

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

На правах рукописи

**Ершова
Ирина Васильевна**

**Комплексы металлов 13 группы на основе лигандов
о-иминохинонового типа.
Окислительно-восстановительные превращения
и магнитные свойства**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор РАН
Пискунов Александр Владимирович**

**Нижний Новгород
2017**

Оглавление

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор. Би- и трирадикальные комплексы металлов, содержащие диамагнитные комплексообразователи	10
1.1. Комплексы металлов с <i>o</i> -хиноновыми лигандами	11
1.2. Комплексы металлов с α -дииминовыми лигандами	23
1.3. Комплексы металлов с $\alpha\alpha'$ -бипиридилными лигандами	39
1.4. Комплексы металлов с α -иминопиридиновыми лигандами	43
1.5. Комплексы металлов с вердазильными и формазановыми лигандами.....	48
1.6. Комплексы металлов с <i>o</i> -иминобензохиноновыми лигандами.....	52
1.7. Заключение	65
ГЛАВА 2. Результаты и их обсуждение	71
2.1. Окислительные превращения амидофенолятных комплексов металлов 13 группы	71
2.1.1. Синтез <i>o</i> -амидофенолятных комплексов галлия и индия.....	71
2.1.2. Взаимодействие <i>o</i> -амидофенолятных комплексов галлия и индия с алкилгалогенидами	75
2.1.3. Взаимодействие <i>o</i> -амидофенолятных комплексов галлия с одноэлектронными окислителями	87

2.2. Синтез бис- <i>o</i> -иминосемихиноновых комплексов	
металлов 13 группы	96
2.2.1. Синтез бис- <i>o</i> -иминосемихиноновых комплексов алюминия(III) ..	96
2.2.2. Синтез бис- <i>o</i> -иминосемихиноновых комплексов галлия(III)	102
2.2.3. Синтез бис- <i>o</i> -иминосемихиноновых комплексов индия(III).....	112
2.3. Магнитные свойства бис- <i>o</i> -иминобензосемихиноновых комплексов	
металлов 13 группы	117
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть.....	131
Синтез <i>o</i> -амидофенолятных комплексов галлия и индия.....	138
Присоединение алкилгалогенидов к комплексам 2 и 3	140
Синтез бис- <i>o</i> -иминосемихиноновых комплексов металлов 13 группы	152
Выводы	168
Список литературы	169
Нумерация соединений.....	190
Список сокращений	191

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Исследование металлокомплексов с редокс-активными лигандами, способными изменять свою степень окисления, находясь в координационной сфере металла, является одной из наиболее быстро развивающихся областей координационной химии. В современной химии существует ряд явлений и перспективных направлений развития, которые возникли благодаря уникальным свойствам соединений на основе редокс-активных лигандов: валентная таутомерия, термо-фотомеханический эффект, моделирование ферментативной активности в биоорганической химии, использование комплексов металлов с редокс-активными лигандами в различных каталитических превращениях. Наличие редокс-активных лигандов в координационной сфере непереходных металлов, которые сами по себе, как правило, не способны принимать большое количество различных окислительно-восстановительных состояний, существенно расширяет круг реакционных возможностей комплексов последних. Так, например, становятся осуществимыми реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. Эти реакции лежат в основе большого числа процессов, катализируемых переходными металлами. Таким образом, комбинация редокс-активный лиганд – непереходный элемент позволяет имитировать реакционную способность переходных металлов и, в перспективе, открывает возможность по использованию соединений элементов главных подгрупп в катализе. Кроме того, комплексы металлов со стабильными радикальными лигандами могут использоваться как потенциальные строительные блоки при конструкции молекулярных магнитов. На настоящий момент в литературе представлен значительный объем информации о магнитных свойствах комплексов переходных металлов с парамагнитными формами редокс-активных лигандов, в то время как магнитный обмен в такого рода производных с диамагнитным ионом металла изучен в гораздо меньшей степени. В свою очередь следует отметить, что в указанных системах становится возможным наблюдение слабых магнитных

обменов между органическими радикалами, не маскированных сильными взаимодействиями, обусловленными вовлечением в канал магнитного обмена орбиталей переходного металла.

Степень разработанности темы. На текущий момент в литературе накоплен достаточно обширный объем информации о синтезе, строении и реакционной способности комплексов алюминия, галлия и индия на основе бидентатных *o*-хиноновых и α -дииминовых лигандов. В то же время, химия комплексов металлов 13 группы с *o*-иминобензохинонами сегодня практически не изучена.

В связи с этим **цель диссертационной работы** заключалась в синтезе и исследовании химических и физико-химических свойств комплексов металлов 13 группы на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*o*-иминохинона.

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

- синтез комплексов металлов 13 группы, содержащих *o*-иминохиноновый лиганд в дианионной форме, и изучение окислительно-восстановительных превращений полученных соединений;
- разработка синтетических подходов для получения бис-*o*-иминосемихиноновых производных алюминия, галлия и индия;
- исследование особенностей магнитного обмена между радикальными центрами *o*-иминосемихиноновых лигандов в координационной сфере металлов 13 группы.

Объекты и методы исследования. *o*-Амидофенолятные и бис-*o*-иминосемихиноновые комплексы металлов 13 группы (алюминия, галлия и индия) на основе пространственно затрудненного 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*o*-иминохинона.

В результате проведенных исследований синтезировано более 30 новых соединений. Строение 19 соединений в кристаллическом состоянии установлено

методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для идентификации соединений и исследования их строения использованы такие физико-химические методы как, масс-спектрометрия, ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ и измерение магнитной восприимчивости. Изучение парамагнитных комплексов галлия выполнено с привлечением квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

заключается в следующем:

- Синтезированы новые *o*-амидофенолятные комплексы галлия(III) состава: $[APGaMe]_2$ и $[AP_2Ga]Na \cdot 2THF$, где AP – дианион 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*o*-иминохинона. Молекулярное строение обоих соединений установлено РСА. Комплекс $[APGaMe]_2$ является димером как в твердом состоянии, так и в растворе.

- Исследована реакционная способность бис-*o*-амидофенолятных производных галлия(III) и индия(III) по отношению к алкилгалогенидам. Установлено, что в ходе реакции происходит окислительное присоединение двух молекул алкилгалогенида к исходным металлокомплексам. В результате присоединения алкильных фрагментов к обоим *o*-амидофенольным кольцам лигандов образуются новые диамагнитные производные, содержащие в своем составе органические лиганды иминоциклогекса-1,4-диенолятнго типа. Показано, что на характер протекания реакции влияет природа как исходного комплекса, так и алкилгалогенида: бис-*o*-амидофенолят индия проявляет значительно большую реакционную способность по отношению алкилгалогенидам, по сравнению с галлиевым аналогом.

- Изучены окислительно-восстановительные превращения *o*-амидофенолятных комплексов галлия(III) в реакциях с окислителями различной природы. На первой стадии реакций методом спектроскопии ЭПР зафиксировано образование монорадикальных интермедиатов, подвергающихся последующему диспропорционированию. Конечные продукты окисления – бис-*o*-

иминосемихинолятные производные галлия(III) – выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования.

- Синтезирована серия изоструктурных пятикоординационных бис-*o*-иминосемихиноновых производных металлов 13 группы с общей формулой imSQ_2MR ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{R} = \text{Me, Et, Cl, Br, I, N}_3, \text{NCS, OPh}$). Показано, что природа диамагнитного апикального заместителя R в полученных комплексах позволяет контролировать знак и величину магнитного обменного взаимодействия между органическими радикалами в координационной сфере металлов: в комплексах с алкильными заместителями имеет место слабое ферромагнитное взаимодействие, а для производных с неорганическими заместителями наблюдается достаточно сильный антиферромагнитный обмен, сила которого зависит от длины связи M-R .

- Установлено, что антиферромагнитные свойства комплексов imSQ_2MR с неорганическими анионами R вызваны наличием обменного канала, включающего перекрывание p -орбиталей атомов кислорода и азота *o*-иминосемихиноновых лигандов с π -орбиталями гетероатомов апикального заместителя R , что подтверждено данными квантово-химических расчетов. Координация нейтральных донорных лигандов на металлоцентр приводит к изменению геометрии комплексов с пяти- на шестикоординационную и нарушению обнаруженного косвенного канала магнитного обмена.

На защиту выносятся следующие положения:

- получение новых комплексов алюминия, галлия и индия на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*o*-иминохинона в его различных редокс состояниях;

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

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, экспериментальная часть работы по синтезу, выделению и идентификации новых соединений, а также интерпретация результатов спектральных исследований выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Регистрация спектров ЯМР выполнена к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН), регистрация спектров ЭПР выполнена д.х.н. Пискуновым А.В. (ИМХ РАН), ИК спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О.В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), масс-спектры записаны к.х.н. Ковылиной Т.А. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. и к.х.н. Чулковой Т.И. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены д.х.н. Фукиным Г.К. (ИМХ РАН), магнетохимические измерения проведены к.х.н. Богомяковым А.С. (МТЦ СО РАН), квантово-химические расчеты выполнены в сотрудничестве с д.х.н. Стариковым А.Г. (ЮНЦ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях и 9 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на Международной конференции «Organometallic and coordination chemistry: fundamental and applied aspects» (Нижний Новгород, 2013 г.), на VIII и IX Международной конференции «Russian-Japanese International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices» (Казань, 2014 г., Awaji 2015 г.), на Международной Чугаевской конференции по координационной химии. (Казань, 2014 г.), на Международной конференции «The 14th International Conference on Molecular-based Magnets» (Санкт-Петербург, 2014 г.), на Международной конференции «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015 г.), на Конференции-конкурсе Научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров. (Москва, 2015 г.), на XVIII, XIX и XX Нижегородских сессиях молодых ученых (2013 - 2015 гг.).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части,

выводов и списка цитируемой литературы из 169 наименований. Работа изложена на 191 странице машинописного текста и включает 12 таблиц и 37 рисунков.

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 реакций основных классов химических соединений»); при поддержке грантов РФФИ (№№ 10-03-00921-а, 13-03-97048-р_поволжье_а, 13-03-00891), РНФ (14-03-01296), Президента Российской Федерации (НШ-1113.2012.3, МК-614.2011.3, НШ-271.2014.3) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК П982 от 27.05.2010, ГК 8465).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

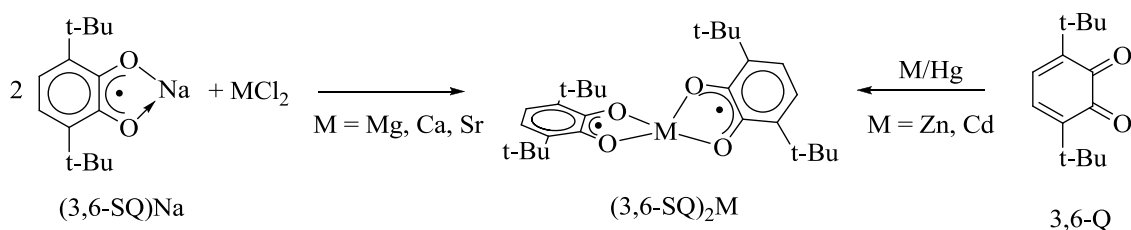
БИ- И ТРИРАДИКАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ

Исследование комплексов металлов с редокс-активными лигандами является быстро развивающейся областью координационной химии. К наиболее распространенным редокс-активным лигандам относятся *o*-хиноны, *o*-иминохиноны, α -диимины и многообразие их органических производных. Одной из особенностей такого типа лигандов является способность существовать в комплексе с металлом в свободно-радикальной форме. На сегодняшний день широко изучены магнитные свойства комплексов переходных металлов с парамагнитной формой редокс-активных лигандов. В то же время в такого рода системах магнитный обмен через диамагнитный металлический центр исследован в значительно меньшей степени. Между тем, полиспиновые системы, состоящие из диамагнитного иона металла и редокс-активных лигандов в парамагнитной форме, позволяют наблюдать слабый магнитный обмен между органическими радикалами, который в данных системах не усложнен наличием сильных взаимодействий, вовлекающих магнитные орбитали переходного металла. В настоящей главе диссертации собраны литературные данные о молекулярном и электронном строении, а также магнитных свойствах полиспиновых систем, содержащих диамагнитный ион металла. Отметим, что в литературном обзоре рассматриваются комплексы металлов, в которых редокс-активные лиганды связаны непосредственно с металлоцентром, а также производные, включающие фрагменты таковых, связанные либо через мостиковые атомы/группы атомов, либо содержащие непосредственную связь металл-металл. Обширный класс соединений, в которых фрагменты полиспиновой системы связаны посредством мостикового органического фрагмента, остаются вне рассмотрения в данном обзоре и являются предметом отдельного исследования.

1.1. Комплексы металлов с *о*-хиноновыми лигандами

Простейшим примером полиспиновой системы на основе диамагнитных ионов металлов будут являться комплексы, содержащие два радикальных органических лиганда. Среди *о*-семихиноновых комплексов такими системами являются преимущественно производные металлов 12 и 14 групп. Бирадикальные производные металлов 12 группы на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонона (3,6-Q), образующиеся как в результате обменной реакции между *о*-бензосемихинолятом натрия (3,6-SQ)Na с $M^{II}Cl_2$ ($M = Mg, Ca, Sr$), так и при прямом восстановлении *о*-бензохинона амальгамой металла (Zn, Cd) (схема 1.1), были исследованы без выделения методом спектроскопии ЭПР в растворе еще в 70х годах прошлого столетия [1].

Схема 1.1

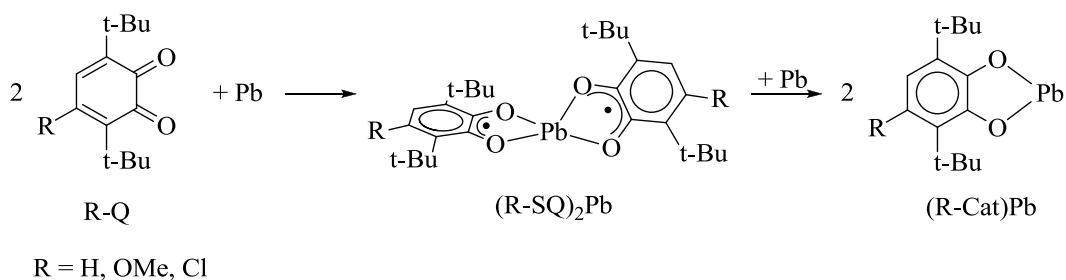


При кипячении порошкообразных металлов с 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном (3,5-Q) в толуоле группе ученых во главе с профессором Такком (Dennis G. Tuck) удалось выделить с высокими выходами и охарактеризовать серию комплексов $(3,5-SQ)_2M$ ($M = Mg, Zn, Cd, Ba$) [2]. Полученные таким образом бис-*о*-семихиноляты металлов 12 группы олигомеризуются за счет образования мостиковых связей через атомы кислорода *о*-хиноновых лигандов, чего удастся избежать при введении в реакционную смесь *N*-донорных (пиридин (Py), α, α' -дипиридил (bipy), тетраметилэтилендиамин (TMED)) лигандов [2]. Согласно данным спектроскопии ЭПР образующиеся при этом кристаллические металлокомплексы $(3,5-SQ)_2ML_n$ ($L = Py, Dipy, TMED$) имеют различную геометрию в зависимости от природы металла и нейтрального лиганда.

Аналогично, методом спектроскопии ЭПР установлено, что окисление металлов 12 группы 3,5-Q в среде донорных растворителей протекает уже при комнатной температуре через стадию образования бирадикальных производных $(3,5\text{-SQ})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Cd}$), однако при наличии избытка металла *o*-семихиноновые лиганды восстанавливаются до катехолатных $(3,5\text{-Cat})\text{M}$ [3-6].

Подобным образом протекает окисление металлического свинца *o*-хинонами, содержащими различные заместители R (схема 1.2) [7]. Промежуточные продукты окисления - бис-*o*-семихиноляты свинца(II) $(\text{R-SQ})_2\text{Pb}^{\text{II}}$ - также образуются при взаимодействии катехолатов металла $(\text{R-Cat})\text{Pb}^{\text{II}}$ с эквимольным количеством соответствующего *o*-хинона (R-Q). Так, металлокомплексы $(\text{H-SQ})_2\text{Pb}^{\text{II}}$ и $(\text{OMe-SQ})_2\text{Pb}^{\text{II}}$ выделены с высокими выходами в индивидуальном состоянии; соединение $(\text{Cl-SQ})_2\text{Pb}^{\text{II}}$ постепенно разлагается в растворе с образованием хлорида свинца(II) [7].

Схема 1.2



При взаимодействии металлического свинца с 3,5-Q протекает симметризация неустойчивого промежуточного бис-*o*-семихинолята свинца(II) - $(3,5\text{-SQ})_2\text{Pb}^{\text{II}}$ с образованием олигомерного катехолата свинца(II) и исходного хинона [8, 9]. В то же время бис-*o*-семихиноновый комплекс $(\text{PSQ})_2\text{Pb}^{\text{II}}$ является конечным продуктом при окислении металлического свинца фенантренхиноном (PQ) в гексане независимо от соотношения исходных реагентов (1:2, 1:3, 1:4) [8]. Магнитные свойства ни одного из упомянутых выше бис-*o*-семихинолятов свинца(II) не были исследованы авторами [7, 8].

Природа обменных взаимодействий между спинами радикальных органических лигандов в бис-*o*-семихиноновых комплексах двухвалентных

металлов изучалась отечественными исследователями [10]. Согласно результатам выполненных ими расчетов, мультиплетность основного состояния в $(3,6\text{-SQ})_2\text{M}^{\text{II}}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) главным образом определяется обменным взаимодействием между неспаренными электронами через вакантные p -орбитали центрального иона металла и зависит от конфигурации комплекса: $S = 1$ (триплет) при тетраэдрической (рисунок 1.1a) и октаэдрической *цис*-конфигурации (рисунок 1.1c), $S = 0$ (синглет) в случае октаэдрической *транс*-конфигурации (рисунок 1.1b).

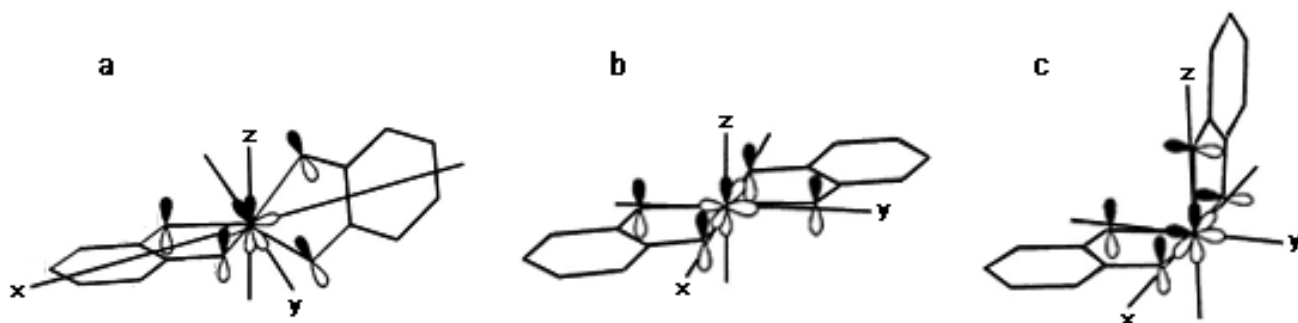
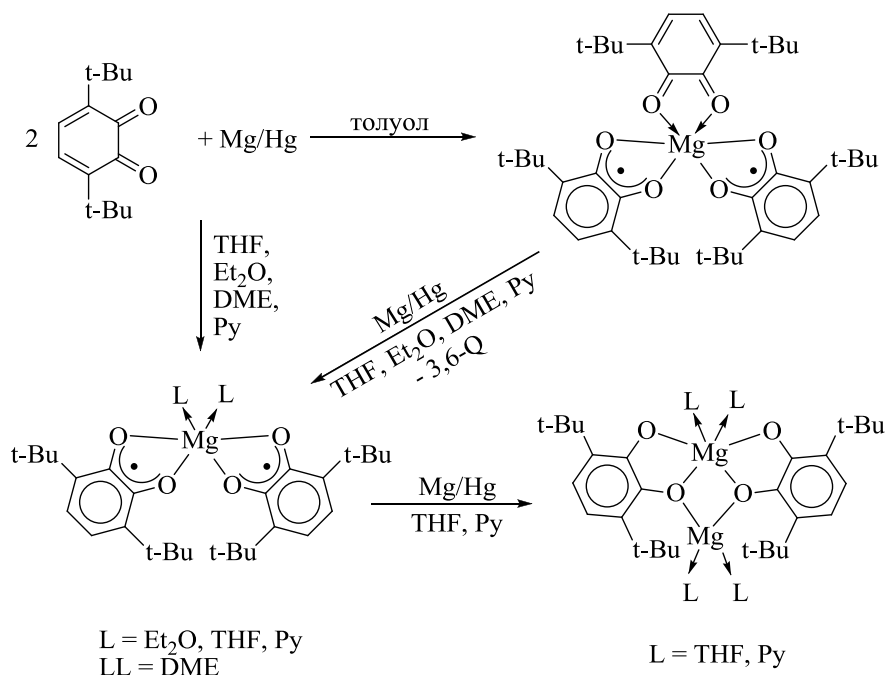


Рисунок 1.1. Перекрывание между π^* -орбиталями двух *о*-семихиноновых лигандов, содержащих неспаренные электроны и p -орбиталей центрального иона $\text{M}(\text{II})$ в тетрагональной (a), *транс*- (b) и *цис*- (c) конфигурациях.

В зависимости от природы растворителя взаимодействие 3,6-Q с амальгамой магния приводит к образованию соединений различного состава и строения: в среде слабо сольватирующего растворителя (толуола) образуется бис-*о*-семихинолят магния, содержащий координированную молекулу невосстановленного *о*-хинона SQ_2MgQ ; если в качестве реакционной среды используются простые эфиры (Et_2O , DME), то реакция останавливается на стадии образования комплексов SQ_2MgL_x ($\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$, DME); наличие растворителей с высокой координирующей способностью (THF, Py) способствует дальнейшему восстановлению бис-*о*-семихинолятов магния до бис-катехолатных комплексов (схема 1.3) [11]. Все бирадикальные комплексы (SQ_2MgQ , SQ_2MgL_x) выделены в индивидуальном состоянии с выходами близкими к 90%. Согласно PCA, атом

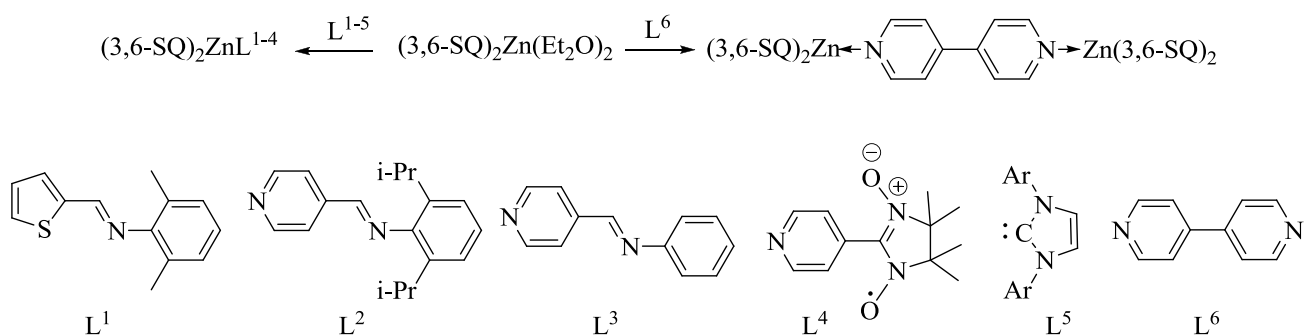
металла в $(3,6\text{-SQ})_2\text{Mg}(\text{DME})$ находится в искаженном октаэдрическом окружении (угол между плоскостями *o*-семихиноновых лигандов составляет 71.5°).

