта

(«спин-кроссовер»). В качестве подтверждения редокс-изомерного превращения авторы приводят результаты рентгеноструктурных исследований комплекса $(bpy)Co(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)$ при двух температурах – 153 К и 293 К (Рисунок 1.7).

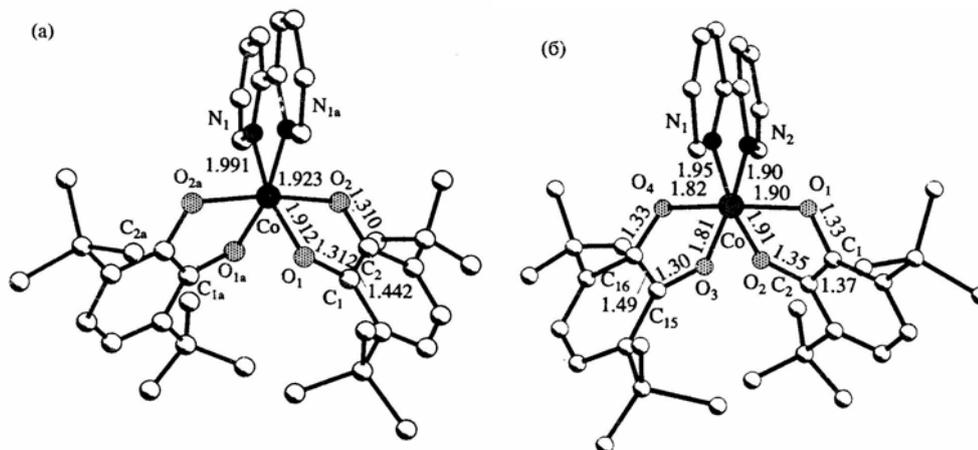


Рисунок 1.7. Молекулярная структура и значения длин связей в комплексе $(2,2'-bpy)Co(3,6-SQ)(3,6-Cat)$ при 293 К (а) и 153 К (б)

В обеих структурах ион кобальта имеет искаженную октаэдрическую геометрию лигандного окружения. Сопоставление значений длин связей Co-O, Co-N, а также C-O и C-C (в *o*-хиноновых лигандах) позволяет заключить, что структура, установленная при 293 К, соответствует бис-*o*-семихиноновому комплексу двухвалентного кобальта, в то время как другая – *o*-семихинон-катехолатному производному трехвалентного кобальта.

Аналогичный комплекс, содержащий производные метокси-замещенного *o*-хинона, так же демонстрирует редокс-изомерное превращение в твердой фазе. Наличие электрон-донорного заместителя в *o*-хиноновом лиганде стабилизирует бис-*o*-семихиноновую форму комплекса, тем самым сдвигая интервал редокс-изомерного перехода в область более низких температур.

Комплексы были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На температурных зависимостях теплоемкости обоих комплексов наблюдаются заметные отклонения от нормального хода кривых при 260 К (для $(bpy)Co(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)$) и 137 К (для $(bpy)Co(4-OMe-3,6-DBSQ)(4-OMe-3,6-DBCat)$). Эти аномалии свидетельствуют о протекании фазовых превращений при указанных температурах, которые, что характерно, соответствуют температурам начала редокс-изомерного перехода описываемых комплексов. Таким образом, авторы делают вывод о том, что редокс-изомерное превращение в кристаллической фазе сопровождается фазовым переходом. Впоследствии оба комплекса были исследованы методом точной адиабатической вакуумной калориметрии [60,61]. Установлено, что комплексы претерпевают фазовый переход в температурных интервалах 270-375 К (для $(bpy)Co(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat)$) и 134-222 К (для $(bpy)Co(4-OMe-3,6-DBSQ)(4-OMe-3,6-$

DBCat)). На основании температурной зависимости теплоемкости были вычислены значения энтальпии и энтропии фазового перехода: $\Delta H_{tr}^{\circ} = 15.0$ кДж/моль, $\Delta S_{tr}^{\circ} = 48.05$ Дж/моль·К (для производного 3,6-DBQ) и $\Delta H_{tr}^{\circ} = 2.14$ кДж/моль, $\Delta S_{tr}^{\circ} = 11.9$ Дж/моль·К (для производного 4-OMe-3,6-DBQ).

В работе [58,59] описана серия комплексов состава $(N-N)Co(3,5-DBSQ)_2$ (где N-N – различные дииминовые лиганды: 4,4'-дифенил-2,2'-дипиридил (dpbpy), 4,4'-диметил-2,2'-дипиридил (dmbpy), 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиримидин (bpyum), 2,2'-дипиразин (bpyz)). На основании температурных зависимостей электронных спектров поглощения авторами показано, что комплексы все полученные комплексы претерпевают редокс-изомерное превращение в растворе, причем температура перехода определяется природой N-донора и увеличивается в ряду $bpyz > bpyum > phen > bpy > dmbpy > dpbpy$. В то же время комплексы с dpbpy и dmbpy (а также ранее изученный комплекс с bpy [54]) в кристаллическом состоянии существуют в форме *o*-семихинон-катехолатных производных низкоспинового Co(III), а их аналоги с bpyz и bpyum – в форме бис-*o*-семихиноновых комплексов высокоспинового Co(II), что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и магнетохимических измерений (Рисунок 1.8)

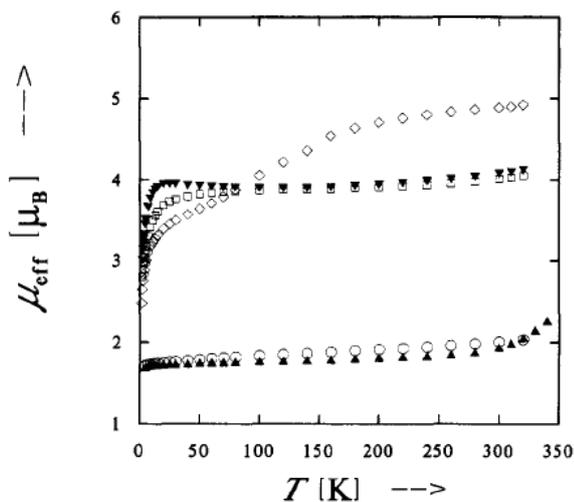


Рисунок 1.8. Температурные зависимости магнитного момента комплексов (порошок):

- (○) $(dpbpy)Co(3,5-DBSQ)_2$, (▲) $(dmbpy)Co(3,5-DBSQ)_2$, (□) $(bpyz)Co(3,5-DBSQ)_2$,
 (▼) несольватированный $(phen)Co(3,5-DBSQ)_2$, (◇) $[Co(3,5-DBSQ)_2]_4 \cdot C_6H_5CH_3$

Авторы полагают, что вышеописанные закономерности определяются различной π-акцепторной способностью N-донорных лигандов, которая, в свою очередь, может быть оценена по первым потенциалам восстановления указанных соединений: $bpyz (-1.70 \text{ В}) > bpyum (-1.80 \text{ В}) > phen (-2.04 \text{ В}) > bpy (-2.18 \text{ В}) > dmbpy (-2.40 \text{ В})$. Диимины, обладающие высокой π-акцепторностью (bpyz и bpyum), стабилизируют $Co^{II}SQ_2$ -форму комплекса, в то время как

лиганды с низкой π -акцепторностью (bpy, dmbpy) – напротив, способствуют образованию *o*-семихинон-катехолатных комплексов.

Из всего ряда соединений, описываемых в данной работе, редокс-изомерный переход в кристаллической фазе, протекающий в исследуемом температурном интервале, демонстрирует лишь один комплекс, содержащий в качестве N-донорного лиганда 1,10-фенантролин. Следует отметить, что температура и интервал перехода указанного комплекса значительно зависят от наличия в кристаллической решетке комплекса молекул растворителя и его природы. Так, толуольный и хлорбензолный сольваты комплекса демонстрируют редокс-изомерный переход при температурах ~ 240 К и ~ 225 К, соответственно, в то время как несольватированный образец комплекса (перекристаллизованный из метилциклогексана) не проявляет редокс-изомерных свойств (Рисунок 1.9).

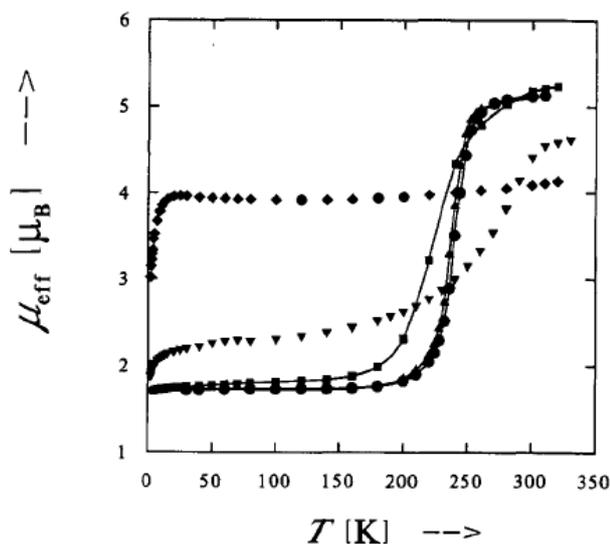


Рисунок 1.9. Температурные зависимости магнитного момента комплексов (порошок):

- (◆) (phen)Co(3,5-DBSQ)₂ перекристаллизованный из метилциклогексана,
- (■) (phen)Co(3,5-DBSQ)₂·C₆H₅Cl, ((●) нагревание, (▲) охлаждение) (phen)Co(3,5-DBSQ)₂·C₆H₅CH₃, (▼) образец (phen)Co(3,5-DBSQ)₂·C₆H₅CH₃, выдержанный в вакууме при 70°C в течение 12 часов

Авторы объясняют наблюдаемое явление тем, что вращение молекул растворителя, находящихся в кристаллической решетке комплекса, вносит вклад в изменение энтропии системы, тем самым облегчая редокс-изомерный переход.

Аналогичный комплекс (phen)Co(3,6-DBSQ)₂ также демонстрирует протекание редокс-изомерного процесса как в растворе, так и в твердом виде [62,63]. Показано, что бензолный сольват указанного комплекса претерпевает валентно-таутомерное превращение в широком температурном интервале (магнитный момент практически монотонно снижается от 6.04 μ_B при

340 К до $1.78 \mu\text{В}$ при 5 К с небольшим отклонением при ~ 250 К) [62]. В то же время, на основе температурной зависимости электронных спектров поглощения установлено, что температура перехода $(\text{phen})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat}) \rightleftharpoons (\text{phen})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2$ в толуольном растворе составляет 265 К. Впоследствии был описан образец комплекса $(\text{phen})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2$, не содержащий сольватных молекул растворителя в кристаллической решетке [63]. Результаты исследования этого соединения методами спектроскопии ЭПР и магнетохимии свидетельствуют, что в данном случае редокс-изомерное превращение происходит в более узком интервале температур (250-350 К), нежели для $(\text{phen})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Несольватированный образец комплекса был охарактеризован методом PCA при 240 К и 293 К. Длины связей Co-O и Co-N при 240 К в целом меньше, чем при 293 К, что подтверждает изменение заряда на атоме кобальта. Изменение значений длин связей C-O и C-C в металлоциклах так же свидетельствует об изменении эффективного заряда на *o*-хиноновых лигандах. Таким образом, структурные данные подтверждают факт изменения зарядового распределения в комплексе при повышении температуры. Авторами [63] проводится сравнительный анализ кристаллической упаковки комплексов $(\text{phen})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2$, $(\text{phen})\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и $(\text{phen})\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. В основе упаковки всех комплексов лежит одномерный мотив из плоскостей 1,10-фенантролиновых лигандов, формирующих стопки вдоль оси *c*. Отличие между рассматриваемыми комплексами состоит в том, что в решетке несольватированного комплекса плоскости 1,10-фенантролиновых фрагментов соседних молекул параллельны, в отличие от толуольного и хлорбензольного сольватов, в решетке которых плоскости 1,10-фенантролиновых фрагментов параллельны через одну вдоль стопки. Расстояние между параллельными плоскостями составляют 6.854 \AA (для толуольного сольвата) и 6.926 \AA (для хлорбензольного сольвата) при комнатной температуре. Таким образом, комплекс $(\text{phen})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2$ характеризуется более плотной упаковкой, нежели его сольватированные аналоги с 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензосемихиноном, и, следовательно, наличием более сильных межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке, что обуславливает протекание редокс-изомерного процесса в узком температурном интервале (эффект кооперативности).

Относительно недавно [64] тем же коллективом авторов была опубликована работа, посвященная исследованию редокс-изомерных свойств твердых растворов комплексов $(\text{bpy})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat})$ и $(\text{phen})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2$. Указанные комплексы являются изоструктурными аналогами и имеют близкие параметры кристаллической решетки. Образцы твердых растворов с различным содержанием дипиридилного и фенантролинового комплекса (1:1, 1:2, 1:4, 1:8 и 1:16) были получены по реакции трис(3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензосемихинолята) кобальта со смесью нейтральных лигандов (с соответствующим

содержанием каждого из них). На основании данных РСА и магнетохимии авторы подчеркивают, что полученные ими образцы представляют собой именно сокристаллизаты и не являются механической смесью кристаллов двух комплексов. Показано, что температура обратимого редокс-изомерного перехода сокристаллизата комплексов в соотношении 1:1 (~285 К) лежит в интервале между температурами перехода индивидуальных комплексов (256 К – для фенантролинового производного и 301 К – для дипиридилного). Кроме того, при увеличении содержания фенантролинового комплекса в сокристаллизате фазовый переход (сопровождающий редокс-изомерный процесс) ожидаемо сдвигается в область более низких температур, что подтверждается данными ДСК и точной адиабатической калориметрии.

Авторами [65] описывается поведение четырех различных форм комплекса $(py)_2Co(3,5-DBSQ)_2$ (где py – пиридин) (несольватированный образец, пиридиновый, ацетонитрильный и гексановый сольваты). Согласно структурным данным пиридинового сольвата, полученным при пяти различных температурах (130 К, 200 К, 250 К, 273 К и 295 К), редокс-изомерный переход демонстрирует лишь одна из кристаллографически независимых молекул в элементарной ячейке комплекса, в то время как вторая существует в форме $L_2Co^{III}(Cat)(SQ)$ во всем указанном интервале температур. Авторы объясняют наблюдаемое явление наличием π - π взаимодействий между молекулой комплекса, неспособной к превращению, и свободной молекулой растворителя. Наличие указанного взаимодействия препятствует изменению объема молекулы комплекса, которое происходит при редокс-изомерном переходе. Результаты магнетохимических измерений подтверждают протекание редокс-процесса при ~250 К, кроме того, высокотемпературное значение магнитной восприимчивости (350 К) соответствует смеси редокс-изомеров в соотношении 1:1. Ацетонитрильный сольват существует в форме *o*-семихинон-катехолатного комплекса в интервале температур 2-320 К. Однако нагревание указанного сольватированного комплекса при 310 К приводит к частичной потере растворителя и резкому росту магнитной восприимчивости комплекса, обусловленному переходом $Co^{III} \rightleftharpoons Co^{II}$. Дальнейшие магнетохимические измерения того же образца комплекса в режиме «охлаждение-нагревание» демонстрируют частичное превращение $(py)_2Co(3,5-DBCat)(3,5-DBSQ) \rightleftharpoons (py)_2Co(3,5-DBSQ)_2$. Температура перехода, как в случае пиридинового сольвата, составляет ~250 К. Следует отметить, что полностью десольватированный образец комплекса, так же как и ацетонитрильный сольват, не демонстрирует редокс-изомерного превращения, оставаясь в смешанно-валентной форме во всем температурном интервале 2-320 К.

В работе [66] описана серия бис-*o*-хиноновых комплексов кобальта $(N-N)Co(3,6-DBQ)_2$, где в качестве *N*-донорных лигандов выступают тетраметилэтилендиамин (*tmeda*), 5-нитро-1,10-фенантролин (NO_2 -phen) и 4,5-диазафлуорен-9-он (*dafl*). На основании температурных зависимостей электронных спектров поглощения авторы заключают, что все три комплекса

претерпевают редокс-изомерный переход в толуольном растворе. Однако в кристаллическом состоянии комплекс с *tmeda* существует в виде *o*-семихинон-катехолатного производного трехвалентного кобальта, что подтверждается данными рентгеноструктурных исследований. В то же время комплексы с *NO*₂-*rhen* и *dafI* представляют собой шестикоординационные аддукты, в которых оба *o*-хиноновых лиганда находятся в анион-радикальной форме, и электронное строение обоих производных не меняется при изменении температуры. По мнению авторов, неспособность комплексов менять свое зарядовое распределение обусловлена их тригонально-призматической геометрией. Такой тип геометрии характерен только для соединений двухвалентного высокоспинового кобальта, в то время как комплексы с октаэдрическим лигандным окружением могут существовать как в $LCo^{II}(SQ)_2$ -состоянии, так и в $LCo^{III}(SQ)(Cat)$ -состоянии. Таким образом, тригонально-призматическое строение комплексов в кристаллической фазе препятствует переносу электрона между металлом и *o*-семихиноновым лигандом.

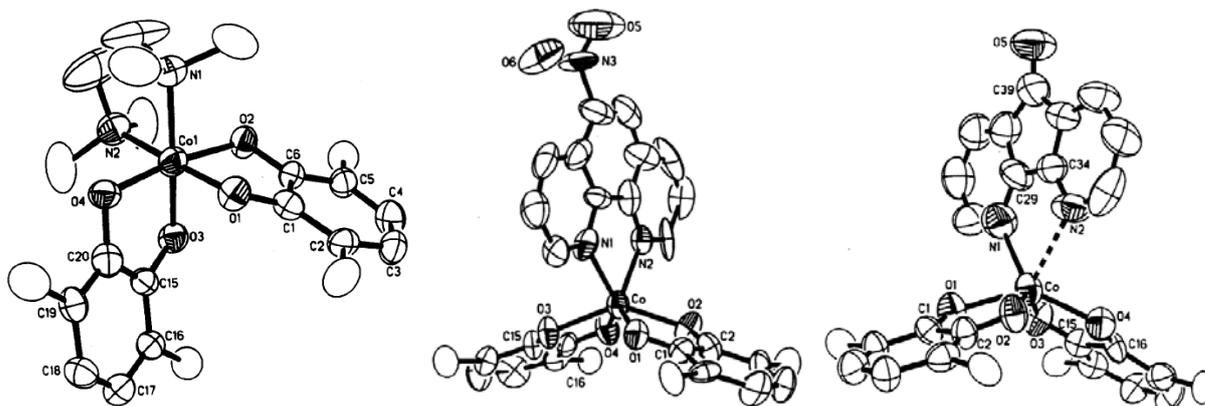


Рисунок 1.10. Молекулярное строение комплексов $(tmeda)Co(3,6-DBCat)(3,6-DBSQ)$ (слева), $(NO_2-phen)Co(3,6-DBSQ)_2$ (по центру) и $(dafI)Co(3,6-DBSQ)_2$ (справа)

Позже теми же авторами была опубликована работа [67], посвященная исследованию серии комплексов состава $Co(Me_2N(CH_2)_nNMe_2)(3,6-DBQ)_2$ ($n = 1$ (*tmmda*), 2 (*tmeda*), 3 (*tmpda*)). По данным РСА, во все трех комплексах атомы кобальта имеют искаженную октаэдрическую геометрию лигандного окружения. При комнатной температуре аддукты с *tmmda* и *tmeda* отвечают зарядовому распределению $LCo^{III}(Cat)(SQ)$, в то время как комплекс с *tmpda* представляет собой бис-*o*-семихиноновое производное Co^{II} . Исходя из результатов магнетохимических измерений, авторами были оценены температуры редокс-изомерных переходов: $T_{1/2} > 350$ К (*tmmda*), ~ 310 К (*tmeda*) и 178 К (*tmpda*). Существенное понижение температуры перехода для комплекса $(tmpda)Co(3,6-DBQ)_2$ авторы объясняют конформационной гибкостью *N,N,N',N'*-тетраметилпропилендиамин, которая вносит свой вклад в изменение энтропии системы при редокс-изомерном превращении.

Суммируя вышеописанные результаты, можно сделать вывод о том, что закономерности редокс-изомерных превращений в кристаллической фазе определяются не только электронным строением каждого конкретного комплекса, как в случае редокс-изомерии в растворе, но и факторами упаковки комплексов и межмолекулярными взаимодействиями в кристалле.

В некоторых случаях указанные факторы приводят к появлению петли гистерезиса на кривой температурной зависимости магнитного момента. Данное свойство открывает перспективы использования редокс-изомерных комплексов в качестве элементов запоминающих устройств. Впервые температурный гистерезис намагниченности наблюдался проф. Хендриксоном (D.N. Hendrickson) с сотрудниками [59] для комплекса $(\text{phen})\text{Co}(\text{3,5-DBSQ})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и составил 5 К. Однако в указанной работе авторы не приводят объяснения наблюдаемому явлению. Наиболее подробно происхождение гистерезиса намагниченности рассматривается в работе [68] на примере комплекса $(\text{py}_2\text{O})\text{Co}(\text{3,6-DBQ})_2$. Комплекс демонстрирует редокс-изомерное превращение в толуольном и ацетоновом растворах при температурах 250 К и 280 К, соответственно. Данный комплекс образует две кристаллические формы, в зависимости от растворителя, из которого происходит кристаллизация (толуол и ацетон). Указанные формы кардинально отличаются друг от друга по кристаллическому строению и магнитным свойствам. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, образец комплекса, выделенный из толуола, при комнатной температуре представляет собой бис-*o*-семихиноновое производное двухвалентного кобальта. В кристаллической решетке образца молекулы комплекса образуют одномерные стопки с π - π взаимодействием между плоскими бис(пиридил)эфирными фрагментами. Значение эффективного магнитного момента образца незначительно снижается от 4.0 μ_B при 250 К до 3.5 μ_B при 20 К, что свидетельствует о том, что комплекс сохраняет зарядовое распределение $\text{LCo}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$ во всем исследуемом интервале температур (Рисунок 1.5).

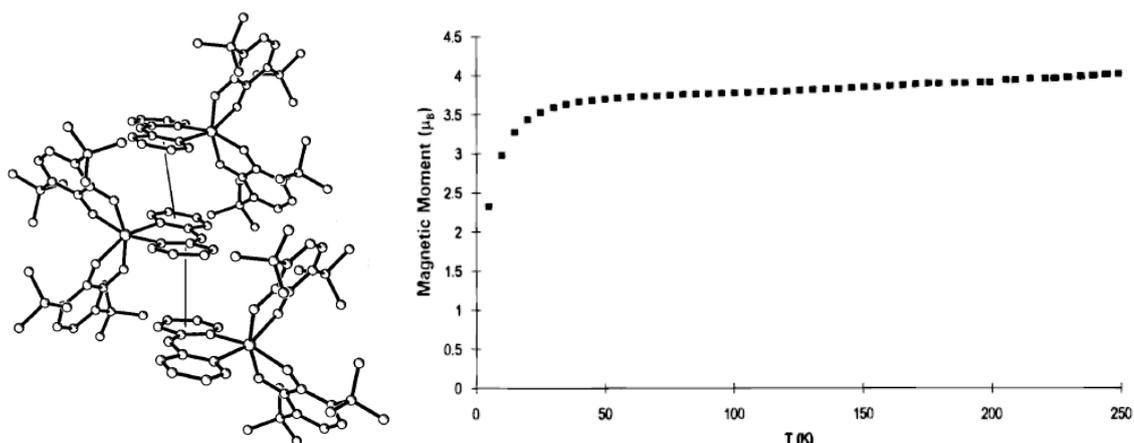


Рисунок 1.11. Фрагмент кристаллической упаковки и температурная зависимость магнитного момента образца комплекса $(\text{py}_2\text{O})\text{Co}(\text{3,6-DBSQ})_2$, полученного кристаллизацией из толуола.

Резкое снижение магнитного момента в области низких температур ($T < 20$ К) объясняется вкладом слабых межмолекулярных антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Напротив, образец того же комплекса, закристаллизованный из ацетона, при комнатной температуре существует в форме $\text{LCo}^{\text{III}}(\text{Cat})(\text{SQ})$. В отличие от вышеописанного образца, выделенного из толуольного раствора, в данном случае бис(пиридил)эфирные лиганды не являются плоскими, диэдральный угол между плоскостями пиридиновых фрагментов составляет 36° . Нарушение плоской конфигурации нейтральных лигандов приводит к тому, что молекулы комплекса не образуют одномерных стопок. Наиболее близкий межмолекулярный контакт отмечается между центральными атомами кислорода в нейтральных лигандах соседних молекул комплекса (4.19 \AA). Значение эффективного магнитного момента комплекса незначительно возрастает при нагревании в интервале температур 50-320 К от $\sim 1.8 \mu_{\text{B}}$ до $1.9 \mu_{\text{B}}$. Дальнейшее нагревание ведет к резкому росту магнитного момента, обусловленному переходом $\text{LCo}^{\text{III}}(\text{Cat})(\text{SQ}) \rightarrow \text{LCo}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$, до значения $4.3 \mu_{\text{B}}$ при 340 К (температура перехода $T_{1/2\uparrow} = 330$ К). При последующем охлаждении до 120 К наблюдается незначительное снижение магнитного момента, после чего он резко падает до $2.1 \mu_{\text{B}}$ при 100 К (температура перехода $\text{LCo}^{\text{II}}(\text{SQ})_2 \rightarrow \text{LCo}^{\text{III}}(\text{Cat})(\text{SQ})$ $T_{1/2\downarrow} = 100$ К) (Рисунок 1.6). Таким образом, температурный гистерезис составляет ~ 230 К.

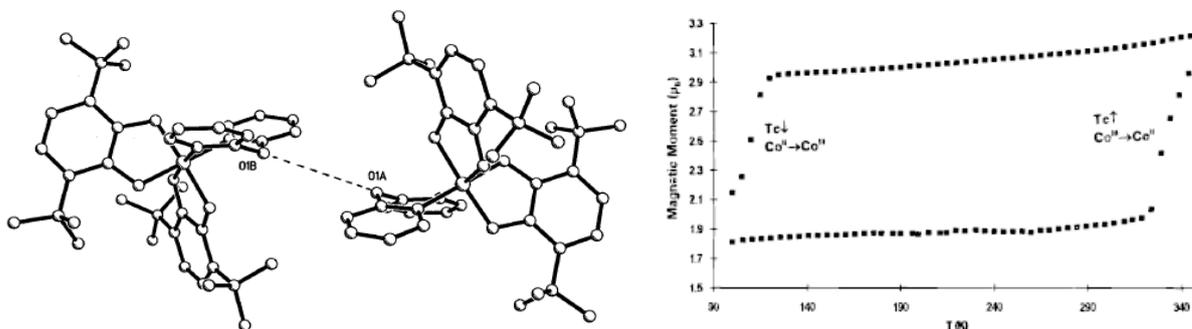


Рисунок 1.12. Фрагмент кристаллической упаковки и температурная зависимость магнитного момента образца комплекса $(\text{py}_2\text{O})\text{Co}(\text{3,6-DBSQ})_2$, полученного кристаллизацией из ацетона.

Согласно объяснению авторов, наличие π - π взаимодействий вдоль стопок в кристаллической решетке образца, полученного из толуола, препятствует деформации плоской структуры бис(пиридил)эфирного лиганда, которая необходима для перехода в смешанно-валентную форму комплекса. С другой стороны, менее жесткая кристаллическая упаковка комплекса в образце, выделенном из ацетона, допускает переход лиганда в плоскую конформацию, однако это требует дополнительных энергетических затрат. Вследствие этого, редокс-изомерный переход в кристаллической фазе происходит при более высокой температуре, нежели в растворе. Следует отметить, что структурные изменения, происходящие в кристаллической

решетке образца из ацетона, приводят к ее частичному разрушению. Этим объясняется тот факт, что повторение цикла «нагревание-охлаждение» приводит к постепенному снижению $T_{1/2}\uparrow$, и редокс-изомерный переход становится необратимым.

Все вышеприведенные работы посвящены исследованию так называемых термически-индуцированных редокс-изомерных превращений. Однако, согласно литературным данным, редокс-изомерные переходы *o*-семихиноновых комплексов кобальта могут быть вызваны не только температурой, но и давлением [69], магнитным полем [70] и электромагнитным излучением [71].

В работе [69] комплекс $(\text{phen})\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})_2$ и его толуольный сольват исследовались методами спектроскопии рентгеновского поглощения – EXAFS и XANES. Определенные по данным EXAFS межатомные расстояния во внутренней координационной сфере металла в комплексе $(\text{phen})\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа, полученными ранее [59]. Температурная зависимость мольного содержания формы $\text{LCo}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$, построенная на основании данных спектроскопии XANES, коррелирует с данными магнетохимических измерений. Кроме того, с помощью метода XANES для обоих комплексов авторами исследована зависимость мольного содержания формы $\text{LCo}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$ от внешнего давления при комнатной температуре (Рисунок 1.13).

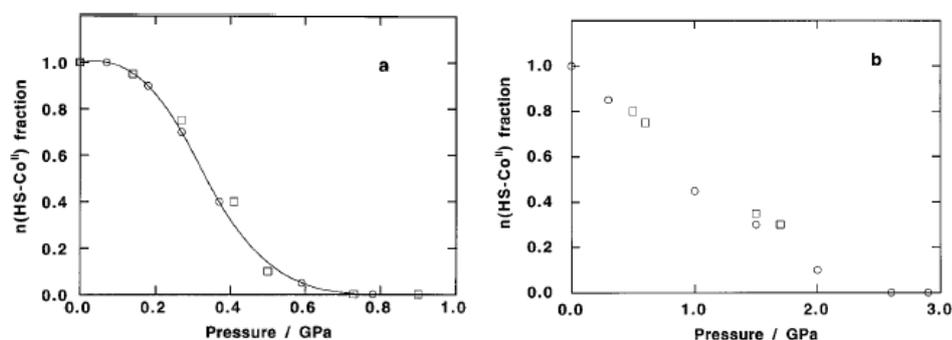


Рисунок 1.13. Зависимости мольной содержания формы $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$ от давления:

(а) – для комплекса $(\text{phen})\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, (б) – для несольватированного $(\text{phen})\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})_2$.

Как было упомянуто выше, несольватированный комплекс $(\text{phen})\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})_2$ не демонстрирует протекания термически-индуцированного редокс-изомерного процесса [59], существуя в бис-*o*-семихиноновой форме во всем интервале температур. Однако, как видно из представленных данных, действие высокого давления (2.5 ГПа) вызывает его полный переход в смешанно-валентную форму.

На примере комплекса $(\text{bpy})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat})$ было показано, что индуцирующим фактором для редокс-изомерного перехода может выступать внешнее магнитное поле [70].

Авторами обнаружено, что усиление магнитного поля во времени при температуре 4.2 К приводит к скачкообразному изменению дифференциальной намагниченности образца комплекса при величине поля 100 Тл. На основе этого была получена зависимость намагниченности (M) исследуемого комплекса от индукции внешнего магнитного поля (Рисунок 1.14). Также были рассчитаны значения изменения энтропии при переходе ($\Delta S = 7.45$ Дж/моль·К) и энергетическая разница между изомерами ($\Delta E = 2.23$ кДж/моль).

Авторы работ [69,70] подчеркивают, что, как и в случае термически-индуцированной редокс-изомерии, процессы, происходящие под действием давления и магнитного поля, являются полностью обратимыми.

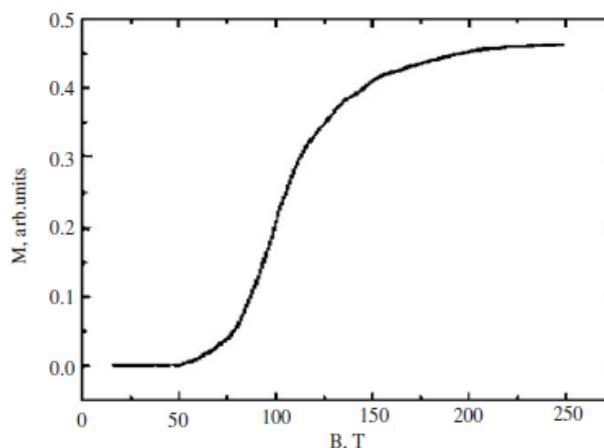


Рисунок 1.14. Зависимость намагниченности комплекса (bpy)Co(3,6-DBSQ)(3,6-DBCat) от величины внешнего магнитного поля

За последние 15 лет опубликовано несколько десятков работ, посвященных исследованию закономерностей фотоиндуцированной редокс-изомерии (Light-Induced Valence Tautomerism – LIVT) на *o*-семихиноновых комплексах кобальта [71-76]. Данный процесс представляет интерес с точки зрения перспективы использования указанных комплексов в качестве элементов молекулярной электроники. Суть явления состоит в том, что воздействие света на кристаллические образцы комплексов при низких температурах (10-80 К) на длине волны, соответствующей переносу заряда лиганд-металл (500-600 нм), приводит к переходу комплекса из основного $LCo^{III}(SQ)(Cat)$ -состояния в метастабильное, характеризующееся более высоким значением магнитного момента (Рисунок 1.15).

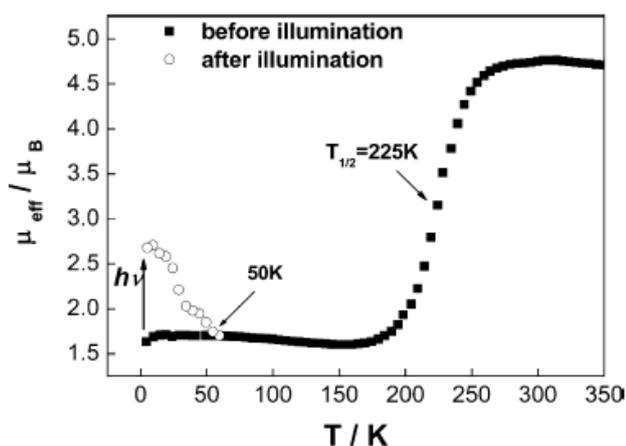


Рисунок 1.15. Температурные зависимости магнитного момента комплекса (phen)Co(3,5-DBSQ)(3,5-DBCat)·C₆H₅Cl до (■) и после (○) облучения светом ($\lambda = 532$ нм)

На основании данных рентгеновской спектроскопии поглощения [71], магнетохимических измерений, электронной спектроскопии поглощения [72] и спектроскопии ЭПР [73] авторы однозначно интерпретируют указанное метастабильное состояние, как высокотемпературную форму $LCo^{II}(SQ)_2$, достигаемую при термическом воздействии. Релаксация системы из метастабильного состояния в основное протекает при повышении температуры и, кроме того, может быть индуцирована светом с длиной волны, соответствующей полосе переноса заряда металл-лиганд (~ 800 нм) [74,75]. Следует отметить, что воздействие света не приводит к полному заселению метастабильного состояния, так же как при фоторелаксации система не полностью возвращается в основное состояние. Авторы [76] связывают это с частичным перекрытием полос переноса заряда лиганд-металл основного состояния и металл-лиганд метастабильного состояния. Другое объяснение основано на том, что объемные кристаллические образцы не являются полностью прозрачными, вследствие чего количество молекул в метастабильном состоянии на поверхности кристалла больше, чем в объеме кристалла [71].

Отдельным классом редокс-изомерных комплексов можно считать бис-*o*-хиноновые производные кобальта, содержащие монодентатные N-донорные лиганды, в частности различные производные пиридина и пиазин. В таких комплексах N-донорные лиганды находятся, как правило, в транс-положении, что препятствует формированию стопок, образуемых благодаря π - π взаимодействию между нейтральными лигандами соседних молекул комплекса.

В работах [77,78] описаны редокс-изомерные свойства комплексов, содержащих в качестве нейтральных N-донорных лигандов различные пара-замещенные производные пиридина. Согласно данным РСА, для всех комплексов характерна искаженная октаэдрическая

геометрия координационного окружения атома кобальта, нейтральные лиганды расположены в апикальных положениях.

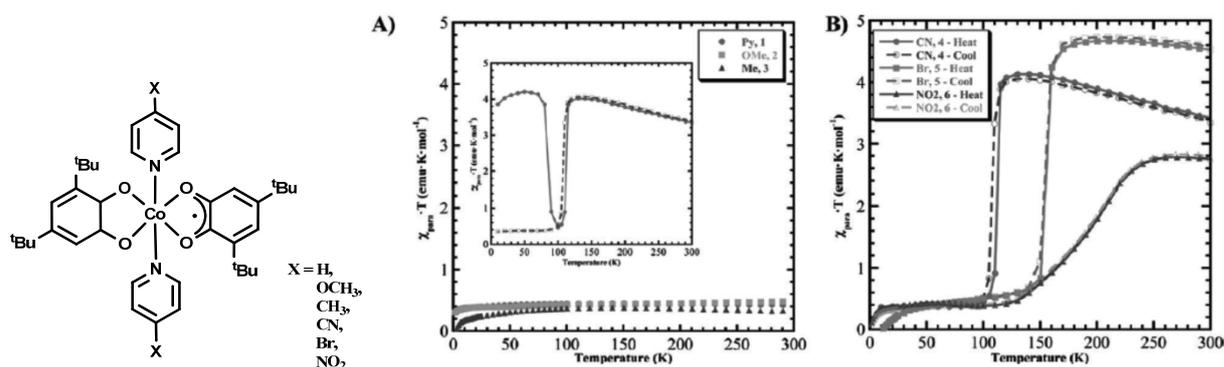


Рисунок 1.16. Общий вид молекул и температурные зависимости магнитного момента комплексов $(pyX)_2Co(3,5-DBCat)(3,5-DBSQ)$ ($X = H, OCH_3, CH_3 - A, X = CN, Br, NO_2 - B$).

Вкладка: магнитные данные цикла нагревание (●) - охлаждение (□) для комплекса $(4-CN-py)_2Co(3,5-DBCat)(3,5-DBSQ)$

На основании данных магнитной восприимчивости авторами показано, что комплексы с пиридинами, содержащими донорные заместители ($-CH_3, -OCH_3$), в интервале температур 10-300 К представляют собой *o*-семихинон-катехолатные производные трехвалентного низкоспинового кобальта. Комплексы с 4-цианопиридином, 4-бромпиридином и 4-нитропиридином демонстрируют термо- и фото-индуцированный редокс-изомерный переход. Для всех трех соединений наблюдается гистерезис (5 К) на кривой магнитной восприимчивости. Интересным фактом является то, что магнитные свойства комплекса с 4-цианопиридином сильно зависят от скорости изменения температуры. Низкотемпературное значение магнитной восприимчивости соответствует частице, содержащей один неспаренный электрон. Постепенное нагревание образца комплекса приводит к резкому росту магнитной восприимчивости в интервале 100-120 К до значения, отвечающего бис-*o*-семихиноновой форме комплекса. При последующем медленном охлаждении ход кривой температурной зависимости воспроизводится. Однако низкотемпературное значение $\chi \cdot T$ образца комплекса, подвергнутого быстрому охлаждению, соответствует зарядовому распределению $Co^{II}(SQ)_2$. Последующее постепенное нагревание ведет к резкому снижению магнитной восприимчивости в интервале 80-100 К. При дальнейшем повышении температуры $\chi \cdot T$ системы изменяется аналогично циклу «медленное охлаждение – медленное нагревание» (Рисунок 1.16). Авторы связывают наблюдаемое термическое поведение комплекса с водородными связями между циано-группами и атомами водорода в соседних молекулах пиридина и *o*-семихиноновых фрагментах. Кроме того, указанные взаимодействия, по мнению авторов, обуславливают протекание редокс-изомерных превращений комплексов $(pyX)_2Co(3,5-DBCat)(3,5-DBSQ)$ (где X

= CN, Br, NO₂), в отличие от производных с 4-метилпиридином и 4-метоксипиридином, кристаллические решетки которых характеризуются слабыми водородными связями или отсутствием таковых.

Еще один редокс-изомерный бис-*o*-хиноновый комплекс кобальта с монодентатным нейтральным лигандом описан в работе [79]. В качестве N-донорного лиганда выступает бис(3-пиридил)фенилвинилсилан (bppvs). Шестикоординационный аддукт выделен и охарактеризован в виде двух кристаллических форм – несольватированный комплекс и комплекс, содержащий в кристаллической решетке молекулы толуола. Обе формы комплекса имеют искаженную октаэдрическую геометрию, N-донорные лиганды находятся в транс-положении. Значения длин связей в пятичленных металлоциклах свидетельствуют о том, что обе структуры (определенные при 173 К) отвечают LCo^{III}(SQ)(Cat)-состоянию комплекса. Исследование магнитных свойств образцов двух форм комплекса показало, что, независимо от наличия растворителя в решетке, комплекс претерпевает редокс-изомерное превращение в широком температурном интервале. Различие между двумя формами проявляется, прежде всего, в протяженности перехода, то есть при одной и той же температуре отношение заселенностей состояний LCo^{III}(SQ)(Cat) / LCo^{II}(SQ)₂ в толуольном сольвате превышает таковое в несольватированном комплексе. Авторы объясняют это различие тем, что наличие растворителя в кристаллической решетке оказывает влияние на зарядовое распределение в молекуле комплекса.

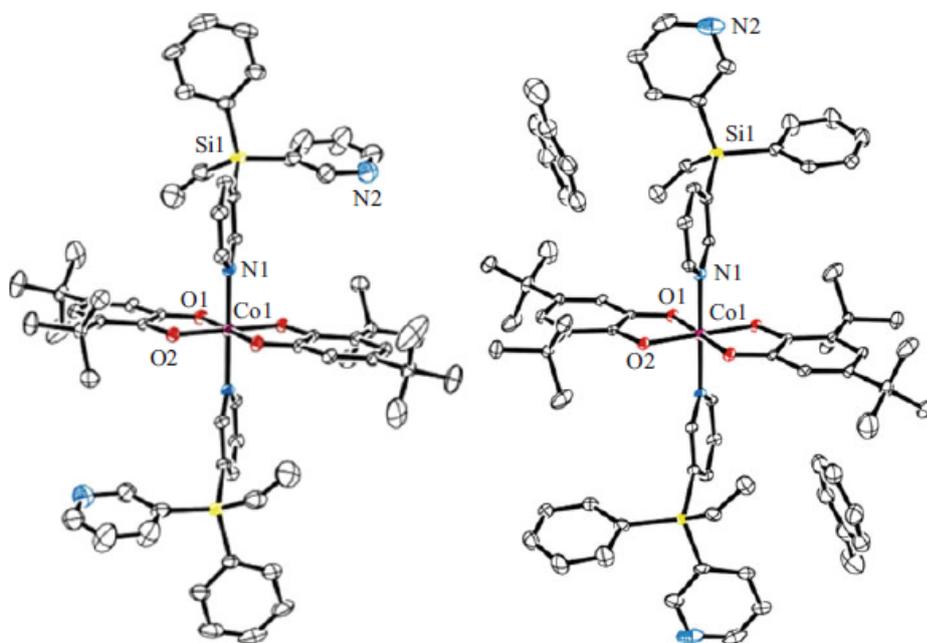
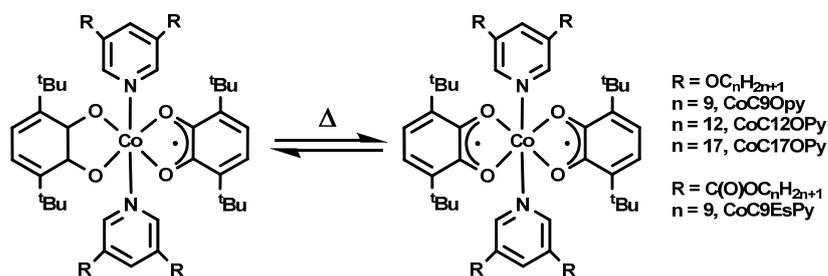


Рисунок 1.17. Молекулярная структура комплексов (bppvs)₂Co(3,5-DBCat)(3,5-DBSQ) (слева) и (bppvs)₂Co(3,5-DBCat)(3,5-DBSQ)·2C₆H₅CH₃ (справа)

Относительно недавние публикации [80,81] посвящены изучению редокс-изомерных превращений, сопряженных с фазовыми переходами «кристалл-расплав». Объектом

исследования в данном случае выступают комплексы кобальта с производными пиридина, содержащими длинные алкоксильные и сложно-эфирные группировки.

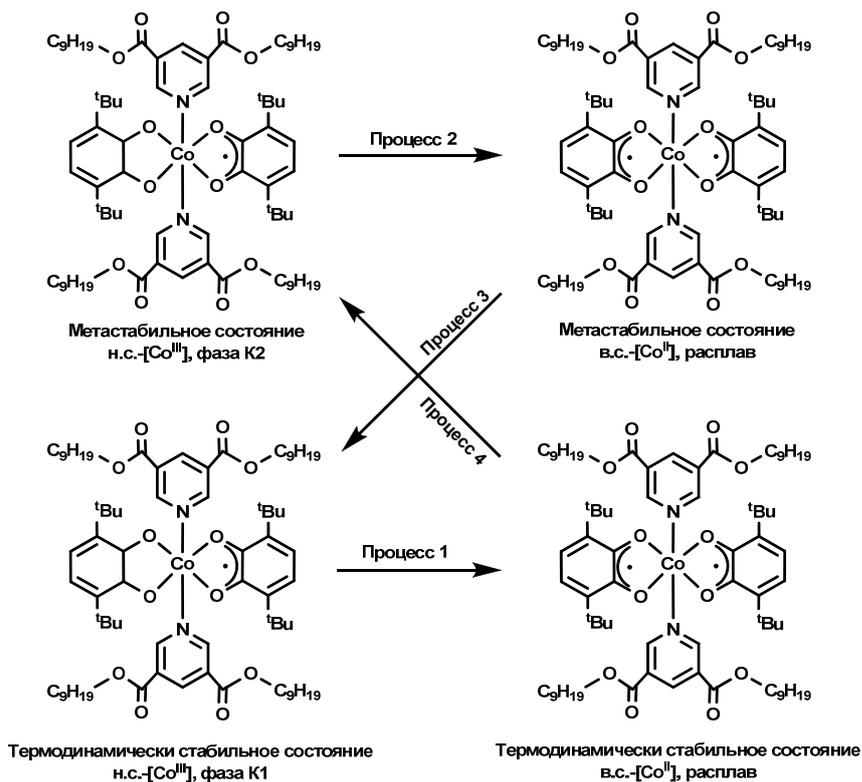
Схема 1.4.



Согласно результатам магнетохимических измерений, комплексы с алкоксилсодержащими заместителями (CoC9OPy , CoC12OPy и CoC17OPy) демонстрируют редокс-изомерный переход в узком температурном интервале $\sim 360\text{-}380$ К [80]. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии подтверждают протекание фазового превращения в той же области температур. Температура фазового перехода соответствует началу интервала редокс-процесса. Следует отметить, что обратный молекулярный процесс, сопровождающийся кристаллизацией расплава, протекает при более низких температурах ($\sim 310\text{-}350$ К).

В случае комплекса CoC9EsPy наблюдается более сложная картина [81]. Комплекс образует две кристаллические модификации – K1 и K2. Различие между указанными модификациями состоит в характере межмолекулярных водородных связей в кристаллической решетке комплекса. Так, фаза K1 характеризуется двумерным мотивом водородных связей, образующихся между карбонильными группами сложно-эфирных заместителей и ароматическим протоном соседних молекул комплекса. В то же время для фазы K2 характерен одномерный мотив водородных связей, то есть молекулы комплекса образуют упорядоченные цепочки вдоль оси *c*. Интересным фактом является то, что варьирование температуры индуцирует не только протекание редокс-изомерного превращения ($T_{1/2\uparrow} = 370$ К и $T_{1/2\downarrow} = 345$ К – для фазы K1, $T_{1/2} = 365$ К – для фазы K2), сопровождающегося фазовым переходом «кристалл-расплав», но и взаимопревращение двух модификаций комплекса. Так, нагревание образца фазы K1 выше температуры плавления (и, соответственно, редокс-изомерного перехода) и последующее охлаждение приводит к кристаллизации комплекса в виде фазы K2. В то же время при термостатировании расплава фазы K2 ($T = 363$ К) в течение 10 часов происходит кристаллизация образца фазы K1, который при последующем нагревании до 370 К переходит в расплав фазы K1. Таким образом, комплекс в метастабильном состоянии демонстрирует необычный феномен двойного плавления, сопровождающийся редокс-изомерными превращениями, которые можно схематично изобразить следующим образом:

Схема 1.5.



Описанный в работе [82] комплекс состава $(\text{pary})_2\text{Co}(3,5\text{-DBCat})(3,5\text{-DBSQ})$ (где *paru* – 4-фенилазопиридин) так же характеризуется транс-расположением монодентатных N-донорных лигандов. Эффективный магнитный момент комплекса в кристаллическом состоянии остается постоянным в интервале температур 8-220 К и соответствует зарядовому распределению $\text{L}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})$ ($\mu_{\text{эфф}} = 1.75 \mu_{\text{B}}$). При повышении температуры значение магнитного момента монотонно растет, достигая величины $2.87 \mu_{\text{B}}$ при 360 К. Основываясь на литературных данных [78], авторы полагают, что температурная кривая для подобных комплексов должна в пределе высоких температур достигать выходить на плато при значении эффективного магнитного момента $5.00 \mu_{\text{B}}$. Исходя из этого предположения, авторы строят теоретическую кривую зависимости эффективного магнитного момента от температуры и на ее основе вычисляют значения энтальпии и энтропии перехода ($\Delta H = 39.43$ кДж/моль, $\Delta S = 99.49$ Дж/моль·К). Следует отметить, что рассчитанные величины термодинамических параметров согласуются с известными значениями для редокс-изомерных процессов *o*-семихиноновых комплексов кобальта [67,83]. Авторами были исследованы также редокс-изомерные превращения данного комплекса в растворе. С использованием спектроскопии ^1H ЯМР по методу Эванса была построена температурная зависимость магнитного момента исследуемого комплекса в толуольном растворе. На основании этой зависимости были вычислены термодинамические параметры редокс-изомерного перехода в растворе ($\Delta H = 73.50$ кДж/моль, $\Delta S = 265.17$ Дж/моль·К). Существенное отличие термодинамических параметров для процессов в твердой

фазе и в растворе авторы объясняют тем, что шестикоординационный аддукт в растворе претерпевает диссоциацию с образованием пятикоординационного комплекса и свободной молекулы нейтрального лиганда, что подтверждается данными электронной спектроскопии поглощения, а также квантово-химическими расчетами. Пятикоординационный аддукт, согласно полученным данным, представляет собой бис-*o*-семихиноновое производное высокоспинового Co(II).

Впоследствии [84] тем же коллективом авторов была опубликована работа, посвященная аналогичным комплексам состава $(trans\text{-}4\text{-styry})_2\text{Co}(3,5\text{-DBCat})(3,5\text{-DBSQ})$ и $(cis\text{-}4\text{-styry})_2\text{Co}(3,5\text{-DBCat})(3,5\text{-DBSQ})$ (где *trans*-4-styry и *cis*-4-styry – транс- и цис-изомер 4-стирил-пиридина, соответственно). Комплексы в кристаллическом состоянии обнаруживают практически идентичные редокс-изомерные свойства (температуры переходов: $T_{1/2} = 394$ К для *trans*-4-styry и $T_{1/2} = 397$ К для *cis*-4-styry). В то же время температуры редокс-изомерных переходов указанных комплексов в толуольном растворе отличаются на ~12 К (299 К для *trans*-4-styry и 287 К для *cis*-4-styry). Авторы отмечают, что оба полученных комплекса, так же как и их вышеописанный аналог с 4-фенилазопиридином, частично диссоциируют в толуольном растворе с образованием соответствующих пятикоординационных бис-*o*-семихиноновых производных. Кроме того, комплексы в растворе демонстрируют необычные фотохимические свойства. Так, облучение толуольного раствора $(trans\text{-}4\text{-styry})_2\text{Co}(3,5\text{-DBCat})(3,5\text{-DBSQ})$ светом с длиной волны 320 нм при комнатной температуре (293 К) приводит к накоплению в системе высокоспиновых частиц (согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии). Согласно заключению авторов, поглощение света с указанной длиной волны вызывает транс → цис изомеризацию нейтрального лиганда в комплексе, что приводит к стабилизации $\text{L}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$ -формы исходного шестикоординационного комплекса и, кроме того, к росту концентрации пятикоординационного производного, обусловленному более слабой координирующей способностью *cis*-4-styry по сравнению с *trans*-4-styry. Напротив, воздействие света ($\lambda = 272$ нм), индуцирующего цис → транс изомеризацию лиганда, в тех же условиях на раствор $(cis\text{-}4\text{-styry})_2\text{Co}(3,5\text{-DBCat})(3,5\text{-DBSQ})$ ведет к стабилизации $\text{L}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})$ -формы комплекса и снижению концентрации пятикоординационного комплекса, что выражается в уменьшении содержания высокоспиновых частиц в растворе. Следует отметить, что в обоих случаях система достигает фотостационарного состояния, то есть в растворе существуют как высокоспиновые, так и низкоспиновые частицы.

Использование в качестве N-донорных лигандов соединений, в структуре которых атомы азота расположены таким образом, что не способны координироваться на один металлоцентр, приводит к образованию координационных полимеров. Исторически первым подобным соединением, демонстрирующим явление внутримолекулярного переноса электрона между

металлом и *o*-хиноновым лигандом, является комплекс состава $[(pyz)Co(3,6-DBSQ)_2]_n$ (где *pyz* – пиразин) [85]. Согласно данным РСА, указанный комплекс представляет собой одномерный координационный полимер, в котором молекулы пиразина связывают плоско-квадратные фрагменты $Co(3,6-DBSQ)_2$. Эффективный магнитный момент комплекса при 350 К составляет $5.86 \mu_B$, что существенно превышает расчетное значение для частиц с зарядовым распределением $LCo^{II}(SQ)_2$ ($4.58 \mu_B$). Следует отметить, что авторы никак не комментируют завышенное значение $\mu_{эфф}$. При охлаждении величина магнитного момента уменьшается, достигая при 5 К значения $1.71 \mu_B$, отвечающего частице с одним неспаренным электроном. Магнетохимические данные хорошо согласуются с результатами спектральных исследований указанного комплекса в кристаллической фазе.

Еще один полимерный комплекс описан в работе [86]. В данном случае в качестве мостика между атомами металла выступает 4,4'-дипиридил. Структурно комплекс аналогичен вышеописанному пиразин-содержащему соединению. Комплекс демонстрирует протекание редокс-изомерного процесса в сравнительно узком температурном интервале 300-350 К.

В работе [87] приведены результаты исследования редокс-изомерных свойств для ряда координационных полимеров с общей формулой $[(py-X-py)_2Co(3,6-DBSQ)_2]_n$, где *py-X-py* - 1,2-бис(4-пиридил)этан (BPE), 1,3-бис(4-пиридил)пропан (TMDP), транс-1,2-бис(4-пиридил)этилен (BPЕЕ), 4,4'-дипиридил-дисульфид (DPDS), 4,4'-дителлууро-биспиридин (DTP). Синтез полимеров осуществлялся по стандартной методике – взаимодействием октакарбонила дикобальта с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном в присутствии соответствующих азот-содержащих лигандов. Авторы отмечают, что полученные соединения нерастворимы в органических растворителях. Для всех комплексов при комнатной температуре характерно наличие в ближней ИК-области широкой полосы, отвечающей переносу заряда $Cat \rightarrow Co$. Интенсивность и местоположение указанной полосы зависит от электронного строения N-донорного лиганда. Кроме того, интенсивность полосы квази-обратно уменьшается с повышением температуры, что говорит о снижении содержания формы $LCo^{III}(Cat)(SQ)$ при нагревании. Результаты магнетохимических исследований согласуются с данными ИК-спектроскопии. В работе приведены температурные зависимости эффективного магнитного момента для комплексов $[(BPЕЕ)_2Co(3,6-DBSQ)_2]_n$ и $[(BPE)_2Co(3,6-DBSQ)_2]_n$. Обе кривые демонстрируют плавный рост магнитного момента с повышением температуры в интервале 150-400 К, вызванный накоплением высокоспиновой формы $LCo^{II}(SQ)_2$. Широкий температурный интервал редокс-изомерного перехода может быть обусловлен низкой степенью кристалличности образцов исследуемых комплексов.

Среди всех публикаций, посвященных исследованию полимерных редокс-изомерных систем, отдельно следует выделить работу [88], в которой описан комплекс $\{(TPOM)[Co(3,5-$

DBCat)(3,5-DBSQ)]₂}·8H₂O·2C₂H₅OH (где TPOM – тетракис-(4-пиридилосиметил)метан), являющийся первым примером двумерного координационного полимера. В отличие от вышеописанных одномерных аналогов, указанное соединение характеризуется цис-конфигурацией атомов азота мостикового N-донорного лиганда в координационной сфере кобальта. Каждая молекула TPOM координирована одновременно на четыре разных атома кобальта. Таким образом, кристаллическая упаковка комплекса представляет собой параллельные слои атомов кобальта (в обрамлении *o*-хиноновых лигандов), между которыми расположен слой молекул TPOM (Рисунок 1.11). Эти трехслойные ансамбли располагаются «стопками» вдоль оси *c*, образуя пористую структуру, при этом пространство между ансамблями занято сольватными молекулами.

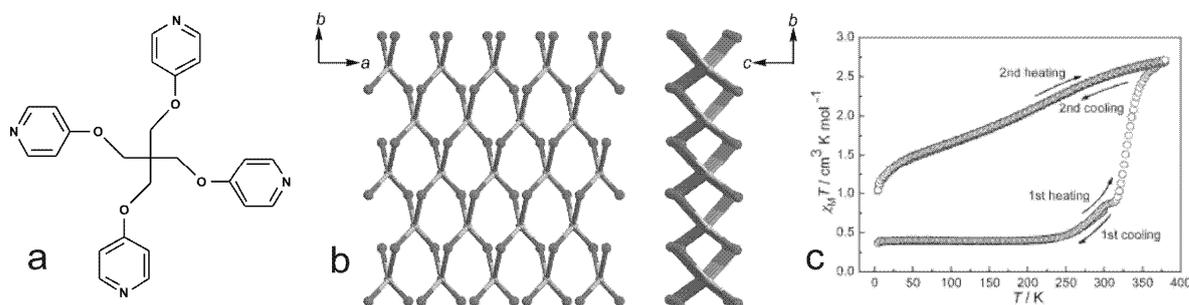


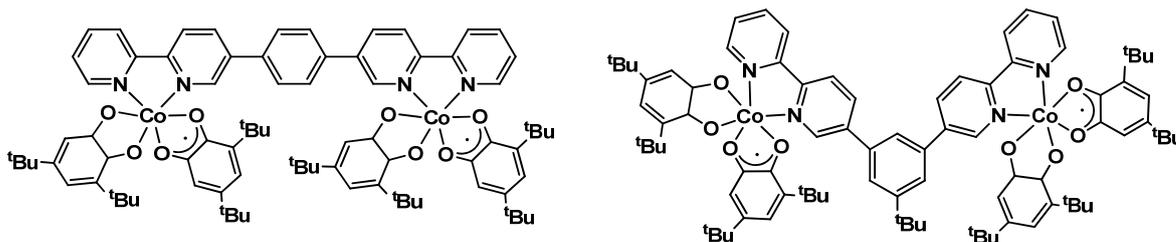
Рисунок 1.18. Молекула TPOM (а), фрагмент кристаллической упаковки (б) и температурная зависимость эффективного магнитного момента (с) комплекса {(TPOM)[Co(3,5-DBCat)(3,5-DBSQ)]₂}·8H₂O·2C₂H₅OH

На рисунке 1.17(с) приведены результаты измерения магнитной восприимчивости полимерного комплекса в режиме «охлаждение-нагревание». Первое охлаждение образца комплекса в интервале 300-250 К приводит к незначительному снижению значения магнитного момента до ~1.79 μ_B, что соответствует частице с одним неспаренным электроном. При дальнейшем охлаждении значение магнитной восприимчивости остается неизменным вплоть до 5 К. При нагревании образца зависимость полностью воспроизводится. Повышение температуры выше 300 К ведет к резкому росту намагниченности до значения 4.64 μ_B при 380 К, соответствующего системе с зарядовым распределением LCo^{II}(SQ)₂. При втором охлаждении образца комплекса значение магнитной восприимчивости плавно уменьшается, достигая величины 3.32 μ_B при 30 К. Как и в случае первого цикла, при обратном нагревании характер зависимости повторяется. Наблюдаемое поведение комплекса авторы связывают с нарушением кристаллической структуры, обусловленным удалением молекул растворителя из решетки комплекса при 380 К. Следует отметить, что данный комплекс демонстрирует как термо-, так и фотоиндуцированное редокс-изомерное превращение. Так, облучение образца полимерного комплекса синим светом (λ = 457-473 нм) при 5 К в течение 3 часов приводит к 30%-ной конверсии низкоспиновой формы комплекса в высокоспиновую.

За последние 10 лет было опубликовано несколько работ, посвященных биядерным бис-*o*-хиноновым комплексам, проявляющим редокс-изомерные свойства. Указанные комплексы занимают промежуточное положение между «классическими» моноядерными производными и координационными полимерами, описанными выше.

В работе [89] приводятся результаты исследования двух комплексов, в которых бис-бидентатные N-донорные лиганды играют роль мостика между двумя атомами кобальта в окружении двух *o*-хиноновых лигандов (Схема 1.6).

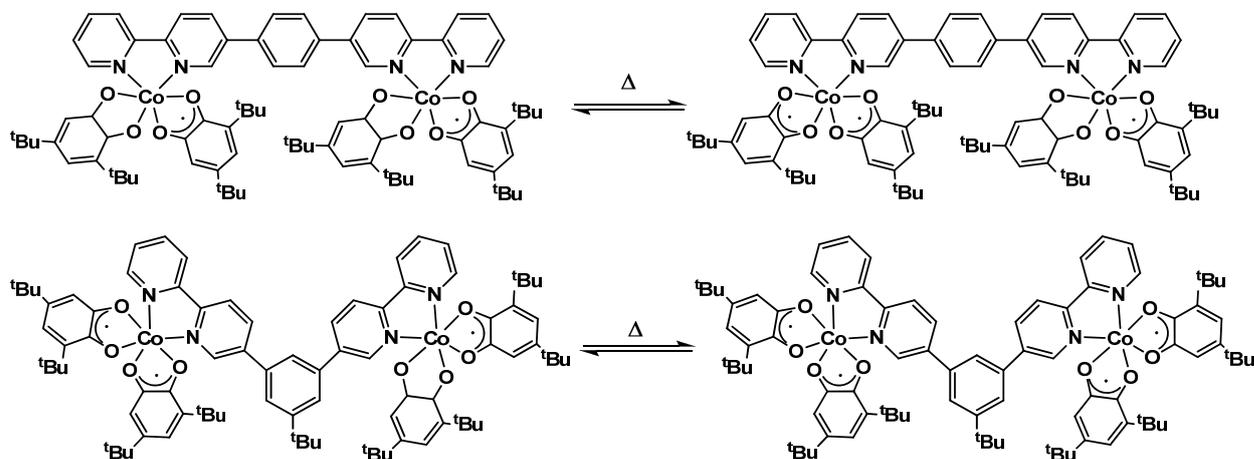
Схема 1.6



Комплексы синтезированы по реакции октакарбонила дикобальта с 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохиноном и соответствующим мостиковым лигандом, выделены из реакционной смеси в виде толуольных сольватов и структурно охарактеризованы. В обеих структурах (установленных при 125 К) атомы кобальта характеризуются октаэдрической геометрией координационного окружения, причем оба металлоцентра находятся по одну сторону мостикового лиганда. Значения длин связей Co-O в обоих комплексах лежат в диапазоне 1.87-1.93 Å, что характерно для комплексов трехвалентного кобальта. В то же время сопоставление длин связей C-O и C-C в *o*-хиноновых лигандах позволяет сделать вывод о том, что каждый из атомов кобальта (в обоих комплексах) связан с одним *o*-семихиноновым и одним катехолатным лигандами. Следует отметить, что аналогичные по составу и структуре комплексы существенно отличаются магнитными свойствами. Для комплекса, содержащего пара-фениленовый фрагмент между бидентатными координационными узлами N-донорного лиганда, значение магнитного момента при 400 К составляет 4.73 μ_B . Охлаждение приводит к снижению намагниченности до величины 2.45 μ_B при 50 К. При дальнейшем понижении температуры указанное значение остается практически неизменным вплоть до ~10 К, после чего падает до ~2.0 μ_B . В то же время значение $\mu_{эфф}$ аналогичного комплекса с мета-фениленовым фрагментом при 400 К лежит в диапазоне 5.66-5.73 μ_B . Снижение температуры так же приводит к падению намагниченности до значения ~ 4.19 μ_B при 50 К. При дальнейшем охлаждении указанный комплекс повторяет магнитное поведение своего аналога с той лишь разницей, что значения магнитной восприимчивости в данном случае выше. Полученные данные авторы интерпретируют в рамках предположения о том, что биядерные комплексы могут существовать в трех состояниях, отличающихся зарядовым распределением: $Co^{III}(Cat)(SQ)(N-$

$N)Co^{III}(Cat)(SQ)$, $Co^{II}(SQ)_2(N-N)Co^{III}(Cat)(SQ)$ и $Co^{II}(SQ)_2(N-N)Co^{II}(SQ)_2$. Таким образом, на основании результатов измерения магнитной восприимчивости авторы заключают, что полученные комплексы демонстрируют различные термоиндуцированные редокс-изомерные переходы (Схема 1.7).

Схема 1.7



Описанный в работе [90] комплекс $(dpmm)[Co(3,5-DBSQ)_2]_2$ (где $dpmm$ – 4,6-ди-2'-пиридилпиримидин) так же демонстрирует редокс-изомерное превращение лишь одного фрагмента $Co(3,5-DBSQ)_2$, что подтверждается температурной зависимостью ИК-спектра, а также данными магнетохимических измерений.

В качестве N-донорных лигандов могут использоваться тетрадентатные третичные алифатические амины. Джанг (O.-S. Jung) с сотрудниками [91] синтезировали и исследовали два редокс-изомерных комплекса, в которых роль N-донора играет потенциально тетрадентатный 1,1,4,7,10,10-гексаметилтриэтилентетрамин ($hmteta$). Редокс-активными лигандами в данном случае являются 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон. Проведение реакции между октакарбонилем дикобальта, соответствующим *о*-хиноном и $hmteta$ в соотношении 1:4:1 приводит к образованию биядерных продуктов $(hmteta)[Co(3,5-DBSQ)_2]_2$ и $(hmteta)[Co(3,6-DBCat)(3,6-DBSQ)]_2$. Продукты выделяются из реакционной смеси в виде толуольных сольватов, структура которых установлена методом РСА при комнатной температуре. Структурные данные однозначно свидетельствуют о том, что 3,5-производное представляет собой биядерный комплекс, в котором два атома двухвалентного кобальта связаны с четырьмя *о*-семихиноновыми лигандами, в то время как в 3,6-производном каждый из двух металлоцентров характеризуется зарядовым распределением $L[Co^{III}(Cat)(SQ)]_2$.

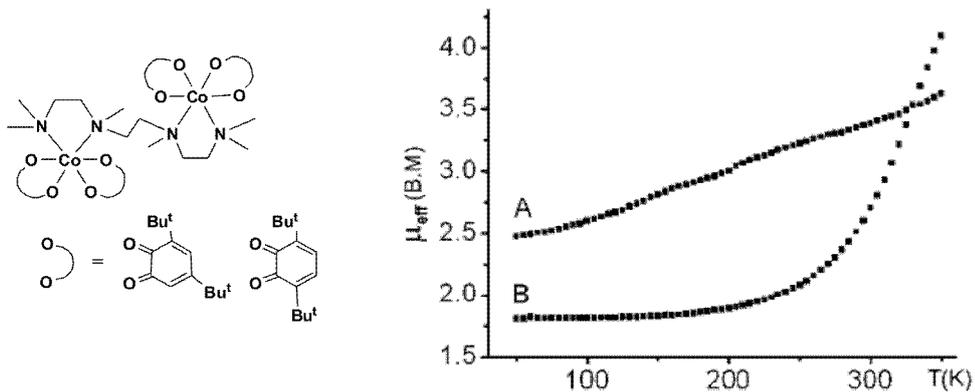


Рисунок 1.19. Общая формула (слева) и температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов (hmteta)[Co(3,5-DBSQ)₂]₂ (A) и (hmteta)[Co(3,6-DBCat)(3,6-DBSQ)₂]₂ (B) (справа). Магнетохимические данные приведены в расчете на один металлоцентр

Результаты магнетохимических измерений полученных комплексов согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Так, эффективный магнитный момент комплекса с 3,5-DBSQ монотонно снижается при охлаждении от 3.6 μ_B (в расчете на один металлофрагмент) при 350 К до 2.5 μ_B при 50 К. По приведенным значениям магнитного момента авторы заключают, что указанный комплекс претерпевает редокс-изомерное превращение в широком температурном интервале, причем даже при 50 К часть молекул комплекса существует в высокотемпературной форме. В то же время комплекс с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном демонстрирует протекание редокс-процесса в более узком интервале температур ($T_{1/2} = 330$ К), и при комнатной температуре образец комплекса практически полностью состоит из частиц с зарядовым распределением L[Co^{III}(Cat)(SQ)]₂. Наблюдаемые отличия в поведении аналогичных комплексов авторы объясняют различной электронной стабильностью катехолатных форм 3,5-и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона.

1.3. Заключение

Таким образом, в первой части настоящего обзора собраны основные имеющиеся на данный момент сведения о строении и магнитных свойствах гомо- и гетеролигандных *o*-семихиноновых комплексов переходных металлов *3d*-ряда. Магнетизм указанных комплексов определяется обменными спиновыми взаимодействиями металл-лиганд и/или лиганд-лиганд. Анализ литературного материала показал, что эти взаимодействия зависят не только от состава комплекса и природы атома металла (то есть его электронного состояния), но и от геометрии координационного окружения, а так же от межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке. В частности, характер обмена между металлом и *o*-семихиноновым лигандом для разных комплексов меняется от сильного антиферромагнетизма (полное спаривание спинов в комплексах ванадия и хрома) до сильного ферромагнетизма (для производных никеля и меди), что определяется взаимным расположением орбиталей металла и лиганда, содержащих неспаренные электроны. Следует отметить, что в случае поли-*o*-семихиноновых комплексов обмен лиганд-лиганд, осуществляющийся посредством вакантных орбиталей металла, всегда носит антиферромагнитный характер. Направленный подбор параметров, влияющих на энергию и знак внутримолекулярных обменных взаимодействий, позволит в будущем получать магнитные материалы с заданными свойствами.

Вторая часть литературного обзора сфокусирована на описании явления редокс-изомерии, то есть внутримолекулярного переноса электрона лиганд-металл, на примере, в частности, бис-*o*-хиноновых комплексов кобальта, содержащих различные N-донорные лиганды. Данное явление заключается в обратимом изменении электронных и структурных характеристик указанных комплексов под действием таких внешних факторов, как температура, фотоизлучение, давление и магнитное поле. Анализ накопленных к настоящему моменту литературных данных позволяет сделать вывод о том, что параметры редокс-изомерного перехода определяются, в первую очередь, электроноакцепторными свойствами *o*-хинонового лиганда, а также σ -донорностью и π -акцепторностью, конформационной жесткостью и стерической загруженностью N-донорного лиганда. Редокс-изомерное превращение протекает не только в растворе, но и в твердой фазе. Закономерности этого превращения в кристалле, помимо вышеуказанных факторов, существенно зависят от кристаллической структуры и упаковки комплекса, что, в частности, может приводить к появлению петли гистерезиса на температурной зависимости магнитного момента комплекса. Поскольку редокс-изомерный переход сопровождается изменением магнитных свойств комплекса, соединения, демонстрирующие это явление, могут послужить материалом для элементов микроэлектроники, молекулярных переключателей и запоминающих устройств. В обзоре рассмотрены основные типы редокс-изомерных комплексов: от моноядерных производных до координационных

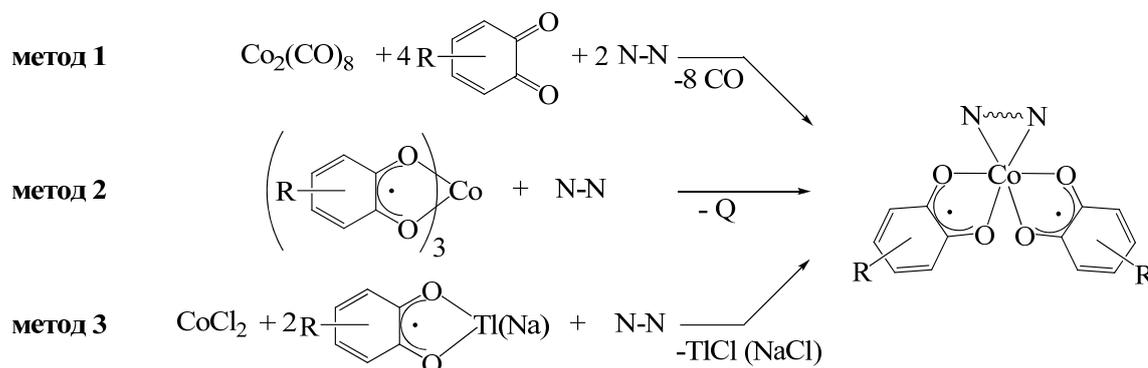
полимеров. Среди них можно отдельно выделить биядерные комплексы с мостиковыми N-донорными лигандами, которые на сегодняшний день представлены в литературе сравнительно скромно.