Схема 1.3



Этой же группой авторов получены бирадикальные пятикоординационные комплексы цинка $(3,6\text{-SQ})_2\text{ZnL}$ ($L = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}, \text{Py}, \text{H}_2\text{O}$, диазабициклооктан (DABCO)) [12], а также серия бис-*o*-семихиноновых комплексов цинка с различными нейтральными лигандами L (схема 1.4) [13, 14].

Схема 1.4



Согласно РСА атом цинка в комплексах $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn}(\text{Py})$, $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$ и $(3,6\text{-SQ})_2\text{ZnL}^{1-6}$ находится в искаженном квадратно-пирамидальном окружении.

Характер зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ указанной серии соединений свидетельствует о наличии достаточно сильного внутримолекулярного антиферромагнитного обмена между радикальными центрами *o*-семихиноновх лигандов ($J = -69$; -156 ; -54 ; -53 ; -81 , -121 и -86 см^{-1} для комплексов $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn(Py)}$ и $(3,6\text{-SQ})_2\text{ZnL}^{1-6}$ соответственно): высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ приближается к величине $2.45 \mu_B$ ($3.0 \mu_B$ в $(3,6\text{-SQ})_2\text{ZnL}^4$), характерной для системы из двух (в случае $(3,6\text{-SQ})_2\text{ZnL}^4$ - трех) невзаимодействующих спинов $S = 1/2$, и уменьшается с понижением температуры. При 20 K $\mu_{\text{эфф}}$ в бирадикальных комплексах практически равен нулю, а в трирадикальном комплексе $(3,6\text{-SQ})_2\text{ZnL}^4$ его величина составляет $1.73 \mu_B$, что соответствует значению, теоретически рассчитанному для системы с одним неспаренным электроном.

В серии соединений $(3,6\text{-SQ})_2\text{ZnL}^{1-6}$ величина энергии магнитного взаимодействия главным образом зависит от расстояния между радикальными центрами: с уменьшением данного расстояния сила магнитного обменного взаимодействия возрастает. В комплексе $(3,6\text{-SQ})_2\text{ZnL}^4$ магнитный обмен между спинами *o*-семихинонов и нитронилнитроксильным радикалом очень слаб ввиду значительной удаленности этих радикальных центров. В итоге квадруплетное спиновое состояние является термически достижимым, а низкотемпературное дублетное состояние обусловлено нитронилнитроксидом.

При попытках выделить в индивидуальном виде четырехкоординационные бис-*o*-бензосемихиноновые комплексы цинка SQ_2Zn , с целью изучить их молекулярное строение и магнитные свойства, авторам [15] удалось получить лишь аморфные твердые образцы, однако добавление избытка TMED при синтезе $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn}$ привело к образованию синих кристаллов $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn(TMED)}$ [15]. Спектр ЭПР полученного комплекса, зарегистрированный в матрице толуола при 77 K , однозначно указывает на наличие триплетных частиц. При 350 K величина $\mu_{\text{эфф}}$ комплекса ($2.42 \mu_B$) близка к чисто спиновому значению $2.45 \mu_B$ для системы из двух невзаимодействующих спинов $S = 1/2$. С понижением температуры значение $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается и достигает $0.43 \mu_B$ при 6 K . Такой вид зависимости

$\mu_{\text{эфф}}(T)$ указывает на антиферромагнитный обмен ($J = -33.65 \text{ см}^{-1}$) между радикальными лигандами и основное синглетное $S = 0$ состояние комплекса с термически достижимым триплетным состоянием. Авторы предполагают, что обменное взаимодействие между органическими радикалами осуществляется через заполненные $3d$ орбитали Zn(II) . Значительно меньшее значение обменного параметра J для $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn(TMED)}$, по сравнению с пятикоординационными бис-*o*-семихинолятами цинка [12, 14], обусловлено, по-видимому, изменением геометрии соединения: квадратно-пирамидальное строение соединений способствует более эффективному перекрыванию локализованных на *o*-семихиноновых лигандах магнитных орбиталей, по сравнению с шестикоординационным октаэдрическим комплексом $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn(TMED)}$.

При координации на атом металла в $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn}$ более объемных нейтральных лигандов происходит изменение не только величины, но и знака обменного взаимодействия между органическими радикалами. В искаженно-октаэдрических металлокомплексах $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn(Phen)}$, $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn(MePhen)}$ и $(3,6\text{-SQ})_2\text{Zn(bipy)}$ ($\text{Phen} = 1,10\text{-фенантролин}$, $\text{MePhen} = 2,9\text{-диметил-1,10-фенантролин}$, $\text{bipy} = \alpha, \alpha'\text{-дипиридил}$) реализуется как слабое ферромагнитное взаимодействие между *o*-семихиноновыми радикалами (величина J составляет менее 10 см^{-1}), так и сопоставимый по силе межмолекулярный антиферромагнитный обмен [16]. Следует отметить, что данные соединения являются редким примером бис-*o*-семихиноновых комплексов цинка, демонстрирующих ферромагнитный обмен между радикальными лигандами.

В отличие от магния и цинка [11, 12], окисление амальгамы кадмия 3,6-Q в растворе THF требует гораздо больше времени, а образующийся комплекс содержит в координационной сфере не две нейтральные молекулы растворителя, а координированную молекулу хинона $(3,6\text{-SQ})_2\text{Cd(3,6-Q)}$ [17]. Согласно PCA, атом кадмия в комплексе $(3,6\text{-SQ})_2\text{Cd(3,6-Q)}$ имеет сильно искаженное октаэдрическое окружение. Характер температурной зависимости эффективного магнитного момента указывает на наличие слабого антиферромагнитного

обменного взаимодействия между неспаренными электронами *o*-семихиноновых лигандов ($J = -4 \text{ см}^{-1}$). Более сильный антиферромагнитный обмен между спинами двух *o*-семихиноновых лигандов наблюдается в шестикоординационном комплексе кадмия, содержащем координированный α, α' -бипиридил $(3,6\text{-SQ})_2\text{Cd}(\alpha, \alpha'\text{-bipy})$ ($J = -46 \text{ см}^{-1}$) [12]. На порядок большая величина J в указанном соединении по сравнению с $(3,6\text{-SQ})_2\text{Cd}(3,6\text{-Q})$ объясняется различной геометрией комплексов: в $(3,6\text{-SQ})_2\text{Cd}(\alpha, \alpha'\text{-bipy})$ атом металла находится в искаженном тригонально-призматическом окружении, способствующем более эффективному перекрыванию магнитных орбиталей SQ-лигандов. Авторами [17] также показано, что *N,N'*-бис-(2,6-диметилфенил)имидазол-2-илиден легко замещает нейтральный хинон в координационной сфере кадмия в комплексе $(3,6\text{-SQ})_2\text{Cd}(3,6\text{-Q})$, и в образующемся карбеновом производном $(3,6\text{-SQ})_2\text{Cd}(\text{Carbene})$ антиферромагнитное взаимодействие между радикальными лигандами усиливается ($J = -66 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, тенденция к уменьшению энергии обменного взаимодействия при изменении геометрии комплекса с пяти на шестикоординационную, наблюдаемая для бис-*o*-семихинолятов цинка, сохраняется и для соответствующих производных кадмия.

Большинство известных в настоящее время *o*-хиноновых комплексов металлов 14 группы являются катехолатными производными. Соединения, содержащие *o*-семихиноновые фрагменты, встречаются гораздо реже. Надежно охарактеризованных и выделенных в индивидуальном состоянии бис-*o*-семихиноновых комплексов Ge и Pb довольно немного и, в большинстве своем, они охарактеризованы лишь методом спектроскопии ЭПР в растворе.

Бис-*o*-семихинолятный комплекс свинца(IV) $(3,5\text{-SQ})_2\text{PbEt}_2$ образуется как при окислении Et_4Pb хиноном в среде предельных углеводородов (пентан, гексан), так и при взаимодействии катехолата диэтилсвинца $(3,5\text{-Cat})\text{PbEt}_2$ с эквивалентом 3,5-Q (схема 1.5) [18].

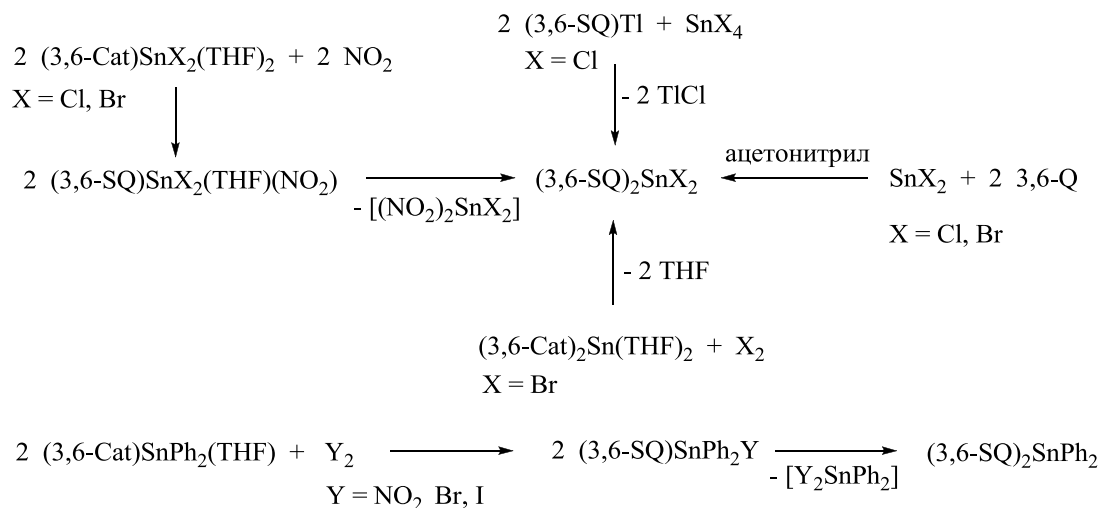
Схема 1.5



Примеров шестикоординационных бис-*о*-семихиноновых комплексов олова(IV) описано в литературе гораздо больше [19-24]. При взаимодействии оловоорганических соединений (Ph_6Sn_2 , Ph_4Sn , Ph_3SnCl , Ph_2SnCl_2) с различными замещенными *о*-хинонами методом ЭПР установлено наличие в реакционной смеси бирадикальных соединений $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{SQ})_2$, образующихся при перегруппировке монорадикального продукта реакции $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{SQ})$ [21, 22]. Авторам [21] удалось получить кристаллы комплекса $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{PSQ})_2$ в количестве, достаточном для проведения РСА. Атом олова в металлокомплексе имеет искаженную октаэдрическую координацию, а фенильные заместители находятся в *цис*-положении относительно друг друга.

Аналогичные бирадикальные комплексы на основе 3,6-Q – $(3,6\text{-SQ})_2\text{SnX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Ph}$) были получены различными методами в работе [24] (схема 1.6).

Схема 1.6



Все синтезированные бис-*о*-семихиноляты $(3,6\text{-SQ})_2\text{SnX}_2$ выделены в индивидуальном состоянии с высокими выходами. Как и упомянутый выше $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{PSQ})_2$ [21], комплексы $(3,6\text{-SQ})_2\text{SnX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Ph}$) имеют искаженную октаэдрическую геометрию и *цис*-ориентацию заместителей X. Углы между

плоскостями хелатных лигандов составляют 76.45° и 73.27° для $(3,6\text{-SQ})_2\text{SnBr}_2$ и $(3,6\text{-SQ})_2\text{SnPh}_2$ соответственно.

Сигнал, относящийся к трис-лигандным производным Sn(IV) состава $(\text{SQ})_2\text{Sn}(\text{Cat})$, был зафиксирован методом ЭПР как при окислении амальгамы олова 3,6-Q [19], так и при окислении металла 3,5-Q [20]. Авторам [23] впервые удалось выделить в индивидуальном состоянии и охарактеризовать комплекс $(3,6\text{-SQ})_2\text{Sn}(3,6\text{-Cat})$, образующийся при окислении $(3,6\text{-Cat})\text{Sn}$ двумя эквивалентами 3,6-Q, а также при взаимодействии олова и 3,6-Q в стехиометрическом соотношении 1:3. Согласно расчетам [25] обменное взаимодействие между радикалами через вакантные *p*-орбитали центрального иона металла преимущественно определяет мультиплетность основного состояния в системе $(\text{SQ})_2\text{Sn}(\text{Cat})$, и для выбранной октаэдрической геометрии $S = 1$.

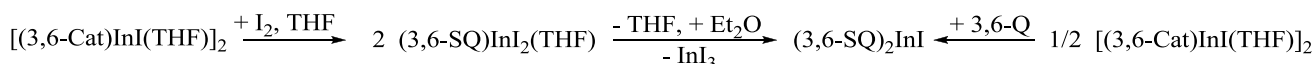
Как и в случае $(3,6\text{-SQ})_2\text{Sn}(3,6\text{-Cat})$, бирадикальный комплекс германия(IV) $(3,5\text{-SQ})_2\text{Ge}(3,5\text{-Cat})$ образуется при взаимодействии металла и 3,5-Q в мольном соотношении 1:3 [26]. Спектр ЭПР твердого образца комплекса содержит сигналы, относящиеся к переходам $\Delta m_S = 1$ и $\Delta m_S = 2$, что однозначно указывает на бирадикальную природу соединения. В то же время, в растворе комплекса $(3,5\text{-SQ})_2\text{Ge}(3,5\text{-Cat})$ в толуоле спектр ЭПР отсутствует.

Бирадикальные *o*-семихиноновые производные для металлов 13 группы менее характерны. При взаимодействии $\text{In}^{\text{I}}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с 3,5-Q в толуоле в присутствии пиридина, основным продуктом, предположительно, является димерный комплекс двухвалентного индия $[(3,5\text{-SQ})\text{In}^{\text{II}}\text{X}(\text{Py})_2]_2$ [27]. Однако по данным авторов [27] соединение указанного состава является неустойчивым и в растворе демонстрирует суперпозицию сигналов ЭПР, относящихся к различным *o*-семихиноновым производным индия.

При анализе реакционной смеси $\text{GaI}_3 + 3,5\text{-Q}$ методом ЭПР, авторы [28] наблюдали смесь сигналов от моно- и бирадикального соединений, отнесенных ими к $(3,5\text{-SQ})\text{GaI}_2$ и $(3,5\text{-SQ})_2\text{GaI}$, однако в индивидуальном состоянии был

выделен только монарадикальный металлокомплекс. Бирадикальный комплекс индия(III) $(3,6\text{-SQ})_2\text{InI}$ образуется при симметризации монарадикального продукта окисления катехолатного комплекса $[(3,6\text{-Cat})\text{InI}(\text{THF})]_2$ йодом в диэтиловом эфире, а также при непосредственном окислении последнего *o*-бензохиноном (схема 1.7).

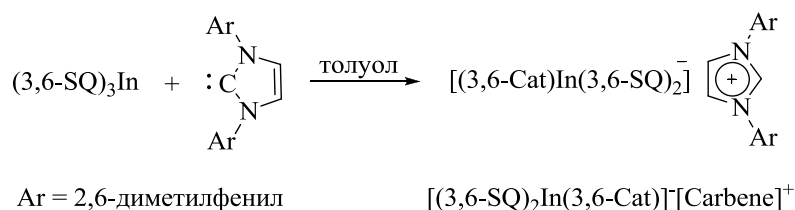
Схема 1.7



В отличие от выделенного в индивидуальном состоянии $(3,6\text{-SQ})_2\text{InI}$, аналогичный комплекс с метильным заместителем $(3,6\text{-SQ})_2\text{InMe}$ устойчив в среде диэтилового эфира в течение нескольких часов и разлагается в растворе в процессе выделения [29].

Авторами [14] показано, что при взаимодействии $(3,6\text{-SQ})_3\text{In}$ с *N*-гетероциклическим карбеном последний является восстановителем, и основным продуктом реакции является ионный комплекс индия (схема 1.8). Спектр ЭПР соединения, зарегистрированный в матрице Me-THF при 130 К, является типичным для бирадикальных комплексов ($S = 1$). Согласно PCA, атом индия в комплексе имеет характерное для него тригонально-призматическое окружение, плоскости призмы формируются атомами кислорода катехолатного и двух *o*-бензосемихиноновых лигандов. Анализ длин связей однозначно указывает на различное состояние окисления координированных лигандов.

Схема 1.8



Гораздо более характерными для трехвалентных металлов 13 группы являются трис-*o*-семихиноновые комплексы. При восстановлении 3,6-Q амальгамами индия, галлия и алюминия по данным спектроскопии ЭПР

продуктами реакции являются трирадикальные производные трехвалентных металлов $(3,6\text{-SQ})_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) [30]. Позднее указанные соединения были выделены в кристаллическом виде с высокими выходами при взаимодействии избытка металла (Ga [31], In [32]) или его амальгамы (Al/Hg) [33] с 3,6-Q. Профессором Пьерпонт (Gortlandt G. Pierpont) с коллегами было установлено молекулярное (для $(3,6\text{-SQ})_3\text{Ga}$) и электронное строение $(3,6\text{-SQ})_3\text{Al}$ и $(3,6\text{-SQ})_3\text{Ga}$, синтезированных ими по обменной реакции между $(3,6\text{-SQ})\text{Ti}$ и тригалогенидами AlCl_3 и GaI_3 [15]. Авторами выдвинуто предположение, что комплекс $(3,6\text{-SQ})_3\text{Al}$ изоструктурен $(3,6\text{-SQ})_3\text{Ga}$, имеющему октаэдрическую геометрию. Спектры ЭПР соединений, зарегистрированные в матрице растворителя при 77 К, демонстрируют сигналы при $g = 2, 4$, и 6, что указывает на основное квадруплетное $S = 3/2$ состояние. Измерения магнитной восприимчивости кристаллических образцов металлокомплексов были проведены в температурном интервале 350 – 5 К. Выше 70 К величина $\mu_{\text{эфф}}$ в $(3,6\text{-SQ})_3\text{Ga}$ близка к значению $3.0 \mu_{\text{B}}$, ожидаемому для системы из трех невзаимодействующих спиновых центров с $S = 1/2$. При охлаждении ниже 70 К $\mu_{\text{эфф}}$ возрастает и составляет $3.62 \mu_{\text{B}}$ при 5 К, приближаясь к величине $3.87 \mu_{\text{B}}$, рассчитанной для ферромагнитно связанного основного состояния $S = 3/2$. В комплексе $(3,6\text{-SQ})_3\text{Al}$ значение $\mu_{\text{эфф}}$ в интервале температур 300-100 К неизменно ($3.0 \mu_{\text{B}}$), но при охлаждении ниже 100 К $\mu_{\text{эфф}}$ начинает возрастать и составляет $3.86 \mu_{\text{B}}$ при 5 К. Слабый ферромагнитный обмен в рассматриваемых комплексах ($J = 6.2 \text{ см}^{-1}$ и 8.6 см^{-1} для SQ_3Ga и SQ_3Al соответственно) обусловлен слабым взаимодействием неспаренных электронов через ортогональные p -орбитали металла [15, 25].

Комплекс $(3,6\text{-SQ})_3\text{Co}$, содержащий три o -семихиноновых лиганда и ион диамагнитного кобальта(III), изоструктурен $(3,6\text{-SQ})_3\text{Ga}$, однако магнитные свойства соединений принципиально различаются: в комплексе кобальта $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается от $3.04 \mu_{\text{B}}$ до $1.82 \mu_{\text{B}}$ с понижением температуры от 350 до 5 К [15]. Антиферромагнитный обмен ($J = -39 \text{ см}^{-1}$) между спинами o -семихиноновых

лигандов, приводящий к основному дублетному состоянию в $(3,6\text{-SQ})_3\text{Co}$, осуществляется через заполненные $3d$ -орбитали диамагнитного Co(III) .

В отличие от производных алюминия и галлия, $(3,6\text{-SQ})_3\text{In}$ имеет искаженную тригонально-призматическую геометрию [32]. Октаэдрическая структура первых [15] предполагает ортогональное расположение парамагнитных лигандов, в то время как в комплексе индия диэдральный угол между плоскостями хелатных лигандов близок к 60° . Такая конфигурация обеспечивает эффективное перекрывание между магнитными орбиталями, локализованными на *o*-семихиноновых лигандах, и приводит к антиферромагнитному обмену в комплексе: в интервале 300-5 К $\mu_{\text{эфф}}$ плавно уменьшается от $2.9 \mu_B$ до значений менее $1 \mu_B$ в области низких температур. Низкотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ занижено относительно величины $1.73 \mu_B$, рассчитанной для дублетного основного состояния в комплексе, по причине наличия в системе межмолекулярного антиферромагнитного обмена.

Комплекс $(3,5\text{-SQ})_3\text{Ga}$ был получен как по обменной реакции между $(3,5\text{-SQ})\text{Tl}$ и GaI_3 [34], так и при взаимодействии элементарного галлия с 3,5-Q [34, 35]. Молекулярное и электронное строение соединения аналогично рассмотренному выше $(3,6\text{-SQ})_3\text{Ga}$ [15]: в результате ферромагнитного обмена ($J = 7.8 \text{ см}^{-1}$) между радикалами трех *o*-семихиноновых лигандов через пустые $4p$ -орбитали Ga(III) в искаженно октаэдрическом комплексе $(3,5\text{-SQ})_3\text{Ga}$ реализуется основное квадруплетное состояние [35].

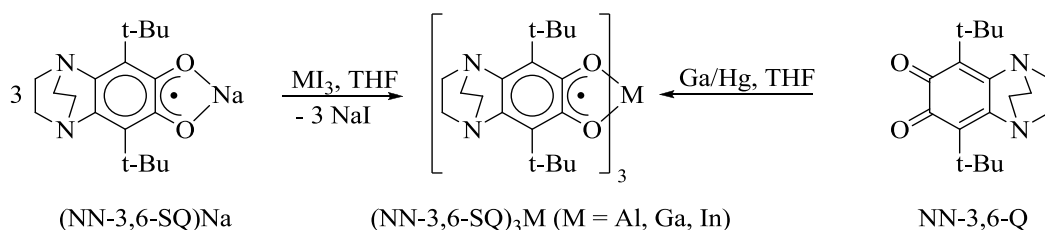
Этот же комплекс $((3,5\text{-SQ})_3\text{Ga})$ был получен авторами [36] в результате обменного взаимодействия между $(3,5\text{-SQ})\text{Na}$ и GaCl_3 . В то же время, в качестве продукта аналогичной обменной реакции между $(3,5\text{-SQ})\text{Na}$ и AlCl_3 был выделен димерный комплекс, состоящий из двух фрагментов $(3,5\text{-SQ})_2\text{Al}$, соединенных через атомы кислорода двух мостиковых диоксоленовых лигандов $[(3,5\text{-SQ})_2\text{Al}(\mu\text{-}3,5\text{-CatH})]_2$. Оба атома металла в димере находятся в искаженном октаэдрическом окружении; между спинами ортогональных *o*-семихиноновых лигандов в фрагментах $(3,5\text{-SQ})_2\text{Al}$ имеет место ферромагнитное обменное

взаимодействие ($J = 18 \text{ см}^{-1}$), а обменное взаимодействие между SQ радикалами, связанными с различными алюминиевыми центрами, крайне слабое.