Глава II. Результаты и их обсуждение

2.1. Общие методы получения гетеролигандных бис-*o*-семихиноновых комплексов кобальта

Для получения гетеролигандных бис-*o*-семихиноновых комплексов кобальта общего вида $(N-N)Co(SQ)_2$ широко используются три синтетические методики (Схема 2.1), каждая из которых обладает своими достоинствами и недостатками. Первый метод заключается в окислительном замещении молекул монооксида углерода в октакарбониле дикообальта *o*-хиноном в присутствии *N*-донорного лиганда (*N-N*) [66]. Независимо от строения и электроноакцепторной способности *o*-хинона, а также природы *N*-донора, эта реакция протекает сравнительно быстро даже при комнатной температуре. Как правило, образующиеся продукты выделяются из реакционной смеси с высокими выходами (до 90%), однако данный метод не всегда подходит для получения монокристаллических образцов комплексов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

Схема 2.1.



Второй синтетический подход основан на замещении одного *o*-семихинонового лиганда в соответствующем трис-(*o*-семихиноляте) кобальта(III) на нейтральный лиганд [92]. Это взаимодействие протекает медленнее, чем вышеописанная реакция октакарбонила дикообальта с *o*-хиноном, что позволяет получать монокристаллические образцы комплексов. Однако следует отметить, что проведение синтеза по данной методике зачастую предполагает дополнительную стадию очистки полученного комплекса от образующегося в ходе реакции свободного *o*-хинона.

Третий способ состоит во взаимодействии безводного дихлорида кобальта(II) с двумя эквивалентами *o*-семихинолята таллия(I) в растворе ТГФ в присутствии эквивалента *N*-донорного лиганда [63]. Этот метод также позволяет получать монокристаллические образцы комплексов, однако является наиболее трудоемким. Так, данная методика предполагает предварительный синтез *o*-семихинолята таллия(I), а также неоднократное отделение раствора

продукта от мелкодисперсного осадка хлорида таллия(I), образующегося в ходе реакции. Следует отметить, что при синтезе комплексов на основе слабоакцепторных *o*-хинонов (например, метокси-производных 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона) в качестве исходного реагента целесообразно использовать соответствующий *o*-семихинолят натрия.

2.2. Биядерные бис-*o*-семихиноновые комплексы кобальта с 2,6-бис-(тетраметил-1,3-диамино-*изо*-пропил)пиридином

Анализ имеющихся на настоящий момент литературных данных о биядерных гетеролигандных бис-*o*-семихиноновых комплексах кобальта, рассмотренных в литературном обзоре, позволяет заключить, что эти соединения значительно менее изучены, чем их моноядерные аналоги. В то же время комплексы данного типа, содержащие сопряженные мостиковые лиганды между атомами металла, представляются удобными объектами для изучения магнитных взаимодействий в полиспиновых системах, так как в данном случае наряду со стандартными для *o*-семихиноновых комплексов каналами магнитного обмена металл-лиганд и лиганд-лиганд реализуется также канал металл-металл. С другой стороны, эти соединения представляют интерес с точки зрения исследования влияния кооперативности на закономерности редокс-изомерии в кристаллической фазе. Этот интерес обусловлен тем, что в зависимости от структурных особенностей комплекса, редокс-изомерное превращение на редокс-центрах, находящихся в одной молекуле, может происходить как последовательно, так и одновременно.

Ранее в нашей лаборатории был синтезирован биядерный комплекс кобальта с 2,6-бис-(тетраметил-1,3-диамино-*изо*-пропил)пиридином (pyN_4) (Рисунок 2.1) [93]. Указанный лиганд, содержащий в своем составе пять координационно-способных атомов азота, в данном случае выступает в роли бис-бидентатного мостика между металлоцентрами. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено строение полученного комплекса при 100 К и 250 К. Геометрия координационного окружения атомов кобальта в обеих структурах близка к октаэдрической. Координация атома азота в центральном пиридиновом фрагменте на атом кобальта не наблюдается. При 100 К значения длин связей Co-O и Co-N, позволяющие идентифицировать валентное (и спиновое) состояние металла, лежат в интервалах 1.855-1.901 Å и 2.062-2.092 Å, соответственно (Таблица 2.1), что характерно для производных трехвалентного кобальта [94]. В то же время сопоставление значений длин соответствующих связей C-O и C-S в *o*-хиноновых лигандах на каждом из атомов кобальта позволяет заключить, что лиганды находятся в разных окислительно-восстановительных состояниях. Так, расстояния C(34)-O(3) 1.335 Å и C(35)-O(4) 1.347 Å соответствуют длинам одинарных связей C-O в катехолатных

производных переходных металлов [95]. В пользу дианионной формы лиганда говорят так же значения длин связей в шестичленном цикле (1.380-1.425 Å), близкие к величинам, характерным для связей С-С в ароматических системах. В то же время расстояния С(20)-О(1) и С(21)-О(2) (~1.315 Å) (во втором лиганде на том же атоме кобальта Со(1)) отвечают полуторным связям С-О в *o*-семихиноновых комплексах. Анион-радикальное состояние этого лиганда подтверждается так же тем, что в шестичленном цикле наблюдается альтернирование двойных связей С-С. Координационное окружение атома Со(2) аналогично описанному для Со(1). Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что при 100 К полученный комплекс представляет собой смешанно-валентное производное трехвалентного кобальта, в котором каждый из атомов металла связан с одним *o*-семихиноновым и одним катехолатным лигандом. В структуре комплекса, установленной при 250 К, наблюдается принципиально иная картина. Длины связей Со-О лежат в интервале 2.014-2.072 Å, что характерно для комплексов Со(II). Структурные параметры всех четырех *o*-хиноновых лигандов близки между собой и отвечают *o*-семихиноновому типу координации. Следует отметить, что в обеих структурах наблюдается разупорядоченность *изо*-пропильных фрагментов нейтрального лиганда.

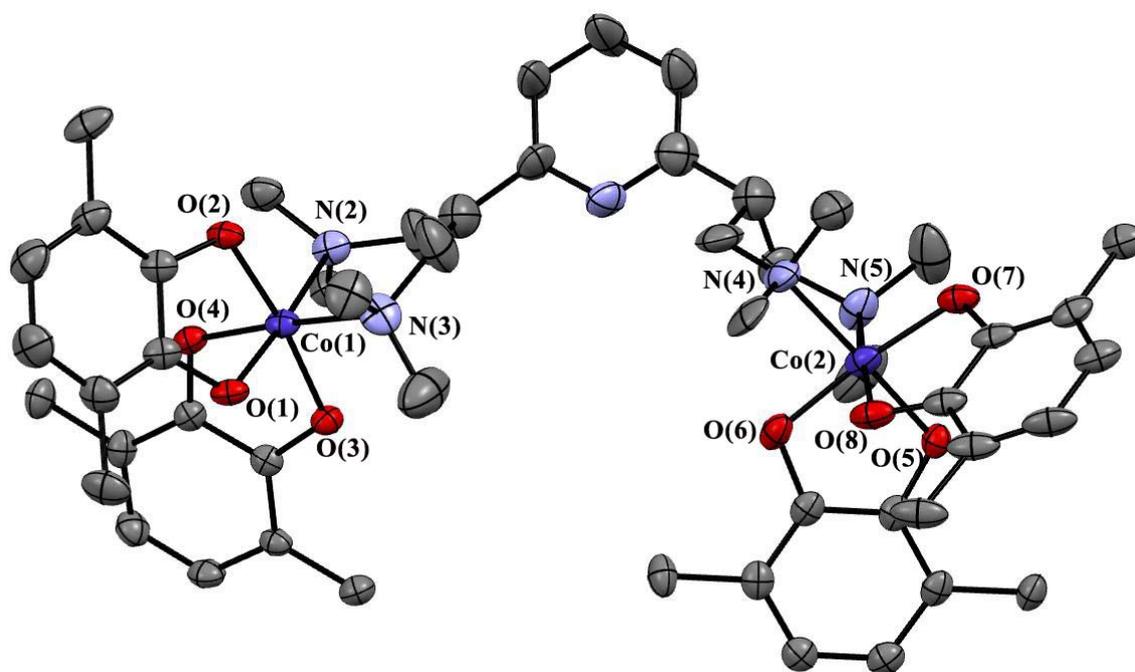


Рисунок 2.1. Молекулярная структура комплекса $(pyN_4)[Co(3,6-DBSQ)_2]_2$ (при 100 К)

Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа убедительно демонстрируют то, полученный комплекс претерпевает термически индуцированное редокс-изомерное превращение в интервале 100-250 К, поскольку структуры, установленные при температурах

на границах этого интервала, отвечают двум формам комплекса с различным зарядовым распределением, то есть - разным редокс-изомерам (Схема 2.2).

Схема 2.2.

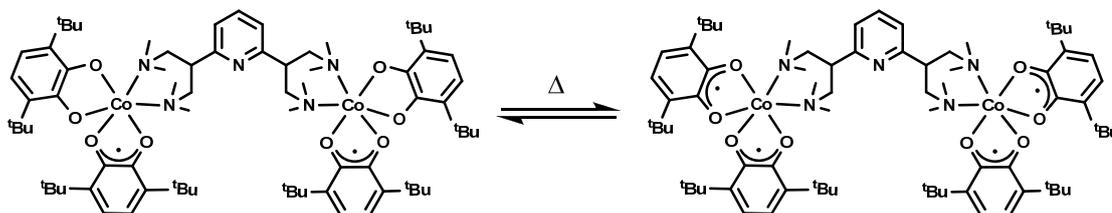


Таблица 2.1. Основные длины связей в комплексе $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ при 100 К и 250 К

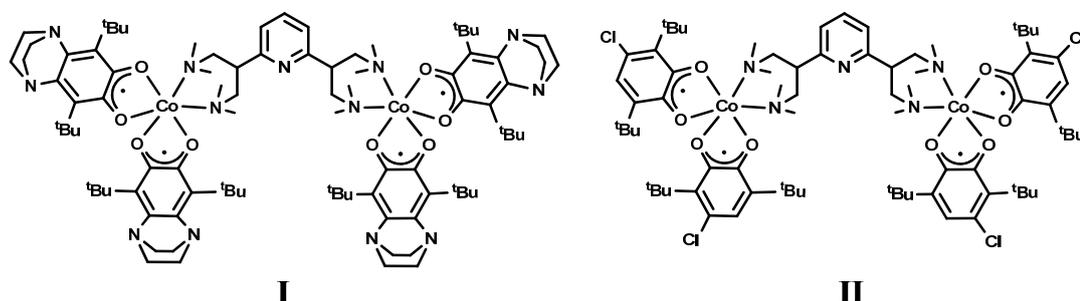
100 К		250 К	
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Co(1)-O(1)	1.890(2)	Co(1)-O(1)	2.014(2)
Co(1)-O(2)	1.868(2)	Co(1)-O(2)	2.060(2)
Co(1)-O(3)	1.855(2)	Co(1)-O(3)	2.064(2)
Co(1)-O(4)	1.872(2)	Co(1)-O(4)	2.020(2)
Co(1)-N(2)	2.091(2)	Co(1)-N(2)	2.213(2)
Co(1)-N(3)	2.077(3)	Co(1)-N(3)	2.200(2)
C(20)-O(1)	1.317(3)	C(20)-O(1)	1.279(2)
C(21)-O(2)	1.313(3)	C(21)-O(2)	1.271(2)
C(20)-C(21)	1.437(4)	C(20)-C(21)	1.471(3)
C(21)-C(22)	1.414(4)	C(21)-C(22)	1.431(3)
C(22)-C(23)	1.374(4)	C(22)-C(23)	1.366(4)
C(23)-C(24)	1.407(4)	C(23)-C(24)	1.412(4)
C(24)-C(25)	1.380(4)	C(24)-C(25)	1.360(3)
C(25)-C(20)	1.421(3)	C(25)-C(20)	1.427(3)
C(34)-O(3)	1.334(3)	C(34)-O(3)	1.272(2)
C(35)-O(4)	1.338(3)	C(35)-O(4)	1.281(2)
C(34)-C(35)	1.425(4)	C(34)-C(35)	1.469(3)
C(35)-C(36)	1.411(4)	C(35)-C(36)	1.425(3)
C(36)-C(37)	1.382(4)	C(36)-C(37)	1.359(3)
C(37)-C(38)	1.396(5)	C(37)-C(38)	1.404(4)
C(38)-C(39)	1.380(4)	C(38)-C(39)	1.360(4)
C(39)-C(34)	1.402(4)	C(39)-C(34)	1.429(3)

Следует отметить, что при обеих температурах не было обнаружено существенных структурных различий между редокс-центрами, принадлежащими одной молекуле. Этот факт позволяет предположить, что редокс-изомерный переход происходит одновременно на обоих центрах.

Протекание редокс-изомерного процесса так же подтверждается данными спектроскопии ЭПР. Изотропный спектр ЭПР кристаллического образца комплекса при 120 К представляет собой одиночную широкую линию с $g = 2.0001$, что характерно для моноядерных *o*-семихинон-катехолатных производных низкоспинового трехвалентного кобальта, в которых единственный неспаренный электрон локализован на лиганде [57,63]. Нагревание образца приводит к уширению сигнала в ЭПР-спектре и снижению его интегральной интенсивности. При 200 К сигнал в спектре становится ненаблюдаемым. Описанная температурная зависимость спектра ЭПР обусловлена снижением концентрации смешанно-валентной *o*-семихинон-катехолатной формы комплекса с ростом температуры.

С целью расширения ряда биядерных редокс-изомерных комплексов кобальта, а также изучения зависимости свойств указанных производных от геометрических особенностей и электроноакцепторной способности входящих в их состав *o*-хиноновых лигандов нами были синтезированы два комплекса общего вида $(pyN_4)[Co(SQ)_2]_2$, где SQ – 4,5-*N,N'*-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихинон (I) и 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихинон (II) (Схема 2.2). Соединения были получены взаимодействием соответствующих трис-(*o*-семихинолятов) кобальта с pyN_4 в смеси диэтиловый эфир/гептан (1:1) при соотношении реагентов 2:1. Полученные комплексы, так же как и вышеописанное производное с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном, представляют собой темно-зеленые кристаллические продукты, устойчивые в твердом виде к кислороду и влаге воздуха. Комплексы растворимы в диэтиловом эфире и тетрагидрофуране, нерастворимы в *n*-гептане и толуоле.

Схема 2.3.



ИК-спектры полученных соединений, зарегистрированные при комнатной температуре, содержат набор полос, характерный для бис-*o*-семихиноновых производных кобальта. Так, в спектрах обоих комплексов наблюдаются интенсивные полосы при $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям полуторной связи C-O. Кроме того, спектры полученных комплексов в ближнем

ИК-диапазоне не содержат широкой полосы переноса заряда лиганд-лиганд в интервале 4000-5000 см^{-1} , характерной для смешанно-валентных *o*-семихинон-катехолатных производных трехвалентного кобальта.

К сожалению, нам не удалось выделить кристаллы комплекса **I**, пригодные для рентгеноструктурного анализа. В то же время комплекс **II** был структурно охарактеризован при 100 К, однако вследствие низкого качества монокристалла, полученные структурные данные не позволяют провести количественную оценку длин связей в этом соединении. В целом можно сказать, что комплекс изоструктурен $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$. При этом в структуре **II** наблюдается разупорядоченность не только алкильных фрагментов pyN_4 , но и атомов хлора в *o*-хиноновых лигандах, что может быть обусловлено сосуществованием в одной кристаллической решетке нескольких геометрических изомерных форм комплекса вследствие несимметричного строения 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона.

Для поликристаллических образцов комплексов **I** и **II** наблюдается такая же температурная зависимость спектров ЭПР, как и в случае $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ (Рисунок 2.2). Следует отметить, что **I** и **II** характеризуются большей шириной сигнала в ЭПР-спектре, а так же более высокими температурами его исчезновения, по сравнению с $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$. Так, при 120 К ширина линии для производного 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона составляет ~ 31 Гс, при повышении температуры эта величина достигает ~ 44 Гс, при этом уже при 200 К сигнал не наблюдается. Для **I** и **II** при 130 К в спектре наблюдается линия шириной ~ 55 Гс, а сигнал в спектре наблюдается вплоть до 270 К и 310 К, соответственно. Таким образом, на основании температурной зависимости спектров ЭПР можно заключить, что комплексы **I** и **II** претерпевают редокс-изомерный переход в более широком температурном интервале, по сравнению с $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$.

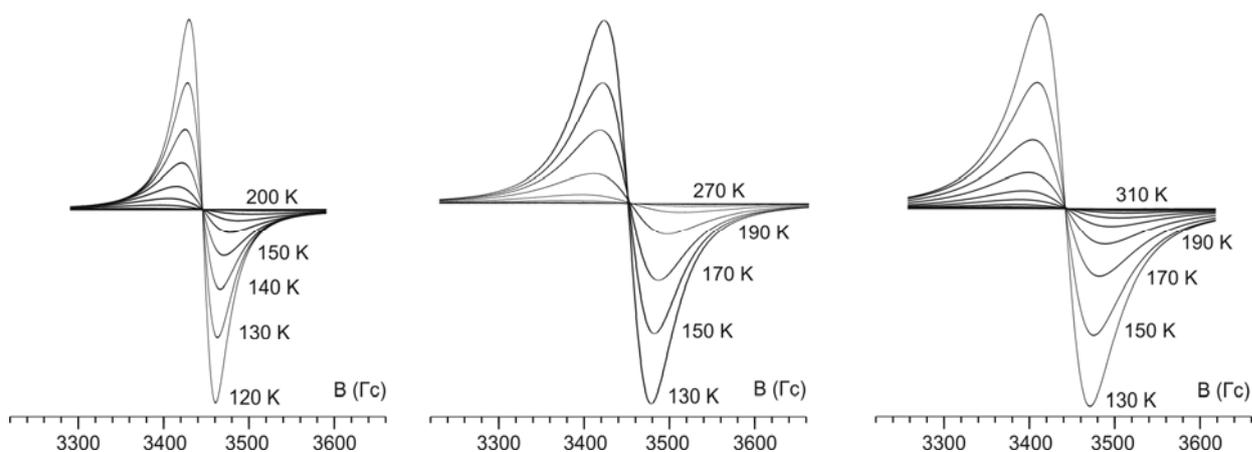


Рисунок 2.2. Температурные зависимости спектров ЭПР кристаллических образцов комплексов $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ (слева), **I** (по центру) и **II** (справа)

Магнитные свойства всех трех биядерных комплексов с pyN_4 были исследованы методом статической магнитной восприимчивости. Результаты магнетохимических измерений хорошо согласуются с данными спектроскопии ЭПР. Так, температурные зависимости магнитного момента всех трех производных имеют S-образный вид, характерный для редокс-изомерных комплексов кобальта с *o*-семихиноновыми лигандами (Рисунок 2.3). Для всех комплексов низкотемпературное значение эффективного магнитного момента лежит в интервале 2.50-2.90 μ_B , что близко к чисто спиновому значению для системы из двух невзаимодействующих неспаренных электронов (2.45 μ_B), то есть формы $(L)[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})]_2$. В то же время высокотемпературные значения (7.50-8.20 μ_B) существенно превышают ожидаемое для системы из двух ионов высокоспинового $\text{Co}(\text{II})$ и четырех анион-радикальных лигандов (6.48 μ_B). Подобное явление наблюдалось ранее для мооядерных комплексов $(\text{phen})\text{Co}(3,5\text{-DBSQ})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ [59] и $(\text{phen})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [62], для которых высокотемпературные значения $\mu_{\text{эфф}}$ составляют 5.13 μ_B и 6.04 μ_B , соответственно. Как предполагают авторы, завышенное значение магнитного момента может быть связано с ферромагнитным взаимодействием между электронами на d_{π} -орбитали металла и π^*_{SQ} -орбитали лиганда [62].

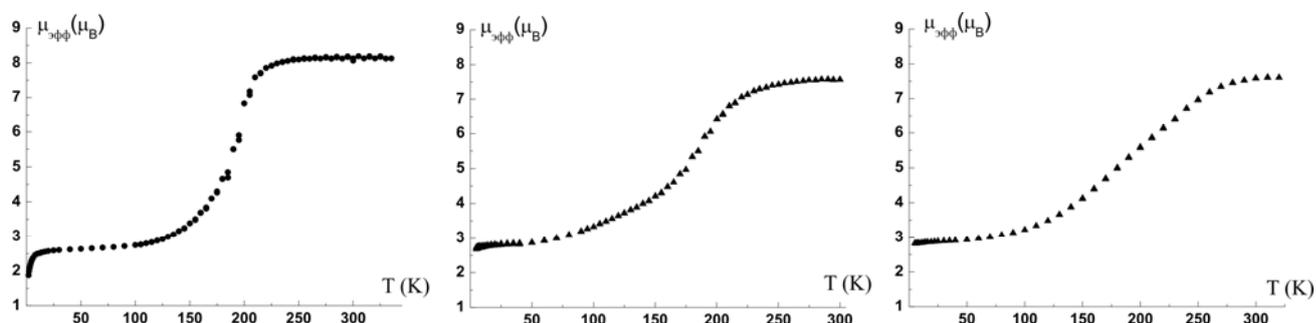


Рисунок 2.3. Температурные зависимости эффективного магнитного момента для комплексов $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ (слева), **I** (по центру) и **II** (справа)

Анализ магнитных кривых показывает, что температура редокс-изомерного перехода (то есть температура, при которой наблюдается равенство концентраций двух редокс-изомерных форм) для всех трех соединений составляет ~ 200 К, при этом существенно отличаются температурные интервалы перехода. Так, комплекс $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ демонстрирует резкий рост эффективного магнитного момента в интервале 140-200 К, в то время как для комплексов **I** и **II** характерно плавное повышение значения $\mu_{\text{эфф}}$ в интервалах 100-250 К и 100-300 К, соответственно. Следует отметить, что более протяженный по температуре рост магнитного момента может быть следствием меньшей степени кристалличности образцов **I** и **II**, по сравнению с образцами комплекса с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном. Однако

неожиданным является тот факт, что в данном случае электроноакцепторные свойства *o*-хинонового лиганда не оказывают существенного влияния на температуру редокс-изомерного перехода. Согласно приведенным в литературном обзоре закономерностям редокс-изомерных процессов, замена менее акцепторного *o*-хинона в комплексе на более акцепторный стабилизирует смешанно-валентный *o*-семихинон-катехолатный изомер и сдвигает интервал перехода в область более высоких температур [96], что при сравнении комплекса $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ и **II** не наблюдается.

Поскольку, как было показано ранее, редокс-изомерное превращение в кристалле сопровождается фазовым переходом [60], полученные комплексы были исследованы методом точной адиабатической вакуумной калориметрии в температурном интервале 7-320 К. Теплоемкость комплекса $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ в интервале 7-143 К монотонно увеличивается с ростом температуры. В области 143-247 К наблюдается аномальное отклонение от нормального хода кривой теплоемкости, соответствующее фазовому переходу. Температура, при которой значение теплоемкости в интервале перехода максимально, составляет 196.1 К. При нагревании комплекса выше 247 К кривая теплоемкости возвращается к нормальному ходу [93].

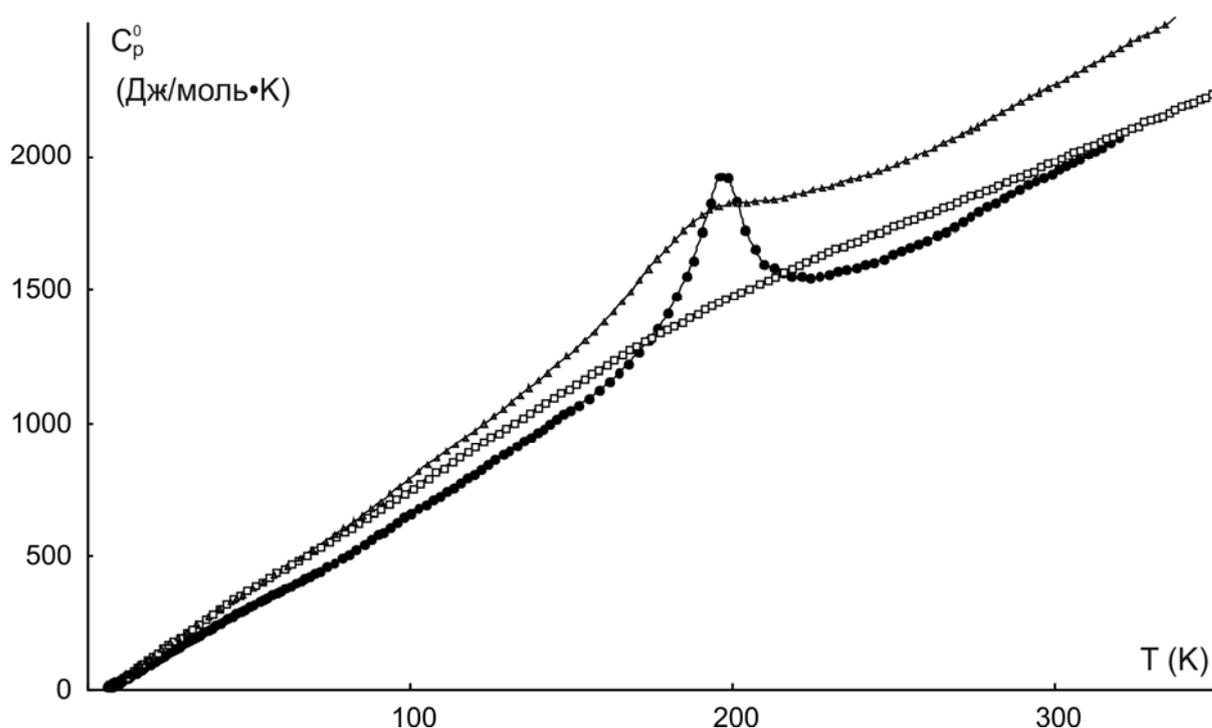


Рисунок 2.4. Температурная зависимость теплоемкости комплексов $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ (●), **I** (▲) и **II** (□)

На температурных зависимостях теплоемкости комплексов **I** и **II** так же наблюдаются аномалии, отвечающие фазовым переходам. Следует отметить, что для обоих комплексов

температурные интервалы переходов существенно шире такового для комплекса $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ (94-271 К для **I** и 70-300 К для **II**). Температуры максимумов теплоемкости, соответствующие температурам перехода, – 193.2 К для **I** и ~192 К для **II**. Ввиду широкого интервала фазового перехода комплекса **II**, определить температуру с максимальной теплоемкостью с той же точностью, что и для $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ и соединения **I**, затруднительно. Как видно из приведенных данных, температуры фазового перехода всех трех производных отличаются незначительно, что согласуется с результатами измерений магнитной восприимчивости. На основании температурных зависимостей теплоемкости комплексов были рассчитаны термодинамические параметры фазовых переходов (Таблица 2.2).

Таблица 2.2. Термодинамические параметры фазовых переходов комплексов с PyN_4

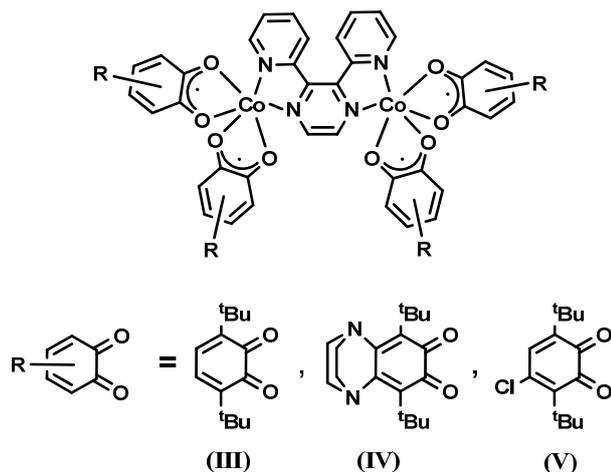
Комплекс	$(\text{pyN}_4)[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$	I	II
T_{tr} , К	196.1	193.2	~192
Интервал, К	143-247	94-271	70-300
ΔH_{tr}^0 , кДж/моль	17.29	21.63	17
ΔS_{tr}^0 , Дж/моль·К	83.23	114.70	58

2.3. Биядерные бис-*o*-семихиноновые комплексы кобальта с 2,3-бис-(пиридин-2-ил)пиперазином

Как было показано в литературном обзоре, большинство исследованных на данный момент редокс-изомерных комплексов кобальта содержат в качестве N-донорных лигандов различные замещенные производные таких ароматических оснований, как пиридин [65,68,77], 2,2'-дипиридил [57-60] и *o*-фенантролин [62,63]. Одним из бис-бидентатных аналогов указанных лигандов, способных выступать в роли мостика между металлоцентрами, является 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиперазин (bppz).

Была синтезирована серия биядерных производных кобальта общего вида $(\text{bppz})[\text{Co}(\text{SQ})_2]_2$. В качестве редокс-активных лигандов использовались 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон (**III**), 4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон (**IV**) и 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон (**V**) (Схема 2.4).

Схема 2.4.



Комплексы были получены по реакции соответствующих трис-*o*-семихинолятов кобальта с нейтральным лигандом в среде *n*-гексана и выделены в виде мелкокристаллических осадков. Полученные соединения в твердом виде устойчивы к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворимы в большинстве органических растворителей.

ИК-спектры полученных комплексов имеют вид, характерный для *o*-семихиноновых производных переходных металлов. Отдельно следует отметить тот факт, что в спектрах всех трех комплексов наблюдаются интенсивные полосы в диапазоне 1650-1680 cm^{-1} , отвечающие колебаниям двойной связи C=O в нейтральных *o*-хинонах (Рисунок 2.5).

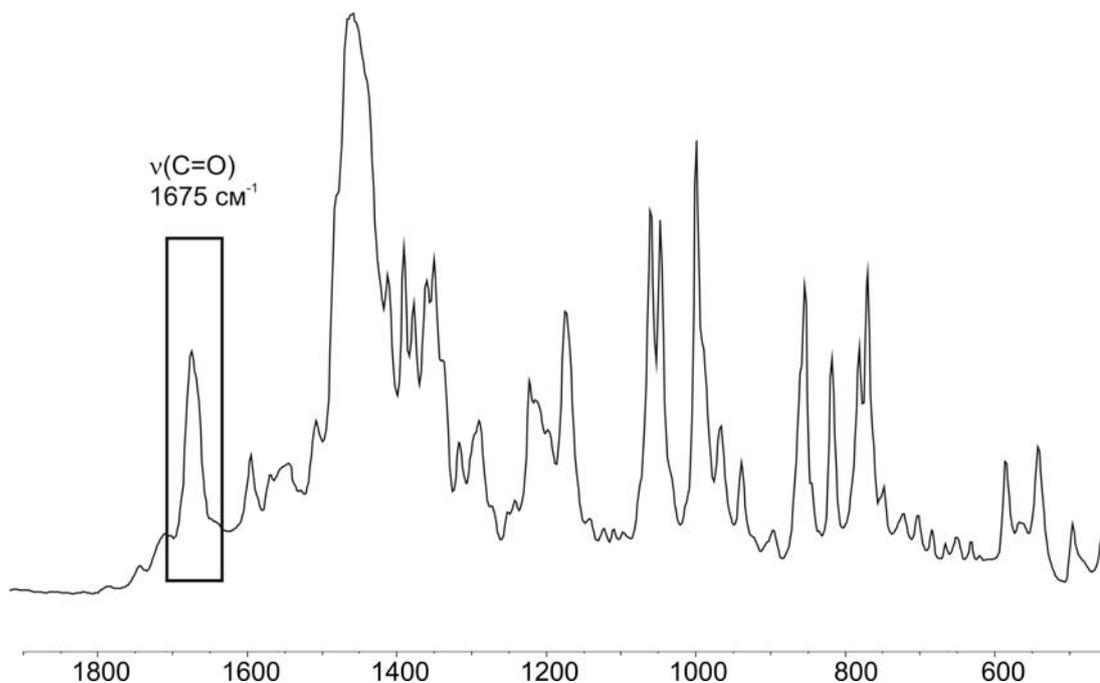


Рисунок 2.5. ИК-спектр комплекса **IV** (вазелиновое масло)

Наличие указанных полос в ИК-спектрах выделенных продуктов позволило нам предположить, что выделяющийся в ходе реакции свободный *o*-хинон встраивается в

кристаллическую решетку образующегося комплекса. Данное предположение подтверждается рентгеноструктурными данными, полученными для комплекса **IV**.

Как показано на рисунке 2.6, оба атома кобальта в молекуле комплекса имеют искаженную тригонально-призматическую геометрию координационного окружения, однако структурные параметры координационных полиэдров для атомов Co(1) и Co(2) существенно различаются. Так, окружение атома Co(1) характеризуется сравнительно слабой степенью искажения. Диэдральный угол между основаниями призмы (плоскостями N(10)O(1)O(3) и N(9)O(2)O(4)) составляет 1.76° . Дистанция от атома кобальта до плоскости N(10)O(1)O(3) составляет 1.31 \AA , до плоскости N(9)O(2)O(4) – 1.24 \AA . Углы между плоскостями Co(1)N(9)N(10), Co(1)O(1)O(2) и Co(1)O(3)O(4) лежат в диапазоне $118\text{-}122^\circ$, что близко к значению 120° , характерному для правильной тригональной призмы. В то же время геометрия окружения атома Co(2) искажена более значительно. В данном случае диэдральный угол между плоскостями фрагментов N(11)O(5)O(8) и N(12)O(6)O(7), лежащими в основаниях призмы, составляет 1.42° . Атом кобальта лежит на расстоянии 1.17 \AA от плоскости N(11)O(5)O(8) и на расстоянии 1.20 \AA – от N(12)O(6)O(7). Углы между плоскостями Co(1)N(11)N(12), Co(1)O(5)O(6) и Co(1)O(7)O(8) заметно меньше 120° и лежат в интервале $98\text{-}114^\circ$.

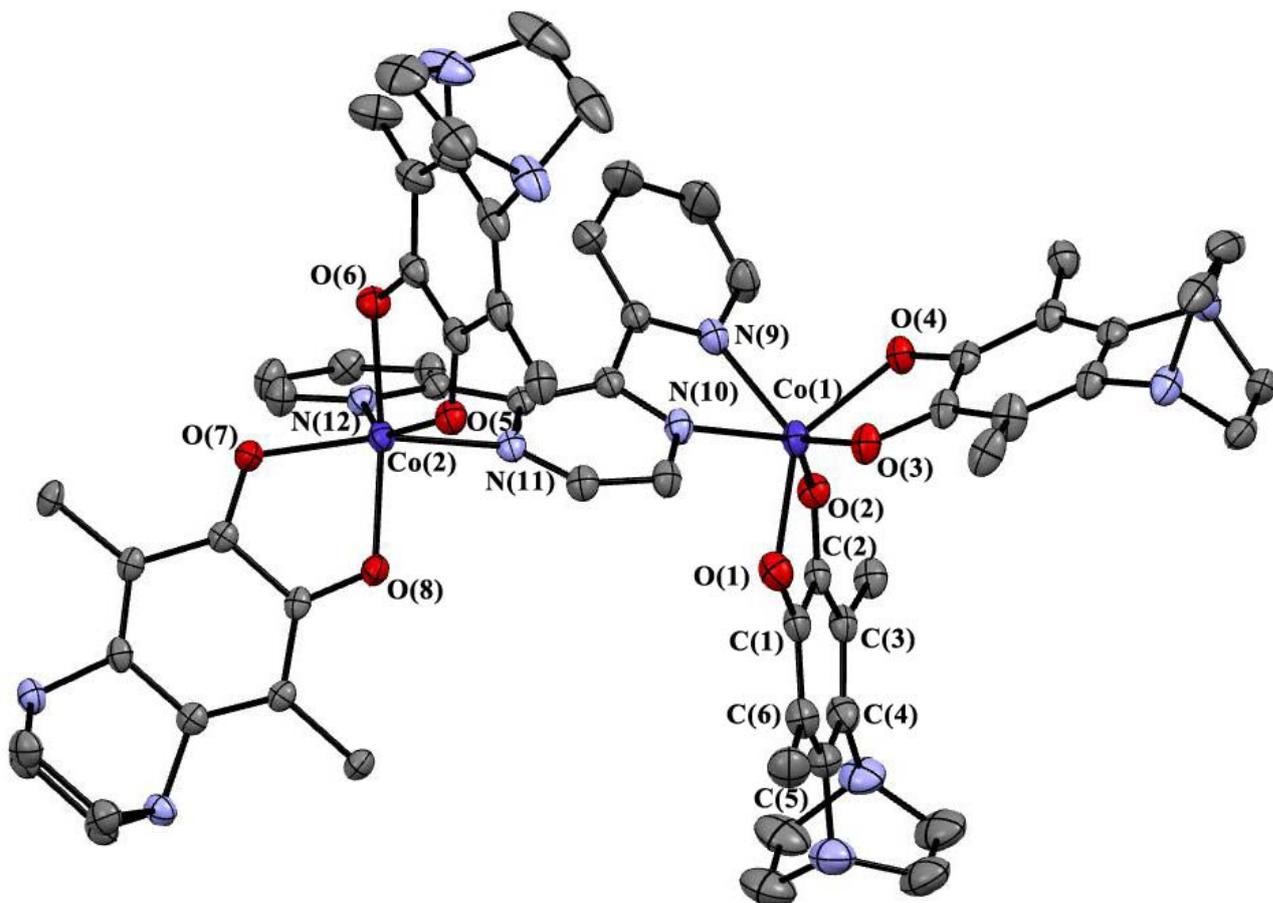


Рисунок 2.6. Молекулярная структура комплекса **IV**. Атомы водорода и метильные группы *tert*-бутильных заместителей не приведены

Несмотря на различия геометрических параметров окружения атомов Co(1) и Co(2), длины соответствующих связей в координационных полиэдрах обоих атомов различаются незначительно (Таблица 2.3). В обоих случаях значения длин связей Co-O и Co-N лежат в интервалах 2.00-2.05 Å и 2.13-2.18 Å, соответственно. Указанные величины длин связей характерны для производных двухвалентного кобальта. Все четыре *o*-хиноновых лиганда в комплексе находятся в анион-радикальной форме, что подтверждается значениями длин связей C-O (1.27-1.29 Å) [95] и альтернированием двойных и одинарных связей в шестичленных циклах, характерным для *o*-семихиноновых производных металлов. Таким образом, на основании данных рентгеноструктурного анализа можно утверждать, что комплекс **IV** представляет собой биядерное бис-*o*-семихиноновое производное двухвалентного кобальта.