При окислении металлического галлия 9,10-фенантрехиноном PQ также получен трис-лигандный комплекс $(\text{PSQ})_3\text{Ga}$, содержащий все редокс-активные лиганды в моновосстановленной форме [28].

В работе [37] синтезирована серия трис-*o*-семихиноновых комплексов металлов 13 группы на основе стерически затрудненного *o*-бензохинона NN-3,6-Q (схема 1.9). Магнитные свойства полученных металлокомплексов сильно зависят от их геометрии и подтверждают выявленную ранее закономерность: октаэдрические производные $(\text{NN-3,6-SQ})_3\text{Al}$ и $(\text{NN-3,6-SQ})_3\text{Ga}$ демонстрируют ферромагнитный обмен между магнитными центрами ($J = 19 \text{ см}^{-1}$ и 11 см^{-1} соответственно), тогда как в тригонально-призматическом комплексе индия $(\text{NN-3,6-SQ})_3\text{In}$ реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие между электронами *o*-семихиноновых лигандов ($J = -28 \text{ см}^{-1}$).

Схема 1.9

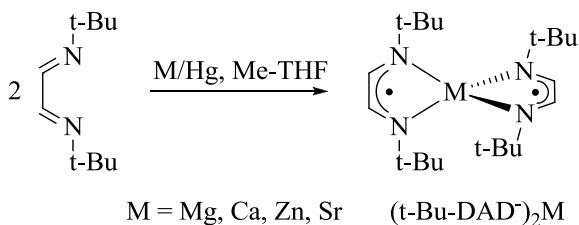


1.2. Комплексы металлов с α -дииминовыми лигандами

Первые производные щелочноземельных металлов, содержащие два анион-радикальных диазобутадиеновых лиганда, получены в растворе (за исключением выделенного в индивидуальном виде $(\text{t-Bu-DAD}^-)_2\text{Mg}$) [38] и охарактеризованы методом ЭПР еще в 70-х годах прошлого столетия (схема 1.10) [39]. Спектры ЭПР комплексов $(\text{t-Bu-DAD}^-)_2\text{M}$ в замороженной матрице растворителя типичны для случайно ориентированных триплетных частиц с тригональной или более высокой симметрией. И действительно, согласно данным РСА атом металла в

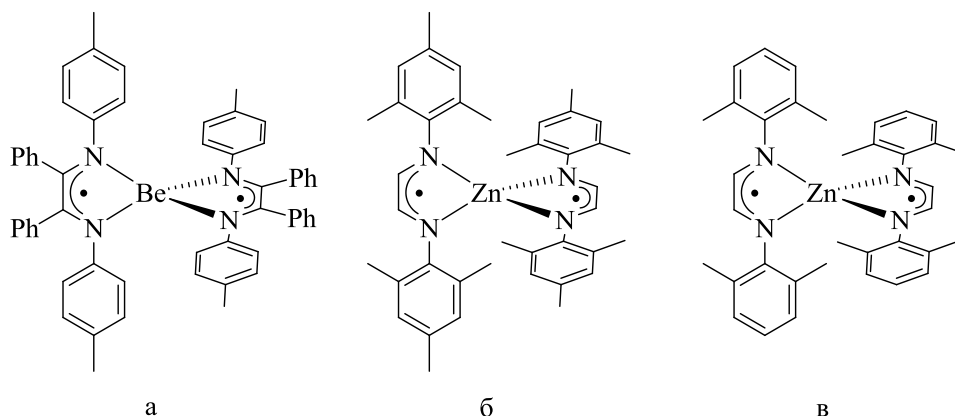
комплексах $(t\text{-Bu-DAD}^-)_2\text{Mg}$ и $(t\text{-Bu-DAD}^-)_2\text{Zn}$ находится в тетраэдрическом окружении [40].

Схема 1.10



В диазобутадиеновом комплексе бериллия (схема 1.11 а), о бирадикальной природе которого авторы [41] судят, лишь исходя из наличия сигнала в спектрах ЭПР при комнатной температуре, как с твердого образца, так и при растворении комплекса в неполярных растворителях, и данных РСА, плоскости редокс-активных лигандов также практически ортогональны.

Схема 1.11

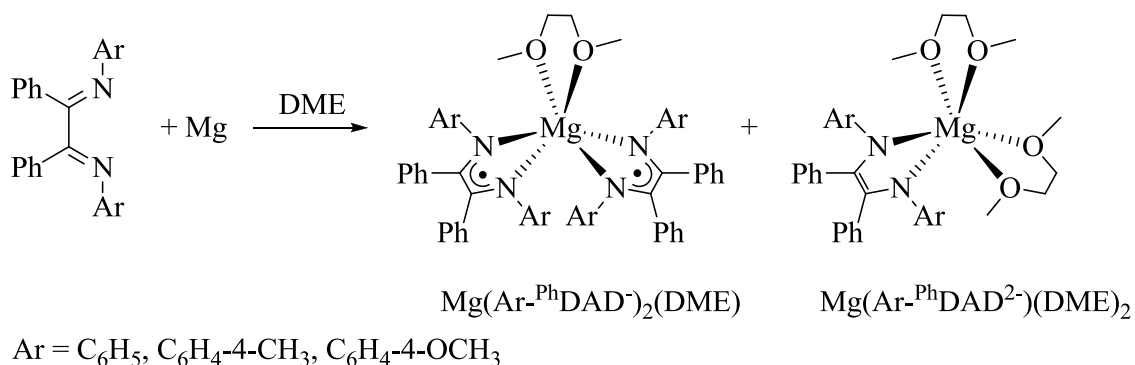


Напротив, в комплексах цинка с пространственно затрудненными *N*-арилзамещенными диазобутадиеновыми лигандами (схема 1.11 б [42], в [43]) наблюдается значительное искажение тетраэдрической геометрии и углы между плоскостями лигандов составляют 53° и 57° соответственно. Ни для одного из указанных комплексов измерения магнитной восприимчивости не проводились.

При взаимодействии *N*-арилзамещенных диазобутадиенов и металлического магния в среде диметоксиэтана происходит образование как

монодиазабутадиенового, так и бис-диаабутадиенового металлокомплексов вне зависимости от соотношения исходных реагентов (схема 1.12) [44].

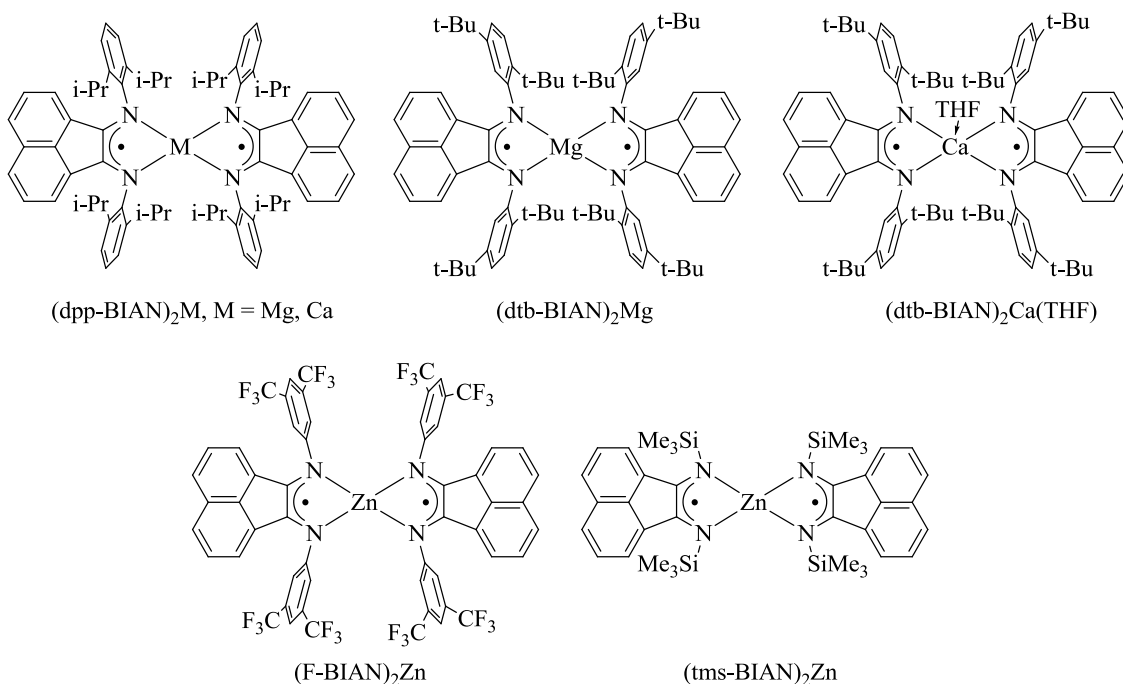
Схема 1.12



Комплексы $\text{Mg}(\text{Ar-}^{\text{Ph}}\text{DAD}^{\bullet})_2(\text{DME})$ содержат два редокс-активных лиганда в анион-радикальной форме, однако, в отличие от рассмотренного выше $(\text{t-Bu-DAD}^{\bullet})_2\text{Mg}$ [40], в указанных соединениях магний имеет не тетраэдрическое, а искаженное октаэдрическое окружение (угол между плоскостями двух диазабутадиеновых лигандов составляет 74°) за счет координации на металл молекулы растворителя. Эффективные магнитные моменты комплексов $\text{Mg}(\text{Ar-DAD}^{\bullet})_2(\text{DME})$ при комнатной температуре (2.18 μ_{B} и 2.22 μ_{B} в случае Ar = C₆H₅ и C₆H₄-4-CH₃ соответственно) несколько занижены относительно значения 2.45 μ_{B} , рассчитанного для системы из двух невзаимодействующих спинов, что может быть вызвано наличием в образцах диамагнитных примесей.

Ряд бирадикальных комплексов металлов 12 группы, содержащих дииминовые лиганды (схема 1.13), получен группой профессора И.Л. Федюшкина [45, 46].

Схема 1.13



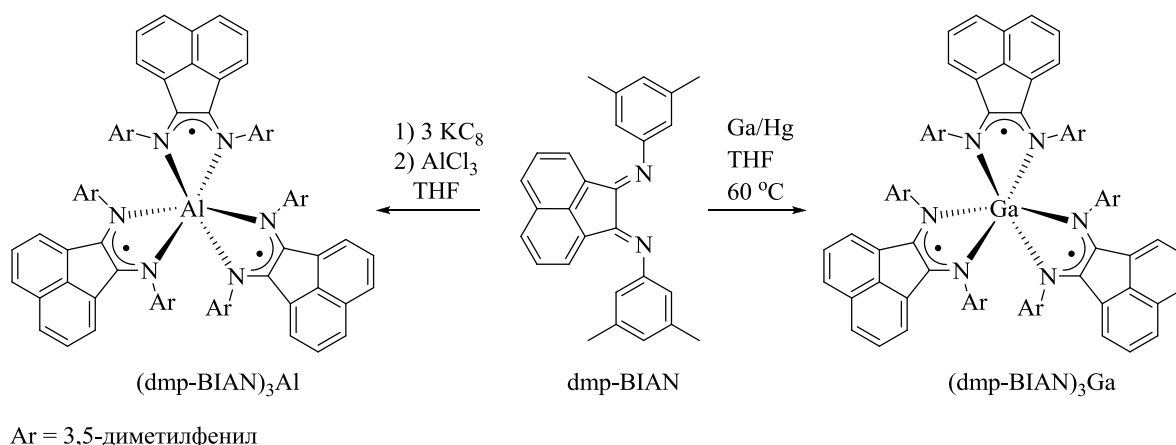
Для всех соединений ряда $(\text{BIAN})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$) методом спектроскопии ЭПР зафиксирован сигнал при $g = 2$ и $g = 4$, характерный для бирадикальных частиц с $S = 1$. Радикальные центры локализованы на лигандах и расстояние между ними составляет порядка $5.5 \text{ \AA}$. Методом РСА получена молекулярная структура комплексов $(\text{dpp-BIAN})_2\text{Ca}$ и $(\text{F-BIAN})_2\text{Zn}$. Оба соединения имеют искаженно-тетраэдрическую геометрию, однако углы между плоскостями двух дииминовых фрагментов для указанных металлокомплексов достаточно сильно различаются (28° и 84° соответственно), что вполне согласуется с различной стерической загруженностью арильных заместителей при атомах азота дииминовых лигандов. Величины $\mu_{\text{эфф}}$ (293 К) для бис-аценафтендииминовых комплексов магния и кальция несколько превышают значение, ожидаемое для системы из двух неспаренных электронов ($2.45 \mu_{\text{B}}$) и составляют $2.55\text{--}2.79 \mu_{\text{B}}$. Температурные измерения магнитной восприимчивости не проводились.

В работе [46] также получен трис-лигандный комплекс $(\text{F-BIAN})_3\text{Ga}$, атом галлия в котором имеет практически идеальную октаэдрическую координацию, а все редокс-активные лиганды находятся в моновосстановленной форме. Спектр ЭПР $(\text{F-BIAN})_3\text{Ga}$ в замороженной матрице растворителя демонстрирует сигналы,

характерные для частиц со спином $S > 1/2$. Низкая растворимость комплекса не позволила авторам наблюдать сигналы, отвечающие запрещенным переходам $\Delta m_S = 2$ и $\Delta m_S = 3$, характерные для квадруплетного состояния частицы с тремя неспаренными электронами. Магнитный момент соединения $(F\text{-BIAN})_3\text{Ga}$ равен $3.2 \mu_B$ и не изменяется в интервале 20-300 К. Указанное значение $\mu_{\text{эфф}}$ что близко к теоретическому значению $3.0 \mu_B$, рассчитанному для системы с тремя неспаренными электронами, находящихся на разных центрах.

Позднее авторами [47] были получены соединения алюминия и галлия $(\text{dmp-BIAN})_3\text{M}$, аналогичные рассмотренному выше комплексу $(F\text{-BIAN})_3\text{Ga}$ (схема 1.14).

Схема 1.14



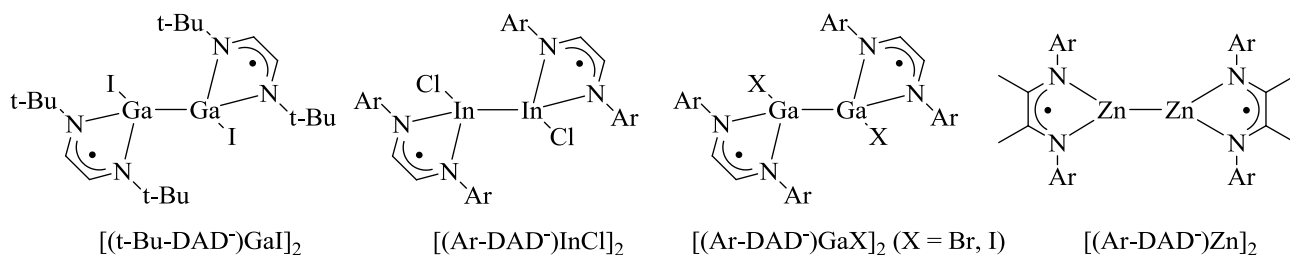
Центральный атом металла в обоих соединениях $(\text{dmp-BIAN})_3\text{M}$ находится в незначительно искаженном октаэдрическом окружении, все три BIAN-лиганда в комплексах кристаллографически эквивалентны. Измеренные в растворе методом Эванса значения $\mu_{\text{эфф}}$ (298 К) составили $2.76 \mu_B$ и $2.71 \mu_B$ для $(\text{dmp-BIAN})_3\text{Al}$ и $(\text{dmp-BIAN})_3\text{Ga}$ соответственно. Авторы работы [47] полагают, что эти значения находятся между ожидаемыми чисто спиновыми величинами $1.73 \mu_B$ ($S = 1/2$) и $3.87 \mu_B$ ($S = 3/2$), и в виду малой разницы в энергиях дублетного и квадруплетного состояний они оба реализуются при комнатной температуре. Следует уточнить, что величина $3.87 \mu_B$ соответствует системе с тремя неспаренными электронами, находящимися на одном центре. В случае, когда неспаренные электроны

локализованы на разных центрах (в рассматриваемых соединениях спины локализованы на трех различных dmp-BIAN лигандах) величина $\mu_{\text{эфф}}$ должна составлять 3.0 μ_B . Таким образом, основным состоянием $(\text{dmp-BIAN})_3\text{M}$ является дублетное с температурно достижимым квадруплетным состоянием. Рассчитанные из температурной зависимости спектров ЭПР величины магнитного обмена равны - 3.2 см^{-1} и - 2.1 см^{-1} для $(\text{dmp-BIAN})_3\text{Al}$ и $(\text{dmp-BIAN})_3\text{Ga}$ соответственно. Слабое антиферромагнитное связывание обусловлено взаимодействием через пространство между *p*-орбиталями атомов азота смежных dmp-BIAN лигандов. В данном случае сила взаимодействия зависит от расстояния между атомами азота: в виду меньшего радиуса иона трехвалентного алюминия расстояния N-N в $(\text{dmp-BIAN})_3\text{Al}$ короче (2.9 Å), чем в комплексе галлия (> 3.0 Å), что находит отражение в величинах энергии магнитного обмена.

На примере α -дииминовых лигандов получена целая серия биядерных бирадикальных комплексов металлов, в которых два монарадикальных фрагмента связаны между собой посредством ковалентного взаимодействия металл-металл или различными мостиковыми группами. При этом в ряде случаев подобные структуры наблюдаются только в кристаллическом состоянии и диссоциируют в растворе.

В серии работ [48-51] получены бирадикальные биядерные диазобутадиеновые комплексы, содержащие в своем составе связь металл-металл (схема 1.15).

Схема 1.15

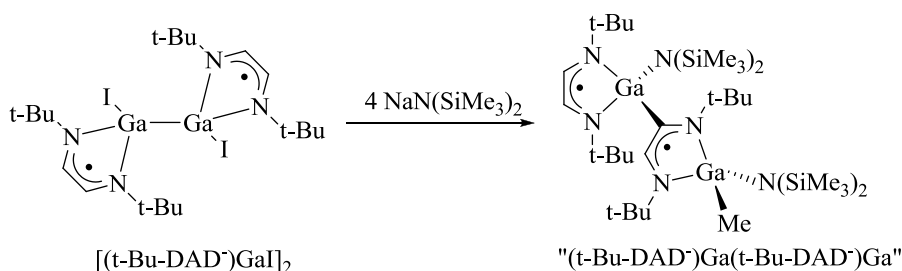


Ar = 2,6-изо-пропилфенил

Молекулярная структура соединений $[(R-DAD^{\cdot})MX]_2$ была установлена методом РСА. Перечисленные выше комплексы изоструктурны и являются centrosymmetричными димерами, в которых M^{II} центры находятся в искаженном тетраэдрическом окружении. Анализ длин связей в DAD фрагментах однозначно указывает на моновосстановленную форму лигандов. Однако в растворе димерная структура не сохраняется, о чем свидетельствуют данные спектроскопии ЭПР: при комнатной температуре растворы комплексов $[(R-DAD^{\cdot})MX]_2$ демонстрируют хорошо разрешенные изотропные спектры, а не спектры характерные для триплетных бирадикалов. Авторы [48-50] связывают отсутствие каких либо сигналов ЭПР, отвечающих диполь-дипольному взаимодействию, с наличием связи металл-металл между двумя радикальными лигандами и рассматривают основное спиновое состояние комплексов как дублетное. Данное утверждение ошибочно, т.к. повторный анализ полученных спектров показал, что они принадлежат монарадикальным комплексам $(R-DAD^{\cdot})MX_2$, образующимся при диспропорционировании исходных комплексов $[(R-DAD^{\cdot})MX]_2$ [52].

При взаимодействии $[(t-Bu-DAD)GaI]_2$ с четырьмя эквивалентами бис-триметилсилиламида натрия образуется бирадикальный продукт необычного строения (схема 1.16) [53].

Схема 1.16



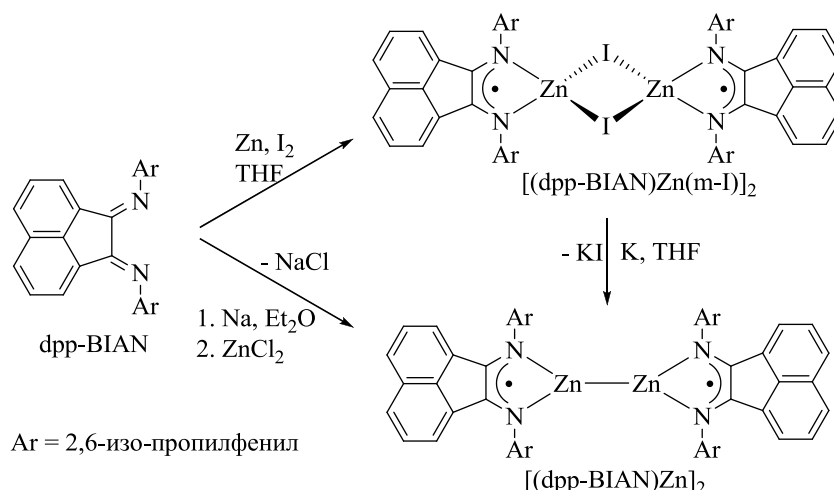
Согласно РСА оба гетероцикла в соединении “ $(t-Bu-DAD^{\cdot})Ga(t-Bu-DAD^{\cdot})Ga$ ” имеют сходную геометрию, оба атома галлия находятся в искаженном тетраэдрическом окружении. Угол между плоскостями двух радикальных лигандов составляет 84° . При 298 К в растворе гексана

комплекс демонстрирует хорошо разрешенный спектр ЭПР, а при 100 К отсутствует сигнал, типичный для триплетных частиц. Исходя из данных спектроскопии ЭПР, авторы [53] полагают, что, несмотря на близость неспаренных электронов в соединении (расстояние центроид-центроид между диазабутадиеновыми лигандами в молекулярной структуре составляет порядка 4.5 Å), подобная геометрия исключает возможность спин-спинового взаимодействия в молекуле. Однако на основании всего вышеизложенного можно заключить, что соединение не сохраняет свое строение в растворе, а диссоциирует на два монорадикальных фрагмента, суперпозиция спектров ЭПР которых и наблюдается при 298 К.

Биядерный бирадикальный комплекс цинка (схема 1.15) получен с высоким выходом при взаимодействии ZnCl_2 с генерированным *in situ* комплексом $\text{Na}_2(\text{DAD}^{2-})$ [51]. Согласно РСА атомы металла в структуре имеют трехкоординационное искаженное плоско-тригональное окружение, а α -дииминовые лиганды находятся в анион-радикальной форме. Угол между плоскостями $\text{C}_2\text{N}_2\text{Zn}$ составляет 46.4° , *N*-фенильные фрагменты практически перпендикулярны металлоциклу $\text{C}_2\text{N}_2\text{Zn}$. Возможно, что комплекс $[(\text{Ar-DAD}^\cdot)\text{Zn}]_2$ также не сохраняет свое строение в растворе, и наблюдаемый в ТГФ при комнатной температуре изотропный спектр ЭПР однозначно принадлежит не исходному димерному соединению (как то полагают авторы [51]), а монорадикальной частице $[(\text{Ar-DAD}^\cdot)\text{Zn}(\text{THF})_n]^+$.

Отметим, что первым примером соединения, содержащего связь цинк-цинк и анион-радикальные лиганды, является комплекс $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}]_2$, полученный как при восстановлении соединения $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-I})]_2$ металлическим калием, так и при взаимодействии $\text{Na}_2(\text{dpp-BIAN}^{2-})$ с ZnCl_2 (схема 1.17) [54].

Схема 1.17



Молекулярная структура комплекса установлена методом РСА. Длина связи металл-металл равна 2.3 Å, как и в описанном выше $[(\text{Ar-DAD}^{\bullet})\text{Zn}]_2$ [51] и соответствует ковалентной связи Zn-Zn. Скручивание двух dpp-BIAN лигандов относительно связи Zn-Zn (диэдральный угол между плоскостями $\text{C}_2\text{N}_2\text{Zn}$ составляет порядка 42°) вероятнее всего обусловлено стерическим отталкиванием между *изо*-пропильными группами *N*-арильных заместителей. Что интересно, комплекс $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}]_2$ сохраняет свое строение и в растворе, в отличие от своего диазобутадиенового аналога $[(\text{Ar-DAD}^{\bullet})\text{Zn}]_2$. При комнатной температуре спектр ЭПР комплекса представляет собой широкую неразрешенную линию, а при 130 К при $g = 2$ и $g = 4$ наблюдается спектр, типичный для бирадикальных частиц ($S = 1$). Расстояние между неспаренными электронами, вычисленное по данным ЭПР для этого комплекса в приближении взаимодействия точечных диполей [55], составляет 7.57 Å, что находится в хорошем соответствии с расстоянием 7.78 Å между иминными атомами углерода в молекулярной структуре комплекса.

Позднее в той же рабочей группе был синтезирован бирадикальный бис-аценафтендииминный комплекс галлия, имеющий в своем составе связь галлий-галлий $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$ [56]. Молекулярная структура комплекса установлена методом РСА. Оба атома галлия в молекуле находятся в слегка искаженном тетраэдрическом окружении, расстояние Ga-Ga (~ 2.47 Å) соответствует

ковалентной связи металл-металл. В кристалле молекулы комплекса упакованы таким образом, что аценафтоновые кольца полностью параллельны друг другу (рисунок 1.2), кратчайшее расстояние между плоскостями составляет 3.4 Å. Авторы полагают, что вызванное упаковкой межмолекулярное взаимодействие в $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$ достаточно сильное, и именно этим объясняется слабая растворимость соединения в органических растворителях. Кроме того π -стэкинг между ароматическими кольцами соседних молекул может обеспечивать возможность для антиферромагнитного связывания неспаренных электронов.

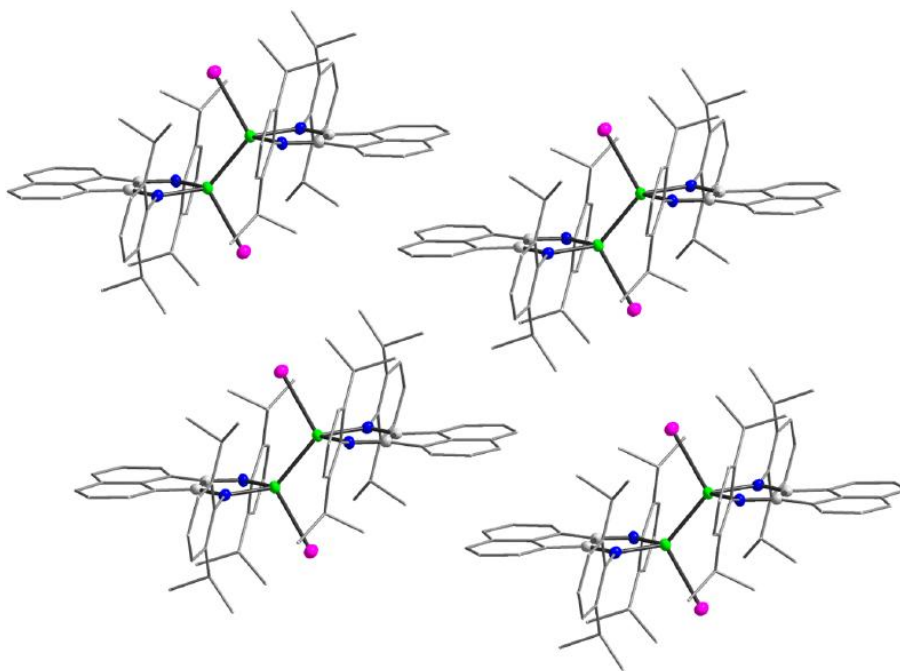


Рисунок 1.2. Кристаллическая упаковка комплекса $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$.

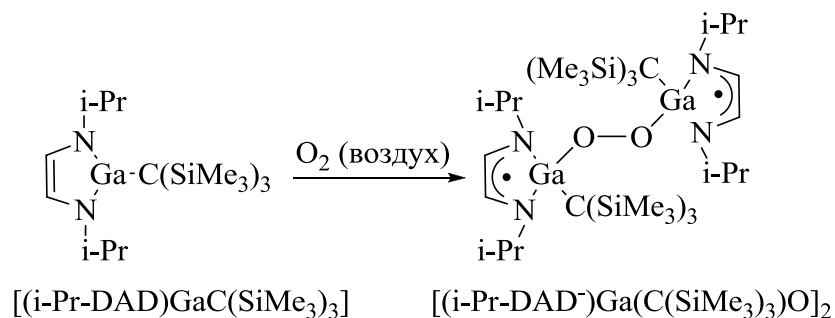
Спектр ЭПР как твердого образца, так и раствора данного соединения, зафиксированный при комнатной температуре, демонстрирует лишь широкую неразрешенную линию, что говорит об отсутствии диссоциации $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$ в растворе на монадикальные фрагменты. Однако и при понижении температуры вплоть до 120 К авторам не удалось наблюдать спектр, типичный для бирадикальных частиц, что может быть связано с достаточно сильным межмолекулярным антиферромагнитным обменом в исследуемом комплексе. Последнее предположение подтверждено измерением магнитной восприимчивости $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$. При комнатной температуре магнитный

момент соединения имеет значение, близкое к рассчитанному для двух невзаимодействующих локализованных на лигандах электронах ($2.46 \mu_B$) и при понижении температуры до 150 К монотонно уменьшается до $2.1 \mu_B$. Ниже 150 К $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается стремительнее и при 2 К достигает $0 \mu_B$. Величина энергии антиферромагнитного обменного взаимодействия в комплексе составляет -38 см^{-1} .

Полученное авторами [57] несколькими годами раньше соединение $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{I})\text{-O-Al}(\text{I})(\text{dpp-BIAN})$, имеет схожее строение, с той лишь разницей, что атомы металла связаны не непосредственно друг с другом, а через мостиковый атом кислорода. Комплекс также является биядерным, атомы алюминия имеют тетраэдрическую координацию. Мостиковый атом кислорода лежит на центре инверсии, а центральный фрагмент Al-O-Al является линейным. Плоскости аценафтоновых лигандов в молекуле комплекса ориентированы параллельно, но в кристаллической упаковке, в отличие от $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$, стопок не образуют. Стоит также отметить, что соединение плохо растворимо в органических растворителях, в виду этого авторам не удалось получить разрешенный спектр ЭПР. Измерение магнитной восприимчивости комплекса $(\text{dpp-BIAN})\text{Al}(\text{I})\text{-O-Al}(\text{I})(\text{dpp-BIAN})$ не проводилось.

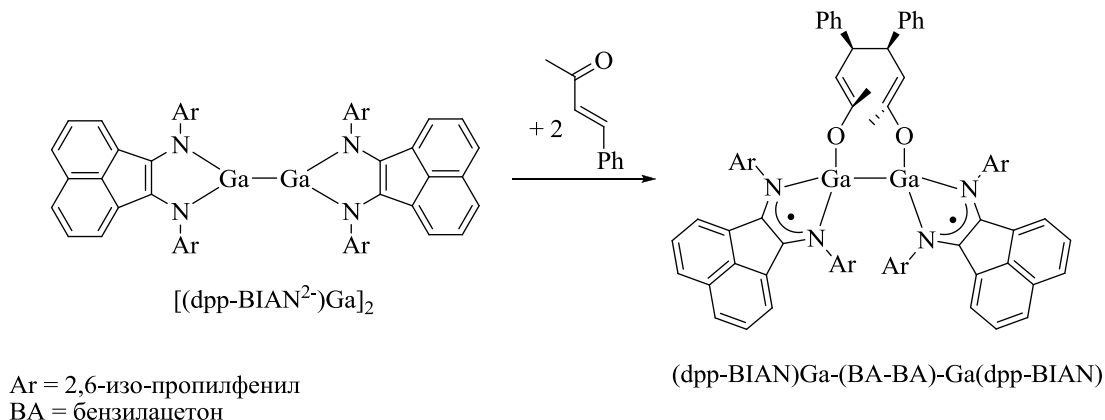
Авторам работы [58] удалось структурно охарактеризовать пероксидный комплекс галлия. Данное биядерное бирадикальное соединение является продуктом окисления комплекса $[(i\text{-Pr-DAD})\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3]$ кислородом воздуха (схема 1.18), и получено в количестве, достаточном лишь для проведения РСА.

Схема 1.18



При взаимодействии дигаллана $[(\text{dpp-BIAN}^{2-})\text{Ga}]_2$ с бензилиденацетоном (BA) образуется комплекс $(\text{dpp-BIAN})\text{Ga}-(\text{BA-BA})-\text{Ga}(\text{dpp-BIAN})$ [56], содержащий два анион-радикальных BIAN лиганда, связь Ga-Ga, а также 4,5-дифенилокта-2,6-диен-2,7-диолатный фрагмент (схема 1.19).

Схема 1.19



Диолатный лиганд в комплексе $(\text{dpp-BIAN})\text{Ga}-(\text{BA-BA})-\text{Ga}(\text{dpp-BIAN})$ демонстрирует *цис*-координацию на металлоцентр в отличие от комплекса $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$, в котором атомы йода находятся в *транс*-положении. В связи с этим хелатирующим эффектом плоскости дииминовых лигандов как в молекуле, так и между молекулами комплекса в кристаллической ячейке не параллельны друг другу. В виду этого рассматриваемый комплекс хорошо растворим в органических растворителях, и в матрице толуола демонстрирует спектр ЭПР, типичный для бирадикальных частиц (в противоположность $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$). Расстояние между неспаренными электронами, вычисленное по данным спектроскопии ЭПР в приближении взаимодействия точечных диполей [55] составляет 6.52 Å и хорошо согласуется с данными РСА. Измерения магнитной восприимчивости комплекса не проводились, но очевидно, что в данном случае такой сильный межмолекулярный обмен, как в $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$, невозможен.

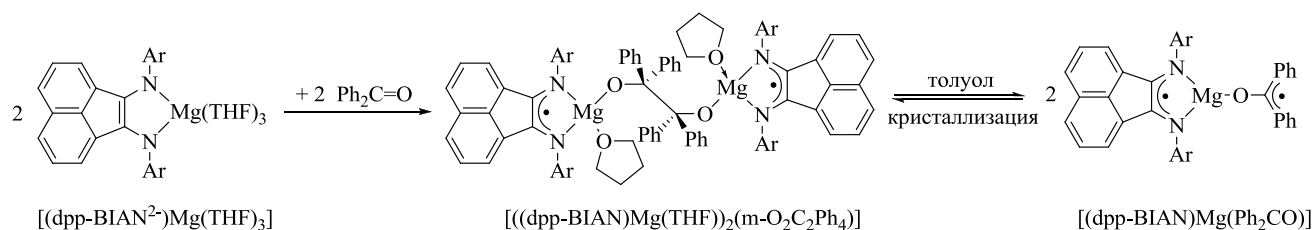
Помимо упоминавшегося выше комплекса $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-I})]_2$, полученного при непосредственном взаимодействии dpp-BIAN с избытком цинка в присутствии йода (схема 1.17) [54], известно еще два примера биядерных комплексов цинка, содержащих анион-радикальную форму BIAN и мостиковые

лиганды: $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-C}\equiv\text{C-Ph})]_2$ и $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-H})]_2$ [59]. Строение всех соединений установлено методом РСА. В каждом случае атомы цинка имеют искаженную тетраэдрическую геометрию, а расстояния $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ сильно различаются в зависимости от природы мостикового лиганда (2.4785(6) Å, 2.7816(3) Å, 3.346(2) Å для комплексов с мостиковыми H, I и $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$ лигандами соответственно), однако все эти значения превышают интервал для связей Zn-Zn (2.29-2.40 Å) [60]. В $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-C}\equiv\text{C-Ph})]_2$ и $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-H})]_2$ плоскости двух аценафтовых фрагментов параллельны друг другу, как и в комплексе $[(\text{dpp-BIAN})\text{GaI}]_2$, однако в кристаллической упаковке соединений нет π -стэкинга между соседними молекулами и, как следствие, эффективного межмолекулярного обменного взаимодействия между спинами лигандов. В растворе неполярных растворителей димерная структура соединений сохраняется, и для комплексов $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-C}\equiv\text{C-Ph})]_2$ и $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-H})]_2$ в матрице толуола авторы [59] наблюдают спектр ЭПР, типичный для триплетных частиц. В то же время раствор $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-I})]_2$ в координирующем растворителе (Me-THF) демонстрирует лишь изотропный спектр ЭПР, что свидетельствует о диссоциации исходного соединения на монарадикальные фрагменты $(\text{dpp-BIAN})\text{ZnI}(\text{THF})$. Полученный в работе [61] комплекс магния аналогичного строения $[(\text{dpp-BIAN})\text{Mg}(\mu\text{-Me})]_2$ также подвергается диссоциации в растворе диэтилового эфира, и наблюдаемый при комнатной температуре хорошо разрешенный изотропный спектр ЭПР однозначно принадлежит монарадикальному соединению $(\text{dpp-BIAN})\text{MgMe}(\text{Et}_2\text{O})$, а не исходному бирадикальному комплексу.

Соединения $[(\text{dpp-BIAN})\text{Mg}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})]_2$ и $[(\text{dpp-BIAN})\text{Mg}(\mu\text{-Br})(\text{THF})]_2$, полученные при окислении $[(\text{dpp-BIAN}^{2-})\text{Mg}(\text{THF})_3]$, в кристаллическом состоянии также образуют димеры за счет мостиковых атомов галогенов, но в растворе толуола комплексы являются мономерами, о чем однозначно свидетельствуют данные спектроскопии ЭПР [62]. В результате взаимодействия $[(\text{dpp-BIAN}^{2-})\text{Mg}(\text{THF})_3]$ с бензофеноном (схема 1.20) из реакционной смеси

выделен биядерный комплекс, в котором два металлических центра с координированной анион-радикальной формой BIAN соединены посредством пинаколинового фрагмента, образующегося при димеризации кетильных радикалов бензофенона [63]. Вычисленный магнитный момент комплекса ($2.57 \mu_B$) лишь незначительно отличается от значения, ожидаемого для молекулы с двумя неспаренными электронами ($2.45 \mu_B$). В растворе толуола протекает гомолитическое расщепление бензпинаколинового мостика, сопровождающееся переходом биядерного гомо-бирадикального комплекса в моноядерный гетеро-бирадикальный комплекс $[(dpp-BIAN)Mg(Ph_2CO)]$ (схема 1.20).

Схема 1.20



Ar = 2,6-изо-пропилфенил

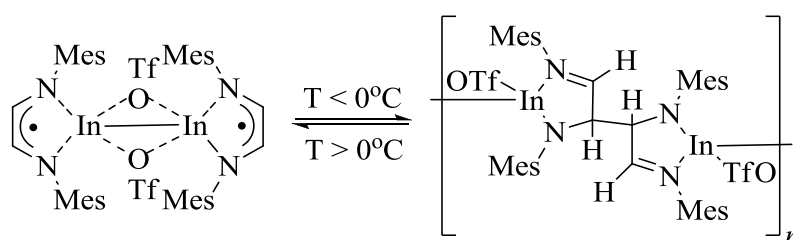
Биядерный комплекс алюминия с мостиковыми этиленовыми лигандами $[(dpp-BIAN)Al(\mu-(HC=CPh))]_2$ получен и охарактеризован авторами [64]. Спектр ЭПР соединения, зафиксированный в широком интервале температур (180-360 K), свидетельствует о бирадикальной природе соединения. Расстояние между неспаренными электронами, рассчитанное исходя из величины параметра расщепления в нулевом поле (D), составляет порядка $8.5 \text{ \AA}$ и находится в хорошем соответствии с данными РСА ($8.64 \text{ \AA}$).

Единственным примером диазобутадиенового комплекса галлия вида $[(DAD)M(\mu-X)]_2$, для которого надежно подтвержден его бирадикальный характер в растворе, является соединение $[(dpp-DAD)Ga(\mu-NSiMe_3)]_2$, выделенное в индивидуальном виде и охарактеризованное как в твердом состоянии, так и в растворе [65]. Согласно РСА атомы галлия в комплексе имеют сильно искаженную тетраэдрическую геометрию, и хотя расстояние $Ga \cdots Ga$ ($2.654(3) \text{ \AA}$) меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов ($3.8 \text{ \AA}$), но, как указывают

авторы, никаких дополнительных доказательств наличия связи металл-металл не найдено. Комплекс сохраняет свое строение в растворе толуола, и в матрице растворителя наблюдаются спектр ЭПР, однозначно указывающий на наличие триплетных частиц.

При взаимодействии трифлата индия(I) (InOTf) с N,N' -димезитилдизабутадиеном образуется комплекс индия(II) с радикальными лигандами, который подвергается обратимой олигомеризации (схема 1.21) [66].

Схема 1.21

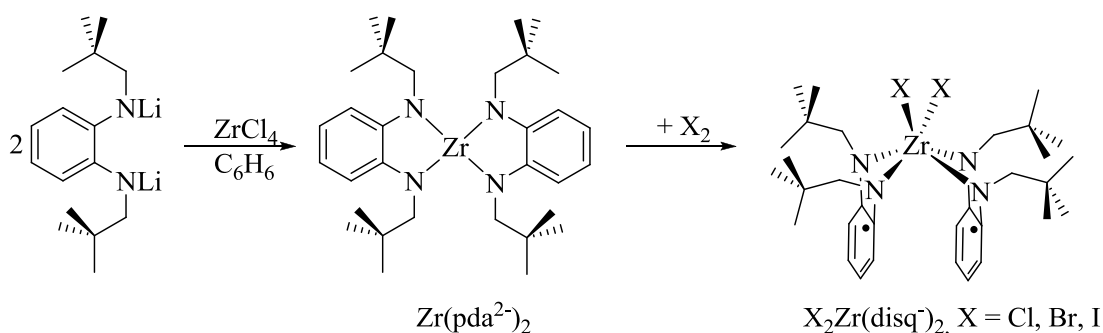


При комнатной температуре в твердофазном спектре ЭПР наблюдается сигнал в половинном поле, предполагающий наличие триплетной системы; при охлаждении образца до 273 К этот сигнал практически полностью угасает. Таким образом, триплетное состояние является термически достижимым, а процесс перехода между состояниями $S = 0$ и $S = 1$ сопровождается обратимым фазовым переходом между низкотемпературной фазой со спаренными электронами (отвечающей кристаллической структуре, полученной РСА при 173 К) и парамагнитной фазой, обусловленной разрывом связи С-С в полимерной структуре. Более того, обратимая природа фазового перехода может указывать на схожесть структур высоко- и низкотемпературной фаз, и, следовательно, на расположение радикалов, образующихся при разрыве С-С связи, в непосредственной близости друг к другу, что и обеспечивает сильный антиферромагнитный обмен между ними.

Еще одним примером полиспиновых систем с диамагнитным ионом металла являются металлокомплексы на основе *o*-фенилендиаминового лиганда. В результате взаимодействия бис-*o*-фенилендиамидного комплекса циркония

$\text{Zr}(\text{pda}^{2-})_2$ с галогенами и галогенсодержащими окислителями (PhICl_2 , Br_2 , I_2) авторами [67] получена серия соединений $\text{X}_2\text{Zr}(\text{disq}^-)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), содержащих в своем составе диамагнитный ион $\text{Zr}(\text{IV})$ и два анион-радикальных лиганда (схема 1.22). Несмотря на наличие двух парамагнитных лигандов, указанные соединения являются диамагнитными и демонстрируют хорошо разрешенные спектры ЯМР в растворе. Низкотемпературные значения $\mu_{\text{эфф}}$ кристаллических образцов близки к нулю, что соответствует основному синглетному состоянию комплексов $\text{X}_2\text{Zr}(\text{disq}^-)_2$, а при повышении температуры до 350 К $\mu_{\text{эфф}}$ достигает лишь 1.6 μ_{B} , что значительно меньше значения, ожидаемого для двух невзаимодействующих неспаренных электронов, находящихся на различных центрах (2.45 μ_{B}).

Схема 1.22

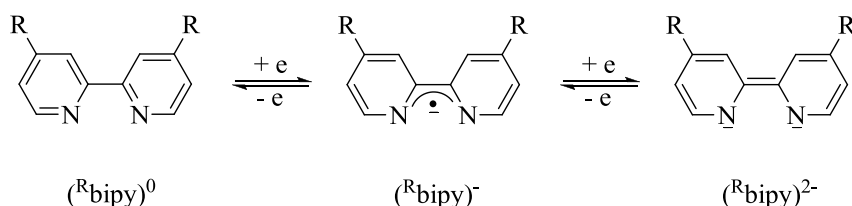


Согласно РСА металлический центр в комплексах $\text{X}_2\text{Zr}(\text{disq}^-)_2$ имеет шестикординатную тригонально-призматическую геометрию, а органические лиганды ориентированы таким образом, что фенильные кольца практически параллельны друг другу (угол между плоскостями колец равен 12.8°, 13.3°, 15.2° для $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{disq}^-)_2$, $\text{Br}_2\text{Zr}(\text{disq}^-)_2$, $\text{I}_2\text{Zr}(\text{disq}^-)_2$ соответственно). Расстояния центроид-центроид между фенильными кольцами составляют порядка 3.4 Å, и в молекулах $\text{X}_2\text{Zr}(\text{disq}^-)_2$ имеет место внутримолекулярный π - π стэкинг. DFT расчеты показали, что комбинация двух SOMO лигандов приводит к образованию уникальных ВЗМО и НСМО. Таким образом, за счет прямого взаимодействия между SOMO органических лигандов в системе $\text{X}_2\text{Zr}(\text{disq}^-)_2$ реализуется основное синглетное состояние.

1.3. Комплексы металлов с α, α' -бипиридилными лигандами

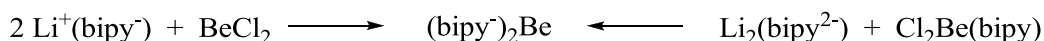
α, α' -Бипиридин (bipy) и его производные также могут существовать в нескольких редокс-состояниях (схема 1.23) и являются наиболее широкоиспользуемыми бидентатными азотными донорными лигандами в координационной химии [68].