Таблица 2.3. Основные длины связей в комплексе **IV**

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Co(1)-O(1)	2.0267(17)	Co(2)-O(5)	2.0438(16)
Co(1)-O(2)	2.0282(15)	Co(2)-O(6)	2.0252(16)
Co(1)-O(3)	2.0288(15)	Co(2)-O(7)	2.0107(15)
Co(1)-O(4)	2.0320(15)	Co(2)-O(8)	2.0026(15)
Co(1)-N(9)	2.152(2)	Co(2)-N(11)	2.1836(17)
Co(1)-N(10)	2.1707(17)	Co(2)-N(12)	2.1371(18)
C(1)-O(1)	1.286(3)	C(37)-O(5)	1.286(3)
C(2)-O(2)	1.278(3)	C(38)-O(6)	1.276(3)
C(1)-C(2)	1.476(3)	C(37)-C(38)	1.459(3)
C(2)-C(3)	1.435(3)	C(38)-C(39)	1.432(3)
C(3)-C(4)	1.368(4)	C(39)-C(40)	1.371(4)
C(4)-C(5)	1.438(3)	C(40)-C(41)	1.438(4)
C(5)-C(6)	1.364(4)	C(41)-C(42)	1.381(4)
C(6)-C(1)	1.433(3)	C(42)-C(37)	1.441(3)
C(19)-O(3)	1.281(3)	C(55)-O(7)	1.273(3)
C(20)-O(4)	1.280(3)	C(56)-O(8)	1.272(2)
C(19)-C(20)	1.463(3)	C(55)-C(56)	1.491(3)
C(20)-C(21)	1.441(3)	C(56)-C(57)	1.429(3)
C(21)-C(22)	1.381(3)	C(57)-C(58)	1.374(3)
C(22)-C(23)	1.428(3)	C(58)-C(59)	1.443(3)
C(23)-C(24)	1.369(3)	C(59)-C(60)	1.370(3)
C(24)-C(19)	1.431(3)	C(60)-C(55)	1.432(3)

Как уже упоминалось ранее, в кристаллической решетке комплекса присутствуют молекулы некоординированного 4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона. Длины связей C(87)-O(9) и C(88)-O(10) в указанной молекуле лежат в интервале 1.209-1.220 Å, что характерно для двойных связей C=O в свободных *о*-хинонах [97]. Распределение длин связей в шестичленном цикле также свидетельствует о невозстановленном состоянии указанной молекулы: связи C(89)-C(90) (1.361 Å) и C(91)-C(92) (1.364 Å) укорочены, по сравнению со связями C(87)-C(88) (1.541 Å), C(88)-C(89) (1.503 Å), C(90)-C(91) (1.491 Å) и C(92)-C(87) (1.461 Å). Согласно данным РСА, на каждую молекулу комплекса приходится одна молекула свободного *о*-хинона. Кристаллическая упаковка имеет одномерный мотив (Рисунок 2.7). Молекулы комплекса **IV** образуют стопки вдоль оси *c*, в пространстве между которыми расположены молекулы *о*-хинона. При этом четыре из восьми *о*-хиноновых молекул лежат по одной на ребрах кристаллической ячейки, остальные четыре – попарно параллельно друг под другом по центру ячейки.

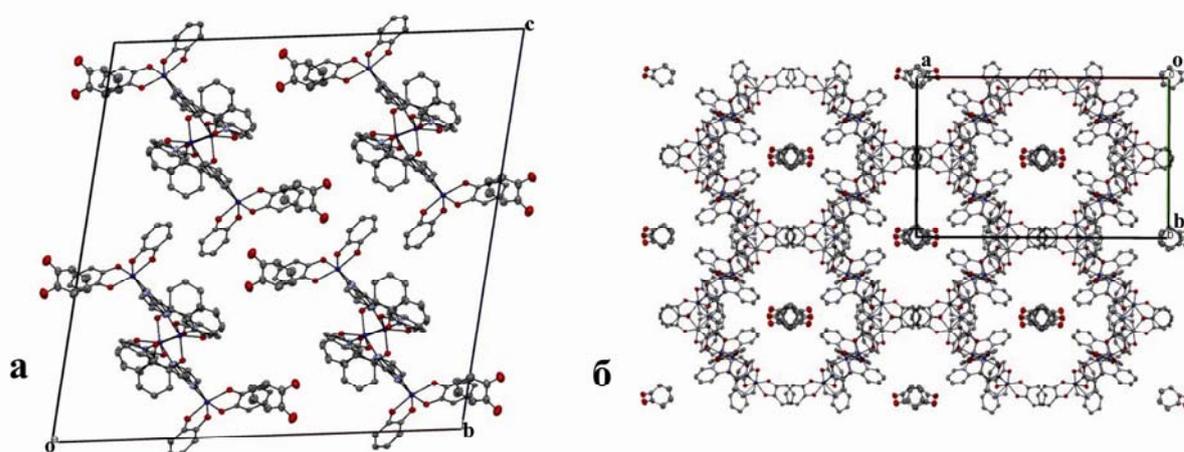


Рисунок 2.7. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **IV**: а) вид вдоль оси *b*; б) вид вдоль оси *c*. Атомы водорода, а так же *трет*-бутильные и пиперазиновые фрагменты не приведены

В литературе имеются примеры *о*-семихиноновых комплексов, кристаллическая упаковка которых характеризуется наличием «гостевых» молекул нейтрального *о*-хинона. В частности, в работе [25] описан трис-*о*-семихиноновый комплекс железа Fe(phenSQ)₃·phenQ, содержащий в кристаллической решетке молекулы свободного 9,10-фенантренхинона. Соотношение комплекс/*о*-хинон в решетке – 1:1, так же как и в случае **IV**. Следует отметить, что между двумя указанными структурами наблюдаются принципиальные различия. Так, решетка комплекса железа стабилизируется межмолекулярными π-π-взаимодействиями, в которых участвуют не только *о*-семихиноновые лиганды в молекулах комплекса, но и свободные *о*-хиноновые

молекулы. Элементарная ячейка данного соединения построена таким образом, что две молекулы 9,10-фенантренхинона располагаются между двух *o*-семихиноновых фрагментов соседних молекул комплекса Fe(phenSQ)₃, образуя при этом скошенные четырехчленные стопки с расстоянием 3.50 Å между плоскостями соседних элементов. Иными словами, в данном случае наличие в решетке «гостевых» молекул 9,10-фенантренхинона приводит, согласно заключению авторов [25], к стабилизации кристаллической структуры комплекса. В случае комплекса **IV**, подобные взаимодействия не наблюдаются. Исходя из общих соображений, наличие объемных *трет*-бутильных заместителей в 4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноне создает стерические препятствия для π-π-взаимодействия между молекулами *o*-хинона. При этом кратчайшее расстояние между параллельными молекулами свободного 4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона составляет 6.27 Å.

Образцы комплексов **III-V**, не содержащие в кристаллической структуре некоординированный *o*-хинон, были получены взаимодействием безводного дихлорида кобальта с соответствующим *o*-семихинолятом таллия в присутствии bprz в растворе ТГФ (комплексы **III** и **IV**) или по реакции октакарбонила дикобальта с 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном и bprz в среде толуола (комплекс **V**). Данные методики предполагают стехиометрическое соотношение металл/*o*-хинон – 1:2. Комплексы были выделены в виде мелкокристаллических порошков. Отсутствие молекул свободного *o*-хинона в решетке комплексов было подтверждено данными ИК-спектроскопии - в спектрах полученных образцов комплексов не наблюдается вышеупомянутая полоса при 1650-1680 см⁻¹, соответствующая колебаниям двойных связей С=О. К сожалению, получить по приведенным методикам монокристаллические образцы комплексов, пригодные для рентгеноструктурного анализа, нам не удалось.

Для полученных образцов комплексов **III-V** были проведены измерения статической магнитной восприимчивости. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов **III** и **IV** приведены на рисунке 2.8.

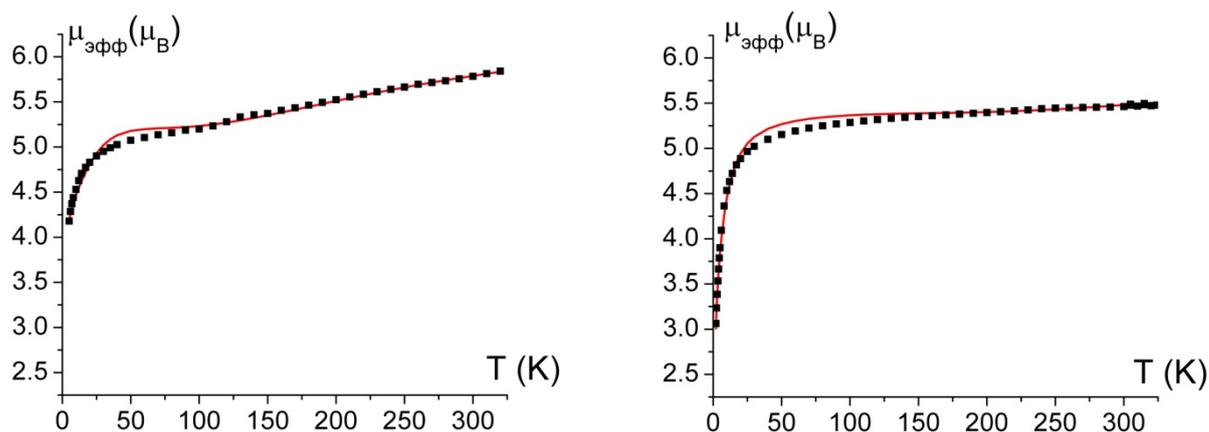


Рисунок 2.8. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов **III** (слева) и **IV** (справа)

Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ комплекса **III** при 320 К составляет 5.84 μ_{B} , что существенно ниже чисто спиновой величины для системы из двух высокоспиновых ионов Co(II) в окружении четырех *o*-семихиноновых лигандов (6.48 μ_{B}). При понижении температуры магнитный момент равномерно уменьшается до величины 4.90 μ_{B} при 25 К и затем резко падает до 4.17 μ_{B} при 5 К. Резкое падение магнитного момента при низких температурах вероятно связано с наличием слабых межмолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера. В целом, характер температурной зависимости, а также заниженные значения $\mu_{\text{эфф}}$ свидетельствуют о том, что в комплексе **III** преобладает внутримолекулярный антиферромагнитный обмен.

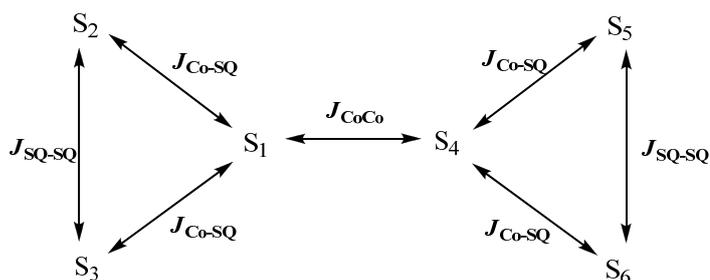
Комплекс **IV** демонстрирует схожее магнитное поведение. Следует отметить, что, по сравнению с комплексом **III**, в данном случае магнитный момент с понижением температуры уменьшается более плавно – от 5.48 μ_{B} при 330 К до 4.97 μ_{B} при 25 К, при этом высокотемпературное значение еще ниже ожидаемого для системы $\text{L[Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2]_2$. В пределе низких температур (при 2 К) магнитный момент достигает значения 3.06 μ_{B} . Опираясь на приведенное сравнение величин магнитного момента для двух производных, можно на качественном уровне предположить, что внутри- и межмолекулярные антиферромагнитные взаимодействия в комплексе **IV** сильнее, чем в **III**.

Для более точной количественной интерпретации магнитных данных были определены параметры обменных взаимодействий в комплексах **III** и **IV**. Расчет был выполнен с применением модели для системы, содержащей шесть обменно-связанных спиновых центров (Схема 2.5), с использованием Гамильтониана

$$H = -2J_{\text{Co-Co}}S_1S_4 - 2J_{\text{Co-SQ}}(S_1S_2 + S_1S_3 + S_4S_5 + S_4S_6) - 2J_{\text{SQ-SQ}}(S_2S_3 + S_5S_6) + DS_1^2 + DS_4^2 + g_1\mu_{\text{B}}S_1H + g_4\mu_{\text{B}}S_4H,$$

где $S_1 = S_4 = 3/2$ – спины высокоспиновых ионов Co(II) , D – параметр расщепления в нулевом поле для этих ионов, $S_2 = S_3 = S_5 = S_6 = 1/2$ – спины o -семихиноновых лигандов, с учетом межмолекулярного обменного взаимодействия (zJ') и параметра температурно-независимого парамагнетизма (ТПР) в приближении молекулярного поля. Нужно отметить, что данная модель не учитывает различие между двумя фрагментами $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$ в одной молекуле, которое, согласно структурным данным, наблюдается для комплекса **IV**. Основная причина состоит в том, что введение дополнительных параметров, отражающих эти различия, существенно не влияет на вычисляемые значения энергии обмена, при этом значительно затрудняя расчет.

Схема 2.5



Наилучшее воспроизведение экспериментальных данных $\mu_{\text{эфф}}(T)$ было получено при параметрах, приведенных в таблице 2.4. Соответствующие параметрам теоретические кривые показаны на рисунке 2.8 (сплошные линии). Согласно полученным расчетным данным, в обоих комплексах наблюдается достаточно сильное антиферромагнитное взаимодействие между o -семихиноновыми лигандами, средний по величине обмен металл-лиганд и очень слабое взаимодействие между ионами металла ($J_{\text{Co-Co}} = -0.2 \text{ см}^{-1}$). Как и ожидалось, в комплексе **IV** реализуется более сильный обмен – энергия взаимодействия лиганд-лиганд по абсолютной величине превышает таковую в **III** приблизительно в два с половиной раза, при равных энергиях обмена металл-лиганд и металл-металл. Для **IV** характерно так же более сильное межмолекулярное обменное взаимодействие.

Таблица 2.4. Результаты моделирования магнитных свойств комплексов **III** и **IV**

Параметр	Комплекс	
	III	IV
$J_{Co-Co}, \text{см}^{-1}$	- 0.2	- 0.2
$J_{Co-SQ}, \text{см}^{-1}$	- 35.0	- 35.0
$J_{SQ-SQ}, \text{см}^{-1}$	- 116.0	- 285.0
g_{Co}	$g_{\parallel} = 2.00$ $g_{\perp} = 2.25$	$g_{\parallel} = 2.02$ $g_{\perp} = 2.04$
g_{SQ}	2.00 (фиксир.)	2.00 (фиксир.)
$D, \text{см}^{-1}$	30.0	10
$zJ, \text{см}^{-1}$	0.0	- 0.6
ГПР, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$	0.0001	0.0001
R^2	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$

Необходимо отметить, что сильное антиферромагнитное взаимодействие лиганд-лиганд наблюдалось ранее для бис-*o*-семихиноновых производных кобальта, обладающих тригонально-призматической геометрией [34].

Слабое антиферромагнитное взаимодействие между ионами металлов, связанными 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиазином, наблюдалось ранее. В работе [98] приведены результаты исследования магнитных свойств гексафторацетилацетонатного комплекса кобальта, строение которого аналогично производным **III** и **IV**. Согласно данным авторов, ионы кобальта в комплексе находятся в двухвалентном высокоспиновом состоянии, при этом их неспаренные электроны взаимодействуют друг с другом посредством орбиталей N-донорного лиганда. Энергия этого обменного взаимодействия составляет $J_{Co-Co} \sim - 2 \text{ см}^{-1}$, что в десять раз превышает значения, рассчитанные для **III** и **IV**. Такое отличие может быть обусловлено различием геометрии описываемых комплексов. Ионы кобальта в ацетилацетонатном производном находятся в октаэдрическом координационном окружении, что, по-видимому, создает предпосылки для более эффективного перекрывания их орбиталей с орбиталью N-донора, чем в случае тригонально-призматических производных **III** и **IV**.

Комплекс **V** на основе более акцепторного 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона требует отдельного рассмотрения, поскольку его электронное строение и магнитное поведение отличается от вышеописанных аналогов. Синтез комплекса осуществлялся по реакции октакарбонила дикобальта с *o*-хиноном в присутствии нейтрального лиганда в среде толуола.

Продукт был выделен из хлористого метилена в виде светло-зеленого мелкокристаллического порошка.

ИК-спектр комплекса содержит набор полос, характерный для *o*-семихинон-катехолатных производных переходных металлов. Так, в спектре присутствуют интенсивные полосы, отвечающие колебаниям как полуторных ($1450-1480\text{ см}^{-1}$), так и одинарных ($1250-1280\text{ см}^{-1}$) связей С-О. Кроме того, в ближнем ИК-диапазоне наблюдается широкая полоса переноса заряда лиганд-лиганд ($4000-5000\text{ см}^{-1}$).

Температурная зависимость ЭПР-спектра порошка полученного комплекса имеет вид, характерный для редокс-изомерных *o*-семихиноновых комплексов кобальта. При 130 К спектр представляет собой одиночную линию. Повышение температуры приводит к уширению сигнала в спектре и снижению его интегральной интенсивности. Следует отметить, что сигнал в спектре наблюдается вплоть до 310 К, что говорит о незавершенности редокс-изомерного перехода при указанной температуре.

Данные спектроскопии ЭПР хорошо согласуются с результатами магнетохимических измерений (Рисунок 2.9). Низкотемпературное значение эффективного магнитного момента (при 25 К) составляет $2.45\text{ }\mu_{\text{В}}$, что полностью соответствует чисто спиновой величине для системы из двух не взаимодействующих электронов, то есть смешанно-валентной форме комплекса, в которой каждый из двух ионов низкоспинового трехвалентного кобальта связан с одним катехолатным и одним *o*-семихиноновым лигандом.

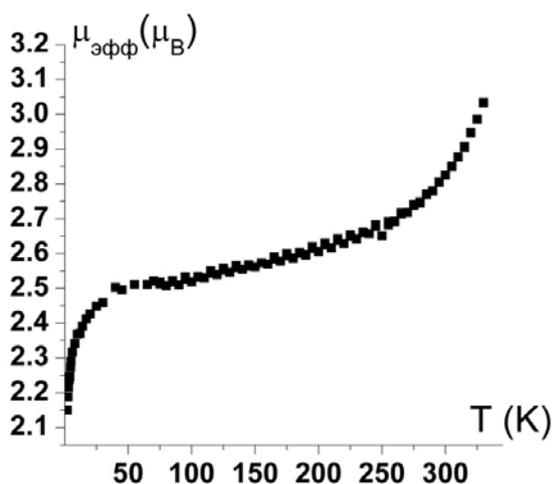


Рисунок 2.9. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса V

При повышении температуры магнитный момент плавно нарастает в интервале 25-250 К до величины $2.65\text{ }\mu_{\text{В}}$. Последующее нагревание вызывает более резкое увеличение $\mu_{\text{эфф}}$ до значения $3.03\text{ }\mu_{\text{В}}$ при 330 К. Указанное значение существенно ниже ожидаемого для

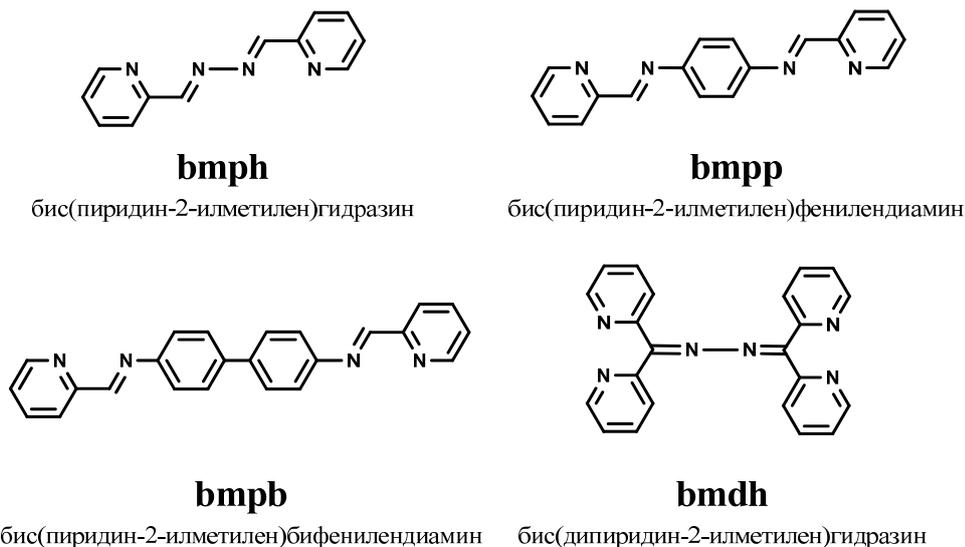
высокотемпературной формы комплекса – $L[Co^{II}(SQ)_2]_2$. Таким образом, на основании данных спектроскопии ЭПР и измерений статической магнитной восприимчивости можно сделать вывод о том, что комплекс V демонстрирует незавершенный редокс-изомерный переход, начинающийся при ~ 250 К.

2.4. Биядерные бис-*o*-семихиноновые комплексы переходных металлов с бис-иминопиридиновыми лигандами

Иминопиридины относятся к широкому классу так называемых оснований Шиффа - соединений, содержащих в своем составе азометиновую группировку $-(R)C=N-$. Основным методом получения иминопиридинов является реакция конденсации карбонилсодержащих производных пиридина с первичными аминами. Следует отметить, что данная реакция является практически универсальной, что позволяет в широких пределах варьировать электронные и пространственные характеристики получаемых продуктов. Координационные свойства иминопиридинов на настоящий момент весьма подробно изучены. Исследования комплексов переходных металлов с лигандами данного типа лежат, как правило, в рамках таких направлений, как дизайн металл-содержащих супрамолекулярных структур [99-102] и создание каталитических систем для поли- и олигомеризации олефинов [103-105]. Кроме того, существует ряд работ, посвященных изучению биологической активности комплексов указанного типа [106]. Следует подчеркнуть, что объектами этих исследований являются только комплексы общего вида $(L)MHal_2$, а так же кластерные соединения $[(L)MHal_2]_n$ (где L – моно- или бис-бидентатный иминопиридиновый лиганд). Сведения о гетеролигандных производных переходных металлов, содержащих, в частности, β -дикетонатные или *o*-семихиноновые лиганды, встречаются в литературе сравнительно редко [107].

В рамках нашей работы была впервые синтезирована серия биядерных бис-*o*-хиноновых комплексов, содержащих различные мостиковые иминопиридиновые лиганды (Схема 2.6). Синтез комплексов проводился в соответствии со схемой 2.1 (методы 1 и 2). ИК-спектры полученных соединений характеризуются набором полос, типичным для гетеролигандных *o*-семихиноновых комплексов переходных металлов. Наличие в комплексах координированных иминопиридиновых лигандов подтверждается присутствием в спектрах полос, отвечающих валентным колебаниям связей $C=N$ ($1540-1640$ cm^{-1}) и $C_{аром}-N$ ($1360-1250$ cm^{-1}).

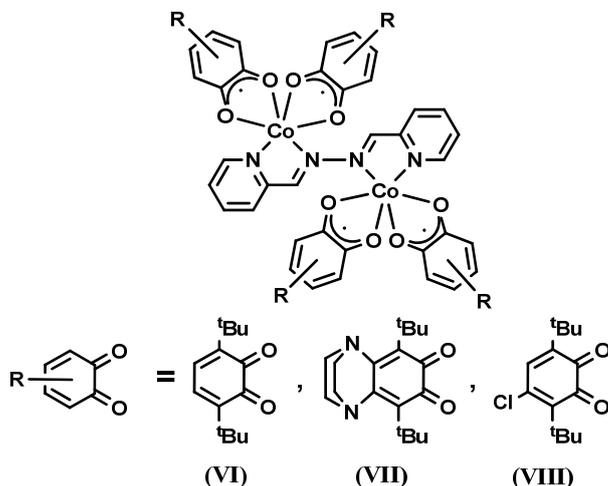
Схема 2.6.



2.4.1. Структура и свойства биядерных комплексов кобальта на основе бис(пиридин-2-илметил)гидразина

Синтезирована серия комплексов общего вида (bmpb)[Co(SQ)₂]₂ (где SQ - 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон (VI), 4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон (VII) и 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон (VIII)) (Схема 2.7).

Схема 2.7.



Соединения VI и VII были получены взаимодействием соответствующих трис-*о*-семихинолятов кобальта с нейтральным лигандом при соотношении реагентов 2:1 в среде диэтилового эфира. Комплексы были выделены в виде темно-зеленых кристаллических веществ, устойчивых к кислороду и влаге воздуха. Кристаллы комплексов растворимы в тетрагидрофуране, нерастворимы в толуоле, диэтиловом эфире, *n*-гексане. Производное VIII

было синтезировано по реакции октакарбонила дикообальта с 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хиноном и *bmph* в среде толуола.

ИК-спектры всех полученных комплексов содержат интенсивные полосы в интервале 1450-1480 см^{-1} , отвечающие колебаниям полуротных связей С-О. Кроме того, в спектрах в ближнем ИК-диапазоне не наблюдается полоса межлигандного переноса заряда *о*-семихинон-катехол. Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии можно заключить, что все *о*-хиноновые лиганды в полученных комплексах находятся в анион-радикальном состоянии.

Молекулярное строение комплекса **VII** было установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.10). Кристаллы, пригодные для РСА, получены медленной кристаллизацией из диэтилового эфира. Согласно структурным данным, **VII** представляет собой центросимметричный биядерный комплекс, в котором центр инверсии расположен на середине связи N(6)-N(6A) в мостиковом иминопиридиновом лиганде. Геометрия координационного окружения атомов кобальта в молекуле комплекса - искаженный октаэдр. Длины связей Co-O и Co-N в координационном полиэдре (2.0233-2.0535(9) Å и 2.1170-2.1602(11) Å, соответственно) лежат в ожидаемых диапазонах значений для соединений двухвалентного кобальта (Таблица 2.5).

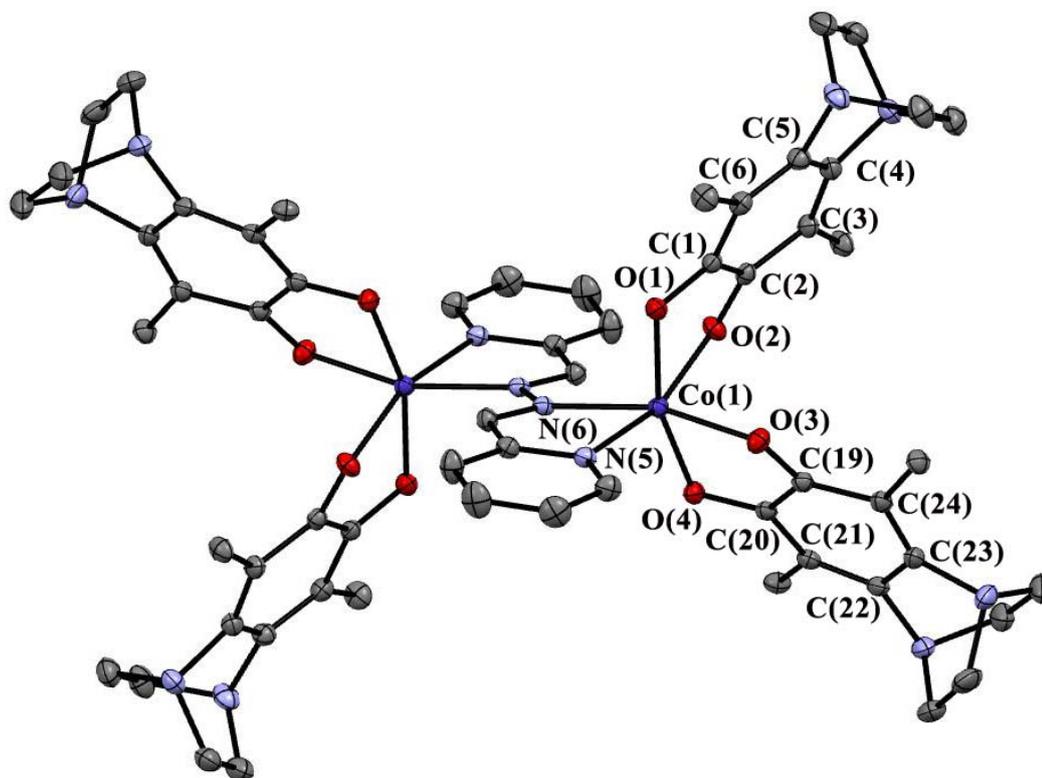


Рисунок 2.10. Молекулярная структура комплекса **VII**. Атомы водорода и метильные группы *трет*-бутильных заместителей не приведены

Длины связей С-О в лигандах лежат в интервале 1.2799(15)-1.2879(16) Å, что соответствует величинам длин связей в координированных *о*-семихинонах [95]. Кроме того, в шестичленных

углеродных циклах наблюдается альтернирование связей С-С, характерное для нейтральной и анион-радикальной формы *o*-хинонов. Так, связи С(3)-С(4) и С(5)-С(6) (1.3737(18) и 1.3725(18) Å, соответственно), а так же соответствующие им связи С(21)-С(22) и С(23)-С(24) во втором лиганде (1.3749(17) и 1.3752(19) Å), укорочены по сравнению с остальными связями С-С в шестичленных циклах (1.4400(18) - 1.4807(17) Å). Таким образом, длины связей в координационных полиэдрах, а так же геометрические параметры *o*-хиноновых лигандов свидетельствуют о том, что комплекс **VII** является биядерным бис-*o*-семихиноновым производным двухвалентного кобальта.

Длины связей С-N в хелатных циклах мостикового иминопиридинового лиганда составляют 1.3511(16) и 1.2857(17) Å (для связей С(41)-N(5) и С(42)-N(6)), что на ~0.01 Å превышает значения длин указанных связей в некоординированном bmph (1.339 и 1.266 Å) [108]. Кроме того, центральная связь N(6)-N(6A) (1.400(2) Å) слегка укорочена по сравнению со связью в свободном лиганде (1.413 Å). Наблюдаемые незначительные отличия могут быть обусловлены перераспределением электронной плотности вследствие координации на атом металла.

Таблица 2.5. Основные длины связей в комплексе **VII**

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Co(1)-O(1)	2.0535(9)	C(41)-N(5)	1.3511(16)
Co(1)-O(2)	2.0516(9)	C(41)-C(42)	1.4656(18)
Co(1)-O(3)	2.0233(9)	C(42)-N(6)	1.2857(17)
Co(1)-O(4)	2.0359(9)	N(6)-N(6A)	1.400(2)
Co(1)-N(5)	2.1170(11)		
Co(1)-N(6)	2.1602(10)		
C(1)-O(1)	1.2799(15)	C(19)-O(3)	1.2879(16)
C(2)-O(2)	1.2850(15)	C(20)-O(4)	1.2845(15)
C(1)-C(2)	1.4789(18)	C(19)-C(20)	1.4807(17)
C(2)-C(3)	1.4440(17)	C(20)-C(21)	1.4400(18)
C(3)-C(4)	1.3737(18)	C(21)-C(22)	1.3749(17)
C(4)-C(5)	1.4561(19)	C(22)-C(23)	1.4497(18)
C(5)-C(6)	1.3725(18)	C(23)-C(24)	1.3752(19)
C(6)-C(1)	1.4482(17)	C(24)-C(19)	1.4378(17)

Результаты магнетохимических измерений, проведенных для комплексов VI, VII, и VIII в температурном интервале 2-300 К, представлены на рисунке 2.11. Комплексы демонстрируют схожее магнитное поведение.

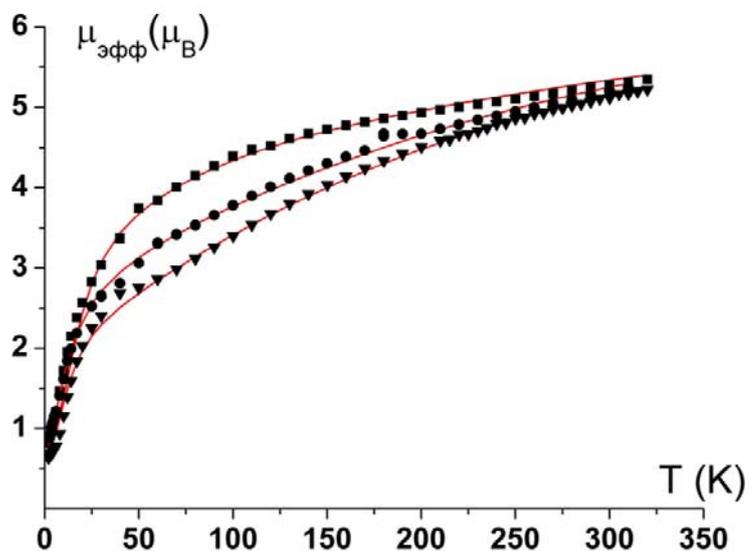


Рисунок 2.11. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов VI (■), VII (▼) и VIII (●).

Сплошные линии представляют расчетные кривые (Таблица 2.6)

Для всех трех соединений высокотемпературное значение эффективного магнитного момента лежит в диапазоне 5.22-5.35 μ_B , то есть значительно ниже величины, ожидаемой для частиц с зарядовым распределением $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2]_2$ (6.48 μ_B). Во всех случаях охлаждение образца приводит к плавному уменьшению значения намагниченности системы. Относительно низкие значения магнитных моментов комплексов, а также нисходящий характер их температурной зависимости, свидетельствуют о том, что для всех полученных комплексов характерно внутримолекулярное антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами.

Параметры обменного взаимодействия в полученных соединениях были определены с применением вышеописанной модели для системы, содержащей шесть обменно-связанных парамагнитных центров (два иона высокоспинового $\text{Co}(\text{II})$ и четыре анион-радикальных лиганда) (Схема 2.5). Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 2.6. Соответствующие параметрам теоретические кривые $\mu_{\text{эфф}}(T)$ приведены на рисунке 2.7.

Таблица 2.6. Результаты моделирования магнитных свойств комплексов **VI**, **VII** и **VIII**

Параметр	Комплекс		
	VI	VII	VIII
$J_{Co-Co}, \text{см}^{-1}$	- 7.0	- 42.0	- 45.0
$J_{Co-SQ}, \text{см}^{-1}$	- 74.0	- 28.0	- 17.0
$J_{SQ-SQ}, \text{см}^{-1}$	- 175.0	- 41.0	- 11.0
g_{Co}	$g_{\parallel} = 2.08$ $g_{\perp} = 2.60$	$g_{\parallel} = 2.10$ $g_{\perp} = 2.60$	$g_{\parallel} = 2.05$ $g_{\perp} = 2.60$
g_{SQ}	2.00 (фиксир.)	2.00 (фиксир.)	2.00 (фиксир.)
$D, \text{см}^{-1}$	70.0	55.0	60.0
$zJ, \text{см}^{-1}$	0.0	- 0.1	- 0.1
ГТР, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$	0.0001	0.0001	0.0002
R^2	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$

Согласно представленным расчетным данным, в полученных комплексах (в отличие от вышеописанных производных **III** и **IV**) реализуются три типа обменного взаимодействия антиферромагнитного характера: лиганд-лиганд, металл-лиганд и металл-металл. При этом значения энергетических параметров разных типов обмена для трех производных существенно различаются. Так, комплекс **VI** характеризуется наличием сильного взаимодействия между *o*-семихиноновыми лигандами ($J_{SQ-SQ} = -175 \text{ см}^{-1}$). Взаимодействия по двум другим обменным каналам обладают меньшей энергией. В то же время соединение **VII** демонстрирует три типа обмена с сопоставимыми значениями энергии, более того взаимодействия металл-металл и лиганд-лиганд обладают практически одинаковой энергией ($J_{Co-Co} = -42 \text{ см}^{-1}$ и $J_{SQ-SQ} = -41 \text{ см}^{-1}$, соответственно). При переходе к комплексу **VIII** ситуация кардинально меняется. В данном случае превалирует обмен металл-металл ($J_{Co-Co} = -45 \text{ см}^{-1}$). В целом, можно сказать, что в ряду полученных комплексов (**VI** > **VII** > **VIII**) энергия обменного взаимодействия *o*-семихинон-*o*-семихинон уменьшается по абсолютному значению, в то же время энергия обмена между ионами металла – увеличивается. Наблюдаемое изменение магнитных свойств комплекса при замене одного *o*-хинонового лиганда на другой может быть обусловлено, прежде всего, изменением геометрических параметров координационных полиэдров (в частности, диэдрального угла между плоскостями анион-радикальных лигандов).