Схема 1.23



Уже к середине прошлого столетия было синтезировано значительное количество комплексов переходных и непереходных металлов, содержащих бипиридилные лиганды в различных степенях окисления [69]. В 1962 году авторами [70] получен бирадикальный комплекс бериллия $(\text{bipy}^{\bullet-})_2\text{Be}$ (схема 1.24), электронное строение которого было установлено независимо немецкими [71] и японскими [72] учеными. В соответствии с проведенными ими исследованиям магнитной восприимчивости соединения комплекс $(\text{bipy}^{\bullet-})_2\text{Be}$ состоит из иона двухвалентного бериллия и двух анион-радикальных bipy лигандов, антиферромагнитно связанных между собой ($J = -8 \text{ см}^{-1}$).

Схема 1.24



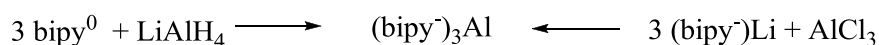
Бипиридилный комплекс магния помимо двух радикальных bipy лигандов содержит либо координированный растворитель (THF), либо нейтральную молекулу бипиридила [73]. В университете Нагоя (Nagoya, Япония) [74] были исследованы магнитные свойства комплексов $\text{Mg}(\text{bipy}^{\bullet-})_2 \cdot \text{THF}$ и $\text{Mg}(\text{bipy}^{\bullet-})_2 \cdot 3\text{THF}$ [69] в температурном интервале 1.6 – 20 K. В рассматриваемых соединениях спины радикальных лигандов также связаны антиферромагнитно, но

величина обменного взаимодействия имеет меньшее значение, чем в $(\text{bipy}^-)_2\text{Be}$. Отличие магнитного поведения $\text{Mg}(\text{bipy}^-)_2 \cdot n\text{THF}$ ($n = 1, 3$) от $(\text{bipy}^-)_2\text{Be}$ авторы связывают с различием в степени ионности связей Mg-N и Be-N , а также с увеличением расстояния между радикальными центрами ввиду большего ковалентного радиуса Mg(II) .

Авторами [71] было показано, что комплекс кальция состава $\text{Ca}(\text{bipy})_4$ содержит два нейтральных и два анион-радикальных органических лиганда: при 300 К $\mu_{\text{эфф}}$ имеет значение 2.25 $\mu_{\text{В}}$, близкое для системы из двух невзаимодействующих спинов $S = \frac{1}{2}$ (2.45 $\mu_{\text{В}}$), и уменьшается с понижением температуры. Такой вид зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ указывает на антиферромагнитное связывание между радикалами лигандов и основное синглетное состояние комплекса.

Трис- α, α' -бипиридилалюминий $(\text{bipy}^-)_3\text{Al}$ впервые был синтезирован и выделен в индивидуальном состоянии в 1963 году группой немецких ученых (схема 1.25) [75].

Схема 1.25



Измерения магнитной восприимчивости комплекса показали, что он состоит из диамагнитного иона Al(III) и трех bipy лигандов в моновосстановленной форме [71, 76]. Основное дублетное состояние в комплексе реализуется за счет антиферромагнитного взаимодействия ($J \approx -80 \text{ см}^{-1}$) между спинами двух из трех лигандов через вакантные $3d$ -орбитали Al(III) [76].

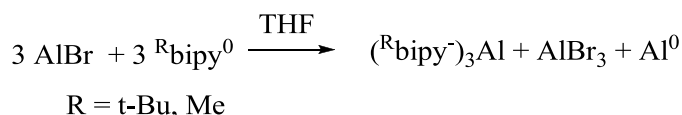
В работе [71] также была экспериментально определена зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ нейтральных трис-лигандных комплексов скандия $\text{Sc}(\text{bipy})_3$ и кобальта $\text{Co}(\text{bipy})_3$. В соединении $\text{Co}(\text{bipy})_3$ $\mu_{\text{эфф}}$ возрастает от 3.9 $\mu_{\text{В}}$ до 4.3 $\mu_{\text{В}}$ в интервале температур 300-80 К, что свидетельствует о наличии ферромагнитного обменного взаимодействия в комплексе. Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ соответствует

системе, содержащей три неспаренных электрона на одном центре ($3.87 \mu_B$), ввиду чего комплекс следует рассматривать скорее как $\text{Co}^0(\text{bipy})_3$, где Co^0 ($3d^7 4s^2$, $S = 3/2$) координирован тремя нейтральными bipy лигандами. Напротив, наблюдаемое магнитное поведение $\text{Sc}(\text{bipy})_3$ ($\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается с понижением температуры и составляет $1.76 \mu_B$ при 80 K) указывает на сходное электронное строение трис-бипиридилных комплексов алюминия и скандия. Антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными bipy лигандами, координированными на диамагнитный ион Sc(III) , приводит к основному дублетному состоянию с температурно достижимым квадруплетным состоянием. Большой вклад $3d$ -орбиталей Sc(III) в связь металл-азот приводит к большей величине константы обменного взаимодействия J в $\text{Sc}(\text{bipy})_3$ (-139 cm^{-1}) по сравнению с алюминиевым аналогом (-80 cm^{-1}) [76]. Расчеты, выполненные авторами [77], также хорошо согласуются с электронной структурой соединений $[\text{M}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^0$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}$), в которой основное дублетное состояние достигается посредством антиферромагнитного обменного взаимодействия между двумя радикальными лигандами ($J_{\text{calc}} = -51$ и -159 cm^{-1} для комплексов $\text{Al}(\text{bipy})_3$ и $\text{Sc}(\text{bipy})_3$ соответственно), а оставшийся неспаренный электрон находится на лиганд-центрированной π^* SOMO-орбитали.

Электронная структура соответствующего нейтрального трис-лигандного комплекса иттрия, полученная аналогичными расчетными методами, также лучше всего описывается как $[\text{Y}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^0$ с основным $S = 1/2$ и возбужденным $S = 3/2$ состояниями ($J_{\text{calc}} = -108 \text{ cm}^{-1}$) [78]. Помимо измеренного при комнатной температуре $\mu_{\text{эфф}}$ [79], значение которого ($1.84 \mu_B$) хорошо согласуется с основным дублетным состоянием, какие-либо экспериментальные данные для сравнения с расчетной моделью комплекса $\text{Y}^{\text{III}}(\text{bipy})_3$ отсутствуют.

Нейтральные трис-бипиридилные комплексы алюминия $\text{Al}(\text{Rbipy})_3$ ($\text{R} = \text{t-Bu}$ или Me) образуются с хорошими выходами в результате диспропорционирования $\text{AlBr}(\text{Et}_3\text{N})_n$ в присутствии нейтральных Rbipy лигандов (схема 1.26) [80].

Схема 1.26



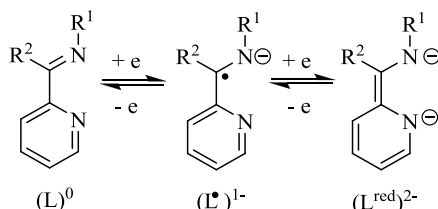
Структурные, электрохимические и магнитные свойства $\text{Al}(\text{}^{\text{R}}\text{bipy}^-)_3$ наряду с DFT расчетами указывают на наличие в обоих металлокомплексах трех анион-радикальных bipy лигандов, координированных на Al(III), как и в описанном ранее $\text{Al}(\text{bipy}^-)_3$ [76, 77]. Измерения магнитной восприимчивости образцов комплексов $\text{Al}(\text{}^{\text{R}}\text{bipy}^-)_3$ в твердом состоянии в температурном интервале 4-300 К вместе с DFT расчетами свидетельствуют о сильном антиферромагнитном обмене между тремя неспаренными электронами, локализованными на $\text{}^{\text{R}}\text{bipy}$ лигандах ($J = -301$ и -363 см^{-1} для $\text{Al}(\text{}^{\text{Me}}\text{bipy}^-)_3$ и $\text{Al}(\text{}^{\text{t-Bu}}\text{bipy}^-)_3$ соответственно), в результате чего реализуется дублетное основное состояние, а квадруплетное возбужденное состояние начинает заселяться при температурах выше 110 (R = t-Bu) и 80 К (R = Me). Следует отметить, что величина $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К ($\sim 3.8 \mu_{\text{B}}$) достаточно сильно превышает значение $3.0 \mu_{\text{B}}$, соответствующее системе с тремя спиновыми центрами $S = 1/2$. В области низких температур $\mu_{\text{эфф}}$ соединений занижен относительно величины, отвечающей системе со спином $S = 1/2$ ($1.73 \mu_{\text{B}}$), что связано с наличием межмолекулярного обменного взаимодействия в комплексах.

Трис-бипиридилные комплексы циркония и гафния образуются при взаимодействии α, α' -бипиридила с тетрахлоридами соответствующих металлов (3:1) в присутствии амальгамы натрия [81]. Согласно DFT- расчетам [78], оба комплекса $\text{M}(\text{bipy})_3$ (M = Zr, Hf) содержат диамагнитный ион металла M^{IV} , электронное строение соединений лучше всего описывается формулой $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{bipy}^-)_2(\text{bipy}^{2-})]^0$, а основное синглетное состояние реализуется за счет сильного антиферромагнитного обмена между спинами двух радикальных лигандов ($J_{\text{calc}} = -1012 \text{ см}^{-1}$ (M = Zr) и -940 см^{-1} (M = Hf)). Однако разница в энергии между резонансными формами $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{bipy}^-)_2(\text{bipy}^{2-})]^0$ и $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{bipy}^0)(\text{bipy}^{2-})_2]^0$ очень мала (0.3 и 0.5 ккал/моль для Zr и Hf).

1.4. Комплексы металлов с α -иминопиридиновыми лигандами

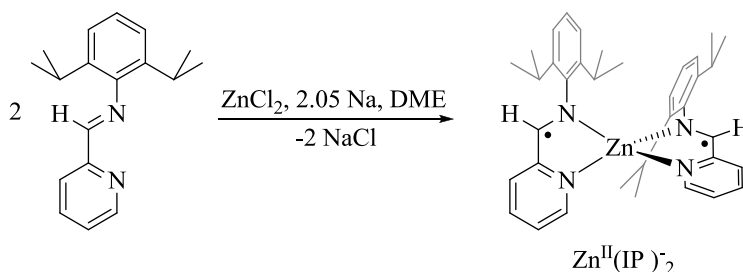
α -Иминопиридины могут координироваться на металл в трех различных редокс состояниях, представленных на схеме 1.27.

Схема 1.27



Используя в качестве нейтрального α -иминопиридинового лиганда 2-пиридилметилен-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-имин, авторы [82] синтезировали нейтральный комплекс цинка, содержащий два радикальных лиганда и двухвалентный ион металла (схема 1.28).

Схема 1.28



Измерения магнитной восприимчивости комплекса $Zn^{II}(IP^\bullet)_2$ показали, что его эффективный магнитный момент остается неизменным в интервале температур 60-300 К и составляет $2.52 \mu_B$, что находится в хорошем соответствии с величиной $2.45 \mu_B$, характерной для двух невзаимодействующих спинов $S = 1/2$. Согласно данным РСА центральный атом металла находится в искаженном тетраэдрическом окружении: острый угол N-Zn-N имеет величину 85° , а угол между плоскостями лигандов составляет 83.5° . Данная геометрия приводит к практически нулевому пространственному перекрыванию SOMO орбиталей лигандов и, как следствие, к слабому взаимодействию между двумя радикалами

($J = -32 \text{ см}^{-1}$). Более детально электронное строение комплекса было изучено в работе [83]. Спектры ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) триплетных частиц $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{IP}^-)_2$ имеют вид, характерный для локализованных бирадикалов. Между двумя радикальными лигандами наблюдается диполь-дипольное взаимодействие, однако нет эффективного канала обмена, что согласуется с практически тетраэдрической геометрией комплекса. Квантово-химические расчеты подтверждают локализованный радикальный характер: практически вся спиновая плотность сосредоточена на лигандах, и лишь 1.8% спиновой плотности находится на металле.

На основе этого же нейтрального α -иминопиридинового лиганда авторами [84] получен пятикоординационный комплекс кобальта состава $(\text{IP}^-)_2\text{Co}^{\text{III}}\text{Me}$. Молекулярная структура соединения установлена методом РСА. Атом металла находится в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении, угол между плоскостями $\text{Co}-(\text{IP}^-)$ составляет почти 50° , а два иминопиридиновых фрагмента полностью эквивалентны. Несмотря на наличие в комплексе двух лигандов в анион-радикальной форме, указанное соединение является диамагнитным и демонстрирует хорошо разрешенный спектр ЯМР, неизменный в интервале температур от -20 до 40°C . Исходя из всего вышеописанного, можно заключить, что комплекс $(\text{IP}^-)_2\text{Co}^{\text{III}}\text{Me}$ является синглетным бирадикалом.

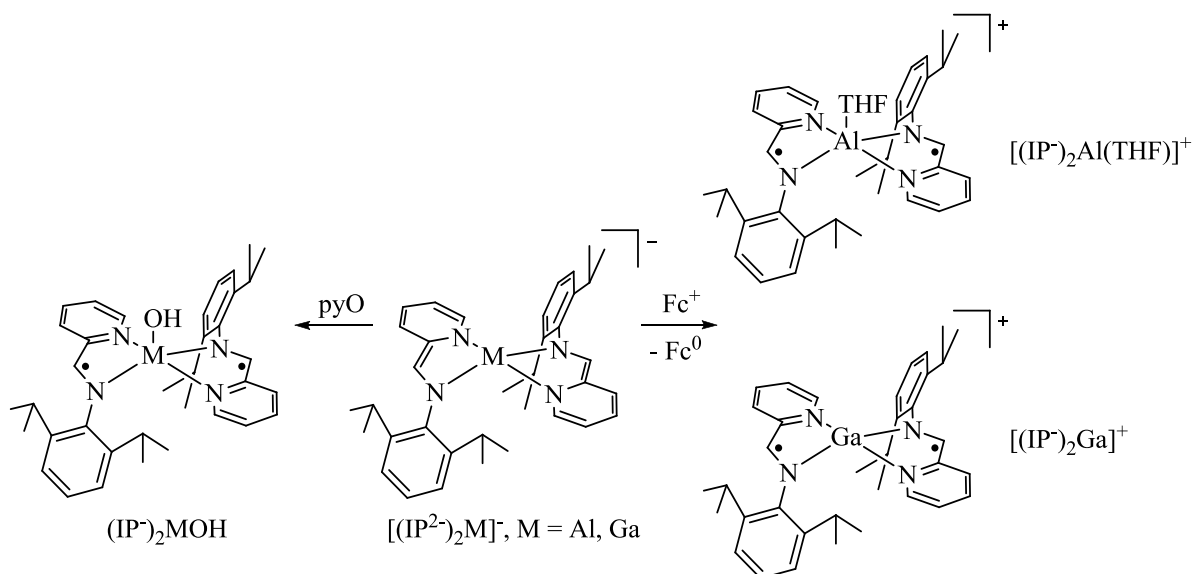
За последние несколько лет группой профессора Луиз Бербен (Loise A. Berben) получен обширный ряд бис- α -иминопиридиновых комплексов металлов 13 группы [85-91]. Первые бирадикальные производные данной серии получены при взаимодействии двух эквивалентов нейтрального α -иминопиридина с эквивалентом хлорида $((\text{IP}^-)_2\text{AlCl})$ или трифлата алюминия $((\text{IP}^-)_2\text{AlCF}_3\text{SO}_3)$ и двумя эквивалентами металлического натрия [86]. Молекулярное строение обоих соединений практически идентично. Геометрический параметр τ , предложенный авторами [92] для определения координационной геометрии в пятикоординационных комплексах ($\tau = 0$ в случае неискаженной квадратной пирамиды, $\tau = 1$ в случае неискаженной тригональной бипирамиды), составляет

0.74 и 0.82 для $(IP^-)_2AlCl$ и $(IP^-)_2AlCF_3SO_3$ соответственно, и атомы металла в комплексах имеют искаженное тригонально-бипирамидальное окружение. Связи $Al-N_{py}$ и $Al-N_{py'}$ расположены вдоль аксиального направления молекулы, связи $Al-N_{im}$, $Al-N_{im'}$ и $Al-X$ ($X = Cl, CF_3SO_3$) лежат в экваториальной тригональной плоскости. Измерения магнитной восприимчивости были выполнены только для соединения $(IP^-)_2AlCl$. Высокотемпературное значение $\mu_{эфф}$ ($1.9 \mu_B$) существенно занижено относительно величины $2.45 \mu_B$, рассчитанной для системы с двумя невзаимодействующими парамагнитными центрами с $S = 1/2$ и $g = 2$. При охлаждении до 4 К $\mu_{эфф}$ равномерно уменьшается до $0.39 \mu_B$ [86]. Такой характер зависимости $\mu_{эфф}(T)$ указывает на сильный антиферромагнитный обмен между спинами радикальных лигандов ($J = -212 \text{ см}^{-1}$) [89].

Комплекс галлия состава $(IP^-)_2GaCl$ [88] также имеет искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию ($\tau = 0.75$). Магнитный обмен в комплексах $(IP^-)_2GaCl$ и $(IP^-)_2AlCl$ имеет аналогичную природу, однако энергия обменного взаимодействия между спинами радикальных лигандов в комплексе галлия в два раза меньше ($J = -100 \text{ см}^{-1}$). Еще меньшей величиной энергии магнитного обмена ($J = -79 \text{ см}^{-1}$) обладает комплекс $(IP^-)_2GaSMe$, также описанный в работе [88]. В данном соединении наблюдается еще большее искажение тригонально-бипирамидальной геометрии ($\tau = 0.71$).

При окислении комплексов алюминия и галлия, содержащих в составе два иминопиридиновых лиганда в дианионной форме $[(IP^{2-})_2M]^-$, в зависимости от природы окислителя происходит образование бирадикальных продуктов различного строения. Окисление $[(IP^-)_2M]^-$ пиридин-*N*-оксидом (pyO) приводит к образованию нейтральных пятикоординационных металлокомплексов $(IP^-)_2MOH$ [85, 87], тогда как в реакции с ферроцениевой солью ($FcBAr^F_4$) продуктами окисления являются катионные комплексы $[(IP^-)_2Al(THF)]^+$ [90] и $[(IP^-)_2Ga]^+$ [87] (схема 1.29).

Схема 1.29



Длины связей и углы иминопиридиновых лигандов в $[(IP^-)_2Al(THF)]^+$ хорошо согласуются с данными для других комплексов алюминия $(IP^-)_2AlX$, хотя связи $Al-N_{im}$ слегка укорочены, что вероятно связано с катионным характером соединения. Комплекс $[(IP^-)_2Al(THF)]^+$ устойчив в растворе ТГФ при комнатной температуре, однако медленно разлагается в твердом состоянии при температуре выше $-25^\circ C$, в виду этого его магнитные свойства не изучены. Комплекс галлия $[(IP^-)_2Ga]^+$ не содержит координированных молекул растворителя и имеет искаженную тетраэдрическую геометрию. Длины связей металл-лиганд в комплексе короче, чем в $(IP^-)_2GaCl$, что, скорее всего, связано с большей ионностью данных связей в $[(IP^-)_2Ga]^+$ по сравнению с пятикоординационным металлокомплексом. Измерения магнитной восприимчивости показали, что энергия антиферромагнитного обмена между радикальными лигандами составляет -77 см^{-1} .

Согласно РСА, атом металла в гидроксидных производных $(IP^-)_2MOH$ ($M = Al, Ga$) находится в характерном для данной серии соединений искаженном тригонально-бипирамидальном окружении ($\tau = 0.78$). Для указанной пары соединений, как и в случае $(IP^-)_2MCl$, наблюдается различное по силе антиферромагнитное обменное взаимодействие между спинами радикальных лигандов. Энергия обменного магнитного взаимодействия в комплексе $(IP^-)_2AlOH$

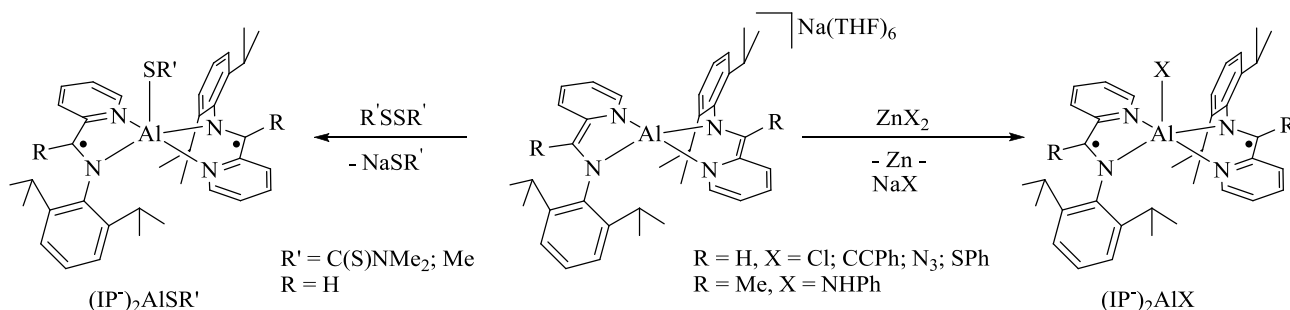
равна - 370 см^{-1} , при 300 К значение $\mu_{\text{эфф}}$ составляет всего $1.5 \mu_{\text{В}}$. Кроме того, для этого комплекса при комнатной температуре наблюдается хорошо разрешенный спектр ЯМР. Ввиду этого, более правильно было бы считать комплекс синглетным бирадикалом с температурно-достижимым триплетным спиновым состоянием, а не триплетным бирадикалом. В соединении $(\text{IP}^-)_2\text{GaOH}$ наблюдается антиферромагнитное обменное взаимодействие той же силы ($J = -79 \text{ см}^{-1}$), что и в прочих комплексах $(\text{IP}^-)_2\text{GaX}$ ($X = \text{Cl}, \text{SMe}$) [88]. При окислении $[(\text{IP}^-)_2\text{M}]^+$ (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксидом (TEMPO) также образуется бирадикальный продукт $(\text{IP}^-)_2\text{Ga}(\text{TEMPO})$ [87]. По данным РСА молекулярное строение комплекса близко к строению рассмотренных выше соединений ряда $(\text{IP}^-)_2\text{GaX}$; магнитные свойства комплекса не изучены.

При сравнении геометрических параметров комплексов галлия и алюминия вида $(\text{IP}^-)_2\text{MX}$ следует отметить, что все галлиевые комплексы $(\text{IP}^-)_2\text{GaX}$ имеют большие диэдральные углы, чем соответствующие соединения алюминия. Данное наблюдение может быть объяснено большим ионным радиусом галлия [93]. Авторы работы [87] полагают, что увеличение диэдральных углов между π -системами IP-лигандов в пятикоординационных комплексах галлия(III) в свою очередь уменьшает степень перекрывания между ними и E-X σ^* -орбиталью по сравнению с комплексами алюминия. Различия в энергиях граничных орбиталей металла также могут способствовать уменьшению обменного взаимодействия в комплексах галлия.

В работе [89] получен обширный ряд комплексов алюминия $(\text{IP}^-)_2\text{AlX}$, где $X = \text{CCPh}, \text{N}_3, \text{SPh}, \text{NHPh}, \text{Me}, \text{SMe}, \text{SC(S)NMe}_2$ (схема 1.30). Согласно РСА все пятикоординационные комплексы имеют тригонально бипирамидальную геометрию ($\tau = 0.67 - 0.86$). Авторами работы обнаружена корреляция между степенью отклонения от идеальной тригонально бипирамидальной симметрии и электроотрицательностью лиганда X в серии $(\text{IP}^-)_2\text{AlX}$: в случае наиболее электроотрицательных лигандов X наблюдаются более искаженные геометрии.

Комплекс $(IP^{\bullet})_2AlSC(S)NMe_2$ является шестикоординационным и наиболее хорошо описывается как искаженный октаэдр.

Схема 1.30

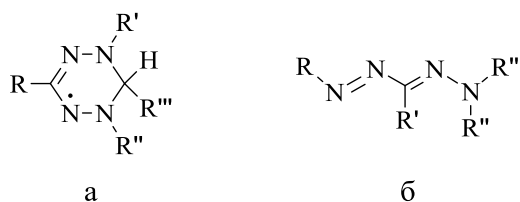


Измерения магнитной восприимчивости перечисленных выше соединений указывает, что каждый из комплексов имеет электронное строение сходное со структурой ранее описанного $(IP^{\bullet})_2AlCl$. Величины энергии магнитного обмена между радикальными лигандами находятся в интервале от - 94 до - 121 cm^{-1} . Наиболее сильный обмен имеет место при наименьшем угле между плоскостями IP лигандов, предположительно за счет наиболее хорошего перекрывания магнитных орбиталей органических лигандов с Al-X σ^* орбиталью.

1.5. Комплексы металлов с вердазильными и формазановыми лигандами

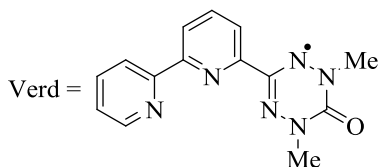
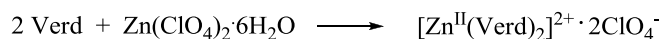
Наиболее изученной с химической точки зрения группой гидразидильных радикалов являются вердазины, представляющие собой гетероциклические соединения с четырьмя атомами азота в шестичленном цикле (схема 1.31a). В большинстве случаев исходными соединениями при синтезе вердазинов являются формазаны — соединения, содержащие азогидразонную систему связей (схема 1.31б).

Схема 1.31



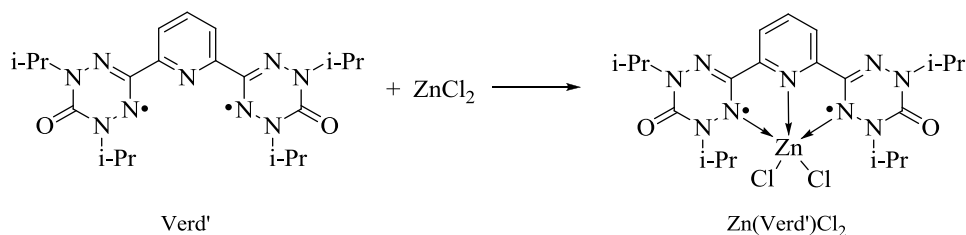
При взаимодействии вердазильного радикала (Verd) с шестиводным хлоратом цинка образуется катионный бирадикальный комплекс цинка $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Verd})_2]^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^-$ (схема 1.32) [94]. Согласно данным РСА атом металла в полученном соединении имеет превдооктаэдрическое окружение, образованное двумя молекулами тридентатно координированного вердазильного лиганда. Оба органических лиганда в молекуле практически плоские и ортогональны друг другу. Равномерное уменьшение величины магнитной восприимчивости при понижении температуры от 300 до 2 К указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие ($J = -8 \text{ см}^{-1}$) между радикалами в комплексе. Несмотря на отсутствие в кристаллической упаковке $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Verd})_2]^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^-$ близких контактов, которые могли бы обеспечивать эффективный канал межмолекулярного обмена, анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости свидетельствует о значительном вкладе последнего в наблюдаемое магнитное поведение.

Схема 1.32



Другой группой авторов [95] получен нейтральный металлокомплекс цинка на основе бирадикального вердазила с 2,6-пиридиндизамещенным мостиком (схема 1.33).

Схема 1.33

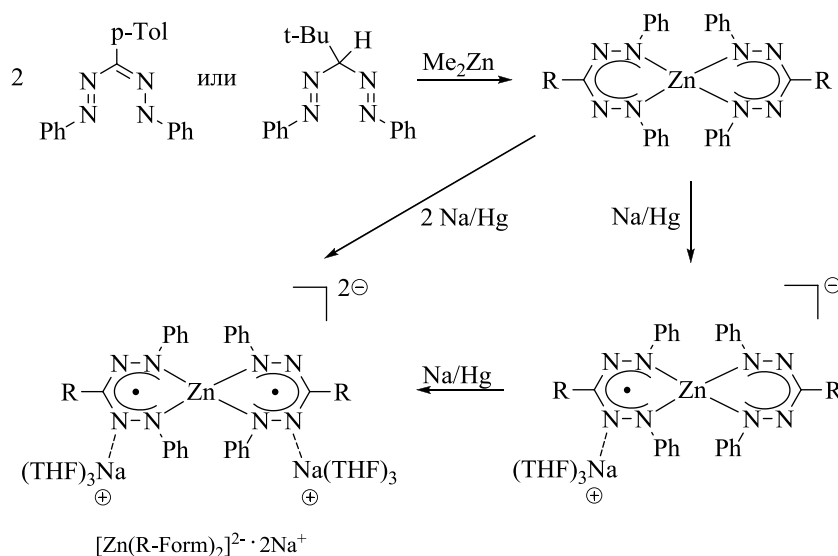


Атом металла в комплексе находится в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении, все шестичленные кольца лиганда практически компланарны (торсионный угол между плоскостями пиридинового и вердазильного фрагментов составляет 10.9°). Характер температурной зависимости магнитной восприимчивости указывает на наличие в соединении слабых внутримолекулярных ферромагнитных обменных взаимодействий ($J = 37 \text{ см}^{-1}$). Поскольку магнитные свойства свободного бирадикального лиганда ($J = 40 \text{ см}^{-1}$) и комплекса цинка на его основе практически идентичны, авторы [95] полагают, что ион Zn(II) не участвует в магнитном обмене между неспаренными электронами бирадикального лиганда.

Устойчивость органических шестичленных гетероциклических радикалов (вердазилов), синтезируемых из формазапов, побудила голландских ученых [96] использовать формазанаты в качестве потенциальных редокс-активных лигандов. В 2014 году ими получены бис-формазанатные комплексы цинка в нейтральной, а также анионной и дианионной форме (схема 1.34) [96]. Спектры ЭПР комплексов в дианионной форме, зарегистрированные в замороженной матрице растворителя (77 K), схожи, содержат характерный сигнал перехода $\Delta m_s = 2$ ($g = 4$) и типичны для случайно ориентированных триплетных частиц. Молекулярное строение комплекса с *трет*-бутильными заместителями $[(\text{Zn}(\text{t-Bu-Form})_2)]^{2-} \cdot 2\text{Na}^+$ установлено рентгеноструктурно. Центральный атом металла имеет искаженное тетраэдрическое окружение, а два катиона Na^+ взаимодействуют с двумя атомами азота различных формазановых лигандов. Наличие дополнительного электрона в обоих лигандах подтверждается удлинением связей в формазановых фрагментах по сравнению с исходным нейтральным комплексом. Согласно DFT-расчетам,

спины неспаренных электронов антиферромагнитно связаны ($S = 0$). Результаты расчетов хорошо согласуются с температурной зависимостью интенсивности сигнала ЭПР: понижение интенсивности сигнала ЭПР с понижением температуры в интервале 60-6 К также указывает на основное синглетное состояние.

Схема 1.34

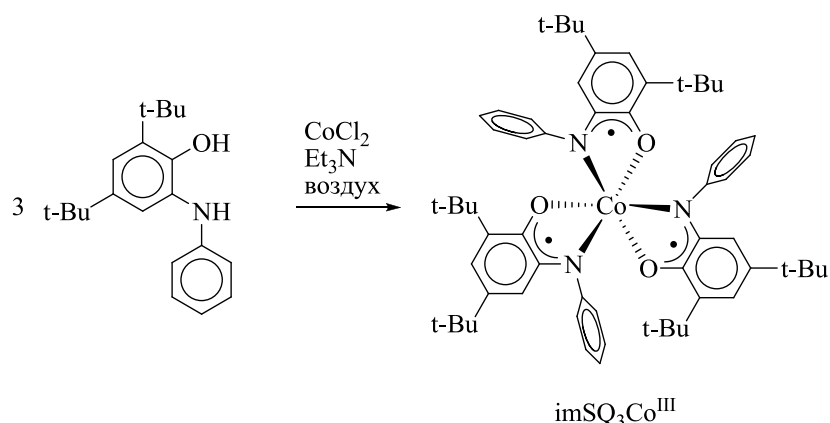


Авторами [97] был получен смешаннолигандный *o*-семихинон-формазановый комплекс кобальта $\text{Co}^{\text{III}}(3,6\text{-SQ})_2(\text{Ph-Form})$. Согласно РСА атом металла находится в октаэдрическом окружении, а анализ длин связей в молекулярной структуре соединения однозначно указывает на наличие в координационной сфере диамагнитного кобальта(III) двух *o*-хиноновых лигандов в моновосстановленной форме и одного формазанатного аниона. Магнитные свойства соединения были исследованы в температурном интервале 2-300 К. При 300 К $\mu_{\text{эфф}} = 2.44 \mu_{\text{В}}$, что близко к теоретическому значению $2.45 \mu_{\text{В}}$, рассчитанному для системы с двумя невзаимодействующими парамагнитными центрами с $S = 1/2$. Понижение температуры до 150 К сопровождается незначительным изменением $\mu_{\text{эфф}}$; при охлаждении ниже 150 К $\mu_{\text{эфф}}$ существенно уменьшается и достигает значения $0.46 \mu_{\text{В}}$ при 2 К. Полученная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий между неспаренными электронами *o*-семихиноновых лигандов ($J = -65.4 \text{ см}^{-1}$).

1.6. Комплексы металлов с *o*-иминобензохиноновыми лигандами

В 1999 году группой профессора Карла Вигхарда (Karl Wieghardt) получен первый *o*-иминобензохиноновый комплекс кобальта $\text{imSQ}_3\text{Co}^{\text{III}}$ (схема 1.35), содержащий три лиганда в анион-радикальной форме и диамагнитный низкоспиновый ион кобальта(III) [98, 99]. Согласно PCA, комплекс $\text{imSQ}_3\text{Co}^{\text{III}}$ имеет незначительно искаженную октаэдрическую геометрию.

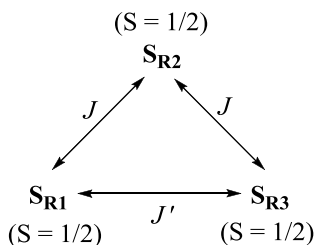
Схема 1.35



В отличие от *o*-семихинонового аналога $(3,6\text{-SQ})_3\text{Co}^{\text{III}}$ [15], для которого обнаружен достаточно сильный антиферромагнитный обмен между радикалами лигандов и, как следствие, основное дублетное состояние, в соединении $\text{imSQ}_3\text{Co}^{\text{III}}$ $\mu_{\text{эфф}}$ монотонно возрастает от 3.16 до 3.71 μ_{B} в температурном интервале 290 - 15 К, что свидетельствует о существенном ферромагнитном обмене между спинами лигандов и реализации в соединении основного квадруплетного состояния ($S = 3/2$). Для наиболее удовлетворительной симуляции экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ были учтены две константы обменного взаимодействия между лигандами (J и J'): $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3) - 2J'(S_1 \cdot S_3)$ (схема 1.36). Разница в значениях энергии обмена ($J = 9.1 \text{ см}^{-1}$, $J' = 59.5 \text{ см}^{-1}$) вызвана различием величин диэдральных углов между плоскостями лигандов. Два из трех указанных углов значительно отклоняются от 90° (79.4° и 82.8°), что приводит к заметному влиянию антиферромагнитного вклада в общую энергию

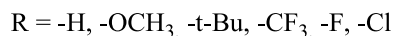
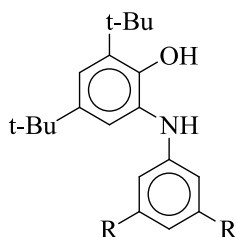
обменного взаимодействия, и величины J характеризуются меньшими значениями, нежели J' (угол между плоскостями лигандов в этом случае 92.7°).

Схема 1.36



В продолжение исследования авторы [100] показали, что при модификации *o*-иминохинонового лиганда посредством введения в мета-положения *N*-фенильного фрагмента различных заместителей R (схема 1.37) в трирадикальных комплексах состава $\text{imSQ}^{\text{R}}_3\text{Co}^{\text{III}}$ реализуется как дублетное $S = 1/2$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{F}$), так и квадруплетное $S = 3/2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{t-Bu}, \text{CF}_3$) основное спиновое состояние в зависимости от природы R.

Схема 1.37



При анализе различий в магнитном поведении в серии $\text{imSQ}^{\text{R}}_3\text{Co}^{\text{III}}$ (таблица 1.1) следует рассматривать не только влияние пространственно затрудненных групп R (стерический эффект) на строение комплексов (главным образом на диэдральный угол между плоскостями лигандов), но также необходимо учитывать вызванное заместителем R изменение силы поля лиганда (электронный эффект). Так, несмотря на различное электронное влияние CF_3 и *t*-Bu групп, в обоих комплексах $\text{imSQ}^{(\text{CF}_3)}_3\text{Co}^{\text{III}}$ и $\text{imSQ}^{(\text{t-Bu})}_3\text{Co}^{\text{III}}$ преобладает ферромагнитное обменное взаимодействие между радикалами. А дублетное

основное состояние в $\text{imSQ}^{\text{F}}_3\text{Co}^{\text{III}}$, в отличие от $\text{imSQ}^{\text{H}}_3\text{Co}^{\text{III}}$ ($S = 3/2$), может быть приписано преобладающему индуктивному эффекту над стерическим влиянием мета-заместителей.

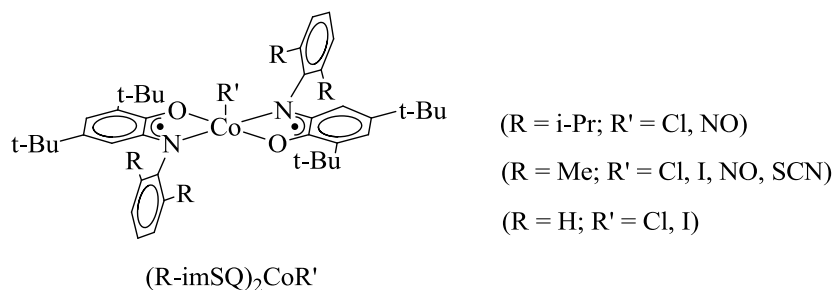
Таблица 1.1. Вычисленные обменные параметры и величины диэдральных углов между плоскостями трех хелатных (O,N)-лигандов для комплексов серии $\text{imSQ}^{\text{R}}_3\text{Co}^{\text{III}}$

$\text{imSQ}^{\text{R}}_3\text{Co}^{\text{III}}$	Диэдральный угол, °	J , см^{-1}	J' , см^{-1}
R = H	79.4/ 82.8/ 92.7	+ 9.1	+ 59.5 [100]
R = OMe	80.7/ 98.7/ 99.2	+ 11.0	- 14.0
R = t-Bu	81.9/ 93.7/ 100.7	+ 49.0	+ 28.7
R = CF ₃	86.4/ 87.3/ 96.9	+ 35.6	- 4.8
R = F	77.3/ 90.9/ 94.3	- 99	+ 3.4

Независимо от природы заместителя R в анилиновом фрагменте в трис-*о*-иминосемихиноновых комплексах галлия(III) $\text{imSQ}^{\text{R}}_3\text{Ga}^{\text{III}}$ (R = t-Bu, CF₃, Cl) [100] реализуется антиферромагнитный обмен между радикальными лигандами ($S = 1/2$) в противоположность *о*-семихиноновому комплексу аналогичного состава (3,5-SQ)₃Ga [34, 35] ($S = 3/2$). В отличие от комплексов кобальта $\text{imSQ}^{\text{R}}_3\text{Co}^{\text{III}}$ в соединениях $\text{imSQ}^{\text{R}}_3\text{Ga}^{\text{III}}$ индуктивные эффекты заместителей R преобладают над стерическими; электроноакцепторные группы уменьшают электронную плотность на атоме азота анилинового фрагмента, электронодонорные – увеличивают, и в случае R = t-Bu наблюдается наиболее сильное антиферромагнитное взаимодействие между спинами лигандов. Следует отметить, что три радикальных центра в комплексах галлия(III) расположены более симметрично, по сравнению с комплексами кобальта, где диэдральные углы между плоскостями лигандов варьируются сильнее. Как следствие, величины J и J' в $\text{imSQ}^{\text{R}}_3\text{Ga}^{\text{III}}$ равны между собой и составляют – 31.8 см^{-1} (R = t-Bu), - 17.4 см^{-1} (R = CF₃) и - 20.7 см^{-1} (R = Cl). Различие в природе обменных взаимодействий для комплексов кобальта и галлия $\text{imSQ}^{\text{R}}_3\text{M}^{\text{III}}$ проистекает ввиду преобладающих способов обмена: через заполненные 3*d*-орбитали низкоспинового Co(III) либо через пустые 4*p*-орбитали Ga(III).

В работах [101-104] получена обширная серия пятикоординационных комплексов диамагнитного кобальта(III), содержащих в составе два *o*-иминохиноновых лиганда в моновосстановленной форме (схема 1.38). Согласно РСА в соединениях $(R\text{-imSQ})_2\text{CoR}'$ атом металла находится в искаженном квадратно-пирамидальном окружении, хелатно-связанные с центральным атомом кобальта *o*-иминосемихиноновые лиганды образуют основание пирамиды, атомы кислорода и азота лигандов находятся в *транс*-положениях, заместитель R' занимает апикальное положение. Анализ длин связей в органических лигандах однозначно указывает на их анион-радикальную природу.

Схема 1.38

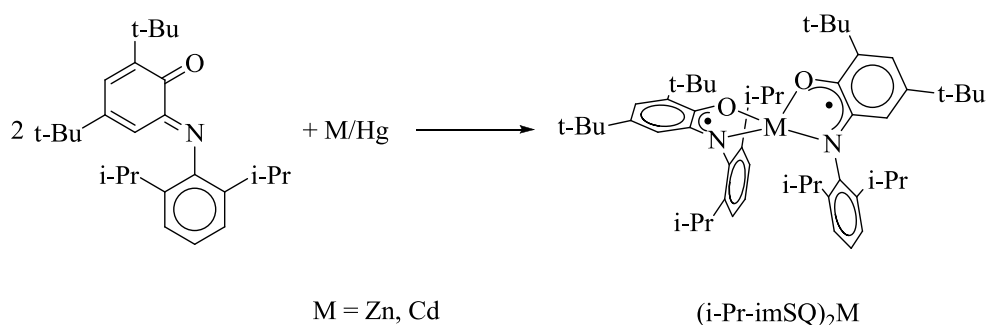


Несмотря на наличие в системе двух радикальных центров, соединения $(R\text{-imSQ})_2\text{CoR}'$ не демонстрируют спектры ЭПР ни в твердом образце, ни в растворе. Более того, для комплексов $(\text{H-imSQ})_2\text{CoCl}$ и $(\text{H-imSQ})_2\text{CoI}$ [101] при комнатной температуре зафиксированы хорошо разрешенные спектры ЯМР (спектры ЯМР других металлокомплексов состава $(R\text{-imSQ})_2\text{CoR}'$ слегка уширены ввиду остаточного парамагнетизма). Температурная зависимость эффективного магнитного момента измерена только для соединений $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{CoCl}$ и $(\text{Me-imSQ})_2\text{CoI}$ [103]: при 300 К значение $\mu_{\text{эфф}}$ для комплексов составляет всего 0.66 и 0.53 μ_B соответственно, а при температурах, близких к 0 К, его величина немногим более 0.15 μ_B . Таким образом, синглетное основное состояние ($S = 0$) металлокомплексов является следствием сильного антиферромагнитного обмена между неспаренными электронами радикальных лигандов ($S = 1/2$) через полностью занятые атомные орбитали низкоспинового кобальта(III) (d^6 , $S = 0$).

Схожий по своему строению бирадикальный пятикоординационный комплекс индия(III) $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{InI}$ получен авторами [105]. Молекулярная структура соединения установлена методом РСА. Авторами также исследована температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения. Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ $2.36 \mu_{\text{В}}$ (300 К) близко к чисто спиновому значению $2.45 \mu_{\text{В}}$, рассчитанному для системы из двух невзаимодействующих спинов $S = 1/2$; с понижением температуры $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается и практически достигает 0 при температурах близких к 0 К. Такой характер зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ указывает на наличие антиферромагнитного обменного взаимодействия между неспаренными электронами радикалов ($J = -29 \text{ см}^{-1}$) и антиферромагнитного межмолекулярного обменного взаимодействия ($J' = -3.6 \text{ см}^{-1}$).

К настоящему времени известно лишь несколько примеров четырехкоординационных бис-*o*-иминосемихиноновых комплексов металлов. Комплексы двухвалентных цинка и кадмия получены при прямом восстановлении нейтрального *o*-иминохинонового лиганда амальгамой соответствующего металла [106] (схема 1.39), причем соединение $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{Cd}$ не было выделено в индивидуальном состоянии и охарактеризовано только в растворе.

Схема 1.39

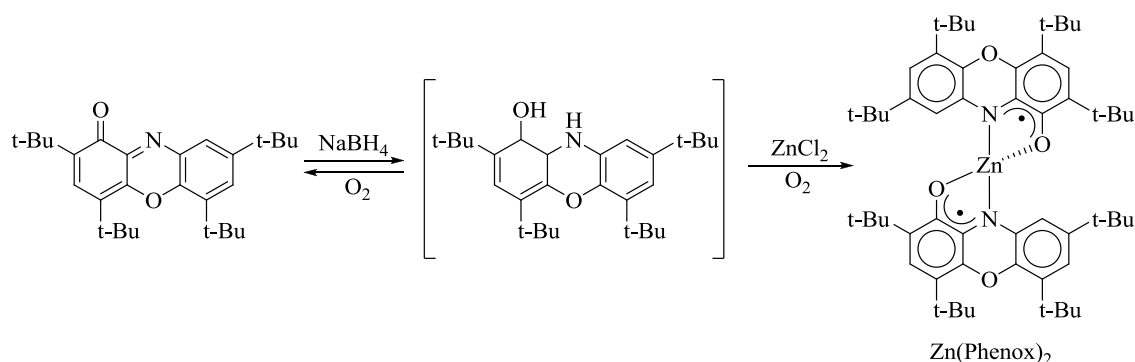


Спектры ЭПР указанных соединений, зарегистрированные при 130 К в матрице растворителя, имеют вид, типичный для триплетных частиц. Сигнал в половинном поле, отвечающий запрещенному переходу $\Delta m_s = 2$, однозначно указывает на бирадикальную природу металлокомплексов. Расстояния между неспаренными электронами в $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{M}$, рассчитанные исходя из величин

параметров расщепления в нулевом поле (D), составляют 5.3 и 5.4 Å (для комплексов цинка и кадмия соответственно). Отличное от нуля значение параметра E предполагает искаженную тетраэдрическую геометрию в соединениях, что хорошо согласуется с данными PCA для $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{Zn}$ (угол между плоскостями лигандов равен 92.5°). Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ комплекса цинка несколько занижено относительно $2.45 \mu_{\text{B}}$ ($2.11\text{--}2.12 \mu_{\text{B}}$) и с понижением температуры уменьшается, достигая значения $0.27 \mu_{\text{B}}$ при 5 К. Таким образом, в системе имеет место слабый антиферромагнитный обмен ($J = -41 \text{ см}^{-1}$) и основное состояние $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{Zn}$ синглетное ($S = 0$) с термически достижимым возбужденным триплетным состоянием ($S = 1$).