Тот факт, что, в отличие от комплексов с *bppz*, соединения с бис(пиридин-2-илметил)гидразином демонстрируют сравнительно сильный обмен металл-металл (для комплекса **VIII** его энергия достигает величины $J_{Co-Co} = -45 \text{ см}^{-1}$), можно объяснить

соответственно) - осуществляли по реакции октакарбонила дикобальта с *o*-хиноном в присутствии стехиометрических количеств *btpr* в среде толуола. Выделенные продукты представляют собой зеленые мелкокристаллические порошки, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей.

ИК-спектры комплексов содержат наборы полос, отвечающие колебаниям связей в иминопиридиновых и *o*-хиноновых лигандах. В спектрах всех полученных производных присутствуют полосы средней интенсивности в интервале 1550-1600 cm^{-1} , соответствующие колебаниям двойной C-N связи в хелатных фрагментах мостикового азотсодержащего лиганда. В то же время общий вид спектров и положение полос, отвечающих колебаниям связей C-O в *o*-хиноновых лигандах, позволяют утверждать, что комплексы характеризуются различным зарядовым распределением. Так, спектры соединений **IX** и **X** типичны для бис-*o*-семихиноновых производных переходных металлов, что выражается, прежде всего, в наличии интенсивных полос при $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$. В спектрах комплексов **XI** и **XII**, напротив, присутствуют полосы в интервале 1150-1250 cm^{-1} , отвечающие колебаниям одинарной связи C-O в дианионной катехолатной форме лиганда. Кроме того, в ближней ИК-области наблюдаются широкие полосы переноса заряда $\text{SQ} \rightarrow \text{Cat}$, характерные для смешанно-валентных комплексов, в которых один лиганд находится в анион-радикальном состоянии, а второй – в дианионном.

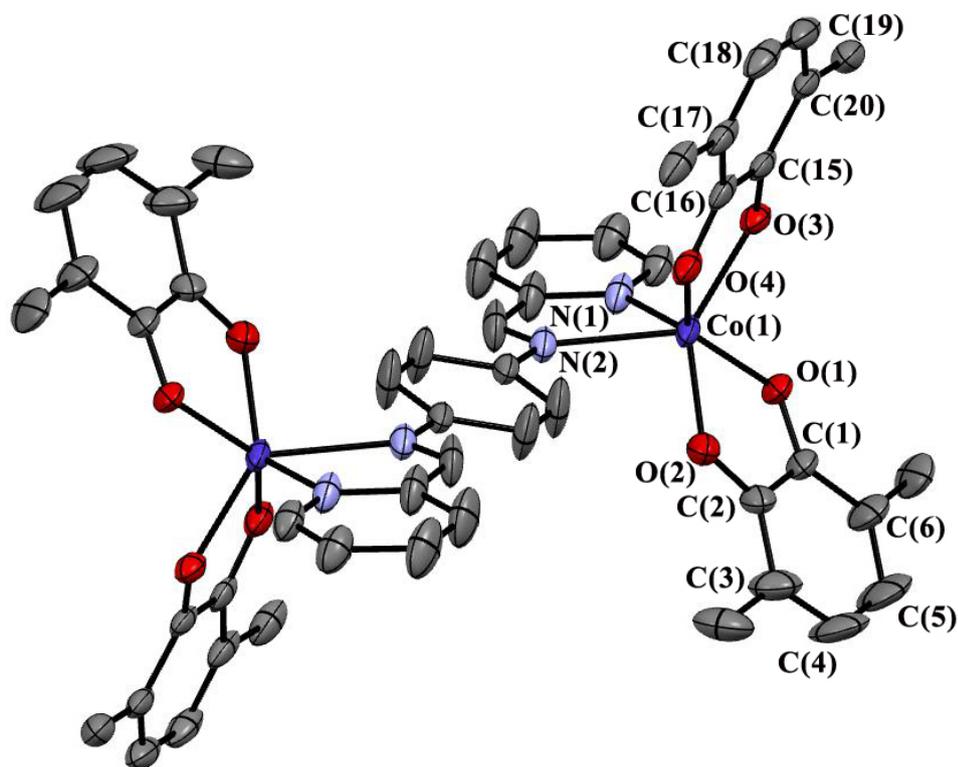


Рисунок 2.12. Молекулярная структура комплекса **IX**. Атомы водорода и метильные группы *tert*-бутильных заместителей не приведены

Комплекс **IX** был охарактеризован структурно (рисунок 2.12). Пригодные для РСА кристаллы комплекса были получены медленной кристаллизацией из смеси толуол/диэтиловый эфир. Как и в случае вышеописанного комплекса **VII**, структура соединения **IX** характеризуется наличием центра инверсии, расположенного в «центре» пара-фениленового фрагмента мостикового лиганда. Атомы кобальта в молекуле комплекса находятся в тригонально-призматическом окружении. Диэдральный угол между плоскостями *o*-хиноновых лигандов составляет 128°, соответствующие углы между плоскостями хелатных циклов *o*-хинонов и иминопиридинового лиганда равны 110.5° и 121.5°. Значения длин связей в координационном полиэдре (Таблица 2.7) характерны для соединений двухвалентного кобальта: 2.0381(17)-2.0810(15) Å для связей Co-O и 2.114(2)-2.3222(18) Å для связей Co-N. Структурные параметры *o*-хиноновых лигандов однозначно свидетельствуют об их анион-радикальном состоянии в комплексе. В частности, значения длин связей C-O лежат в интервале 1.282-1.287(3) Å, характерном для *o*-семихиноновых металлокомплексов. Кроме того, в соответствии с хиноидным типом искажения структуры, характерным для анион-радикальной формы лиганда, в шестичленном углеродном цикле наблюдается чередование двойных и одинарных связей C-C. Трет-бутильные заместители находятся в заслоненной конформации.

Таблица 2.7. Основные длины связей в комплексе **IX**

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Co(1)-O(1)	2.0765(16)	C(33)-N(1)	1.354(3)
Co(1)-O(2)	2.0381(17)	C(33)-C(34)	1.446(4)
Co(1)-O(3)	2.0810(15)	C(34)-N(2)	1.281(4)
Co(1)-O(4)	2.0484(16)		
Co(1)-N(1)	2.114 (2)		
Co(1)-N(2)	2.3222(18)		
C(1)-O(1)	1.285(3)	C(15)-O(3)	1.285(3)
C(2)-O(2)	1.282(3)	C(16)-O(4)	1.287(3)
C(1)-C(2)	1.470(4)	C(15)-C(16)	1.456(3)
C(2)-C(3)	1.434 (4)	C(16)-C(17)	1.440(3)
C(3)-C(4)	1.378(5)	C(17)-C(18)	1.377(3)
C(4)-C(5)	1.389(5)	C(18)-C(19)	1.416(4)
C(5)-C(6)	1.371(4)	C(19)-C(20)	1.377(4)
C(6)-C(1)	1.432(4)	C(20)-C(15)	1.443(3)

Значения длин связей в хелатном цикле иминопиридинового лиганда демонстрируют ту же закономерность, что и в случае комплекса VII. В частности, связи C(33)-N(1) и C(34)-N(2) укорочены на 0.01-0.02 Å, по сравнению с соответствующими связями в свободном *btpp* [109]. В то же время длина связи C(33)-C(34) в комплексе (1.447(4) Å) удлинена на 0.02 Å. Следует отметить, что мостиковый лиганд не является плоским - центральный пара-фениленовый фрагмент развернут на 13.4° относительно плоскостей хелатных циклов.

Таким образом, в свете вышеизложенной структурной информации можно сделать вывод о том, что комплекс IX представляет собой бис-*o*-семихиноновое производное двухвалентного кобальта. Данное заключение согласуется с литературными данными, согласно которым все шестикординатные бис-*o*-хиноновые производные кобальта, имеющие тригонально-призматическую геометрию, характеризуются зарядовым распределением $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$ [66].

Фрагмент кристаллической упаковки комплекса представлен на рисунке 2.13. Молекулы комплекса образуют скошенные стопки вдоль оси *c* кристалла. Подобная кристаллическая структура предполагает наличие π - π -взаимодействия между ароматическими фрагментами в нейтральных лигандах [63]. Однако в данном случае расстояние между пиридиновыми кольцами в донорных лигандах, принадлежащим соседним в стопке молекулам комплекса, составляет 12.9 Å, что исключает возможность перекрывания π -орбиталей указанных ароматических фрагментов.

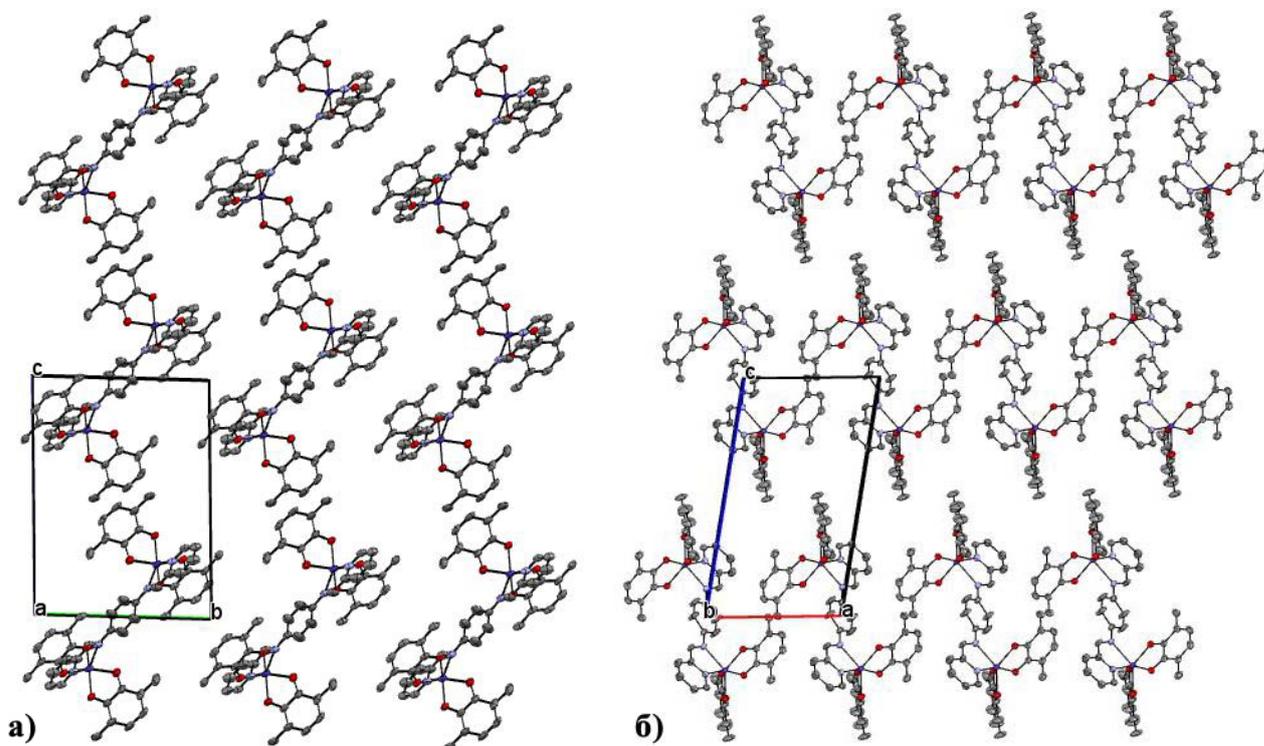


Рисунок 2.13. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса IX: а) вид вдоль оси *a*; б) вид вдоль оси *b*. Атомы водорода, метильные группы *трет*-бутильных заместителей и молекулы растворителя не приведены

Расстояние между параллельными плоскостями ближайших *o*-семихиноновых лигандов соседних молекул комплекса составляет $\sim 7.0 \text{ \AA}$, что так же исключает взаимодействие между ними. Кристаллическая решетка комплекса содержит молекулы растворителя: на одну молекулу комплекса приходится две молекулы толуола и одна - диэтилового эфира. Толуольные молекулы располагаются в узлах кристаллической ячейки, эфирные – на середине граней ячейки, направленных вдоль оси *c* кристалла.

Для соединений **IX** и **X** были проведены измерения статической магнитной восприимчивости (Рисунок 2.14). Эффективный магнитный момент комплекса **IX** при 300 К составляет $5.95 \mu_B$ и плавно уменьшается при снижении температуры до значения $5.19 \mu_B$ при 20 К. Наблюдаемые значения существенно ниже ожидаемого для системы, включающей в себя два иона высокоспинового Co(II) (d^7 , $S = 3/2$) и четыре анион-радикальных лиганда ($S = 1/2$) – $6.48 \mu_B$, но значительно превышают величину, соответствующую изомерной низкоспиновой форме $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})]_2$ – $2.45 \mu_B$. Можно сказать, что характер кривой температурной зависимости, а также интервал значений $\mu_{\text{эфф}}$ обусловлены наличием антиферромагнитного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в высокоспиновой форме комплекса. При дальнейшем охлаждении наблюдается резкое падение магнитного момента, обусловленное слабыми межмолекулярными обменными взаимодействиями.

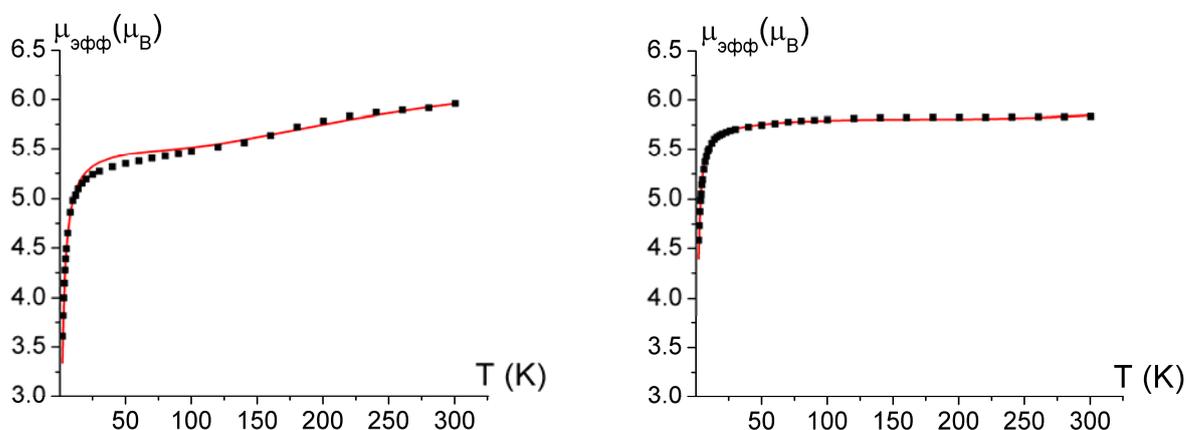


Рисунок 2.14. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов **IX** (слева) и **X** (справа)

В случае производного **X** эффективный магнитный момент остается практически неизменным в температурном интервале 30-300 К и составляет $5.70\text{-}5.85 \mu_B$. Как и в случае вышеописанного комплекса **IX**, заниженные (по сравнению с чисто спиновым значением) величины магнитного момента обусловлены, вероятно, внутримолекулярными антиферромагнитными взаимодействиями. В пределе низких температур комплекс **X** также

демонстрируют резкое снижение $\mu_{\text{эфф}}$, обусловленное слабым межмолекулярным обменом антиферромагнитного характера.

Параметры обменных взаимодействий в комплексах **IX** и **X** были определены с применением модели для системы, содержащей шесть обменно-связанных спиновых центров (Схема 2.5) с учетом межмолекулярного взаимодействия, температурно-независимого парамагнетизма (ТНР) и параметра расщепления в нулевом поле (D) (для высокоспинового иона Co(II)) (Таблица 2.8).

Таблица 2.8. Результаты моделирования магнитных свойств комплексов **IX** и **X**

Параметр	Комплекс	
	IX	X
$J_{\text{Co-Co}}, \text{см}^{-1}$	- 0.1	- 0.1
$J_{\text{Co-SQ}}, \text{см}^{-1}$	- 14.0	- 46.0
$J_{\text{SQ-SQ}}, \text{см}^{-1}$	- 135.0	- 337.0
g_{Co}	$g_{\parallel} = 2.00$ $g_{\perp} = 2.06$	$g_{\parallel} = 2.05$ $g_{\perp} = 2.29$
g_{SQ}	2.00 (фиксир.)	2.00 (фиксир.)
$D, \text{см}^{-1}$	10.0	4.0
$zJ', \text{см}^{-1}$	- 0.2	0.0
ТНР, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$	0.0001	0.0001
R^2	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$

Соответствующие данным параметрам теоретические кривые $\mu_{\text{эфф}}(T)$ приведены на рисунке 2.14 (сплошные линии). Анализируя полученные расчетные данные, можно выявить некоторые закономерности. В частности, оба комплекса демонстрируют наличие сильного антиферромагнитного обмена между спинами *o*-семихиноновых лигандов. Кроме того, в отличие от вышеописанных производных **VI-VIII**, в данном случае взаимодействие между ионами кобальта практически не наблюдается (для обоих комплексов $J_{\text{Co-Co}} = -0.1 \text{ см}^{-1}$). Это может быть обусловлено большим расстоянием между ионами металла в молекуле комплекса, а так же меньшей степенью сопряжения в мостиковом лиганде, по сравнению с *bmph*, что находит свое отражение в некоторых структурных особенностях лиганда, в частности, в повороте центрального пара-фениленового фрагмента относительно плоскостей хелатных узлов.

Введение в состав комплекса более акцепторных галогенсодержащих *o*-хинонов приводит к смещению равновесия в сторону смешанно-валентной низкоспиновой формы $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})]_2$.

Так, комплекс с 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хиноном (**XI**) демонстрирует типичное для редокс-изомерных *о*-семихиноновых производных кобальта магнитное поведение. Спектр ЭПР порошка данного комплекса при 130 К представляет собой одиночную линию шириной ~ 27 Гс (Рисунок 2.15). Повышение температуры закономерно приводит к снижению интегральной интенсивности сигнала и незначительному увеличению ширины линии до 48 Гс при 310 К. Тот факт, что при указанной температуре в спектре наблюдается слабый сигнал, свидетельствует о присутствии в системе остаточного количества низкотемпературной формы комплекса, не подвергнувшегося термически индуцированному редокс-изомерному превращению. В пользу приведенной интерпретации свидетельствуют также данные магнетохимических измерений. Высокотемпературное значение ($4.03 \mu_B$) эффективного магнитного момента комплекса существенно ниже величины, отвечающей высокоспиновой форме $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2]_2$ (Рисунок 2.15). При охлаждении до 225 К магнитный момент монотонно снижается до величины $3.63 \mu_B$. Дальнейшее снижение температуры приводит к более плавному уменьшению значения $\mu_{\text{эфф}}$ до $3.03 \mu_B$ при 20 К. Следует отметить, что указанное значение превышает величину, отвечающую системе, содержащей два невзаимодействующих неспаренных электрона, то есть низкоспиновой форме комплекса. В пределе низких температур наблюдается резкое падение магнитного момента до $2.20 \mu_B$ при 2 К, обусловленное межмолекулярными обменными взаимодействиями антиферромагнитного характера.

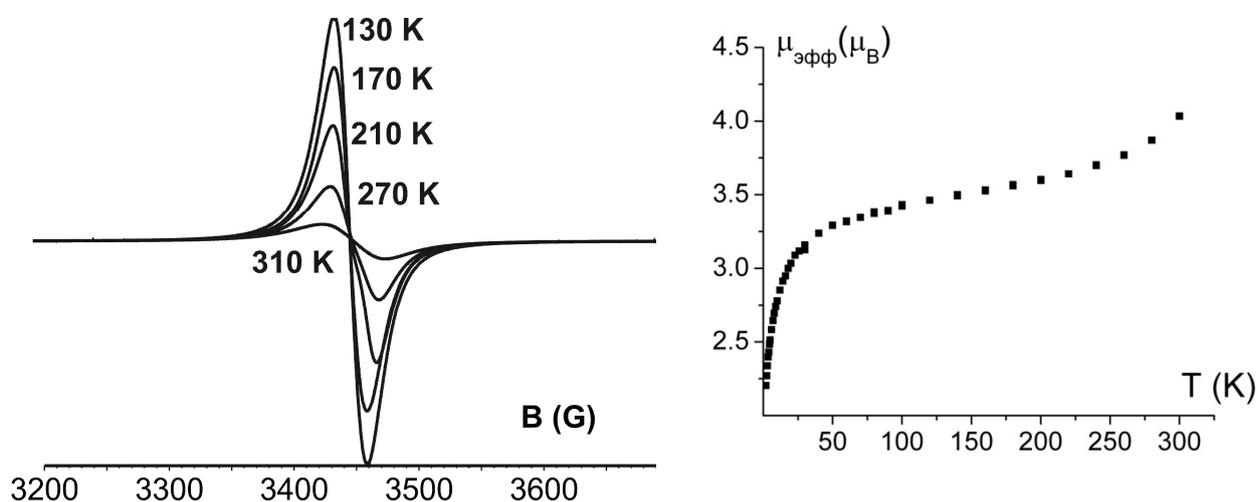


Рисунок 2.15. Температурная зависимость спектра ЭПР твердого образца комплекса **XI** (слева) и температурная зависимость его эффективного магнитного момента (справа)

Сопоставляя данные магнетохимических измерений и спектроскопии ЭПР, можно уверенно заключить, что комплекс **XI** подвергается термически индуцированному редокс-изомерному превращению, однако границы температурного интервала этого процесса определить затруднительно. В то же время, можно однозначно сказать, что в исследуемом интервале

температур (до 300 К) редокс-изомерный переход полностью не завершается. Иными словами, при комнатной температуре твердый образец комплекса представляет собой смесь двух его редокс-изомерных форм: $(\text{bmpp})[\text{Co}^{\text{II}}(4\text{-Cl-3,6-DBSQ})_2]_2$ и $(\text{bmpp})[\text{Co}^{\text{III}}(4\text{-Cl-3,6-DBSQ})(4\text{-Cl-3,6-DBCat})]_2$.

Высокие значения магнитного момента в диапазоне 50-225 К (по сравнению с ожидаемым для системы, содержащей два невзаимодействующих неспаренных электрона) требуют отдельной интерпретации. Мы предполагаем, что поликристаллические образцы комплекса, для которых проводились магнетохимические измерения, представляют собой смесь нескольких полиморфных фаз исследуемого комплекса с различным магнитным поведением. Основная доля молекул комплекса принадлежит фазе, которая демонстрирует редокс-изомерное превращение в широком интервале температур (фаза 1). При охлаждении молекулы, составляющие эту фазу, переходят в низкоспиновую форму. Однако небольшую часть молекул комплекса (фаза 2) переход не затрагивает. При этом молекулы в фазе 2 находятся в состоянии с более высокой спиновой мультиплетностью, поэтому даже небольшое содержание этой фазы в образце комплекса вносит ощутимый вклад в величину намагниченности образца при пониженных температурах. К сожалению, нам не удалось получить кристаллы комплекса **XI**, пригодные для РСА, поэтому подтвердить наше предположение на данный момент невозможно.

Аналогичное производное с 4,5-дихлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хиноном (комплекс **XII**) существует в *о*-семихинон-катехолатной форме во всем исследуемом интервале температур. Так спектр ЭПР порошка этого комплекса при 77 К представляет собой одиночную линию шириной ~ 37 Гс ($g = 2.0098$). Нагревание образца до комнатной температуры приводит лишь к незначительному уширению линии в спектре до ~ 41 Гс без существенного изменения интенсивности сигнала. Как показано на рисунке 2.16, эффективный магнитный момент комплекса незначительно снижается при охлаждении от $3.95 \mu_B$ при 300 К до $3.52 \mu_B$ при 25 К. Дальнейшее охлаждение приводит к резкому падению магнитного момента до значения $2.82 \mu_B$ при 2 К, что обусловлено межмолекулярным обменным взаимодействием.

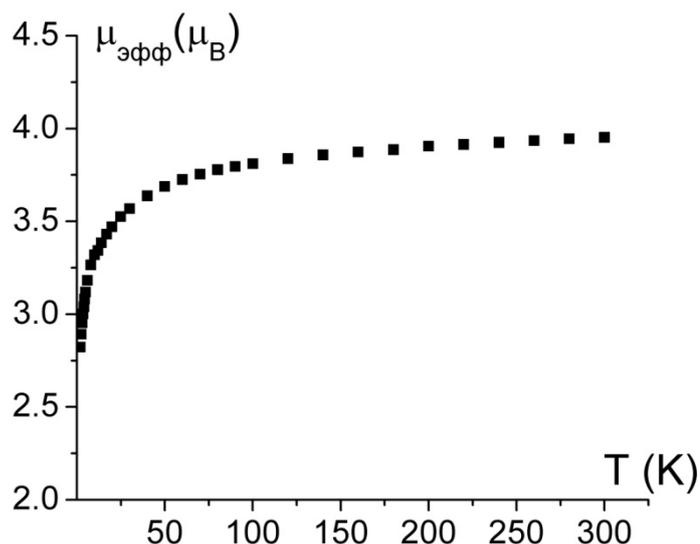


Рисунок 2.16. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса **XII**

Наблюдаемые при температуре свыше 25 К величины $\mu_{\text{эфф}}$ существенно превышают чисто спиновое значение для системы, отвечающей зарядовому распределению $L[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DBSQ})(\text{DBCat})]_2$, то есть содержащей два невзаимодействующих радикальных центра со спином $S = 1/2$ ($2.45 \mu_B$). Данный факт, как и в случае соединения **XI**, может быть обусловлен содержанием в системе примесного количества более высокоспиновой фазы комплекса.

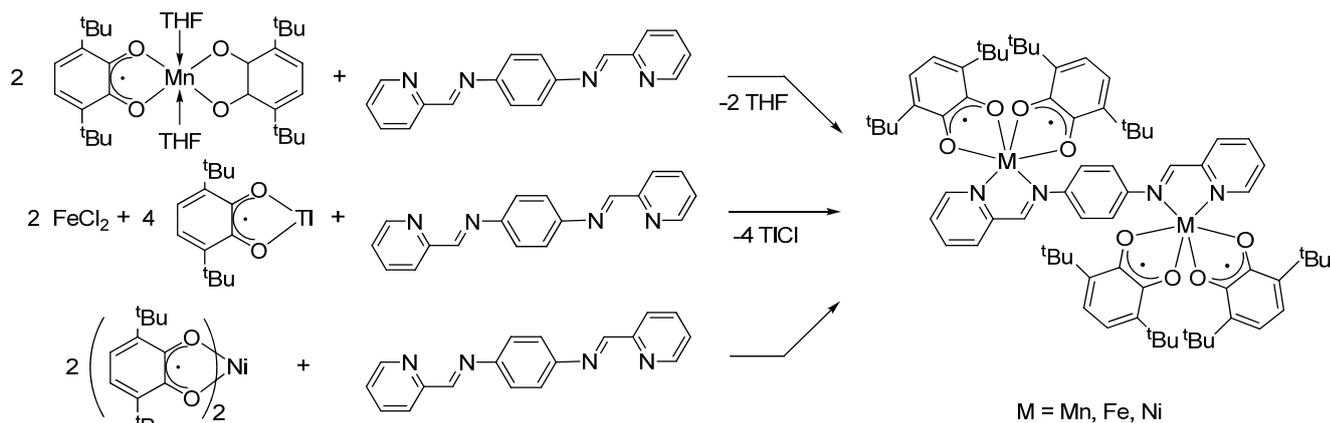
Таким образом, обобщая полученные данные по комплексам кобальта с бис(пиридин-2-илметилден)фенилендиамином, можно сделать вывод о том, что увеличение акцепторности *o*-хинонового лиганда в составе комплекса приводит к протеканию редокс-изомерного процесса в широком температурном интервале, а так же к стабилизации *o*-семихинон-катехолатной формы комплекса.

2.4.3. Структура и свойства биядерных комплексов марганца, железа и никеля на основе бис(пиридин-2-илметилден)фенилендиамин

Как было показано в первой части литературного обзора, характер и энергия внутримолекулярных обменных взаимодействий в моноядерных бис-*o*-семихиноновых комплексах переходных металлов *3d*-ряда определяются, помимо прочего, электронным строением иона металла-комплексобразователя. С целью подтверждения этой зависимости для аналогичных биядерных производных была синтезирована серия комплексов общего вида $(\text{bmpp})[\text{M}(3,6\text{-DBSQ})_2]_2$ (где $\text{M} = \text{Mn}$ (**XIII**), Fe (**XIV**), Ni (**XV**)).

Комплекс **XIII** был получен по реакции исходного бис-тетрагидрофураната (3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)(3,6-ди-*трет*-бутил-катехолата) марганца(III) с *bmpp* в среде диэтилового эфира (Схема 2.9). Для синтеза соединения **XIV** использовалась методика взаимодействия 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолята таллия(I) с безводным хлоридом железа(II) в присутствии донорного лиганда в среде тетрагидрофурана. Комплекс никеля **XV** был получен простым взаимодействием исходного бис(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолята) никеля(II) с *bmpp* в диэтиловом эфире.

Схема 2.9.



Все три комплекса были выделены в виде кристаллических осадков разной дисперсности. В твердом виде полученные вещества устойчивы к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворимы в тетрагидрофуране и хлористом метиле, нерастворимы в диэтиловом эфире, толуоле и предельных углеводородах.

ИК-спектры всех трех комплексов характеризуются набором интенсивных полос в интервале $1450-1500\text{ см}^{-1}$, отвечающим колебаниям полуторных связей C-O в *о*-семихиноновых лигандах. Отсутствие в спектрах широкой полосы межлигандного переноса заряда в области $4000-5000\text{ см}^{-1}$, а также интенсивных полос колебаний одинарных C-O-связей ($1250-1300\text{ см}^{-1}$), свидетельствует о том, что все *о*-хиноновые лиганды в составе комплексов находятся в анион-радикальном состоянии. Кроме того, спектры комплексов содержат среднеинтенсивные полосы, отвечающие колебаниям двойных связей C-N в иминопиридиновом лиганде ($1550-1650\text{ см}^{-1}$). Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии можно заключить, что полученные комплексы **XIII-XV** являются бис-*о*-семихиноновыми производными марганца, железа и никеля, соответственно.

Молекулярное строение комплекса **XIII** было установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.17). Кристаллы комплекса, пригодные для РСА, были получены медленной кристаллизацией из диэтилового эфира. Согласно полученным данным, комплекс изоструктурен вышеописанному производному кобальта **IX**, в частности, асимметрическая ячейка содержит лишь «половину» молекулы комплекса.

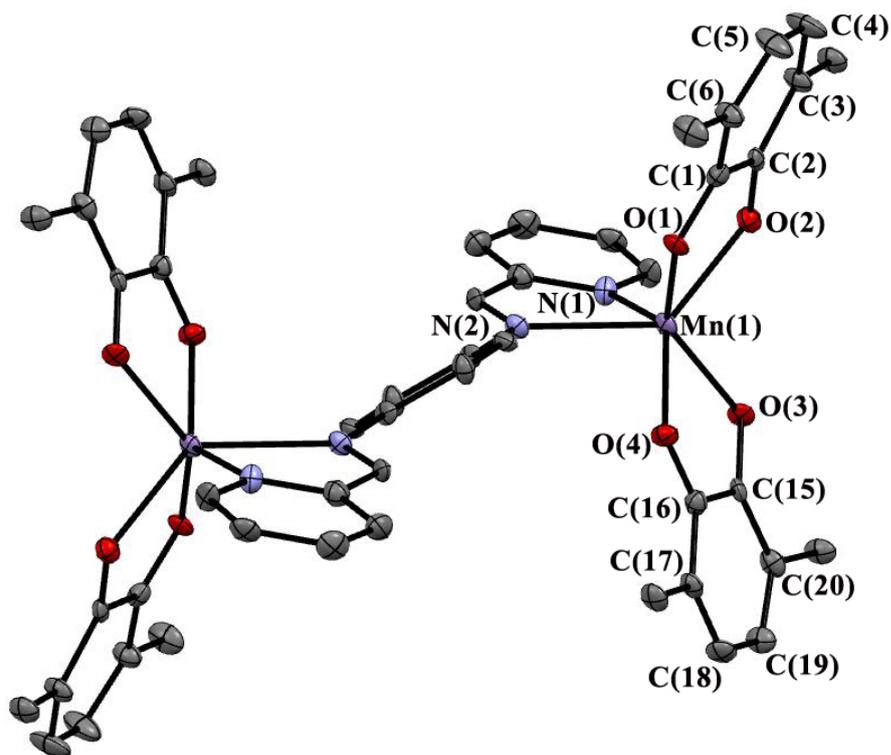


Рисунок 2.17. Молекулярная структура комплекса XIII. Атомы водорода и метильные группы *tert*-бутильных заместителей не приведены

Атомы марганца в молекуле комплекса находятся в искаженном тригонально-призматическом окружении. Диэдральный угол между плоскостями *o*-хиноновых лигандов составляет 136.2° , соответствующие углы между плоскостями хелатных циклов *o*-хинонов и иминопиридинового лиганда равны 105.2° и 108.5° . Значения длин связей Mn-O и Mn-N лежат в интервалах 2.120-2.180(2) Å и 2.249-2.356(3) Å, соответственно. На основании имеющихся на настоящий момент литературных данных можно утверждать, что указанные интервалы длин связей в координационном полиэдре характерны для бис-*o*-семихиноновых [23] и бис-ацетилацетонатных [110,111] производных высокоспинового марганца(II), обладающих тригонально-призматической геометрией. Диапазон значений длин связей C-O в *o*-хиноновых лигандах (Таблица 2.9) свидетельствует об их анион-радикальном состоянии в комплексе. В пользу этого говорит и альтернирование двойных и одинарных связей C-C в шестичленных углеродных циклах. Длины связей в хелатных узлах иминопиридинового лиганда практически не отличаются от соответствующих длин связей в аналогичном комплексе кобальта IX. Кроме того, в данном случае, мостиковый лиганд так же не является плоским – угол между плоскостями хелатных узлов и центрального пара-фениленового фрагмента составляет 42.4° .

Таблица 2.9. Основные длины связей в комплексе XIII

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Mn(1)-O(1)	2.122(2)	C(33)-N(1)	1.352(4)
Mn(1)-O(2)	2.180(2)	C(33)-C(34)	1.470(5)
Mn(1)-O(3)	2.142(2)	C(34)-N(2)	1.281(4)
Mn(1)-O(4)	2.120(2)		
Mn(1)-N(1)	2.249(3)		
Mn(1)-N(2)	2.356(3)		
C(1)-O(1)	1.281(4)	C(15)-O(3)	1.268(4)
C(2)-O(2)	1.277(4)	C(16)-O(4)	1.281(4)
C(1)-C(2)	1.475(5)	C(15)-C(16)	1.481(5)
C(2)-C(3)	1.441(5)	C(16)-C(17)	1.443(5)
C(3)-C(4)	1.372(5)	C(17)-C(18)	1.370(5)
C(4)-C(5)	1.423(5)	C(18)-C(19)	1.426(5)
C(5)-C(6)	1.364(5)	C(19)-C(20)	1.359(5)
C(6)-C(1)	1.446(5)	C(20)-C(15)	1.447(5)

Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа комплекс XIII представляет собой биядерное бис-*o*-семихиноновое производное двухвалентного марганца. При этом анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что это первый пример соединения такого типа, охарактеризованный структурно. Ранее в работах проф. Пьерпонта (C.G. Pierpont) были описаны лишь тетрамерный комплекс $[Mn(3,5-DBSQ)_2]_4$ [21] и моноядерный комплекс с 5-нитро-1,10-фенантролином $(NO_2\text{-phen})Mn(3,6-DBSQ)_2$ [23]. Следует отметить, что структурные параметры координационного полиэдра в указанном моноядерном комплексе близки к таковым для полученного нами производного XIII.

В кристаллической упаковке комплекса наблюдается одномерный мотив (Рисунок 2.18). Молекулы комплекса образуют параллельные скошенные стопки вдоль оси *c*. В целом, кристаллическая решетка соединения XIII характеризуется более плотной упаковкой молекул, чем в случае комплекса кобальта IX.