Комплекс цинка, содержащий два феноксазиноновых лиганда в анион-радикальной форме (схема 1.40), получен авторами [107]. Атом металла находится в псевдотетраэдрическом окружении (угол между лигандами равен 78°). В температурном интервале 300–70 К $\mu_{\text{эфф}} = 2.39 \mu_{\text{B}}$, при дальнейшем охлаждении эффективный магнитный момент возрастает и достигает значения $2.53 \mu_{\text{B}}$ при 14 К. Таким образом, в отличие от упомянутого выше $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{Zn}$ [106], в Zn(Phenox)_2 наблюдается слабый ферромагнитный обмен ($J = 6.5 \text{ см}^{-1}$) между неспаренными электронами и основное состояние комплекса триплетное $S = 1$.

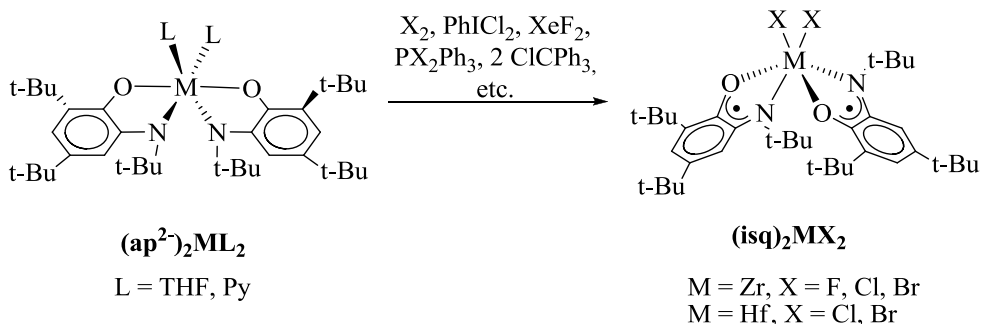
Схема 1.40



Профессором Хайдаком (Alan Heyduk) с сотрудниками обнаружено, что взаимодействие комплексов циркония(IV) и гафния(IV) $(\text{ar}^{2-})_2\text{ML}_2$, содержащих

o-иминохиноновые лиганды в дианионной форме, с различными галогенсодержащими окислителями, а также с Cl_2 и Br_2 , как и в случае $\text{Zr}(\text{pda}^{2-})_2$ [67] приводит к одноэлектронному окислению каждого редокс-активного лиганда и присоединению галогена к металлическому центру [108, 109] (схема 1.41).

Схема 1.41



Температурные зависимости эффективного магнитного момента твердотельных образцов $(\text{isq})_2\text{MX}_2$ свидетельствуют о сильном антиферромагнитном обмене между спинами радикальных лигандов в комплексах. При 300 К значения $\mu_{\text{эфф}}$ в серии соединений $(\text{isq})_2\text{MX}_2$ (1.26-1.49 μ_{B}) не достигают чисто спинового значения 2.45 μ_{B} ; при понижении температуры $\mu_{\text{эфф}}$ монотонно уменьшается и при 4 К имеет значения близкие к нулю.

Методом РСА установлена молекулярная структура комплексов циркония и гафния с хлорными и бромными заместителями. Указанные соединения являются структурными аналогами и имеют искаженную призматическую геометрию. В отличие от $\text{X}_2\text{Zr}(\text{disq}^-)_2$ [67], где структурная гибкость disq^- лигандов допускает формирование π -стэкинга, и, как следствие, комплексы имеют основное синглетное состояние, в $(\text{isq})_2\text{MX}_2$ isq лиганды расположены под углом порядка 70° и недостаточно близко для такого сильного взаимодействия спинов через пространство (рисунок 1.3). Как следствие синглетное основное состояние $S = 0$ в системе $(\text{isq})_2\text{MX}_2$ реализуется за счет антиферромагнитного обмена между радикалами лигандов через d^0 -орбитали металлического центра.

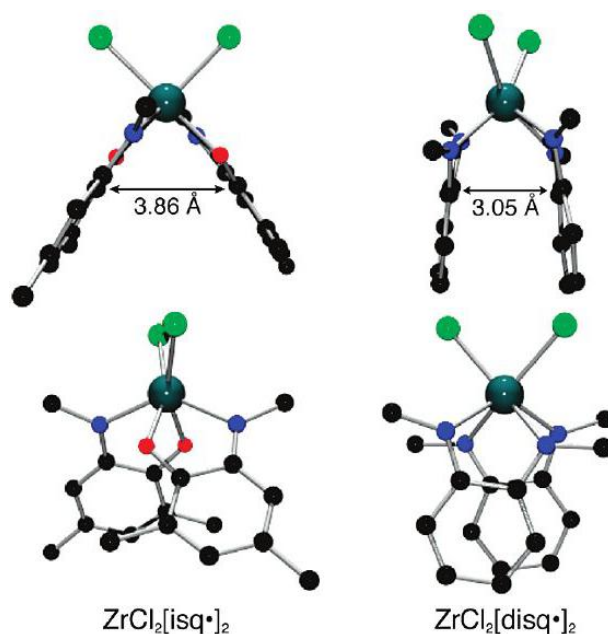


Рисунок 1.3. Сравнение геометрии комплексов $\text{ZrCl}_2[\text{isq}^\bullet]_2$ и $\text{ZrCl}_2[\text{disq}^\bullet]_2$.

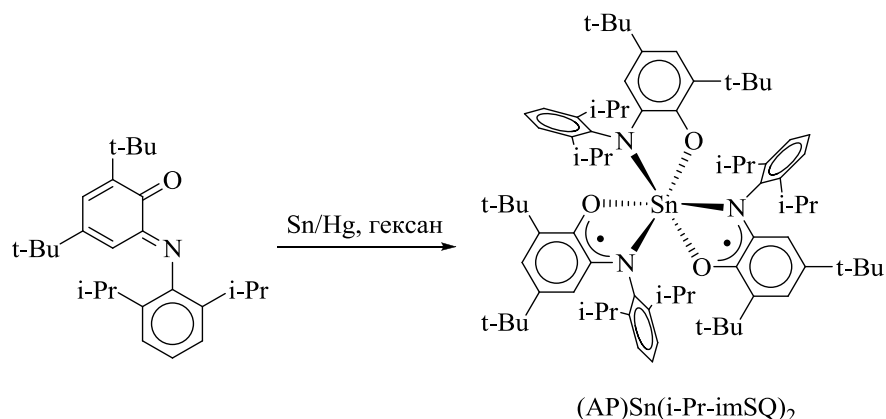
В ряде работ [110-114] получены и охарактеризованы шестикоординационные бис-*o*-иминосемихиноновые комплексы олова(IV) $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{SnR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}$), близкие по составу рассмотренным выше соединениям циркония и гафния. Комплексы с этильными и *n*-бутильными заместителями R неустойчивы и не были выделены в индивидуальном состоянии. Они были охарактеризованы только методом ЭПР в растворе [111, 113]. Молекулярная структура прочих соединений ряда $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{SnR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Hal}, \text{OH}$) установлена методом РСА. Шестикоординационный атом олова в комплексах находится в искаженном октаэдрическом окружении, образованном двумя хелатными *o*-иминосемихиноновыми лигандами и двумя R -группами. Диэдральный угол между плоскостями радикальных лигандов варьируется от 52° до 69° , расстояния между центроидами *o*-иминосемихиноновых лигандов составляет порядка $5 \text{ \AA}$ и хорошо согласуются с расстояниями между радикальными центрами, рассчитанными авторами [55] для комплексов на основании параметров низкотемпературных спектров ЭПР. Заместители R находятся в *цис*-положении относительно друг друга, в то же время хелатные лиганды располагаются так, что атомы азота находятся в *транс*-положении.

Вид зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{SnCl}_2$ [110] свидетельствует об основном синглетном состоянии комплекса: в интервале 300-50 К $\mu_{\text{эфф}}$ монотонно уменьшается от 2.44 μ_B до 2.31 μ_B , ниже 50 К $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается быстрее и при температурах близких к нулю достигает значения 1.47 μ_B . Рассчитанный параметр обменного взаимодействия между парамагнитными лигандами J равен - 3.8 см^{-1} . В системе $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{SnPh}_2$ [112] имеет место более сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между радикальными центрами ($J = - 29.9 \text{ см}^{-1}$), основное состояние комплекса синглетное. Наблюдаемое различие в магнитных свойствах связано со степенью отклонения геометрии соединений от идеальной октаэдрической. Уменьшение диэдрального угла между плоскостями лигандов в $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{SnPh}_2$ (57°) по сравнению с $(i\text{-Pr-imSQ})_2\text{SnCl}_2$ (67°) обеспечивает более эффективное перекрывание между магнитными орбиталями в комплексе, что приводит к существенному антиферромагнитному вкладу в обменное взаимодействие между радикалами лигандов.

Слабый антиферромагнитный обмен ($J = - 8 \text{ см}^{-1}$) между двумя радикальными центрами $S = 1/2$ также наблюдается в искаженно октаэдрическом феноксазиновом комплексе олова(IV) $\text{Sn}(\text{Phenox})_2\text{Cl}_2$, содержащем два анион-радикальных феноксазиновых лиганда и два хлорных заместителя [115].

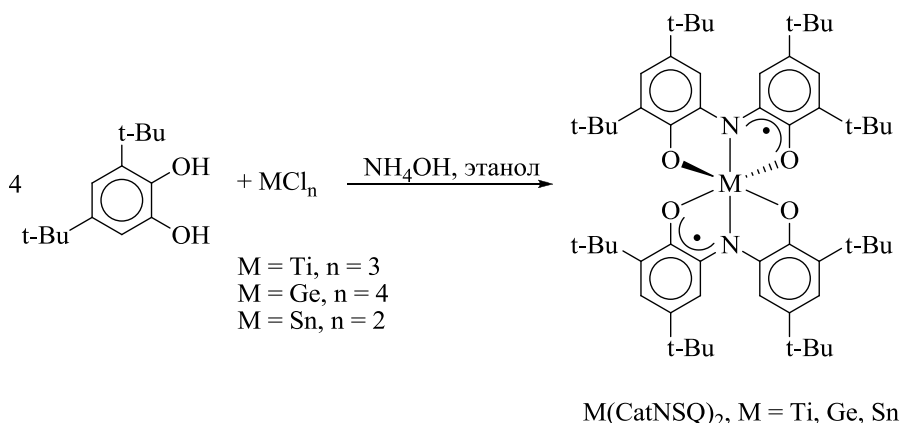
При взаимодействии избытка амальгамы олова с *o*-иминохиноном образуется бирадикальный трис-лигандный комплекс олова, содержащий лиганды в различных (моно- и дважды восстановленном) редокс состояниях [112] (схема 1.42). Согласно РСА все три лиганда структурно эквивалентны, что свидетельствует о делокализации заряда по всей молекуле. Углы между плоскостями лигандов равны 79° , атом металла в $(\text{AP})\text{Sn}(i\text{-Pr-imSQ})_2$ находится в искаженном призматическом окружении. Возрастание $\mu_{\text{эфф}}$ с понижением температуры указывает на ферромагнитное обменное взаимодействие между неспаренными электронами лигандов ($J = 7.9 \text{ см}^{-1}$).

Схема 1.42



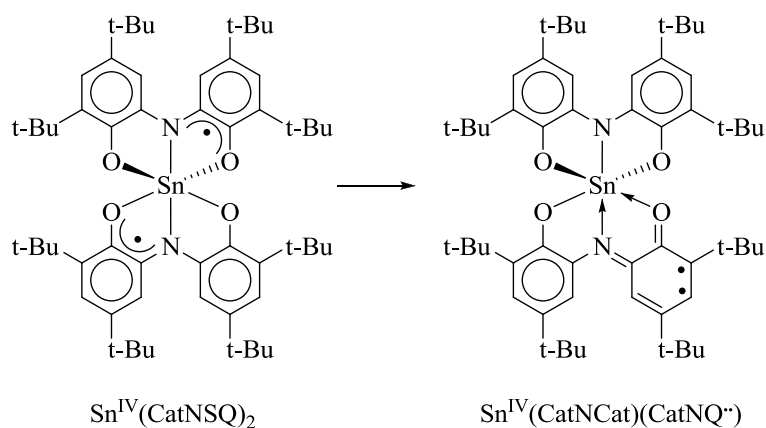
Другим примером соединений, в которых реализуется внутримолекулярный ферромагнитный обмен, являются комплексы металлов 14 группы с тридентатными CatNSQ лигандами, полученные темплатным синтезом авторами [116] (схема 1.43). Спектры ЭПР соединений $M(\text{CatNSQ})_2$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$), зарегистрированные в матрице растворителя при 4 К, типичны для триплетных частиц. Параметр расщепления в нулевом поле $E \approx 0$, что дает основание предположить ортогональное расположение двух CatNSQ лигандов. И действительно, в охарактеризованных PCA псевдооктаэдрических комплексах $\text{Ti}(\text{CatNSQ})_2$ [116] и $\text{Sn}(\text{CatNSQ})_2$ [117] плоскости двух лигандов в координационном полиэдре перпендикулярны друг другу. Магнитные свойства всех комплексов $M(\text{CatNSQ})_2$ похожи: при комнатной температуре $\mu_{\text{эфф}}$ близок к рассчитанному для системы из двух невзаимодействующих центров с $S = 1/2$, и достигает значений 2.77-2.79 μ_B при охлаждении до 35 К, что согласуется с основным триплетным состоянием ($S = 1$) и указывает на ферромагнитный обмен между радикалами лигандов. Разница в энергии обменного взаимодействия в комплексах Ge ($J = 27 \text{ см}^{-1}$), Sn ($J = 23 \text{ см}^{-1}$) и Ti ($J = 56 \text{ см}^{-1}$) может быть связана с природой орбиталей металла, через которые оно осуществляется: пустые np -орбитали Ge(IV) и Sn(IV) хуже перекрываются с радикальными лигандами, чем пустые $3d$ -орбитали Ti(IV), что обуславливает более слабый обмен в комплексах $\text{Ge}(\text{CatNSQ})_2$ и $\text{Sn}(\text{CatNSQ})_2$ [117].

Схема 1.43



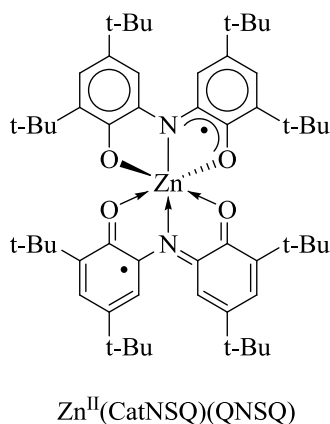
Независимо от итальянских ученых [116] в 1995 году опубликована статья за авторством канадских исследователей под руководством профессора Така (Dennis G. Tuck), в которой комплекс $\text{Sn}(\text{CatNSQ})_2$ также получен темплатным синтезом и структурно охарактеризован [118]. Исходя из возрастания интенсивности спектра ЭПР $\text{Sn}(\text{CatNSQ})_2$ в замороженной матрице растворителя с понижением температуры, авторы также заключают, что основное состояние бирадикального комплекса триплетное. Однако, проанализировав величину параметра расщепления в нулевом поле D (значительно превышающую значение, ожидаемое для комплекса, содержащего два редокс-активных лиганда в дианион-радикальной форме), ученые предложили иное электронное строение соединения, включающее координированные на $\text{Sn}(\text{IV})$ лиганды в трианионной (CatNCat^{3-}) и моноанион-бирадикальной ($\text{CatNQ}^{\bullet-}$) формах (схема 1.44).

Схема 1.44



Авторами работы [119] было обнаружено наличие редокс-изомера бирадикальной природы для диамагнитного комплекса двухвалентного цинка ($\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CatNQ})_2$). В отличие от зеленого диамагнитного термодинамически более стабильного $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CatNQ})_2$, его красный парамагнитный редокс-изомер в замороженной матрице растворителя при 60 К демонстрирует сигнал, типичный для триплетных частиц. Величина μ_{eff} в температурном интервале 290-70 К неизменна и составляет $2.43 \mu_{\text{B}}$, и лишь незначительно уменьшается при охлаждении (при 5 К $\mu_{\text{eff}} = 2.27 \mu_{\text{B}}$) за счет межмолекулярного обмена. Такой характер зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ также указывает на наличии в системе двух невзаимодействующих неспаренных электронов. Исходя из этого авторами [119] было предложено, что электронное строение соединения отвечает формуле, приведенной на схеме 1.45.

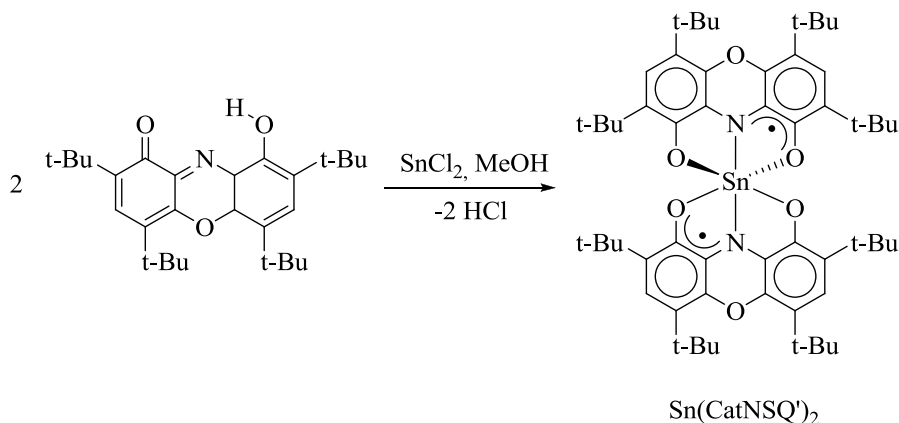
Схема 1.45



DFT расчеты, выполненные отечественными учеными [120], подтвердили существование двух энергетически близких изомера в рассмотренной выше системе. Однако для структуры, предложенной в работе [119] (схема 1.45), энергетический минимум не был найден, а парамагнетизм второй изомерной формы обусловлен конверсией одного из моноанионных диамагнитных лигандов в возбужденное триплетное состояние (схема 1.46). Рассчитанная величина энергетического барьера между двумя редокс-изомерами составляет 8.9 ккал/моль. Таким образом расчетным путем подтверждено предположение авторов [118] о существовании моноанион-бирадикальной формы тридентатного

$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CatNO})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{\text{II}}(\text{CatNO})(\text{CatNO}^{\bullet-})$

Схема 1.47



1.7. Заключение

Исходя из анализа изложенных выше литературных данных, просуммированных и представленных в виде таблицы 1.2, можно сделать вывод о том, что геометрия металлокомплекса оказывает существенное, но не всегда определяющее влияние на природу обменного магнитного взаимодействия между радикальными центрами органических лигандов. Так в бирадикальных соединениях, геометрия координационного центра которых является тригонально-бипирамидальной, наблюдается достаточно сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между спинами радикальных редокс-активных лигандов. Исключение составляет лишь комплекс цинка Zn(Verd')Cl_2 ; в котором ион Zn(II) не участвует в магнитном обмене между неспаренными электронами бирадикального лиганда. В квадратно-пирамидальных и тетраэдрических металлокомплексах также имеет место антиферромагнитное обменное взаимодействие между спинами радикальных лигандов и основное синглетное (в случае трирадикальной системы $(3,6\text{-SQ})_2\text{ZnL}^4$ – дублетное) спиновое состояние. Шестикоординационные трирадикальные комплексы состава SQ_3M ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) демонстрируют различное магнитное поведение: в октаэдрических *o*-семихиноновых производных алюминия и галлия наблюдается ферромагнитный обмен и основное триплетное спиновое состояние, в то время как тригонально призматические трис-*o*-семихиноляты индия характеризуются антиферромагнитным обменом между *o*-семихиноновыми лигандами и синглетным основным состоянием. Однако в октаэдрических производных алюминия и галлия на основе бис-аценафтендииминовых и бипиридилных лигандов наблюдается соответственно слабый и сильный антиферромагнитный обмен. В октаэдрических трис-*o*-иминосемихиноновых комплексах кобальта посредством варьирования заместителей в *N*-фенильном фрагменте лиганда возможна реализация как дублетного $S = 1/2$, так и квадруплетного $S = 3/2$ основного состояния. Все перечисленные выше закономерности носят скорее частный характер и обусловлены комбинацией

различных факторов: как природой металлоцентра, так и лигандов, типом координационной геометрии комплекса (в частности расстоянием между радикальными центрами и углом между плоскостями лигандов, содержащий неспаренный электрон), влиянием природы заместителей в лигандах (индукционный и стерический эффекты), кристаллической упаковкой металлокомплекса и т.д. Таким образом, дальнейшее изучение и систематизация факторов, оказывающих влияние и позволяющих управлять природой магнитного обмена между спинами радикальных лигандов в комплексах с диамагнитным ионом металла, является актуальным.

Таблица 1.2. Би- и трирадикальные комплексы металлов, содержащие диамагнитные комплексообразователи. S – основное спиновое состояние, J – параметр обменного взаимодействия, J' - параметр межмолекулярного обменного взаимодействия.

Комплекс	Полиэдр	S	J, см ⁻¹	Ссылка
Комплексы металлов с <i>o</i> -хиноновыми лигандами				
(3,6-SQ) ₂ Zn(Py)	тетрагональная пирамида	S = 0	- 69	[12]
(3,6-SQ) ₂ ZnL ¹	тетрагональная пирамида	S = 0	- 156	[13]
(3,6-SQ) ₂ ZnL ²	тетрагональная пирамида	S = 0	- 54	[13]
(3,6-SQ) ₂ ZnL ³	тетрагональная пирамида	S = 0	- 53	[13]
(3,6-SQ) ₂ ZnL ⁴	тетрагональная пирамида	S = 1/2	- 81	[13]
(3,6-SQ) ₂ ZnL ⁵	тетрагональная пирамида	S = 0	- 121	[14]
(3,6-SQ) ₂ ZnL ⁶	тетрагональная пирамида	S = 0	- 86	[13]
(3,6-SQ) ₂ Zn(TMED)	октаэдр	S = 0	- 33,7	[15]
(3,6-SQ) ₂ Zn(Phen)	октаэдр	S = 1	8,4 (J' = - 9,7)	[16]
(3,6-SQ) ₂ Zn(MePhen)	октаэдр	S = 1	4,4 (J' = - 4,1)	[16]
(3,6-SQ) ₂ Zn(Dipy)	октаэдр	S = 1	8,6 (J' = - 14,8)	[16]
(3,6-SQ) ₂ Cd(3,6-Q)	октаэдр	S = 0	- 4	[17]
(3,6-SQ) ₂ Cd(α,α' -bipy)	тригональная призма	S = 0	- 46	[12]
(3,6-SQ) ₂ Cd(Carbene)		S = 0	- 66	[17]
(3,6-SQ) ₃ Al	октаэдр	S = 3/2	8,6	[15]
[(3,5-SQ) ₂ Al(μ -3,5-CatH ⁻)] ₂	октаэдр	S = 1	18	[13]
(NN-3,6-SQ) ₃ Al	октаэдр	S = 3/2	19	[37]
(3,6-SQ) ₃ Ga	октаэдр	S = 3/2	6,2	[15]
(3,5-SQ) ₃ Ga	октаэдр	S = 3/2	7,8	[35]
(NN-3,6-SQ) ₃ Ga	октаэдр	S = 3/2	11	[37]
[(3,6-SQ) ₂ In(3,6-Cat)] ⁺ [Carbene] ⁺	тригональная призма			[14]
(3,6-SQ) ₃ In	тригональная призма	S = 1/2		[32]

Продолжение таблицы 1.2.