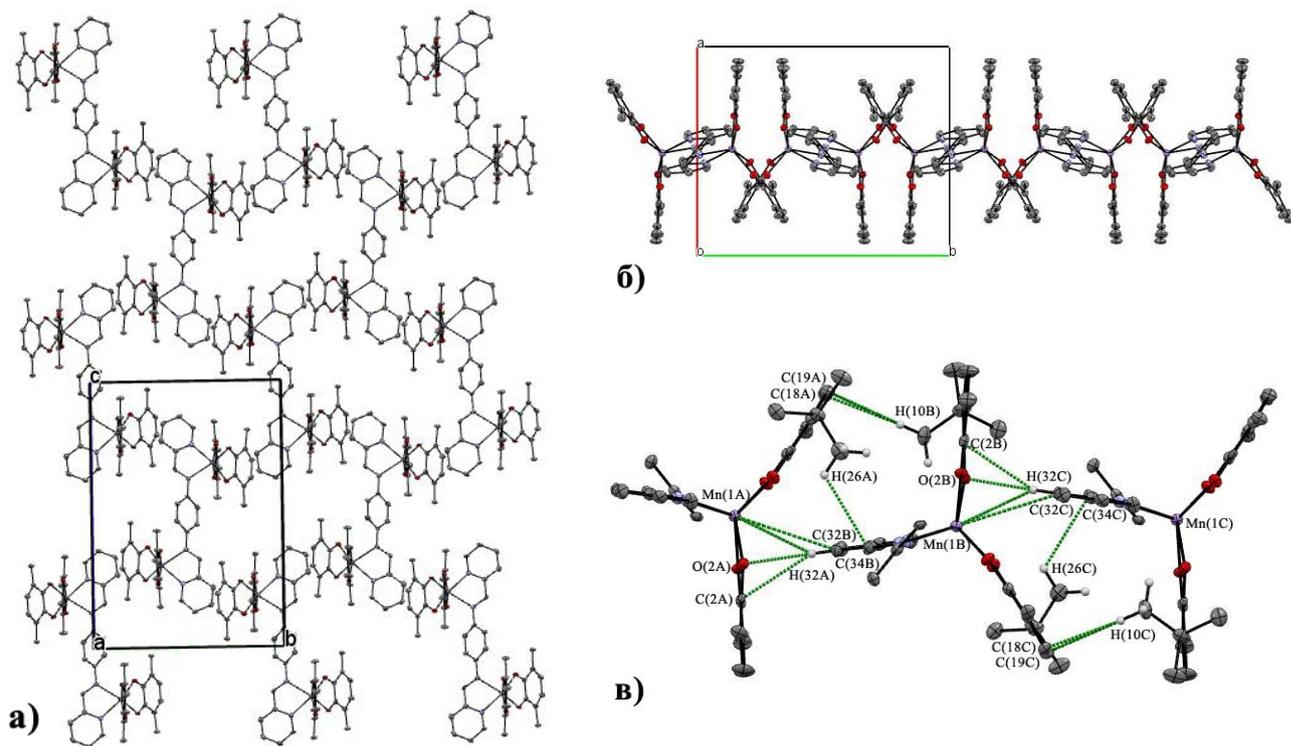


Рисунок 2.18. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса XIII: а) вид вдоль оси *a*; б) вид вдоль оси *c*; в) короткие межмолекулярные контакты. Атомы водорода (кроме участвующих в межмолекулярных взаимодействиях), метильные группы *трет*-бутильных заместителей и молекулы растворителя не приведены

В кристаллической упаковке комплекса наблюдаются короткие межмолекулярные контакты нескольких типов (Рисунок 2.18.в). В частности, дистанции Mn...C и Mn...H между атомом марганца в одной молекуле и атомами углерода и водорода пиридинового фрагмента нейтрального лиганда в другой молекуле составляют 3.683 Å и 3.054 Å, соответственно. Кроме того, указанный атом водорода (H(32)) контактирует с атомами C(2) и O(2) в *о*-семихиноновом лиганде, принадлежащем соседней молекуле комплекса (C(2A)...H(32B) 2.810 Å, O(2A)...H(32B) 2.364 Å). Атомы водорода *трет*-бутильных заместителей в *о*-семихиноновых лигандах контактируют с атомами углерода C(18) и C(19) (C(18A)...H(10B) 2.883 Å и C(19A)...H(10B) 2.752 Å), а также с атомом углерода метиновой группы в иминопиридиновом лиганде (C(34B)...H(26A) 2.896 Å).

В кристаллической решетке присутствуют сольватные молекулы диэтилового эфира, занимающие пространство между стопками молекул комплекса. Следует, однако, отметить, что короткие контакты между атомами в молекулах растворителя и молекулах комплекса не наблюдаются.

На рисунке 2.19 приведены результаты измерений статической магнитной восприимчивости, проведенных для комплексов XIII-XV.

Значение эффективного магнитного момента комплекса (bmp_{pp})[Mn(3,6-DBSQ)₂]₂ при 300 К составляет 5.44 μ_B . Данное значение существенно ниже теоретического для системы, состоящей из двух ионов высокоспинового Mn(II) ($S = 5/2$) и четырех *o*-семихиноновых лигандов (9.05 μ_B). При понижении температуры до 200 К магнитный момент плавно уменьшается до 5.23 μ_B , а затем остается практически неизменным вплоть до 25 К. В пределе низких температур наблюдается резкое падение величины $\mu_{\text{эфф}}$ до 3.19 μ_B при 2 К, обусловленное, очевидно, межмолекулярным антиферромагнитным обменом. Такое магнитное поведение, а так же заниженные (по сравнению с теоретическим) значения магнитного момента, свидетельствуют о внутримолекулярном антиферромагнитном взаимодействии между неспаренными электронами металла и анион-радикальных лигандов. Следует отметить, что экспериментальные значения $\mu_{\text{эфф}}$ в температурном интервале 300-25 К близки к величине, отвечающей системе с общим спином $S = 3$ (5.48 μ_B). В данном случае такое состояние системы реализуется при сильном антиферромагнитном взаимодействии между неспаренными электронами металла и *o*-семихиноновых лигандов. Действительно, в приближении точечных групп C_{3h} и D_{3h} d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали металла преобразуются в том же неприводимом представлении, что и π^* -орбиталь *o*-семихинона, что подразумевает прямое взаимодействие неспаренных электронов на этих орбиталях. Иными словами, два из пяти неспаренных электронов каждого иона марганца эффективно взаимодействуют с электронами на двух *o*-семихиноновых лигандах. Таким образом, магнитные свойства комплекса определяются оставшимися тремя электронами на каждом из ионов металла. Суммируя вышесказанное, можно предположить, что превалирующим типом магнитного обмена в комплексе XIII является взаимодействие металл-лиганд.

Как было упомянуто выше, по данным ИК-спектроскопии все *o*-хиноновые лиганды в аналогичном комплексе железа (bmp_{pp})[Fe(3,6-DBSQ)₂]₂ (XIV) находятся в анион-радикальном состоянии, что косвенным образом свидетельствует о двухвалентном состоянии металла (Fe^{II} , d^6). Как показано на рисунке 2.19, значение эффективного магнитного момента комплекса с понижением температуры в интервале от 320 до 25 К равномерно снижается от 6.95 μ_B до 6.48 μ_B . Высокотемпературное значение близко к чисто спиновой величине, рассчитанной для системы с общим спином $S = 4$ (6.92 μ_B). Такому состоянию системы в данном случае отвечает биядерный комплекс высокоспинового железа(II) ($S = 2$), в котором неспаренные электроны на анион-радикальных лигандах эффективно антиферромагнитно взаимодействуют между собой. В таком случае общий магнитный момент системы определяется лишь неспаренными

электронами на атомах металла. Следует отметить, что среди описанных в литературе шестикординатных гетеролигандных производных железа с *o*-семихинонами можно выделить лишь один пример соединения, соответствующего зарядовому распределению $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$. Авторы работы [34] на основании данных ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и магнетохимических измерений делают вывод о том, что синтезированный ими комплекс с 5,7-ди-*трет*-бутил-2-(пиридин-2-ил)бензоксазолом представляет собой бис-*o*-семихиноновое производное двухвалентного высокоспинового железа, в котором реализуется сильный антиферромагнитный обмен лиганд-лиганд. Все остальные исследованные на сегодняшний день соединения подобного состава, как было упомянуто в литературном обзоре, являются *o*-семихинон-катехолатными комплексами высокоспинового железа(III).

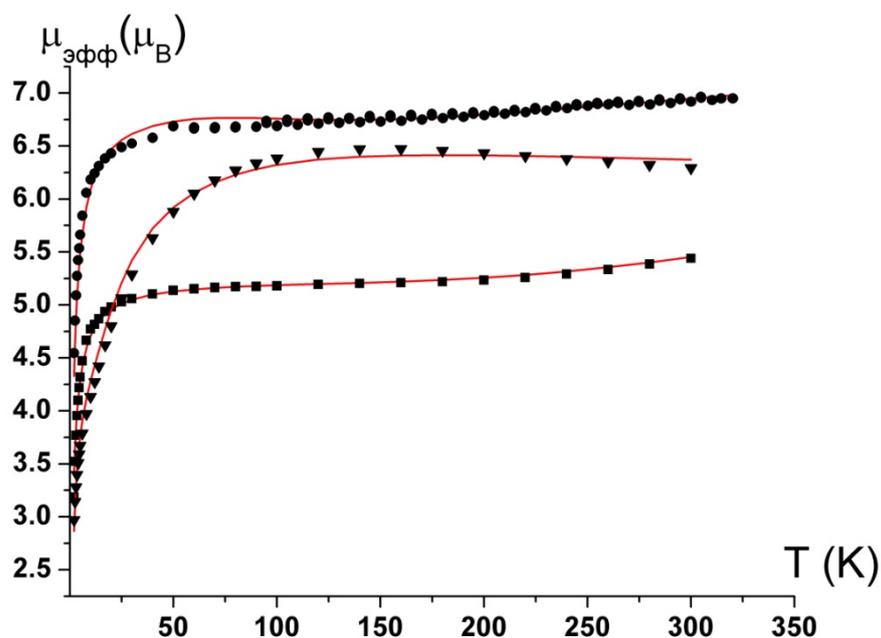


Рисунок 2.19. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов XIII (■), XIV (●) и XV (▼)

Комплекс никеля XV демонстрирует магнитное поведение, характерное для бис-*o*-семихиноновых комплексов высокоспинового никеля(II) с N-донорными лигандами. Так, эффективный магнитный момент комплекса составляет 6.29 μ_B при 300 К и незначительно повышается при охлаждении до 120 К, достигая значения 6.45 μ_B . Указанные величины магнитного момента существенно выше теоретического значения, отвечающего системе из двух ионов высокоспинового никеля(II) ($S = 1$) и четырех анион-радикальных лигандов (5.29 μ_B). Данный факт свидетельствует о том, что в комплексе реализуется ферромагнитный обмен

между неспаренными электронами на металле и лигандах, что, в целом, характерно для *o*-семихиноновых производных никеля [11,12,36]. Однако при дальнейшем понижении температуры $\mu_{\text{эфф}}$ падает до величины 2.97 $\mu_{\text{В}}$ при 2 К, что позволяет предположить, что система характеризуется двумя противоположными по знаку типами обмена (ферромагнитным и антиферромагнитным), имеющими сопоставимые значения энергетических параметров.

Количественные характеристики магнитного обмена в комплексах **XIII-XV** были рассчитаны с применением модели системы, аналогичной приведенной на схеме 2.5, то есть содержащей шесть обменно-связанных спиновых центров, с использованием Гамильтониана (1), где $S_1 = S_4$ – спин парамагнитного иона металла ($S = 5/2$ для иона Mn(II), $S = 2$ для иона Fe(II) и $S = 1$ для иона Ni(II)), с учетом межмолекулярного обменного взаимодействия (zJ') и параметра температурно-независимого парамагнетизма (ТНР). Наилучшее воспроизведение экспериментальных данных $\mu_{\text{эфф}}(T)$ было получено при использовании параметров, приведенных в таблице 2.10. Соответствующие параметрам теоретические кривые $\mu_{\text{эфф}}(T)$ приведены на рисунке 2.19.

Таблица 2.10. Результаты моделирования магнитных свойств комплексов **XIII**, **XIV** и **XV**

Параметр	Комплекс		
	XIII	XIV	XV
$J_{\text{M-M}}, \text{см}^{-1}$	- 0.1	- 0.1	- 0.4
$J_{\text{M-SQ}}, \text{см}^{-1}$	- 141.0	- 23.0	47.0
$J_{\text{SQ-SQ}}, \text{см}^{-1}$	- 11.0	- 164.0	- 63.0
g_{M}	$g = 1.94$	$g = 2.00$	$g = 2.46$
g_{SQ}	2.00 (фиксир.)	2.00 (фиксир.)	2.00 (фиксир.)
$zJ', \text{см}^{-1}$	- 0.5	- 0.4	- 0.9
ТНР, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$	0.0001	0.0001	0.0001
R^2	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$

Представленные расчетные данные подтверждают изложенные выше предположения. Так, комплекс марганца (аналогично вышеописанному производному кобальта **IX**) демонстрирует достаточно сильный антиферромагнитный обмен между металлом и *o*-семихиноновыми лигандами (-141.0 см^{-1}) и слабый обмен лиганд-лиганд (-11.0 см^{-1}). В производном железа, напротив, превалирует обмен между лигандами (-164.0 см^{-1}). В случае комплекса никеля реализуется ферромагнитный обмен металл-лиганд и антиферромагнитный – лиганд-лиганд, при этом значения их энергии, в целом, сопоставимы, однако наблюдается небольшое превалирование межлигандного взаимодействия. Для всех комплексов (включая кобальтовый

хорошо растворимые в тетрагидрофуране и толуоле, нерастворимые в предельных углеводородах и неустойчивые при длительном хранении на воздухе.

Общий вид ИК-спектров комплексов **XVI** и **XVII** типичен для бис-*o*-семихиноновых производных переходных металлов. Так, наибольшей интенсивностью характеризуются полосы в интервале 1450-1500 см^{-1} , отвечающие колебаниям полуторных связей С-О в *o*-семихиноновых лигандах. Кроме того, в диапазоне 1250-1300 см^{-1} интенсивные полосы, соответствующие колебаниям одинарных С-О-связей, и свидетельствующие о присутствии в комплексе лигандов в дианионной катехолатной форме, не наблюдаются. В ближней ИК-области так же отсутствует широкая полоса переноса заряда *o*-семихинон-катехол. Помимо этого, наличие среднеинтенсивной полосы при 1600 см^{-1} , относимой к колебаниям двойных связей С-N, говорит о присутствии в комплексе координированного иминопиридинового лиганда.

Спектры соединений **XVIII** и **XIX**, напротив, характерны для смешанно-валентных *o*-семихинон-катехолатных производных металлов. В данном случае в спектрах присутствуют полосы, соответствующие колебаниям как полуторных, так и одинарных связей С-О.

Для серии полученных комплексов были проведены магнетохимические измерения. Согласно экспериментальным данным, комплекс **XVI** претерпевает редокс-изомерное превращение в относительно узком интервале температур (Рисунок 2.20).

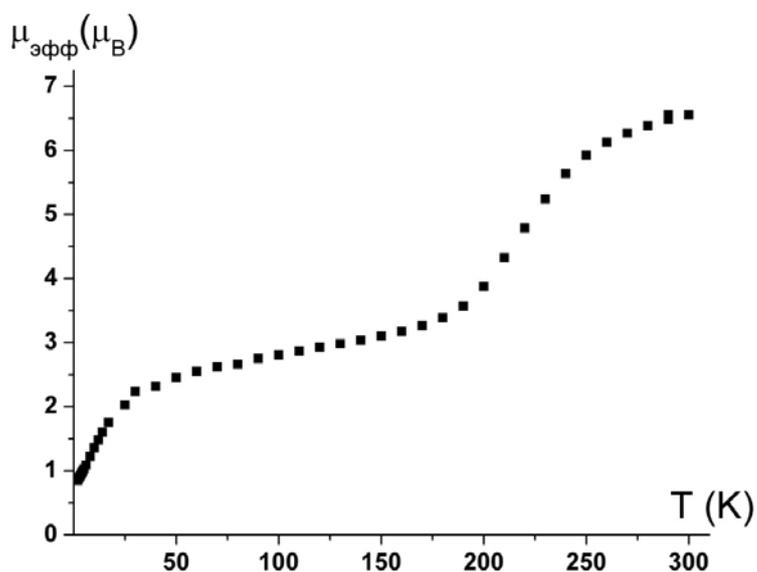


Рисунок 2.20. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса **XVI**

Высокотемпературное значение магнитного момента комплекса (при 300 К) составляет 6.55 μ_B , что близко к теоретической величине для системы $L[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2]_2$ (6.48 μ_B). При охлаждении до

250 К магнитный момент комплекса плавно снижается до 5.93 μ_B . Последующее снижение температуры приводит к резкому падению значения $\mu_{\text{эфф}}$ до 3.57 μ_B при 190 К. Далее следует плавное понижение магнитного момента в интервале 190-30 К до величины 2.24 μ_B , близкой к чисто спиновому значению для системы из двух невзаимодействующих неспаренных электронов (2.45 μ_B). В данном случае триплетное состояние системы ($S = 1$) соответствует низкотемпературной форме комплекса, в которой каждый из двух атомов трехвалентного низкоспинового кобальта связан с одним *o*-семихиноновым и одним катехолатным лигандами. В пределе низких температур (ниже 30 К) наблюдается резкое падение магнитного момента до величины 0.85 μ_B , обусловленное, вероятно, межмолекулярными обменными взаимодействиями антиферромагнитного характера. Анализируя полученные магнитные данные, мы полагаем, что основная доля молекул комплекса претерпевает редокс-изомерный переход в интервале 190-250 К.

Комплекс **XVII**, напротив, не демонстрирует термически-индуцированного редокс-процесса. Как показано на рисунке 2.21, значение эффективного магнитного момента комплекса при 300 К составляет 5.62 μ_B и равномерно снижается при охлаждении до 4.00 μ_B при 25 К. Указанные значения, а так же характер зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ свидетельствуют об антиферромагнитном обменном взаимодействии в комплексе. Количественные характеристики этого взаимодействия были рассчитаны в том же приближении, что и для всех вышеописанных бис-*o*-семихиноновых производных кобальта. Наилучшее воспроизведение экспериментальных данных было получено при следующих параметрах: $g_{\text{SQ}} = 2.00$ (фиксированное), $g_{\text{Co}||} = 2.00$, $g_{\text{Co}\perp} = 2.56$, $J_{\text{Co-Co}} = 0 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Co-SQ}} = -67.0 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{SQ-SQ}} = -155.0 \text{ см}^{-1}$, $D = 40.0 \text{ см}^{-1}$, $zJ = -1.5 \text{ см}^{-1}$, $\text{TIP} = 0.0006$, $R^2 = 6.75 \cdot 10^{-4}$. Соответствующая параметрам теоретическая кривая приведена на рисунке 2.21. Комментируя полученные расчетные данные, можно отметить, что комплекс **XVII** демонстрирует сравнительно сильное обменное взаимодействие между неспаренными электронами металла и лигандов, а так же сильный обмен лиганд-лиганд. Взаимодействие между ионами металла полностью отсутствует. При этом по сравнению с остальными ранее рассмотренными биядерными производными кобальта, в данном случае наблюдается сильный межмолекулярный антиферромагнитный обмен ($zJ = -1.5 \text{ см}^{-1}$).

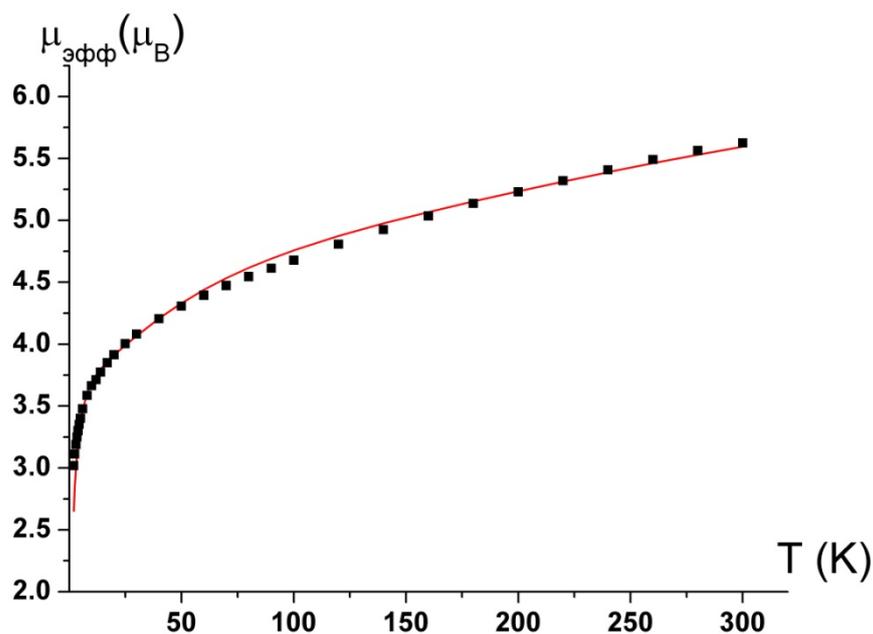


Рисунок 2.21. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса **XVII**

Как обсуждалось ранее в литературном обзоре, протекание редокс-изомерного процесса, а также его температурный интервал, определяется во многом электронным строением лигандов, входящих в состав комплекса. Поскольку электроноакцепторные свойства 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и 4,5-*N,N'*-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона отличаются незначительно, факт того, что комплексы **XVI** и **XVII** демонстрируют такое разное магнитное поведение, представляется нетривиальным. Мы предполагаем, что это объясняется различием геометрии координационного окружения атомов кобальта в указанных соединениях. Подобное явление наблюдалось ранее для гомолигандных производных вида $\text{Co}(\text{SQ})_3$. Так, комплекс $\text{Co}(\text{3,6-DBSQ})_3$ имеет октаэдрическую геометрию [32], в то время как аналогичный комплекс $\text{Co}(\text{pire-3,6-DBSQ})_3$ – тригонально-призматическую [33].

В отличие от комплекса **XVII**, производные с более электроноакцепторными *о*-хинонами подвергаются редокс-изомерному превращению в широком температурном интервале. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса **XVIII** приведена на рисунке 2.22.

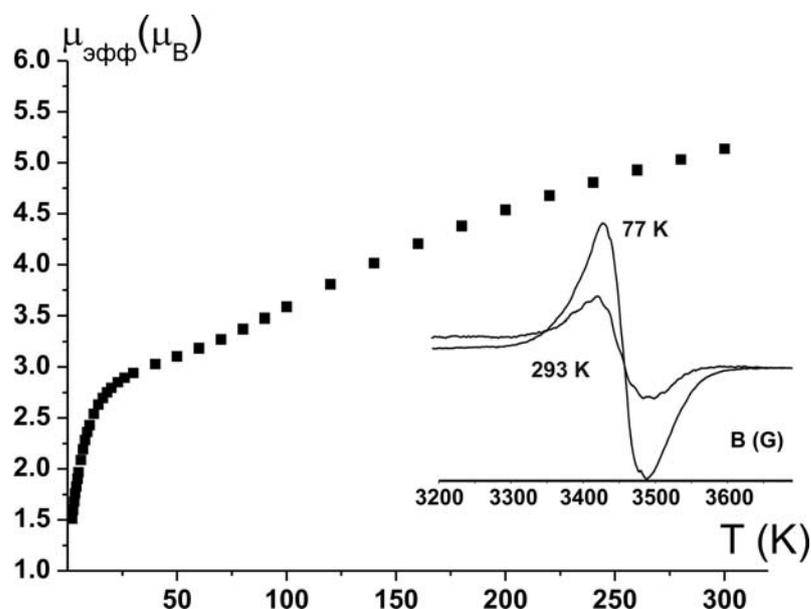


Рисунок 2.22. Температурная зависимость эффективного магнитного момента и спектры ЭПР порошка комплекса XVIII при 77 К и 293 К

Высокотемпературное значение магнитного момента комплекса лежит значительно ниже ожидаемого для системы $L[Co^{II}(SQ)_2]_2$ (и наблюдаемого для комплекса XVI) и составляет $5.14 \mu_B$. Охлаждение образца приводит к снижению значения $\mu_{эфф}$ до $2.90 \mu_B$ при 25 К, причем на зависимости $\mu_{эфф}(T)$ можно выделить два интервала (25-150 К и 150-300 К), характеризующихся различной интенсивностью роста магнитного момента с температурой. В пределе низких температур (ниже 25 К) наблюдается резкое падение $\mu_{эфф}$, вероятно, обусловленное межмолекулярными обменными взаимодействиями. Наблюдаемое магнитное поведение комплекса XVIII объясняется, как мы полагаем, протеканием редокс-изомерного перехода в широком температурном диапазоне. При этом полная конверсия низкотемпературной формы в высокотемпературную при 300 К не достигается, о чем свидетельствует низкое значение эффективного магнитного момента системы ($5.14 \mu_B$), а также наличие в ИК-спектре комплекса при комнатной температуре полос, отвечающих колебаниям связей С-О в *o*-хиноновых лигандах в дианионном состоянии. Наличие двух участков на кривой $\mu_{эфф}(T)$ может объясняться неоднородностью кристаллического строения комплекса, обусловленной сосуществованием в одной решетке нескольких пространственных изомеров, подвергающихся редокс-изомерному превращению при разных температурах.

В пользу указанной интерпретации свидетельствуют так же данные ЭПР-спектроскопии. При 77 К спектр комплекса представляет собой одиночную линию шириной ~ 59 Гс (Рисунок 2.22). Нагревание до комнатной температуры приводит к снижению интенсивности сигнала, сопровождающемуся незначительным уширением линии в спектре до ~ 67 Гс. Как было показано выше, подобная температурная зависимость спектра ЭПР (характерная для редокс-

изомерных комплексов кобальта) отражает снижение содержания низкоспиновой (*o*-семихинон-катехолатной) формы комплекса с ростом температуры.

Дальнейшее повышение акцепторности *o*-хиноновых лигандов в комплексе не приводит к существенному изменению магнитных свойств. Так, соединение **XIX** на основе 6-бром-3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (самого акцепторного *o*-хинона из используемых в данной работе) так же существует при комнатной температуре в виде смеси двух редокс-изомеров. Об этом свидетельствует низкое значение эффективного магнитного момента комплекса при 300 К (5.37 μ_B) (Рисунок 2.23).

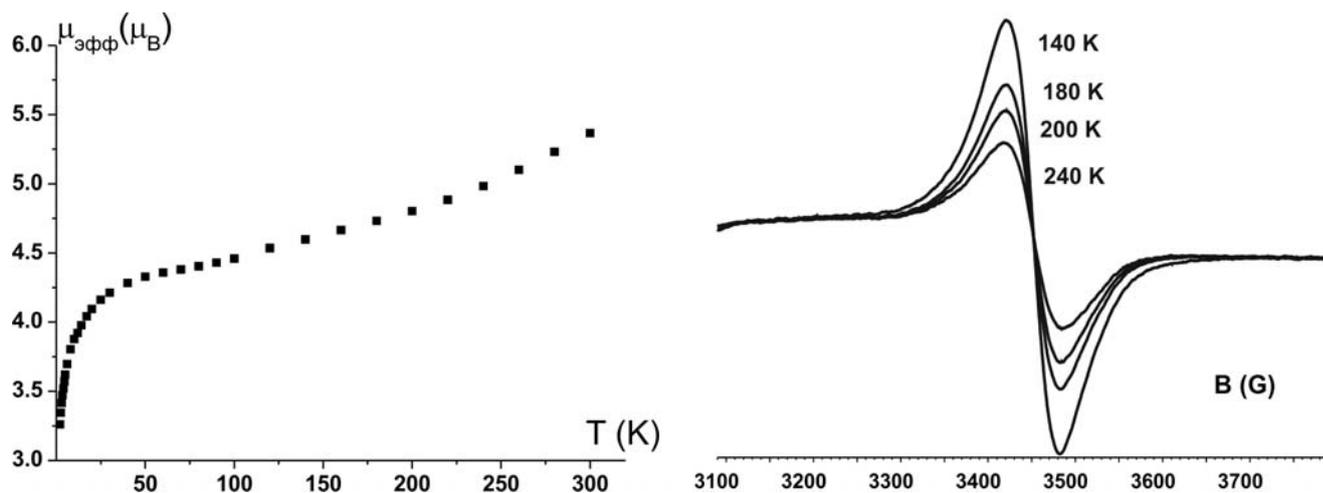


Рисунок 2.23. Температурные зависимости эффективного магнитного момента (слева) и спектров ЭПР порошка комплекса **XIX** (справа)

В данном случае магнитный момент комплекса плавно снижается при охлаждении, достигая значения 4.16 μ_B при 25 К. В целом зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ имеет характерный вид для редокс-изомерных комплексов кобальта с широким температурным интервалом перехода. Необычным, однако, является наблюдаемое низкотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$, существенно превышающее чисто спиновую величину, отвечающую системе из двух невзаимодействующих электронов, то есть форме $L[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})]_2$ (2.45 μ_B). Данное несоответствие (как и в случае комплексов **XI** и **XII**) может объясняться тем, что в системе даже при низких температурах присутствует непревращающаяся примесь высокоспиновой формы комплекса, вносящая вклад в общий магнитный момент системы. Широкий интервал редокс-изомерного перехода в данном случае может быть обусловлен существованием в одной кристаллической решетке нескольких пространственных изомеров комплекса.

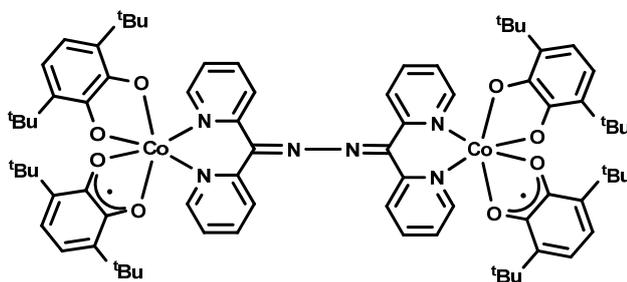
Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных установлено, что комплексы на основе бис(пиридин-2-илметил)бифенилендиамина (за исключением производного с 4,5-*N,N'*-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном) демонстрируют протекание редокс-изомерного превращения. В данном случае однозначное определение

закономерности влияния электроноакцепторных свойств *o*-хинонового лиганда в комплексе на температуру редокс-перехода осложняется вкладом структурных факторов.

2.4.5. Структура и свойства биядерного комплекса кобальта на основе бис(дипиридин-2-илметилена)гидразина

Получен биядерный комплекс кобальта **XX**, в котором в роли мостикового N-донорного лиганда выступает продукт конденсации гидразина и ди(2-пиридил)кетона - бис(дипиридин-2-илметилена)гидразин (bmdh) (Схема 2.11).

Схема 2.11.



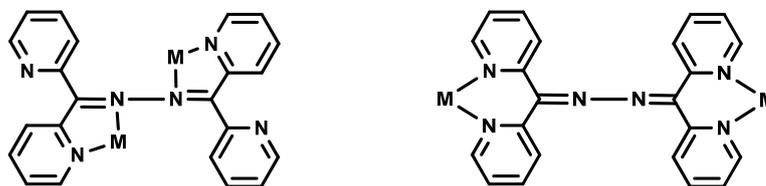
Соединение **XX** было синтезировано по реакции трис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихинолята)кобальта(III) с указанным нейтральным лигандом при соотношении реагентов 2:1 в смеси ТГФ/*n*-гексан. Комплекс был выделен в виде поликристаллического вещества темно-зеленого цвета. Соединение устойчиво к кислороду и влаге воздуха, растворимо в ТГФ и хлористом метилена и нерастворимо в диэтиловом эфире, толуоле и предельных углеводородах.

ИК-спектр полученного комплекса содержит набор полос, характерный для смешанно-валентных *o*-семихинон-катехолатных комплексов переходных металлов. Так, наибольшей интенсивностью обладают полосы, соответствующие колебаниям одинарных (1280 см^{-1}) и полуторных (1460 см^{-1}) связей C-O. Кроме того, в области $1550\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы колебаний двойных C-N-связей в N-донорном лиганде. Спектр комплекса в ближнем ИК-диапазоне ($4000\text{-}5000\text{ см}^{-1}$) характеризуется наличием широкой полосы, отвечающей переносу заряда между лигандами в разных редокс-состояниях. Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии можно сделать вывод о том, что при комнатной температуре полученный комплекс отвечает зарядовому распределению $L[\text{Co}(\text{SQ})(\text{Cat})]_2$.

Следует отметить, что указанный нейтральный лиганд (bmdh) отличается от всех вышеописанных иминоперидинов своей координационной вариативностью [102]. Иными словами, его структура предполагает несколько возможностей координации на металл. Если рассматривать его как бидентатный лиганд, то можно выделить два хелатных узла, потенциально способных к координации – иминоперидиновый и дипиридилкетоназиновый

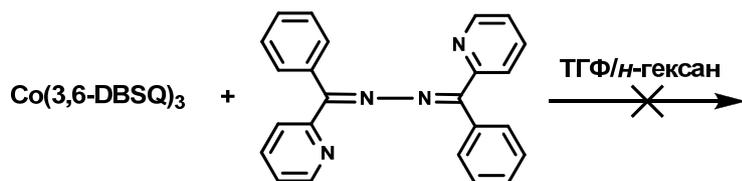
(Схема 2.12). Кроме того, при координации металла по иминопиридиновому узлу «свободный» атом азота в пиридиновом кольце остается способным к координации, что может приводить к образованию олигомерных или полимерных структур.

Схема 2.12.



Поскольку получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, нам не удалось, возникла необходимость косвенного уточнения строения полученного комплекса. С этой целью была проведена модельная реакция трис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолята)кобальта(III) со структурным аналогом *bmdh* – бис(фенил(пиридин-2-ил)метил)ен)гидразином (Схема 2.13). Строение этого лиганда предполагает лишь один способ координации – хелатное связывание атома металла с иминопиридиновым узлом.

Схема 2.13.



Реакция проводилась в тех же условиях, что и для комплекса **XX**. В результате из реакционной смеси был выделен исходный трис-*о*-семихинолят кобальта. Тот факт, что взаимодействия не происходит, обусловлен, как мы полагаем, стерическими факторами: фенильные группировки создают пространственные затруднения для подхода объемных частиц $[\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2]$, образующихся при диссоциации исходного трис-*о*-семихинолята в растворе, к хелатным иминопиридиновым узлам. Структурная аналогия двух описанных N-донорных лигандов позволяет предположить, что в случае *bmdh* иминопиридиновый узел так же не способен координироваться на объемные металлофрагменты. Таким образом, можно заключить, что строение комплекса **XX** соответствует представленному на схеме 2.11.

Температурная зависимость спектра ЭПР поликристаллического образца комплекса **XX** приведена на рисунке 2.24. При 140 К спектр представляет собой одиночную линию шириной ~29 Гс. Нагревание образца приводит к снижению интегральной интенсивности сигнала и уширению линии (~62 Гс при 300 К). Как обсуждалось ранее, подобные изменения в спектре обусловлены снижением содержания низкспиновой *о*-семихинон-катехолатной формы комплекса в результате протекания термически-индуцированного редокс-изомерного превращения. Наличие слабого сигнала в спектре при 300 К говорит о незавершенности этого

превращения. Иными словами, твердые образцы комплекса **XX** при комнатной температуре представляют собой смесь двух его редокс-изомерных форм.

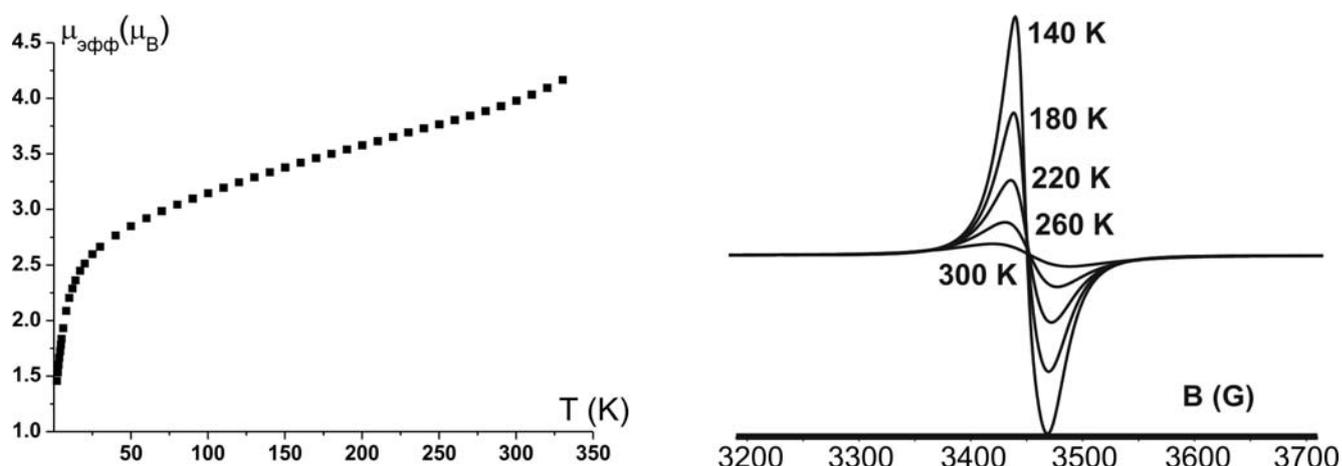


Рисунок 2.24. Температурные зависимости эффективного магнитного момента (слева) и спектров ЭПР порошка комплекса **XX** (справа)

Результаты измерения статической магнитной восприимчивости комплекса **XX** согласуются с данными спектроскопии ЭПР. Низкотемпературное значение эффективного магнитного момента комплекса составляет $2.59 \mu_B$, что близко к чисто спиновому значению $\mu_{\text{эфф}}$ для низкоспиновой формы комплекса, в которой каждый из двух атомов кобальта связан с одним *o*-семихиноновым и одним катехолатным лигандами. При повышении температуры магнитный момент равномерно растет, достигая значения $4.16 \mu_B$ при 330 K. Приведенное высокотемпературное значение существенно ниже ожидаемого для высокоспиновой бис-*o*-семихиноновой формы комплекса ($6.48 \mu_B$), что согласуется с наличием слабого сигнала в спектре ЭПР и объясняется незавершенностью редокс-изомерного превращения в исследуемом интервале температур. Следует отметить, что, как и в случае вышеописанных биядерных редокс-изомерных комплексов кобальта, на кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ плато, отвечающее нахождению всех молекул комплекса в низкоспиновой форме, не наблюдается, что не позволяет точно определить температуру начала редокс-превращения. На основании магнетохимических данных можно заключить, что комплекс **XX** демонстрирует протекание редокс-процесса в широком температурном интервале.

Глава III. Экспериментальная часть

Все операции по синтезу *o*-семихиноновых комплексов переходных металлов проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Все используемые в работе органические растворители очищали и сушили в соответствии со стандартными методиками [112,113]. Коммерчески доступные реактивы (безводные дихлориды кобальта, марганца, железа, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразин, 2-пиридинкарбоксальдегид, гидразин гидрат, *n*-фенилендиамин, бензидин, ди(2-пиридил)кетон) использовали без дополнительной очистки. Трис-*o*-семихиноновые комплексы кобальта [32,33], бис-*o*-семихиноновый комплекс никеля [35], *o*-семихинон-катехолатный комплекс марганца [22], а так же бис-бидентатные иминопиридиновые лиганды [102,108,109] были получены по известным методикам. Тетраподальный лиганд (pyN_4) был синтезирован в лаборатории проф. Андреаса Громанна (Andreas Grohmann) (Технический Университет, г. Берлин). Амальгамы металлов получали согласно рекомендациям [114].

ИК-спектры регистрировали в вазелиновом масле в кюветах из KBr на ИК-Фурье-спектрометрах ФСМ-1201 (диапазон 4000–450 cm^{-1}), а также на Bruker Vertex 70 (диапазон 12000–4000 cm^{-1}). С, Н, N - анализ был проведен на элементном анализаторе Euro EA 3000. Спектры ЭПР были зафиксированы на спектрометре Bruker-EMX (рабочая частота ~ 9.7 ГГц). В качестве стандарта при определении *g*-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ, $g = 2.0037$). Спектры ЯМР регистрировали в CDCl_3 на приборе Bruker DPX-200 (200 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан.

Измерения статической магнитной восприимчивости комплексов были проведены в Международном Томографическом Центре Сибирского Отделения Российской академии наук (г. Новосибирск) на MPMS-5S SQUID магнетометре (магнитное поле 0.5 Тл) в температурном интервале 2-330 К. Компьютерное моделирование магнитных свойств комплексов и определение параметров обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в них проведено с помощью программных средств Mjollnir [115].

Рентгеноструктурный анализ комплексов **IV**, **VII**, **IX** и **XIII** проведен на дифрактометрах Smart Apex (Bruker AXS), Oxford Diffraction (Gemini S) и Bruker D8 Quest. Кристаллографические данные для полученных соединений, а также основные детали рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур приведены в таблице 3.1. Структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов с использованием программы SHELXTL.

Для изучения температурных зависимостей теплоемкости комплексов $(\text{pyN}_4)[\text{Co}(\text{3,6-DBSQ})_2]_2$, **I** и **II** в интервале температур 7-350 К применяли теплофизическую полностью автоматизированную установку БКТ-3 (адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный в АОЗТ "Термис"). Измерения проводились в Институте Химии при ННГУ им. Н.И.Лобачевского (г. Нижний Новгород).

Таблица 3.1. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	(PyN ₄)[Co(3,6-DBSQ) (3,6-DBCat)] ₂	(PyN ₄)[Co(3,6-DBSQ) ₂] ₂	(bppz)[Co(pipe-3,6-DBSQ) ₂] ₂ ·pipe-3,6-DBQ (IV)
Формула	C ₇₅ H ₁₁₇ Co ₂ N ₅ O ₈	C ₇₅ H ₁₁₇ Co ₂ N ₅ O ₈	C ₁₀₄ H ₁₄₀ Co ₂ N ₁₄ O ₁₀
Молекулярная масса	1334.60	1334.60	1864.15
Температура, К	100	250	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	14.8394(2)	15.0522(6)	31.7683(16)
<i>b</i> , Å	15.0030(2)	15.0577(5)	19.9500(10)
<i>c</i> , Å	18.2264(3)	19.0464(7)	31.6191(16)
α, град	71.075(1)	71.394(2)	90
β, град	72.214(1)	71.491(2)	100.7830(10)
γ, град	83.810(1)	83.060(2)	90
Объём, Å ³	3654.9(1)	3878.7(2)	19685.6(17)
<i>Z</i>	2	2	8
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1.213	1.143	1.258
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.510	0.480	0.402
Общее число измеренных отражений	65306	73653	98246
Число независимых отражений	16330	16973	19283
Число уточняемых параметров	921	1032	1271
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0565	0.0405	0.0597/0.1706
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1236	0.1103	0.0758/0.1812
GOF(<i>F</i> ²)	1.074	1.015	1.078
Остаточная электронная плотность, е·Å ³	1.237/-0.887	0.292/-0.313	0.946/-0.608

Продолжение таблицы 3.1.

Соединение	(bmph)[Co(pipe-3,6-DBSQ) ₂] ₂ (VII)	(bmpp)[Co(3,6-DBSQ) ₂] ₂ ·2C ₇ H ₈ ·Et ₂ O (IX·2C ₇ H ₈ ·Et ₂ O)	(bmpp)[Mn(3,6-DBSQ) ₂] ₂ ·2Et ₂ O (XIII·2Et ₂ O)
Формула	C ₈₄ H ₁₁₄ Co ₂ N ₁₂ O ₈	C ₉₉ H ₁₂₈ Co ₂ N ₄ O ₉	C ₈₂ H ₁₁₄ Mn ₂ N ₄ O ₁₀
Молекулярная масса	1537.73	1635.91	1425.65
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
а, Å	11.48183(18)	10.1147(4)	12.695(4)
б, Å	11.66518(19)	13.3341(6)	14.854(4)
с, Å	16.6376(2)	17.7612(5)	21.447(3)
α, град	93.3515(12)	89.399(3)	90
β, град	107.4749(13)	80.523(3)	102.49(2)
γ, град	105.0500(14)	74.561(4)	90
Объём, Å ³	2030.00(6)	2276.10(16)	3948.6(18)
Z	1	1	2
d _{выч} , г/см ³	1.258	1.193	1.199
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.471	0.422	0.378
Общее число измеренных отражений	41514	37462	18292
Число независимых отражений	11811	9889	6902
Число уточняемых параметров	493	571	456
R ₁ /wR ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0468/0.1053	0.0676/0.1823	0.0646/0.0872
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0697/0.1139	0.0888/0.2007	0.1144/0.0980
GOF(F ²)	1.034	1.060	1.014
Остаточная электронная плотность, е·Å ³	0.505/-0.366	1.239/-0.740	0.613/-0.475

Синтез комплексов

с 2,6-бис-(тетраметил-1,3-диамино-изо-пропил)пиридином

Комплекс I. (2,6-бис-(тетраметил-1,3-диамино-изо-пропил)пиридин)бис-(бис-(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

К раствору 0.193 г (0.2 ммоль) трис-(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолята)кобальта(III) в ~ 10 мл диэтилового эфира приливали раствор 0.032 г (0.105 ммоль, 5%-ный избыток) руN_4 в ~ 20 мл *n*-гептана. Полученный раствор концентрировали до объема 20 мл. После упаривания раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Выпавший мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета отфильтровывали, промывали холодным гептаном и сушили в вакууме. Выход 0.116 г (70.0 %).

Вычислено для $\text{C}_{91}\text{H}_{141}\text{Co}_2\text{N}_{13}\text{O}_8$ (%): С, 65.72; Н, 8.55; Со, 7.09; N, 10.95; О, 7.70. Найдено (%): С, 65.58; Н, 8.86; N, 10.74.

ИК (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 1579 ср., 1550 сл., 1459 с., 1447 с., 1388 с., 1358 с., 1350 с., 1313 сл., 1289 сл., 1246 сл., 1222 ср., 1207 сл., 1195 ср., 1172 с., 1060 с., 1045 с., 999 с., 964 сл., 936 сл., 897 сл., 854 с., 816 ср., 768 с., 751 сл., 651 ср.

Комплекс II. (2,6-бис-(тетраметил-1,3-диамино-изо-пропил)пиридин)бис-(бис-(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

К раствору 0.085 г (0.25 ммоль) октакарбонила дикобальта в 15 мл толуола добавляли раствор 0.092 г (0.27 ммоль, 8%-ный избыток) руN_4 в 10 мл толуола. Затем в эту ампулу приливали раствор 0.255 г (1.00 ммоль) 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в 10 мл толуола. Содержимое ампулы перемешивали в течение часа, периодически удаляя из нее выделяющийся в ходе реакции оксид углерода(II). После окончания реакции растворитель удаляли, сухой остаток растворяли в 15 мл диэтилового эфира. Далее к полученному раствору добавляли 20 мл гептана, затем раствор концентрировали до объема 20 мл. После упаривания раствор сутки выдерживали при комнатной температуре. Выпавший мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0.149 г (40.5 %).

Вычислено для $\text{C}_{75}\text{H}_{113}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_5\text{O}_8$ (%): С, 61.16; Н, 7.73; Cl, 9.63; Со, 8.00; N, 4,76; О, 8.69. Найдено (%): С, 60.80; Н, 7.88; Cl, 9.27; Со, 8.23.

ИК (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 1612 сл., 1593 сл., 1577 сл., 1556 сл., 1504 сл., 1456 с., 1355 ср., 1290 ср., 1263 сл., 1219 сл., 1188 сл., 1140 сл., 1030 ср., 1001 ср., 974 ср., 924 сл., 858 сл., 841 ср., 808 сл., 762 ср., 669 сл.

Синтез комплексов

с 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразином

Комплекс III·3,6-DBQ. (2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразин)бис-(бис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон)

К раствору 0.144 г (0.2 ммоль) трис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолята)кобальта(III) в 10 мл диэтилового эфира приливали раствор 0.026 г (0.110 ммоль, 10%-ный избыток) 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразина в 10 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение двух часов, затем удаляли растворитель, сухой остаток растворяли в *n*-гексане. Полученный раствор выдерживали при температуре -5°C в течение суток. Выпавший поликристаллический осадок темно-зеленого цвета отфильтровывали, промывали холодным *n*-гексаном и сушили в вакууме. Выход 0.094 г (65.0 %).

Вычислено для C₈₄H₁₁₀Co₂N₄O₁₀ (%): C, 69.40; H, 7.63; Co, 8.11; N, 3.85; O, 11.01. Найдено (%): C, 69.47; H, 7.66; N, 3.78.

ИК (вазелиновое масло, ν , см⁻¹): 1685 ср., 1580 сл., 1515 сл., 1450 с., 1385 с., 1350 с., 1325 сл., 1275 сл., 1200 ср., 1175 с., 1055 с., 1000 с., 975 сл., 940 сл., 850 с., 815 ср., 770 с., 580 сл., 540 сл.

Комплекс III. (2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразин)бис-(бис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

В ампулу, содержащую избыток амальгамы таллия, помещали свежеприготовленный раствор 0.17 г (0.77 ммоль) 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в ~15 мл ТГФ. Содержимое ампулы интенсивно перемешивали до тех пор, пока цвет раствора полностью не сменился с сине-зеленого на оранжевый. Затем полученный раствор катехолата диталлия осторожно декантировали в другую ампулу, амальгаму таллия промывали тетрагидрофураном. К раствору катехолата диталлия добавляли раствор 0.17 г (0.77 ммоль) 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в ~15 мл ТГФ. Полученный сине-зеленый раствор *о*-семихинолята таллия добавляли при перемешивании в ампулу, содержащую 0.1 г (0.77 ммоль) безводного дихлорида кобальта в ~10 мл ТГФ. При добавлении из реакционной смеси начинал выпадать серый мелкодисперсный осадок хлорида таллия. В эту же ампулу добавляли раствор 0.09 г (0.38 ммоль) 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразина в ~10 мл ТГФ. При добавлении реакционная смесь приобретала фиолетовую окраску. Затем из реакционной смеси упаривали ТГФ, твердый остаток растворяли при нагревании в *n*-гексане, хлорид таллия (нерастворяющийся в *n*-гексане) отделяли фильтрованием. Полученный раствор выдерживали в течение суток при 4°C. Выпавший темно-фиолетовый мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали холодным *n*-гексаном и сушили в вакууме. Выход 0.359 г (76.7 %).

Вычислено для $C_{70}H_{90}Co_2N_4O_8$ (%): С, 68.17; Н, 7.36; Со, 9.56; N, 4.54; О, 10.38. Найдено (%): С, 68.31; Н, 7.07; N, 4.35.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1580 сл., 1515 сл., 1450 с., 1385 с., 1350 с., 1325 сл., 1275 сл., 1200 ср., 1175 с., 1055 с., 1000 с., 975 сл., 940 сл., 850 с., 815 ср., 770 с., 580 сл., 540 сл.

Комплекс IV·pire-3,6-DBQ. (2,3-бис(пиридин-2-ил)пиазин)бис-(бис-(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон)

К раствору 0.193 г (0.2 ммоль) трис-(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолята)кобальта(III) в 10 мл диэтилового эфира приливали раствор 0.026 г (0.11 ммоль, 10%-ный избыток) 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиазина в 10 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение двух часов, затем удаляли растворитель, сухой остаток растворяли в *n*-гексане. Полученный раствор выдерживали при температуре $-5^{\circ}C$ в течение суток. Выпавший поликристаллический осадок темно-синего цвета отфильтровывали, промывали холодным *n*-гексаном и сушили в вакууме. Монокристаллический образец комплекса, пригодный для рентгеноструктурного анализа, получали медленной кристаллизацией из *n*-гексана. Выход 0.130 г (70.0 %).

Вычислено для $C_{104}H_{140}Co_2N_{14}O_{10}$ (%): С, 67.01; Н, 7.57; Со, 6.32; N, 10.52; О, 8.58. Найдено (%): С, 67.31; Н, 7.68; N, 10.41.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1675 ср., 1595 сл., 1510 сл., 1410 с., 1390 с., 1360 с., 1350 с., 1315 сл., 1290 сл., 1220 ср., 1175 с., 1060 с., 1045 с., 1000 с., 965 сл., 940 сл., 855 с., 820 ср., 780 ср., 770 с., 585 сл., 540 сл.

Комплекс IV. (2,3-бис(пиридин-2-ил)пиазин)бис-(бис-(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

В ампулу, содержащую избыток амальгамы таллия, помещали свежеприготовленный раствор 0.23 г (0.77 ммоль) 4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в ~15 мл ТГФ. Содержимое ампулы интенсивно перемешивали до тех пор, пока цвет раствора полностью не сменился с сине-зеленого на оранжевый. Затем полученный раствор катехолата диталлия осторожно декантировали в другую ампулу, амальгаму таллия промывали тетрагидрофураном. К раствору катехолата диталлия добавляли раствор 0.23 г (0.77 ммоль) 4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в ~15 мл ТГФ. Полученный сине-зеленый раствор *о*-семихинолята таллия добавляли при перемешивании в ампулу, содержащую 0.1 г (0.77 ммоль) безводного дихлорида кобальта в ~10 мл ТГФ. При добавлении из реакционной смеси начинал выпадать серый мелкодисперсный осадок хлорида таллия. В эту же ампулу добавляли раствор 0.09 г (0.38 ммоль) 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиазина в ~ 10 мл ТГФ. При добавлении

реакционная смесь приобретала фиолетовую окраску. Затем из реакционной смеси упаривали ТГФ, твердый остаток растворяли при нагревании в *n*-гексане, хлорид таллия (нерастворяющийся в *n*-гексане) отделяли фильтрованием. Полученный раствор выдерживали в течение суток при 4°C. Выпавший темно-синий поликристаллический осадок отфильтровывали, промывали холодным *n*-гексаном и сушили в вакууме. Выход 0.480 г (81.0 %).

Вычислено для C₈₆H₁₁₄Co₂N₁₂O₈ (%): C, 66.14; H, 7.36; Co, 7.55; N, 10.76; O, 8.20. Найдено (%): C, 66.31; H, 7.58; N, 10.44.

ИК (вазелиновое масло, ν , см⁻¹): 1595 сл., 1510 сл., 1410 с., 1390 с., 1360 с., 1350 с., 1315 сл., 1290 сл., 1220 ср., 1175 с., 1060 с., 1045 с., 1000 с., 965 сл., 940 сл., 855 с., 820 ср., 780 ср., 770 с., 585 сл., 540 сл.

Комплекс V·4-Cl-3,6-DBQ. (2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразин)бис-(бис-(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон) кобальт(II))(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон)

К раствору 0.164 г (0.2 ммоль) трис-(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолята)кобальта(III) в 10 мл диэтилового эфира приливали раствор 0.026 г (0.11 ммоль, 10%-ный избыток) 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразина в 10 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение двух часов, затем удаляли растворитель, сухой остаток растворяли в *n*-гексане. Полученный раствор выдерживали при температуре -5°C в течение суток. Выпавший мелкокристаллический порошок светло-зеленого цвета отфильтровывали, промывали холодным *n*-гексаном и сушили в вакууме. Выход 0.039 г (47.0 %).

Вычислено для C₈₄H₁₀₅Cl₅Co₂N₄O₁₀ (%): C, 62.05; H, 6.51; Cl, 10.90; Co, 7.25; N, 3.45; O, 9.84. Найдено (%): C, 61.97; H, 6.36; Cl, 10.78, Co, 7.35.

ИК (вазелиновое масло, ν , см⁻¹): 1660 ср., 1600 сл., 1500 сл., 1445 с., 1390 с., 1350 с., 1315 сл., 1275 сл., 1220 ср., 1170 с., 1050 с., 1000 с., 975 сл., 940 сл., 860 с., 810 ср., 780 ср., 770 с., 575 сл., 535 сл.

Комплекс V. (2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразин)бис-((4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-катехол)кобальт(III))

К раствору 0.085 г (0.25 ммоль) октакарбонила дикобальта в 15 мл толуола добавляли раствор 0.063 г (0.27 ммоль, 8%-ный избыток) 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразина. Затем в эту ампулу приливали раствор 0.255 г (1.00 ммоль) 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в толуоле. Содержимое ампулы перемешивали в течение часа, периодически удаляя из нее выделяющийся в ходе реакции оксид углерода(II). После окончания реакции растворитель удаляли, сухой остаток растворяли в 5 мл хлористого метилена. Полученный раствор сутки

выдерживали при температуре -30°C . Выпавший мелкокристаллический порошок светло-зеленого цвета отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0.061 г (35.6 %).

Вычислено для $\text{C}_{70}\text{H}_{86}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (%): C, 61.32; H, 6.32; Cl, 10.34; Co, 8.60; N, 4.09; O, 9.34. Найдено (%): C, 61.05; H, 6.20; Cl, 10.58; Co, 8.85.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1600 сл., 1500 сл., 1445 с., 1390 с., 1350 с., 1315 сл., 1275 сл., 1220 ср., 1170 с., 1050 с., 1000 с., 975 сл., 940 сл., 860 с., 810 ср., 780 ср., 770 с., 575 сл., 535 сл.

Синтез комплексов с бис(пиридин-2-илметилен)гидразином

Комплекс VI. (бис(пиридин-2-илметилен)гидразин)бис-(бис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

К раствору 0.100 г (0.14 ммоль) трис(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта в ~ 10 мл диэтилового эфира приливали раствор 0.016 г (0.08 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)гидразина в ~ 10 мл диэтилового эфира. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Выпавший поликристаллический осадок темно-зеленого цвета отфильтровывали, промывали холодным диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.082 г (97.6 %).

Вычислено для $\text{C}_{68}\text{H}_{90}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (%): C, 67.54; H, 7.50; Co, 9.75; N, 4.63; O, 10.58. Найдено (%): C, 67.28; H, 7.23; N, 4.71.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1625 сл., 1585 сл., 1545 сл., 1440 с., 1350 ср., 1300 сл., 1280 сл., 1200 сл., 1120 сл., 955 ср., 890 сл., 825 сл., 770 сл., 655 сл., 505 сл.

Комплекс VII. (бис(пиридин-2-илметилен)гидразин)бис-(бис-(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.1 г (0.1 ммоль) трис(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта с 0.012 г (0.057 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)гидразина аналогично комплексу VI. Продукт выделяли из диэтилового эфира в виде темно-зеленых кристаллов. Выход 0.120 г (77 %).

Вычислено для $\text{C}_{84}\text{H}_{114}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_8$ (%): C, 65.61; H, 7.47; Co, 7.67; N, 10.93; O, 8.32. Найдено (%): C, 65.38; H, 7.25; N, 10.70.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1625 сл., 1585 сл., 1545 сл., 1455 с., 1355 ср., 1295 сл., 1270 сл., 1190 сл., 1125 сл., 945 ср., 885 сл., 825 сл., 770 сл., 660 сл., 515 сл.

Комплекс VIII. (бис(пиридин-2-илметилен)гидразин)бис-(бис-(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.085 г (0.25 ммоль) октакарбонила дикобальта с 0.254 г (1 ммоль) 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и 0.057 (0.27 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)гидразина аналогично комплексу V. Комплекс выделяли из хлористого метилена в виде мелкокристаллического порошка темно-зеленого цвета. Выход 0.208 г (63.6 %).

Вычислено для $C_{68}H_{86}Cl_4Co_2N_4O_8$ (%): C, 60.63; H, 6.43; Cl, 10.53; Co, 8.75; N, 4.16; O, 9.50. Найдено (%): C, 60.40; H, 6.28; Cl, 10.30; Co, 8.55.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1675 сл., 1585 сл., 1560 сл., 1450 с., 1365 ср., 1300 ср., 1265 сл., 1225 ср., 1185 сл., 1140 сл., 1100 сл., 1030 сл., 975 ср., 955 сл., 890 сл., 865 сл., 845 ср., 810 сл., 765 ср., 740 сл., 670 сл., 640 сл., 575 сл., 535 сл., 505 сл.

Синтез комплексов с бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамином

Комплекс IX. (бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамин)бис-(бис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.1 г (0.14 ммоль) трис(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта с 0.022 г (0.08 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамина аналогично комплексу VI. Комплекс выделяли из *n*-гептана в виде темно-зеленого мелкокристаллического порошка. Выход 0.61 г (68 %).

Кристаллы, пригодные для РСА, были получены медленной кристаллизацией из смеси диэтиловый эфир/толуол.

Вычислено для $C_{99}H_{128}Co_2N_4O_9$ (%): C, 69.14; H, 7.37; Co, 9.17; N, 4.36; O, 9.96. Найдено (%): C, 68.88; H, 7.15; N, 4.55.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1595 сл., 1545 ср., 1445 с., 1355 ср., 1270 сл., 1205 сл., 1155 сл., 1020 сл., 955 ср., 840 сл., 825 сл., 770 сл., 730 ср., 695 сл., 655 сл., 560 сл.

Комплекс X. (бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамин)бис-(бис-(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.1 г (0.1 ммоль) трис(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта с 0.016 г (0.057 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамина аналогично комплексу VI. Комплекс выделяли из

диэтилового эфира в виде темно-зеленого мелкокристаллического порошка. Выход 0.055 г (66.2 %).

Вычислено для $C_{90}H_{118}Co_2N_{12}O_8$ (%): C, 66.98; H, 7.37; Co, 7.30; N, 10.41; O, 7.93. Найдено (%): C, 66.65; H, 7.15; N, 10.25.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1590 сл., 1500 сл., 1390 ср., 13570 ср., 1350 ср., 1290 сл., 1220 сл., 1175 сл., 1060 ср., 1050 ср., 1000 ср., 935 сл., 855 сл., 840 сл., 820 сл., 770 ср., 585 сл., 565 сл., 540 сл.

Комплекс XI. (бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамин)бис-((4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-катехол)кобальт(III))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.085 г (0.25 ммоль) октакарбонила дикобальта с 0.254 г (1 ммоль) 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и 0.077 (0.27 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамина аналогично комплексу V. Комплекс выделяли из *n*-гептана в виде темно-зеленых кубических кристаллов. Выход 0.242 г (68.1 %).

Вычислено для $C_{74}H_{90}Cl_4Co_2N_4O_8$ (%): C, 62.45; H, 6.37; Cl, 9.96; Co, 8.28; N, 3.94; O, 8.99. Найдено (%): C, 62.18; H, 6.15; Cl, 10.25; Co, 8.55.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1600 сл., 1560 сл., 1500 ср., 1445 с., 1365 с., 1290 ср., 1260 ср., 1205 ср., 1155 сл., 1140 сл., 1035 сл., 980 ср., 950 сл., 840 ср., 775 ср., 740 сл., 670 сл., 590 сл.

Комплекс XII. (бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамин)бис-((4,5-ди-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)(4,5-ди-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-катехол)кобальт(III))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.085 г (0.25 ммоль) октакарбонила дикобальта с 0.289 г (1 ммоль) 4,5-ди-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и 0.077 (0.27 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамина аналогично комплексу V. Комплекс выделяли из толуола в виде зелено-коричневого мелкокристаллического порошка. Выход 0.307 г (78.7 %).

Вычислено для $C_{74}H_{86}Cl_8Co_2N_4O_8$ (%): C, 56.94; H, 5.55; Cl, 18.17; Co, 7.55; N, 3.59; O, 8.20. Найдено (%): C, 56.78; H, 5.29; Cl, 18.35; Co, 7.31.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1625 сл., 1600 сл., 1565 сл., 1410 ср., 1395 ср., 1365 с., 1300 сл., 1245 сл., 1230 ср., 1205 ср., 1145 сл., 1035 сл., 975 сл., 950 сл., 920 сл., 840 ср., 795 сл., 775 ср., 645 сл., 590 сл., 565 сл., 530 сл.

Комплекс XIII. (бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамин)бис-(бис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)марганец(II))

К раствору 0.150 г (0.24 ммоль) бис-тетрагидрофураната (3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)(3,6-ди-*трет*-бутил-катехолата) марганца(III) в ~ 10 мл диэтилового эфира приливали раствор 0.040 г (0.14 ммоль, ~14%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамина в ~ 10 мл диэтилового эфира. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Выпавшие ромбовидные кристаллы темно-коричневого цвета отфильтровывали, промывали холодным диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.147 г (85.9 %).

Вычислено для $C_{82}H_{114}Mn_2N_4O_{10}$ (%): С, 69.08; Н, 8.06; Мп, 7.71; N, 3.93; О, 11.22. Найдено (%):С, 69.17; Н, 8.11; N, 3.91.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1621 сл., 1593 ср., 1550 сл., 1483 с., 1473 с., 1445 с., 1385 ср., 1363 ср., 1355 ср., 1345 ср., 1311 сл., 1270 сл., 1235 сл., 1202 сл., 1180 сл., 1161 сл., 1116 сл., 1015 сл., 953 ср., 914 сл., 842 сл., 824 сл., 772 сл., 745 сл., 722 сл., 671 сл., 654 ср., 630 сл., 565 сл., 504 сл.

Комплекс XIV. (бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамин)бис-(бис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)железо(II))

В ампулу, содержащую избыток амальгамы таллия, помещали свежеприготовленный раствор 0.22 г (1.00 ммоль) 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в ~15 мл ТГФ. Содержимое ампулы интенсивно перемешивали до тех пор, пока цвет раствора полностью не сменился с сине-зеленого на оранжевый. Затем полученный раствор катехолата диталлия осторожно декантировали в другую ампулу, амальгаму таллия промывали тетрагидрофураном. К раствору катехолата диталлия добавляли раствор 0.22 г (1.00 ммоль) 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в ~15 мл ТГФ. Полученный сине-зеленый раствор *о*-семихинолята таллия добавляли при перемешивании в ампулу, содержащую суспензию 0.127 г (1.00 ммоль) безводного дихлорида железа в ~10 мл ТГФ. При добавлении из реакционной смеси начинал выпадать серый мелкодисперсный осадок хлорида таллия. В эту же ампулу добавляли раствор 0.143 г (0.50 ммоль) бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамина в ~ 10 мл ТГФ. При добавлении реакционная смесь приобретала темно-синюю окраску. Смесь перемешивали при нагревании в течение нескольких часов. Затем из реакционной смеси упаривали ТГФ, твердый остаток растворяли при нагревании в толуоле, хлорид таллия (нерастворяющийся в толуоле) отделяли фильтрованием. Полученный раствор выдерживали в течение суток при 4°C. Выпавший сине-фиолетовый поликристаллический осадок отфильтровывали, промывали холодным *n*-гексаном и сушили в вакууме. Выход 0.351 г (55.0 %).

Вычислено для $C_{74}H_{94}Fe_2N_4O_8$ (%): С, 69.48; Н, 7.41; Fe, 8.73; N, 4.38; О, 10.01. Найдено (%):С, 69.57; Н, 7.62; N, 4.21.

ИК (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 1625 сл., 1591 ср., 1550 сл., 1490 с., 1455 с., 1439 с., 1387 ср., 1363 ср., 1357 ср., 1304 сл., 1283 ср., 1257 ср., 1244 сл., 1201 ср., 1059 ср., 1018 сл., 982 ср., 972 ср., 957 ср., 939 ср., 926 сл., 913 сл., 848 сл., 832 сл., 808 сл., 791 сл., 778 сл., 688 сл., 652 сл., 585 сл., 545 сл., 493 сл.

Комплекс XV. (бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамин)бис-(бис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)никель(II))

К раствору 0.100 г (0.2 ммоль) бис(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)никеля в ~ 15 мл диэтилового эфира приливали раствор 0.032 г (0.11 ммоль, 10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)фенилендиамина в ~ 15 мл диэтилового эфира. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Выпавшие палочковидные кристаллы темно-коричневого цвета отфильтровывали, промывали холодным диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.107 г (83.3 %).

Вычислено для $\text{C}_{74}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_8$ (%): С, 69.17; Н, 7.37; N, 4.36; Ni, 9.14; O, 9.96. Найдено (%): С, 69.01; Н, 7.12; N, 4.53.

ИК (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 1590 сл., 1490 с., 1445 с., 1385 ср., 1350 ср., 1345 ср., 1305 сл., 1280 сл., 1205 сл., 1180 сл., 1155 сл., 1105 сл., 1050 сл., 1020 сл., 955 ср., 910 сл., 840 сл., 820 сл., 775 сл., 745 сл., 675 сл., 655 сл., 630 сл., 565 сл., 535 сл.

Синтез комплексов

с бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамином

Комплекс XVI. (бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамин)бис-(бис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.1 г (0.14 ммоль) трис(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта с 0.029 г (0.08 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамина аналогично комплексу VI. Комплекс выделяли из диэтилового эфира в виде светло-зеленого мелкодисперсного порошка. Выход 0.79 г (83.5 %).

Вычислено для $\text{C}_{80}\text{H}_{98}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (%): С, 70.57; Н, 7.25; Co, 8.66; N, 4.12; O, 9.40. Найдено (%): С, 70.43; Н, 7.01; N, 4.34.

ИК (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 1595 сл., 1545 сл., 1445 с., 1365 ср., 1355 ср., 1300 сл., 1275 сл., 1200 сл., 1180 сл., 1155 сл., 1005 сл., 965 сл., 950 ср., 830 ср., 820 ср., 775 сл., 750 сл., 670 сл., 650 сл., 550 сл.

Комплекс XVII. (бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамин)бис-(бис-(4,5-*N,N'*-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)кобальт(II))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.1 г (0.1 ммоль) трис(4,5-N,N'-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта с 0.021 г (0.057 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамин аналогично комплексу VI. Комплекс выделяли из диэтилового эфира в виде темно-зеленых кристаллов. Выход 0.079 г (89.7 %).

Вычислено для $C_{96}H_{122}Co_2N_{12}O_8$ (%): C, 68.23; H, 7.28; Co, 6.97; N, 9.95; O, 7.57. Найдено (%): C, 67.95; H, 7.02; N, 10.23.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1595 сл., 1360 ср., 1315 сл., 1220 сл., 1170 ср., 1110 сл., 1060 ср., 1050 ср., 1000 ср., 965 сл., 940 сл., 855 ср., 835 сл., 820 сл., 770 ср., 745 сл., 550 сл.

Комплекс XVIII. (бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамин)бис-((4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-катехол)кобальт(III))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.085 г (0.25 ммоль) октакарбонила дикобальта с 0.254 г (1 ммоль) 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и 0.098 (0.27 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамин аналогично комплексу V. Комплекс выделяли из *n*-гептана в виде темно-зеленого мелкокристаллического порошка. Выход 0.251 г (67 %).

Вычислено для $C_{80}H_{94}Cl_4Co_2N_4O_8$ (%): C, 64.09; H, 6.32; Cl, 9.46; Co, 7.86; N, 3.74; O, 8.54. Найдено (%): C, 64.34; H, 6.15; Cl, 9.28; Co, 7.69.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1600 сл., 1555 ср., 1535 сл., 1490 с., 1425 с., 1390 с., 1360 с., 1290 ср., 1245 ср., 1220 сл., 1205 ср., 1140 сл., 1030 сл., 1005 сл., 980 ср., 945 сл., 845 ср., 830 сл., 820 сл., 770 ср., 730 сл., 695 сл., 670 сл., 575 сл.

Комплекс XIX. (бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамин)бис-((6-бром-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)(6-бром-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-катехол)кобальт(III))

Комплекс был получен при взаимодействии 0.085 г (0.25 ммоль) октакарбонила дикобальта с 0.299 г (1 ммоль) 6-бром-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и 0.098 (0.27 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(пиридин-2-илметилен)бифенилендиамин аналогично комплексу V. Комплекс выделяли из толуола в виде темно-зеленого мелкокристаллического порошка. Выход 0.329 г (78.5 %).

Вычислено для $C_{80}H_{94}Br_4Co_2N_4O_8$ (%): C, 57.29; H, 5.65; Br, 19.06; Co, 7.03; N, 3.34; O, 7.63. Найдено (%): C, 57.05; H, 5.32; Br, 19.25; Co, 7.25.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1600 сл., 1560 сл., 1490 с., 1365 с., 1305 сл., 1260 ср., 1220 сл., 1150 сл., 1030 сл., 990 ср., 920 ср., 860 ср., 830 сл., 815 сл., 770 сл., 670 сл., 585 сл.

Комплекс XX. (бис(дипиридин-2-илметилен)гидразин)бис-((3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинон)(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-катехол)кобальт(III))

К раствору 0.100 г (0.14 ммоль) трис(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта в ~ 10 мл ТГФ приливали раствор 0.029 г (0.08 ммоль, ~10%-ный избыток) бис(дипиридин-2-илметилен)гидразина в ~ 10 мл ТГФ. При смешивании окраска раствора изменялась с темно-фиолетовой до темно-зеленой. К полученному раствору добавляли 20 мл *n*-гексана и выдерживали при температуре -18°C в течение двух суток. Выпавший мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета отфильтровывали, промывали холодным *n*-гексаном и сушили в вакууме. Выход 0.070 г (73.4 %).

Вычислено для $C_{78}H_{96}Co_2N_6O_8$ (%): С, 68.71; Н, 7.10; Со, 8.64; N, 6.16; О, 9.39. Найдено (%): С, 68.95; Н, 7.22; N, 6.01.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1595 сл., 1565 ср., 1550 с., 1405 с., 1355 сл., 1325 сл., 1280 с., 1200 сл., 1150 ср., 1030 ср., 970 с., 955 с., 920 с., 880 с., 800 ср., 760 ср., 670 сл., 655 ср., 605 с., 550 ср., 480 с.

Выводы

1. Синтезирована серия бис-*o*-семихиноновых комплексов кобальта, содержащих в качестве мостикового N-донорного лиганда 2,6-бис-(тетраметил-1,3-диамино-*изо*-пропил)пиридин. Показано, что комплексы претерпевают редокс-изомерное превращение, причем изменение строения *o*-хиноновых лигандов в составе комплекса существенно влияет на температурный интервал перехода, но не оказывает влияния на температуру перехода.
2. Получен и структурно охарактеризован биядерный комплекс кобальта с 2,3-бис(пиридин-2-ил)пиразином, содержащий в кристаллической решетке некоординированные молекулы *o*-хинона.
3. Для серии новых биядерных производных кобальта с бис(пиридин-2-илметил)гидразином показано, что варьирование электроноакцепторной способности *o*-хиноновых лигандов не вызывает изменения зарядового распределения в комплексе, но отражается на величинах энергии внутримолекулярных магнитных обменных взаимодействий.
4. Исследованы магнитные свойства полученных гетеролигандных бис-*o*-семихиноновых комплексов кобальта. Показано, что в комплексах с иминопиридиновыми лигандами при увеличении длины мостика между координационными узлами N-донора антиферромагнитный обмен между парамагнитными ионами кобальта снижается до нуля.
5. На примере ряда аналогичных по составу биядерных бис-*o*-семихиноновых комплексов переходных металлов 3*d*-ряда показано, что природа центрального атома металла оказывает существенное влияние на энергию и знак различных каналов внутримолекулярного магнитного обмена.
6. Установлено, что полученные редокс-изомерные биядерные комплексы кобальта претерпевают редокс-переход в широком температурном диапазоне, при этом в случае комплексов с иминопиридиновыми лигандами наблюдается завышенное (по сравнению с теоретической величиной) низкотемпературное значение магнитного момента.
7. Показано, что для редокс-изомерных превращений в биядерных комплексах кобальта сохраняются основные закономерности, характерные для их моноядерных аналогов. Отличие состоит в меньшей кооперативности процесса в случае биядерных производных, что обуславливает широкие температурные интервалы перехода для большинства исследованных комплексов.

Список литературы

1. Dei, A. Magnetic and spectral properties of paramagnetic metal-ion polyoxolene radical complexes / A. Dei, D. Gatteschi // *Inorg. Chim. Acta* – 1992. – 198-200. – P. 813-822.
2. Benelli, C. Large intensity enhancement of the spin-forbidden $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ transition in chromium(III)-semiquinone complexes / C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, H.U. Gudel, L. Pardi // *Inorg. Chem.* – 1989. – 28. – P. 3089-3091.
3. Wheeler, D.E. Electron exchange and photophysics of metal-quinone complexes. 1. Synthesis and spectroscopy of chromium-quinone dyads / D.E. Wheeler, J.K. McCusker // *Inorg. Chem.* – 1998. – 37. – P. 2296-2307.
4. Caneschi, A. Valence tautomerism in a *o*-benzoquinone adduct of a tetraazamacrocyclic complex of manganese / A. Caneschi, A. Dei // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – 37. – P. 3005-3007.
5. Kessel, S.L. Iron(III), manganese(III), and cobalt(III) complexes with single chelating *o*-semiquinone ligands / S.L. Kessel, R.M. Emberson, P.G. Debrunner, D.N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* – 1980. – 19. – P. 1170-1178.
6. Caneschi, A. Antiferromagnetic coupling in a six-coordinate high-spin cobalt(II)-semiquinonato complex / A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, V. Tangoulis // *Inorg. Chem.* – 2002. – 41. – P. 3508-3512.
7. Beni, A. Tuning the charge distribution and photoswitchable properties of cobalt-dioxolene complexes by using molecular techniques / A. Beni, A. Dei, S. Laschi, M. Rizzitano, L. Sorace // *Chem. Eur. J.* – 2008. – 14. – P. 1804-1813.
8. Katayama, K. Synthesis, magnetic properties and dynamic behavior of cobalt complexes with an anthracene-containing dioxolene ligand / K. Katayama, M. Hirotsu, I. Kinoshita, Y. Teki // *Dalton Trans.* – 2014. – 43. – P. 13384-13391.
9. Ruiz-Molina, D. Synthesis, X-Ray structure and magnetic properties of the quinone cobalt complexes $[Co^{III}(3,5-DTBSQ)(bpy)_2]x_2$ ($x^- = BF_4^-, ClO_4^-$) / D. Ruiz-Molina, L.N. Zakharov, A.N. Rheingold, D.N. Hendrickson // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2004. – 65. – P. 831-837.
10. Graf, M. Temperature-induced spin-transition in a low-spin cobalt(II) semiquinonate complex / M. Graf, G. Wolmershauser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Kruger // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – 49. – P. 950-953.
11. Benelli, C. Synthesis, redox behavior, magnetic properties, and crystal structure of a nickel(II)-semiquinone adduct with an unusually strong ferromagnetic coupling / C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi // *Inorg. Chem.* – 1988. – 27. – P. 2831-2836.

12. Benelli, C. Electronic and CD spectra of catecholate and semiquinonate adducts of zinc(II) and nickel(II) tetraaza macrocyclic complexes / C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi // *Inorg. Chem.* – 1989. – 28. – P. 1476-1480.
13. Benelli, C. Electronic structure and reactivity of dioxolene adducts of nickel(II) and copper(II) triazamacrocyclic complexes / C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi // *Inorg. Chem.* – 1990. – 29. – P. 3409-3415.
14. Kahn, O. Orbital symmetries and magnetic interaction between copper(II) ions and the *o*-semiquinone radical. Magnetic studies of (di-2-pyridylamine)(3,5-di-*tert*-butyl-*o*-semiquinonato)copper(II) perchlorate and bis(bis(3,5-di-*tert*-butyl-*o*-semiquinonato)copper(II)) / O. Kahn, R. Prins, J. Reedijk, J.S. Thompson // *Inorg. Chem.* – 1987. – 26. – P. 3557-3561.
15. Buchanan, R.M. Intramolecular antiferromagnetic exchange in tris(*o*-semiquinone) complexes of vanadium(III), chromium(III), and iron(III) / R.M. Buchanan, H.H. Downs, W.B. Shorthill, C.G. Pierpont, S.L. Kessel, D.N. Hendrickson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – 100. – P. 4318-4320.
16. Morris, A.M. Synthesis and characterization of $V^V(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat})_2$, a d^0 metal complex with dioxygenase catalytic activity / A.M. Morris, C.G. Pierpont, R.G. Finke // *Inorg. Chem.* – 2009. – 48. – P. 3496-3498.
17. Sofen, S.R. Structural, electrochemical, and magnetic properties of a four-membered redox series $[\text{Cr}(\text{L})_3]^{n-}$, $n = 0-3$ in catechol-benzoquinone complexes of chromium / S.R. Sofen, D.C. Ware, S.R. Cooper, K.N. Raymond // *Inorg. Chem.* – 1979. – 18. – P. 234-239.
18. Kapre, R.R. Electronic structures of tris(dioxolene)chromium and tris(dithiolene)chromium complexes of the electron-transfer series $[\text{Cr}(\text{dioxolene})_3]^z$ and $[\text{Cr}(\text{dithiolene})_3]^z$ ($z = 0, 1-, 2-, 3-$). A combined experimental and density functional theoretical study / R.R. Kapre, E. Bothe, T. Weyhermuller, S. DeBeer George, N. Muresan, K. Wieghardt // *Inorg. Chem.* – 2007. – 46. – P. 7827-7839.
19. Pierpont, C.G. Coordination properties of *o*-benzoquinones. Structure and bonding in tris(tetrachloro-1,2-benzoquinone)chromium(0) / C. G. Pierpont, H. H. Downs // *J. Am. Chem. Soc.* - 1976. - V. 98. - P. 4834-4838.
20. Chang, H.-C. Synthesis and ligand-based mixed valency of *cis*- and *trans*- $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{X}_4\text{SQ})(\text{X}_4\text{Cat})(\text{L})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ and Br , $n = 1$ or 2) complexes: effects of solvent media on intramolecular charge distribution and ligand dissociation of $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{X}_4\text{SQ})_3$ / H.-C. Chang, K. Mochizuki, S. Kitagawa // *Inorg. Chem.* – 2002. – 41. – P. 4444-4452.
21. Lynch, M.W. Intramolecular two-electron transfer between manganese(II) and semiquinone ligands. Synthesis and characterization of manganese 3,5-di-*tert*-butyl-quinone complexes and their relationship to the photosynthetic water oxidation system / M.W. Lynch, D.N. Hendrickson, B.J. Fitzgerald, C.G. Pierpont // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – 106. – P. 2041-2049.

22. Attia, A.S. New semiquinone/catecholate complexes that exhibit valence tautomerism. Synthesis and characterization of $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{thf})_2(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat})$ and observations on the $\text{Mn}^{\text{IV}}(3,6\text{-DBSQ})_2(3,6\text{-DBCat})/\text{Mn}^{\text{III}}(3,6\text{-DBSQ})_3$ equilibrium in the solid state / A.S. Attia, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1998. – 37. – 3051-3056.
23. Attia, A.S. Valence tautomerism for quinone complexes of manganese: members of the $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{N-N})(\text{Cat})_2 - \text{Mn}^{\text{III}}(\text{N-N})(\text{SQ})(\text{Cat}) - \text{Mn}^{\text{II}}(\text{N-N})(\text{SQ})_2$ series / A.S. Attia, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1995. – 34. – P. 1172-1179.
24. Attia, A.S. Valence tautomerism for catechol/semiquinone complexes of the *trans*- $\text{M}(\text{Bupy})_2(3,6\text{-DBQ})_2$ (M = Mn, Fe, Co) series / A.S. Attia, O.-S. Jung, C.G. Pierpont // *Inorg. Chim. Acta* – 1994. – 226. – P. 91-98.
25. Buchanan, R.M. Structural and magnetic properties of tris(*o*-semiquinone) complexes of iron(III) and chromium(III) / R.M. Buchanan, S.C. Kessel, H.H. Downs, C.G. Pierpont, D.N. Hendrickson // *J. Am. Chem. Soc.* - 1978. - 100. - P. 7894-7900.
26. Pierpont, C.G. Ligand redox activity and mixed valency in first-row transition-metal complexes containing tetrachlorocatecholate and radical tetrachlorosemiquinonate ligands / C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 2011. – 50. – P. 9766-9772.
27. Boone, S.R. Magnetic exchange interactions in semiquinone complexes of iron. Structural and magnetic properties of tris(3,5- di-*tert*-butyl-semiquinonato)iron(III) and tetrakis(3,5- di-*tert*-butyl-1,2-semiquinonato)tetrakis(3,5- di-*tert*-butyl-catecholato)tetrairon(III) / S.R. Boone, G.H. Purser, H.-R. Chang, M.D. Lowery, D.N. Hendrickson, C.G. Pierpont // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – 111. – P. 2292-2299.
28. Attia, A.S. Iron-semiquinone, semiquinone-semiquinone, and iron-iron magnetic exchange in monomeric and dimeric ferric complexes containing the 3,6-di-*tert*-butyl-1,2-semiquinonate ligand / A.S. Attia, B.J. Conklin, C.W. Lange, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1996. – 35. – P. 1033-1038.
29. Lynch, M.W. Mixed-valence semiquinone-catecholate-iron complexes / M.W. Lynch, M. Valentine, D.N. Hendrickson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – 104. – P. 6982-6989.
30. Buchanan, R.M. Semiquinone radical anion coordination to divalent cobalt and nickel. Structural features of the bis(3,5-di-*tert*-butyl-1,2-semiquinone)cobalt(II) tetramer / R.M. Buchanan, B.J. Fitzgerald, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1979. – 18. – P. 3439-3444.
31. Lynch, M.W. Weak magnetic exchange interactions between paramagnetic metal ions and coordinated *o*-semiquinones in $\text{M}(9,10\text{-phenanthrenesemiquinone})_2(\text{pyridine})_2$ [M = nickel(II) and cobalt(II)] and tetranuclear $\text{M}_4(\textit{o}\text{-semiquinone})_8$ complexes / M.W. Lynch, R.M. Buchanan, C.G. Pierpont, D.N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* – 1981. – 20. – P. 1038-1046.

32. Lange, C.W. Radical superexchange in semiquinone complexes containing diamagnetic metal ions. 3,6-di-*tert*-butyl-1,2-semiquinonate complexes of zinc(II), cobalt(III), gallium(III), and aluminum(III) / C.W. Lange, B.J. Conklin, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1994. – 33. – P. 1276-1283.
33. Bubnov, M.P. Novel tris-*o*-semiquinonato cobalt complexes, where quinonato fragments are modified by cyclic substituents / M.P. Bubnov, N.A. Skorodumova, E.V. Baranov, A.S. Bogomyakov, A.V. Arapova, N.N. Smirnova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Inorg. Chim. Acta* – 2012. – 392. – P. 84-90.
34. Protasenko, N.A. Bis-*o*-semiquinonato complexes of transition metals with 5,7-di-*tert*-butyl-2-(pyridine-2-yl)benzoxazole / N.A. Protasenko, A.I. Poddel'sky, A.S. Bogomyakov, N.V. Somov, G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov // *Polyhedron* – 2013. – 49. – P. 239-243.
35. Абакумов, Г.А. Синтез, молекулярная структура и магнитные свойства бис(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)никеля(II) и меди(II) / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, М.П. Бубнов, О.Г. Эллерт, Ю.В. Ракитин, Л.Н. Захаров, Ю.Т. Стручков, Ю.П. Сафьянов // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 1992. – 10. – С. 2315-2322.
36. Lange, C.W. Nickel complexes containing catecholate, benzoquinone and semiquinone radical ligands / C.W. Lange, C.G. Pierpont // *Inorg. Chim. Acta* – 1997. – 263. – P. 219-224.
37. Thompson, J.S. Copper-catechol chemistry. Synthesis, spectroscopy, and structure of bis(3,5--*tert*-butyl-1,2-semiquinonato)copper(II) / J.S. Thompson, J.C. Calabrese // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – 108. – P. 1903-1907.
38. Ovcharenko, V.I. Ligand effects on the ferro- to antiferromagnetic exchange ratio in bis(*o*-semiquinonato)copper(II) / V.I. Ovcharenko, E.V. Gorelik, S.V. Fokin, G.V. Romanenko, V.N. Ikorskii, A.V. Krashilina, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 129. – P. 10512-10521.
39. Drouza, C. Vanadium(IV/V)-*p*-dioxolene temperature induced electron transfer associated with ligation/deligation of solvent molecules / C. Drouza, M. Vlasiou, A.D. Keramidas // *Dalton Trans.* – 2013. – 42. – P. 11831-11840.
40. Panja, A. Unusual structural features in tetrabromocatechol-chelated dinuclear manganese(III) complex: synthesis, electrochemistry and thermally induced valence tautomerism / A. Panja // *Inorg. Chem. Comm.* – 2012. – 24. – P. 140-143.
41. Leeladee, P. Valence tautomerism in a high-valent manganese-oxo porphyrinoid complex induced by a Lewis acid / P. Leeladee, R.A. Baglia, K.A. Prokop, R. Latifi, S.P. de Visser, D.P. Goldberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – 134. – P. 10397-10400.
42. Shaikh, N. New route to the mixed valence semiquinone-catecholate based mononuclear Fe^{III} and catecholate based dinuclear Mn^{III} complexes: first experimental evidence of valence tautomerism

- in an iron complex / N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R.J. Butcher, P. Banerjee // *Inorg. Chem.* – 2004. – 43. – P. 5908-5918.
43. Pierpont, C.G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands / C.G. Pierpont // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – 216-217. – P. 99-125.
44. Tezgerevska, T. Valence tautomerism in metal complexes: stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands / T. Tezgerevska, K.G. Alley, C. Boskovic // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – 268. – P. 23-40.
45. Ohtsu, H. Electronic structural changes between nickel(II)-semiquinonato and nickel(III)-catecholato states driven by chemical and physical perturbation / H. Ohtsu, K. Tanaka // *Chem. Eur. J.* – 2005. – 11. – P. 3420-3426.
46. Shimazaki, Y. One-electron oxidized nickel(II)-(disalicylidene)diamine complex: temperature-dependent tautomerism between Ni(III)-phenolate and Ni(II)-phenoxy radical states / Y. Shimazaki, F. Tani, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – 125. – P. 10512-10513.
47. Абакумов, Г.А. Синтез редокс-изомерных диазабутадиеновых комплексов меди – производных *o*-бензохинонов / Г.А. Абакумов, В.А. Гарнов, В.И. Неводчиков, В.К. Черкасов // *Докл. АН СССР.* – 1989. – 304. - №1. – С. 107-111.
48. Kundu, N. Reporting a unique example of electronic bistability observed in the form of valence tautomerism with a copper(II) helicate of a redox-active nitrogenous heterocyclic ligand / N. Kundu, M. Maity, P.B. Chatterjee, S.J. Teat, A. Endo, M. Chaudhury // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – 133. – P. 20104-20107.
49. Абакумов, Г.А. Исследование методом ЭПР обратимого внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд в реакции циклооктадиен-*o*-семихиноновых комплексов родия(I) с триэтиларсином / Г.А. Абакумов, В.И. Неводчиков, В.К. Черкасов // *Изв. АН СССР Сер. Хим.* – 1986. - №1. – С. 65-71.
50. Abakumov, G.A. An EPR investigation of the thermodynamics and kinetics of a reversible intramolecular metal-ligand electron transfer in rhodium complexes / G.A. Abakumov, G.A. Razuvaev, V.I. Nevodchikov, V.K. Cherkasov // *J. Organomet. Chem.* – 1988. – 341. – P. 485-494.
51. Абакумов, Г.А. Получение *o*-семихиноновых комплексов иридия и исследование их реакций с *n*-донорными лигандами / Г.А.Абакумов, В.И.Неводчиков, В.К.Черкасов, М.П.Бубнов // *Изв. АН СССР* – 1987. - №8. – С. 1861-1864.
52. Ando, I. Oxidation states and redox behavior of ruthenium ammine complexes with redox-active dioxolene ligands / I. Ando, T. Fukuishi, K. Ujimoto, H. Kurihara // *Inorg. Chim. Acta* – 2012. - 390. – P. 47-52.

53. Fedushkin, I. Genuine redox isomerism in a rare-earth-metal complex / I. Fedushkin, O. Maslova, A. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – 51. – P. 10584-10587.
54. Buchanan, R.M. Tautomeric catecholate-semiquinone interconversion via metal-ligand electron transfer. Structural, spectral and magnetic properties of (3,5-di-*tert*-butylcatecholato)(3,5-di-*tert*-butylsemiquinone)(bipyridyl)cobalt(III), a complex containing mixed-valence organic ligands / R.M. Buchanan, C.G. Pierpont // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. - V. 102. - P. 4951-4957.
55. Speier, G. Valence Tautomerism and Metal-Mediated Catechol Oxidation for Complexes of Copper Prepared with 9,10-Phenanthrenequinone / G. Speier, Z. Tyeklar, P. Toth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A.M. Whalen, N. Alkire, C.G. Pierpont // *Inorg.Chem.* – 2001. – 40. – P. 5653 – 5659.
56. Абакумов, Г.А. Обратимый перенос электрона металл-лиганд в твердой фазе. Фото- и термомеханический эффект на семихиноновых комплексах переходных металлов / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, В.И. Неводчиков, М.П. Бубнов // XIV Международная конференция по металлоорганической химии. США, Детройт. – 1990. – С. 278.
57. Абакумов, Г.А. Редокс-изомерия *o*-семихиноновых комплексов кобальта в твердой фазе. Исследование комплексов $\text{bpyCo}(\text{SQ})_2$ методами рентгеноструктурного анализа, магнетохимии, ЭПР и сканирующей калориметрии / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, М.П. Бубнов, О.Г. Эллерт, Ж.В. Доброхотова, Л.Н. Захаров, Ю.Т. Стручков // *Докл. Акад. Наук.* – 1993. – 328. - №3. – С. 332-335.
58. Adams, D.M. Controlling valence tautomerism of cobalt complexes containing the benzosemiquinone anion as ligand / D.M. Adams, A. Dei, A.L. Rheingold, D.N. Hendrickson // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1993. – 32. – P. 880–882.
59. Adams, D.M. Bistability in the $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{semiquinonate})_2]$ to $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{catecholate})(\text{semiquinonate})]$ valence-tautomeric conversion / D.M. Adams, A. Dei, A.L. Rheingold, D.N. Hendrickson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – 115. – P. 8221-8229.
60. Lebedev, B.V. Thermodynamic properties of paramagnetic bis-*o*-semiquinonic cobalt complex with α, α' -dipyridyl between $T \rightarrow 0$ and $T = 350 \text{ K}$ / B.V. Lebedev, N.N. Smirnova, G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, M.P. Bubnov // *J. Chem. Thermodynamics* – 2002. – 34. – P. 2093-2103.
61. Abakumov, G.A. Thermodynamic properties of $(\alpha, \alpha'$ -dipyridyl)bis(4-methoxy-3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzosemiquinone)cobalt over the temperature range $T \rightarrow 0$ to 320 K / G.A. Abakumov, M.P. Bubnov, V.K. Cherkasov, N.A. Skorodumova, A.V. Arapova, N.N. Smirnova // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2008. – 82. – P. 172-176.

62. Jung, O.-S. Low-energy cobalt(III)-catechol electron transfer. Subtle coligand bonding effects for $\text{Co}^{\text{III}}(\text{N-N})(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat})$ (N-N = 1,10-phenanthroline, 5-Nitro-1,10-phenanthroline; DBSQ = di-tert-butylsemiquinonato; DBCat = di-tert-butylcatecholato) / O.-S. Jung, C.G. Pierpont // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – 116. – P. 1127-1128.
63. Бубнов, М.П. Исследование (1,10-фенантролин)-бис(3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензосемихинолята)кобальта методами РСА, ИК-спектроскопии, ЭПР, магнетохимии и точной калориметрии / М.П. Бубнов, Н.А. Скородумова, А.С. Богомяков, Г.В. Романенко, А.В. Арапова, К.А. Кожанов, Н.Н. Смирнова, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов // *Изв. АН Сер. хим.* – 2011. - №3. – С. 440-446.
64. Bubnov, M.P. Lattice-modulated phase transition coupled with redox-isomeric interconversion of *o*-semiquinone-catecholato into bis(semiquinonato) cobalt complexes / M.P. Bubnov, N.A. Skorodumova, A.V. Arapova, N.N. Smirnova, M.A. Samsonov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Inorg. Chem.* – 2015. – 54. – P. 7767-7773.
65. Mulyana, Y. Solvation effects on the valence tautomeric transition of a cobalt complex in the solid state / Y. Mulyana, G. Poneti, B. Moubaraki, K.S. Murray, B.F. Abrahams, L. Sorace, C. Boskovic // *Dalton Trans.* – 2010. – 39. – P. 4757–4767.
66. Jung, O.-S. Bistability and low-energy electron transfer in cobalt complexes containing catecholato and semiquinone ligands / O.-S. Jung, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1994. – 33. – P. 2227-2235.
67. Jung, O.-S. Chelate-ring-dependent shifts in redox isomerism for the $\text{Co}(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2)(3,6\text{-DBQ})_2$ ($n = 1-3$) series, where 3,6-DBQ is the semiquinonato or catecholato ligand derived from 3,6-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone / O.-S. Jung, D.H. Jo, Y.-A. Lee, Y.S. Sohn, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1998. – 37. – P. 5875-5880.
68. Jung, O.-S. Bistability and molecular switching for semiquinone and catechol complexes of cobalt. Studies on redox isomerism for the bis(pyridine) ether series $\text{Co}(\text{py}_2\text{X})(3,6\text{-DBQ})_2$, X = O, S, Se, and Te / O.-S. Jung, D.H. Jo, Y.-A. Lee, B.J. Conklin, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1997. – 36. – P. 19-24.
69. Roux, C. Pressure-induced valence tautomerism in cobalt *o*-quinone complexes: an X-Ray absorption study of the low-spin $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DTBSQ})(3,5\text{-DTBCat})(\text{phen})]$ to high-spin $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-DTBSQ})_2(\text{phen})]$ interconversion / C. Roux, D.M. Adams, J.P. Itie, A. Polian, D.N. Hendrickson, M. Verdaguer // *Inorg. Chem.* – 1996. – 35. – P. 2846-2852.
70. Markevtsev, I.N. Field-induced spin phase transition in a Co complex / I.N. Markevtsev, M.P. Monakhov, V.V. Platonov, A.S. Mischenko, A.K. Zvezdin, G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – 300. – P. e407-e410.

71. Yokoyama, T. Photo-induced magnetized state of $\text{Co}(\text{DTBSQ})(\text{DTBCat})(\text{phen})\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ studied by X-ray absorption spectroscopy / T. Yokoyama, K. Okamoto, K. Nagai, T. Ohta, S. Hayami, Z.-Z. Gu, R. Nakajima, O. Sato / *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – 345. – P. 272-276.
72. Cui, A. Mechanism and relaxation kinetics photo-induced valence tautomerism of $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DBSQ})_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ / A. Cui, K. Takahashi, A. Fujishima, O. Sato // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2004. – 167. – P. 69-73.
73. Tashiro, A. ESR study of light-induced valence tautomerism of a Co mononuclear complex: $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DTBSQ})(3,5\text{-DTBCat})]$ / A. Tashiro, S. Kanegawa, O. Sato, Y. Teki // *Polyhedron* – 2013. – 66. – P. 167-170.
74. Sato, O. Photo-induced reverse valence tautomerism in a metastable Co compound / O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, R. Nakajima, A. Fujishima // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – 355. – P. 169-174.
75. Sato, O. Photo-reversible valence tautomerism in a Co compound / O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, R. Nakajima, A. Fujishima // *Phase Trans.* – 2002. – 75. – P. 779-785.
76. Sato, O. Photo-induced valence tautomerism in Co complexes / O. Sato, A. Cui, R. Matsuda, J. Tao, S. Hayami // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – 40. – P. 361-369.
77. Schmidt, R.D. Magnetic bistability in a cobalt bis(dioxolene) complex: long-lived photoinduced valence tautomerism / R. D. Schmidt, D. A. Shultz, J. D. Martin // *Inorg. Chem.* – 2010. – 49. – P. 3162-3168.
78. Schmidt, R.D. Goldilocks effect in magnetic bistability: remote substituent modulation and lattice control of photoinduced valence tautomerism and light-induced thermal hysteresis / R. D. Schmidt, D. A. Shultz, J. D. Martin, P. D. Boyle // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – 132. – P. 6261–6273.
79. Hong, W. Effects of solvation on charge distribution of 1,2-semiquinonato/catecholacobalt containing bis(3-pyridyl)phenylvinylsilane / W. Hong, S. Lee, H. Lee, T.H. Noh, Y.-A. Lee, O.-S. Jung // *Transition Met. Chem.* – 2012. – 37. – P. 563-567.
80. Kiriya, D. Molecule-based valence tautomeric bistability synchronized with a macroscopic crystal-melt phase transition / D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130. – P. 5515-5522.
81. Kiriya, D. Polymorph-dependent molecular valence tautomerism synchronized with crystal-melt phase transitions / D. Kiriya, H.-C. Chang, K. Nakamura, D. Tanaka, K. Yoneda, S. Kitagawa // *Chem. Mater.* – 2009. – 21. – P. 1980-1988.
82. Witt, A. Modulation of magnetic properties at room temperature: coordination-induced valence tautomerism in a cobalt dioxolene complex / A. Witt, F.W. Heinemann, S. Sproules, M.M. Khusniyarov // *Chem. Eur. J.* – 2014. – 20. – P. 11149-11162.

83. Pierpont, C.G. Thermodynamic parameters for cobalt-quinone electron transfer and spin transition steps of the $\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})(3,5\text{-DBSQ})(3,5\text{-DBCat})/\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})(3,5\text{-DBSQ})_2$ valence tautomeric equilibrium / C.G. Pierpont, O.-S. Jung // *Inorg. Chem.* – 1995. – 34. – P. 4281-4283.
84. Witt, A. Bidirectional photoswitching of magnetic properties at room temperature: ligand-driven light-induced valence tautomerism / A. Witt, F.W. Heinemann, M.M. Khusniyarov // *Chem. Sci.* – 2015. – 6. – P. 4599-4609.
85. Jung, O.-S. Photomechanical polymers. Synthesis and characterization of a polymeric pyrazine-bridged cobalt semiquinonate-catecholate complex / O.-S. Jung, C.G. Pierpont // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – 116. – P. 2229-2230.
86. Imaz, I. Valence-tautomeric metal-organic nanoparticles / I. Imaz, D. Maspoch, C. Rodrigues-Blanco, J.M. Perez-Falcon, J. Campo, D. Ruiz-Molina // *Angew. Chem.* – 2008. – 120. – P. 1883-1886.
87. Jung, O.-S. Bistability and low energy electron transfer: diimine bridged cobalt semiquinonate-catecholate coordination polymers / O.-S. Jung, Y.-A. Lee, C.G. Pierpont // *Synth. Metals.* – 1995. – 71. – P. 2019-2020.
88. Li, B. Thermally induced and photoinduced valence tautomerism in a two-dimensional coordination polymer / B. Li, L.-Q. Chen, R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Z. Zheng // *Inorg. Chem.* – 2011. – 50. – P. 424-426.
89. Bin-Salomon, S. Testing bridge-mediated differences in dinuclear valence tautomeric behavior / S. Bin-Salomon, S.H. Brewer, E.C. Depperman, S. Franzen, J.W. Kampf, M.L. Kirk, R.K. Kumar, S. Lappi, K. Peariso, K.E. Preuss, D.A. Shultz // *Inorg. Chem.* – 2006. – 45. – P. 4461-4467.
90. Hearn, N.G.R. Dinuclear cobalt bis(dioxolene) complex exhibiting two sequential thermally induced valence tautomeric transitions / N.G.R. Hearn, J.L. Korcok, M.M. Paquette, K.E. Preuss // *Inorg. Chem.* – 2006. – 45. – P. 8817-8819.
91. Liang, H. Dinuclear valence tautomeric 1,2-semiquinonato/catecholatocobalt complexes containing 1,2,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine / H. Liang, Y.M. Na, I.S. Chun, S.S. Kwon, Y.-A. Lee, O.-S. Jung // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2007. – 80. – P. 916-921.
92. Pavlova, N.A. New high-spin bis-*o*-semiquinonato cobalt(II) complexes with neutral donor ligands / N.A. Pavlova, A.I. Poddel'sky, A.S. Bogomyakov, G.K. Fukin, V. K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Inorg. Chem. Comm.* – 2011. – 14. – P. 1661-1664.
93. Бубнов, М.П. Комплексы поздних переходных металлов с *o*-хиноновыми и *o*-иминохиноновыми лигандами. Синтез, строение, свойства: дис. ... док. хим. наук: 02.00.08, 02.00.04. Нижний Новгород, 2012; С. 173-175.

94. Bertrand, J.A. Structure of a tetranuclear cobalt(II)-cobalt(III) complex of bis(2-hydroxyethyl)amine, $[\text{Co}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\}_2\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\}_4](\text{ClO}_4)_2$ / J.A. Bertrand, E. Fujita, D. G. VanDerveer // *Inorg. Chem.* – 1979. – 18. – P. 230-233.
95. Pierpont, C.G. Transition metal complexes of *o*-benzoquinone, *o*-semiquinone, and catecholate ligands / C.G. Pierpont, R.M. Buchanan // *Coord. Chem. Rev.* – 1981. – 38. – P. 45-87.
96. Arapova, A.V. The thermodynamic properties of (2,2'-dipyridyl)bis(4-chloro-3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzosemiquinone)cobalt / A.V. Arapova, M.P. Bubnov, G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, N.A. Skorodumova, N.N. Smirnova // *Russ. J. Phys. Chem. A* – 2009. – 83. – P. 1257-1261.
97. Wheeler, D.E. Density functional theory analysis of electronic structure variations across the orthoquinone/semiquinone/catechol redox series / D.E. Wheeler, J.H. Rodriguez, J.K. McCusker // *J. Phys. Chem. A* – 1999. – 103. – P. 4101-4112.
98. Ishida, T. Antiferromagnetic coupling of transition metal across pyrimidine and pyrazine bridges in dinuclear manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionate complexes / T. Ishida, T. Kawakami, S. Mitsubori, T. Nogami, K. Yamaguchi, H. Iwamura // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – P. 3177-3186.
99. Hannon, M.J. An inexpensive approach to supramolecular architecture / M.J. Hannon, C. L. Painting, A. Jackson, J. Hamblin, W. Errington // *Chem. Commun.* – 1997. – 18. – P. 1807-1808.
100. Cheng, H. Self-assembled dinuclear molecular box $[\text{Ag}_2\text{L}_2]^{2+}$ and triple helicates $[\text{Co}_2\text{L}_3]^{4+}$, $[\text{Ni}_2\text{L}_3]^{4+}$ {L = bis[4-(2-pyridylmethyleneamino)phenyl] ether} / H. Cheng, D. Chun-ying, F. Chen-jie, M. Qing-jin // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2000. – 14. – P. 2419-2424.
101. Cheng, H. Self-assembly of tetrahedral M_4L_6 clusters from a new rigid ligand / H. Cheng, L.-Y. Wang, Z.-M. Wang, Y. Liu, C.-S. Liao, C.-H. Yan // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – 2. – P. 134-135.
102. Sumbly, C.J. An investigation of the coordination chemistry of the hexadentate ligand di-2-pyridylketone azine; the formation of a discrete tetranuclear complex with silver nitrate / C.J. Sumbly, P.J. Steel // *New J. Chem.* – 2005. – 29. – P. 1077-1081.
103. Laine, T.V. Polymerization of ethylene with new diimine complexes of late transition metals / T.V. Laine, K. Lappalainen, J. Liimatta, E. Aitola, B. Lofgren, M. Leskela // *Macromol. Rapid Commun.* – 1999. – 20. – P. 487-491.
104. Laine, T.V. Pyridinylimine-based nickel(II) and palladium(II) complexes: preparation, structural characterization and use as alkene polymerization catalysts / T.V. Laine, U. Piironen, K. Lappalainen, M. Klinga, E. Aitola, M. Leskela // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – 606. – P. 112-124.

105. Jie, S. Bridged bis-pyridinylimino dinickel(II) complexes: Synthesis, characterization, ethylene oligomerization and polymerization / S. Jie, D. Zhang, T. Zhang, W.-H. Sun, J. Chen, Q. Ren, D. Liu, G. Zheng, W. Chen // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – 690. – P. 1739-1749.
106. Shakir, M. Synthesis and spectroscopic studies on complexes of N,N'-bis-(2-pyridinecarboxaldimine)-1,8-diaminonaphthalene (L); DNA binding studies on Cu(II) complex / M. Shakir, M. Azam, S. Parveen, A.U. Khan, F. Firdaus // *Spectrochimica Acta Part A* – 2009. – 71. – P. 1851-1856.
107. Протасенко, Н.А. Гетероспиновые *o*-семихиноновые комплексы кобальта, марганца и железа с нейтральными, анионными и радикальными азотсодержащими лигандами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.08. Нижний Новгород, 2014; с. 62-66.
108. Kesslen, E.C. Single crystal X-Ray structures of 2-pyridinecarboxaldehydeazine and biacetylazine: implications of the conjugation in systems with carbon-nitrogen double bonds / E.C. Kesslen, W.B. Euler // *Chem. Mater.* – 1999. – 11. – P. 336-340.
109. Chanda, N. Ruthenium monoterpyridine complexes incorporating α,α' -diimine based ancillary functions. Synthesis, crystal structure spectroelectrochemical properties and catalytic aspect / N. Chanda, B. Mondal, V.G. Puranik, G.K. Lahiri // *Polyhedron* – 2002. – 21. – P. 2022-2043.
110. van Gorkum, R. Trigonal-prismatic vs. octahedral geometry for Mn^{II} complexes with innocent didentate ligands: a subtle difference as Shown by XRD and DFT on [Mn(acac)₂(bpy)] / R. van Gorkum, F. Buda, H. Kooijman, A.L. Spek, E. Bouwman, J. Reedijk // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 2255–2261.
111. Stephens, F.S. The crystal and molecular structure of 1,10-phenanthrolinebis(acetylacetonato)manganese(II) / F.S. Stephens // *Acta Cryst.* – 1977. – B33. – P. 3492-3495.
112. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир, 1976. - С. 437-444.
113. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт. - М.: Мир, 1991. – 763 с.
114. Пугачевич, П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях / П.П. Пугачевич. - М.: Химия, 1972. – 320 с.
115. Litvinenko, A.S. Effect of spin-orbit coupling on the magnetic susceptibility of polynuclear complexes of 3d metals containing a Co²⁺ ion / A.S. Litvinenko, E.A. Mikhaleva, S.V. Kolotilov, V.V. Pavlishchuk // *Theor. Exp. Chem.* - 2011. – 46. - P. 422-428.