(NN-3,6-SQ) ₃ In	тригональная призма	S = 1/2	- 28	[37]
(3,6-SQ) ₃ Co	октаэдр	S = 1/2	- 39	[15]
(3,6-SQ) ₂ Sn(3,6-Cat)	октаэдр	S = 1		[23, 25]
Комплексы металлов с α -дииминовыми лигандами				
(dmp-BIAN) ₃ Al	октаэдр	S = 1/2	- 3,2	[47]
(F-BIAN) ₃ Ga	октаэдр	S = 3/2		[46]
(dmp-BIAN) ₃ Ga	октаэдр	S = 1/2	- 2,1	[47]
[(dpp-BIAN)GaI] ₂	тетраэдр	S = 0	J' = - 38	[56]
X ₂ Zr(disq) ₂ (X = Cl, Br, I)	тригональная призма	S = 0		[67]
Комплексы металлов с $\alpha\alpha'$ -бипиридилными лигандами				
(bipy) ₂ Be	тетраэдр	S = 0	- 8	[71, 72]
(bipy) ₂ Mg·THF		S = 0	- 5,2	[74]
Ca(bipy) ₄		S = 0		[71]
Sc(bipy) ₃		S = 1/2	- 139	[71]
Y(bipy) ₃		S = 1/2	J _{calc} = - 108	[78]
(bipy) ₃ Al		S = 1/2	- 80	[71, 76]
(^{Me} bipy) ₃ Al		S = 1/2	- 301	[80]
(^{t-Bu} bipy) ₃ Al		S = 1/2	- 363	[80]
Zr(bipy) ₃		S = 0	J _{calc} = - 1012	[78]
Hf(bipy) ₃		S = 0	J _{calc} = - 940	[78]
Комплексы металлов с α -иминопиридиновыми лигандами				
Zn ^{II} (IP) ₂	тетраэдр	S = 0	- 32	[82]
(IP) ₂ AlCl	тригональная бипирамида (τ = 0.74)	S = 0	- 212	[89]
(IP) ₂ AlOH	тригональная бипирамида (τ = 0.78)	S = 0	- 370	[85]
(IP) ₂ AlCCPh	тригональная бипирамида (τ = 0.716)	S = 0	- 99	[89]

Продолжение таблицы 1.2.

$(IP^-)_2AlN_3$	тригональная бипирамида ($\tau = 0.79$)	$S = 0$	- 100	[89]
$(IP^-)_2AlSPH$	тригональная бипирамида ($\tau = 0.81$)	$S = 0$	- 95	[89]
$(IP^-)_2AlNHPh$	тригональная бипирамида ($\tau = 0.86$)	$S = 0$	- 121	[89]
$(IP^-)_2AlMe$	тригональная бипирамида ($\tau = 0.67$)	$S = 0$	- 118	[89]
$(IP^-)_2AlSMe$	тригональная бипирамида ($\tau = 0.79$)	$S = 0$	- 94	[89]
$(IP^-)_2AlSC(S)NMe_2$	октаэдр	$S = 0$	- 105	[89]
$(IP^-)_2GaCl$	тригональная бипирамида ($\tau = 0.75$)	$S = 0$	- 100	[88]
$(IP^-)_2GaSMe$	тригональная бипирамида ($\tau = 0.71$)	$S = 0$	- 79	[88]
$[(IP^-)_2Ga]^+$	тетраэдр	$S = 0$	- 77	[87]
$(IP^-)_2GaOH$	тригональная бипирамида ($\tau = 0.78$)	$S = 0$	- 79	[87]
$(IP^-)_2Co^{III}Me$	тригональная бипирамида	$S = 0$		[84]
Комплексы металлов с вердазильными и формазаоновыми лигандами				
$[Zn^{II}(Verd)_2]^{2+} \cdot 2ClO_4^-$	октаэдр	$S = 0$	- 8	[94]
$Zn(Verd')Cl_2$	тригональная бипирамида	$S = 1$	37	[95]
$[Zn(t-Bu-Vorm)_2]^{2-} \cdot 2Na^+$	тетраэдр	$S = 0$		[96]
$Co^{III}(3,6-SQ)_2(Ph-Form)$	октаэдр	$S = 0$	$J = - 65,4$	[97]
Комплексы металлов с <i>o</i> -иминобензохиноновыми лигандами				
$(i-Pr-imSQ)_2Zn$	тетраэдр	$S = 0$	- 41	[106]
$Zn(Phenox)_2$	тетраэдр	$S = 1$	6,5	[107]
$Zn^{II}(CatNQ)_2$		$S = 1$		[119, 120]
$imSQ^{t-Bu}_3Ga$	октаэдр	$S = 1/2$	- 31,8	[100]
$imSQ^{CF_3}_3Ga$	октаэдр	$S = 1/2$	- 17,4	[100]
$imSQ^{Cl}_3Ga$	октаэдр	$S = 1/2$	- 20,7	[100]
$(i-Pr-imSQ)_2InI$	тригональная бипирамида	$S = 0$	- 29; $J' = - 3,6$	[105]
$imSQ_3Co^{III}$	октаэдр	$S = 3/2$	$J_1 = 9,1; J_2 = 59,5$	[98]

Продолжение таблицы 1.2.

$\text{imSQ}^{\text{OMe}}_3\text{Co}^{\text{III}}$	октаэдр	$S = 1/2$	$J_1 = 11; J_2 = -14$	[100]
$\text{imSQ}^{\text{t-Bu}}_3\text{Co}^{\text{III}}$	октаэдр	$S = 3/2$	$J_1 = 49; J_2 = 28,7$	[100]
$\text{imSQ}^{\text{CF}_3}_3\text{Co}^{\text{III}}$	октаэдр	$S = 3/2$	$J_1 = 35,6; J_2 = -4,8$	[100]
$\text{imSQ}^{\text{F}}_3\text{Co}^{\text{III}}$	октаэдр	$S = 1/2$	$J_1 = -99; J_2 = 3,4$	[100]
$(\text{i-Pr-imSQ})_2\text{CoR}$ (R = Cl, No)	тетрагональная пирамида	$S = 0$		[103, 104]
$(\text{Me-imSQ})_2\text{CoR}$ (R = Cl, I, NO, SCN)	тетрагональная пирамида	$S = 0$		[103, 104]
imSQ_2CoR (R = Cl, I)	тетрагональная пирамида	$S = 0$		[101]
$\text{Ti}(\text{CatNSQ})_2$	октаэдр	$S = 1$	56	[117]
$(\text{isq})_2\text{ZrX}_2$ (X = F, Cl, Br)	тригональная призма	$S = 0$		[109]
$(\text{isq})_2\text{HfX}_2$ (X = Cl, Br)	тригональная призма	$S = 0$		[109]
$\text{Ge}(\text{CatNSQ})_2$	октаэдр	$S = 1$	27	[117]
$(\text{i-Pr-imSQ})_2\text{SnCl}_2$	октаэдр	$S = 0$	- 3,8	[110]
$(\text{i-Pr-imSQ})_2\text{SnPh}_2$	октаэдр	$S = 0$	- 29,9	[112]
$\text{Sn}(\text{Phenox})_2\text{Cl}_2$	октаэдр	$S = 0$	- 8	[115]
$(\text{AP})\text{Sn}(\text{i-Pr-imSQ})_2$	тригональная призма	$S = 1$	7,9	[112]
$\text{Sn}(\text{CatNSQ})_2$	октаэдр	$S = 1$	23	[117]
$\text{Sn}(\text{CatNSQ}')_2$	октаэдр	$S = 1$	3,5	[115]

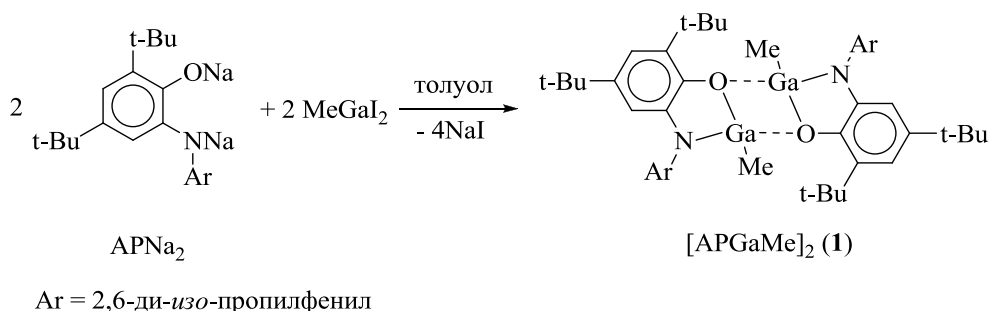
ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Окислительные превращения амидофенолятных комплексов металлов 13 группы

1.1.1. Синтез *o*-амидофенолятных комплексов галлия и индия [121, 122]

Одним из наиболее удобных методов синтеза амидофенолятных комплексов металлов является реакция обмена между динатриевой солью *o*-иминобензохинона (APNa_2) с галогенидами соответствующих металлов. Взаимодействие APNa_2 с MeGaI_2 в толуоле заканчивается в течение нескольких минут при комнатной температуре и приводит к образованию димерного комплекса галлия(III) $[\text{APGaMe}]_2$ (**1**) (схема 2.1).

Схема 2.1



Молекулярная структура соединения **1** представлена на рисунке 2.1. В соответствии с данными РСА, кристаллическая ячейка комплекса **1** включает одну молекулу растворителя (толуола). Молекула **1** лежит на центре инверсии. Каждый атом галлия в димере имеет искаженное тетраэдрическое окружение: атомы N(1), O(1), O(1A) и C(27) расположены в вершинах первого тетраэдра, в то время как атомы N(1A), O(1A), O(1) и C(27A) формируют второй тетраэдр. Атомы Ga(1), O(1), Ga(1A) и O(1A) образуют ромб (расстояния Ga-O выровнены и по величине составляют 1.973(1) - 1.976(1) Å). Фрагменты $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}$ двух лигандов строго параллельны. Длины связей C-C в шестичленных углеродных циклах

o-иминобензохиноновых лигандов выровнены и составляют 1.382(2) – 1.426(2) Å. Атом галлия выходит из плоскости хелатного цикла C₆H₂NO на 0.445 Å, что вызвано невалентным отталкиванием двух атомов металла между собой. Расстояние между атомами Ga(1) и Ga(1A) (2.876(1) Å) значительно превышает сумму ковалентных радиусов галлия (2.5 Å) [93].

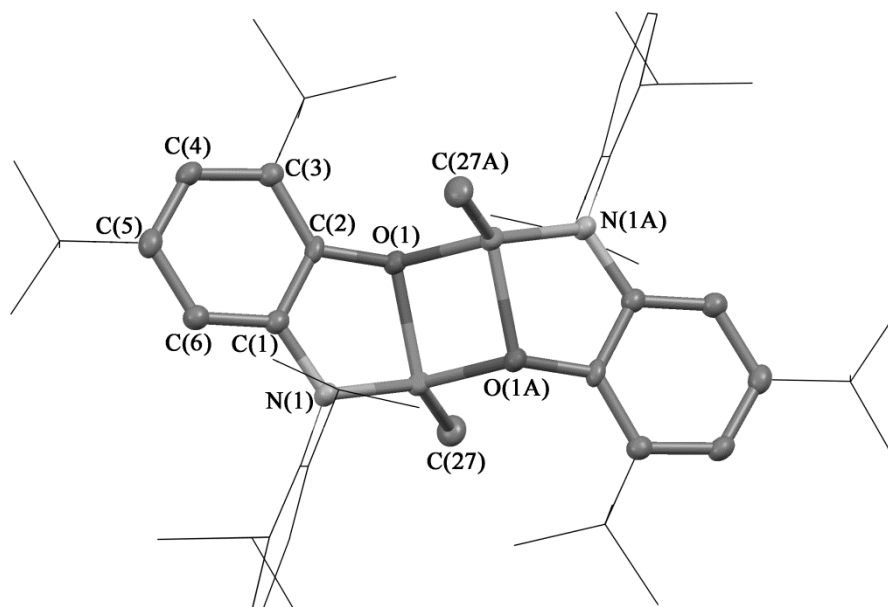


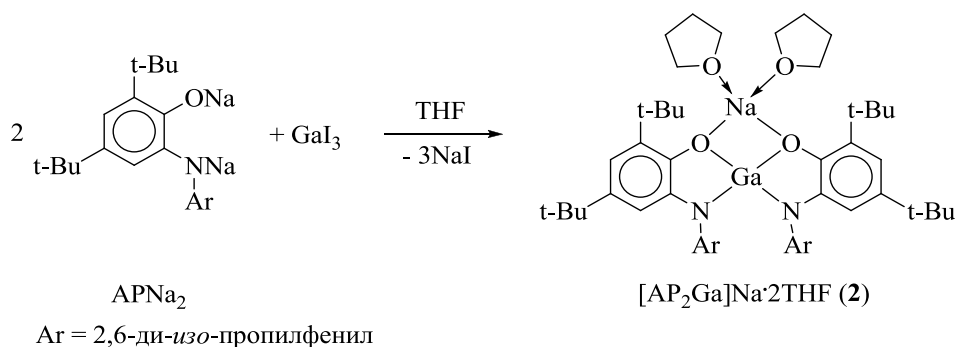
Рисунок 2.1. Молекулярная структура комплекса **1**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-O(1) 1.973(1), Ga(1)-N(1) 1.869(2), Ga(1)-O(1A) 1.976(1), Ga(1)-C(27) 1.933(2), Ga(1)...Ga(1A) 2.876(1), O(1)-C(2) 1.397(2), N(1)-C(1) 1.399(2), C(1)-C(2) 1.426(2), C(1)-C(6) 1.393(2), C(5)-C(6) 1.407(3), C(4)-C(5) 1.386(3), C(3)-C(4) 1.399(2), C(2)-C(3) 1.382(2) и O(1)-Ga(1)-N(1) 106.37(6), N(1)-Ga(1)-C(27) 135.03(8), O(1)-Ga(1)-C(27) 112.82(7), O(1)-Ga(1)-O(1A) 86.55(5), N(1)-Ga(1)-O(1A) 85.44(6), N(1)-Ga(1)-Ga(1A) 97.98(5), C(27)-Ga(1)-Ga(1A) 125.60(6), O(1)-Ga(1)-Ga(1A) 43.31(3), O(1A)-Ga(1)-Ga(1A) 43.24(3), O(1A)-Ga(1)-C(27) 117.38(7), Ga(1)-O(1)-Ga(1A) 93.45(5).

Спектр ¹H ЯМР комплекса **1** в C₆D₆ содержит синглеты от двух *трет*-бутильных групп, четыре дублета и два псевдо септета от метильных и метиновых протонов *изо*-пропильных заместителей соответственно, синглет от шести протонов двух эквивалентных метильных групп, связанных с атомами галлия, два дублета и триплет от трех неэквивалентных протонов *N*-арильного фрагмента и два дублета от протонов аминафенольного кольца. Данные спектроскопии ЯМР указывают на то, что метильные и метиновые группы *изо*-пропильных

заместителей, а также протоны в мета-положении арильного кольца неэквивалентны, что возможно в случае расположения метильной группы при атоме галлия под ненулевым углом к амидофенолятному лиганду. Данное пространственное строение указывает на наличие четырех заместителей у атома металла. Таким образом, в растворе бензола соединение $[\text{APGaMe}]_2$ (**1**) сохраняет свою димерную структуру.

Обменная реакция между APNa_2 и GaI_3 в среде THF при соотношении исходных реагентов 2:1 приводит к образованию бис-*o*-амидофенолятного комплекса галлия $[\text{AP}_2\text{Ga}]\text{Na}\cdot 2\text{THF}$ (**2**) (схема 2.2).

Схема 2.2



Спектр ^1H ЯМР соединения **2** в C_6D_6 содержит сигналы от двух *tert*-бутильных групп, четыре дублета и два псевдо септета от метильных и метиновых протонов *изо*-пропильных заместителей соответственно, два дублета дублетов и триплет от протонов *N*-арильного фрагмента, два дублета от протонов амидофенольного кольца, а также два мультиплета от протонов тетрагидрофурановых фрагментов.

В соответствии с данными РСА (рисунок 2.2) оба атома металла (Ga, Na) в **2** находятся в искаженном тетраэдрическом окружении. Атомы кислорода амидофенолятных лигандов координированы на катионный центр $[\text{Na}(\text{THF})_2]^+$, что отличает **2** от аналогичного комплекса индия $[\text{AP}_2\text{In}][\text{Na}(\text{DME})_3]^+$ (**3**), содержащего разделенные анион $[\text{AP}_2\text{In}]^-$ и катион натрия, сольватированный тремя молекулами DME [123]. Молекула **2** лежит на оси C_2 , проходящей через атомы металлов. Диэдральный угол между плоскостями двух *o*-амидофенолятных

лигандов равен 84.7° . Длины связей C-C в шестичленных углеродных циклах *o*-иминобензохиноновых лигандов усреднены и составляют $1.383(2) - 1.415(2)$ Å. Атом натрия находится на расстоянии $3.0765(1)$ Å от атома галлия, что превышает сумму ковалентных радиусов соответствующих элементов (3.03 Å [93]). Это указывает на отсутствие валентного взаимодействия между атомами металлов.

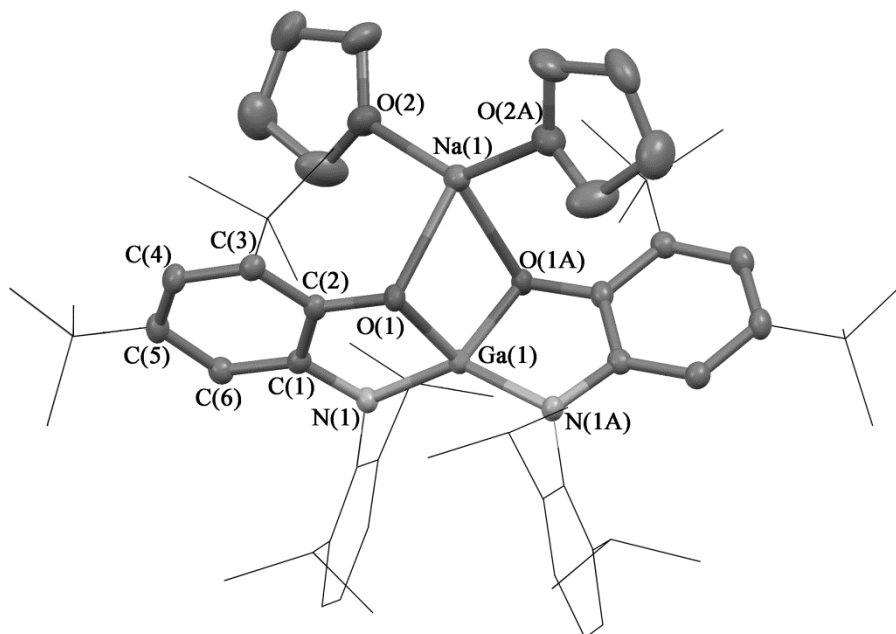


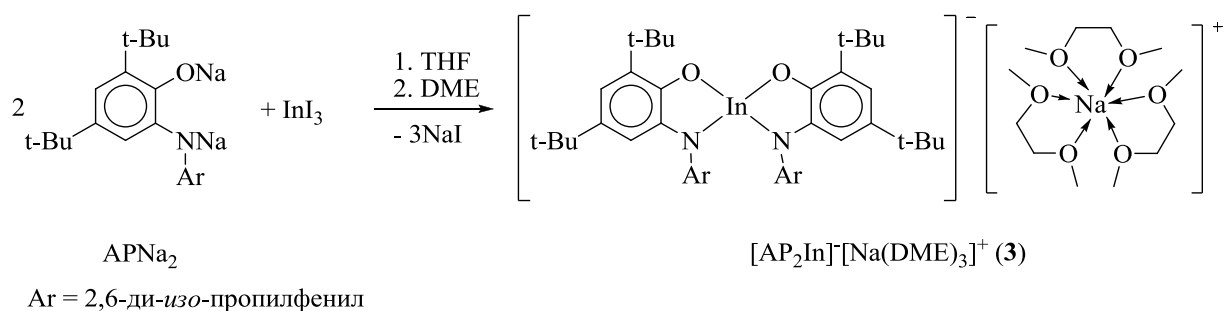
Рисунок 2.2. Молекулярная структура комплекса **2**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. Избранные длины связей (Å) и углы ($^\circ$): Ga(1)-N(1) $1.857(1)$, Ga(1)-O(1) $1.8850(9)$, Ga(1)-Na(1) $3.0764(8)$, Na(1)-O(2) $2.288(1)$, Na(1)-O(1) $2.371(1)$, N(1)-C(1) $1.409(2)$, O(1)-C(2) $1.374(2)$, C(1)-C(2) $1.415(2)$, C(2)-C(3) $1.398(2)$, C(3)-C(4) $1.408(2)$, C(4)-C(5) $1.383(2)$, C(5)-C(6) $1.403(2)$, C(1)-C(6) $1.389(2)$ и N(1)-Ga(1)-N(1A) $134.79(7)$, N(1)-Ga(1)-O(1) $89.43(4)$, N(1A)-Ga(1)-O(1) $120.01(4)$, O(1)-Ga(1)-O(1A) $100.74(6)$, N(1)-Ga(1)-Na(1) $112.60(3)$, O(1)-Ga(1)-Na(1) $50.37(3)$, O(2)-Na(1)-O(2A) $139.07(7)$, O(2)-Na(1)-O(1) $104.49(4)$, O(1)-Na(1)-O(1A) $75.53(5)$, O(2)-Na(1)-Ga(1) $110.47(3)$, O(1)-Na(1)-Ga(1) $37.76(2)$, C(1)-N(1)-Ga(1) $109.32(8)$, C(2)-O(1)-Ga(1) $109.25(8)$, C(2)-O(1)-Na(1) $115.99(7)$.

Длины связей C-O ($1.374(2) - 1.397(2)$ Å) и C-N ($1.399(2) - 1.409(2)$ Å) в комплексах **1** и **2** являются типичными для соединений металлов, содержащих дианионную форму imQ лиганда [124-126] и находятся в хорошем соответствии с расстояниями C-O и C-N в *o*-амидофенолятном комплексе галлия [APGaI]₂ (**4**) [31]. Расстояния Ga-O ($1.973(1) - 1.885(9)$ Å) и Ga-N ($1.869(2) - 1.857(1)$ Å) в **1** и **2** меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов (Ga-O 1.98 Å, Ga-N 1.99 Å [93]), что указывает на ковалентную природу этих связей. Следует

отметить, что связи Ga-O в **2** (1.885(9) Å), значительно короче, чем в **1** и **4** [31], в то время как расстояния Ga-N находятся в хорошем соответствии во всех трех металлокомплексах.

Упомянутый выше анионный бис-*o*-амидофенолятный комплекс индия(III) $[\text{AP}_2\text{In}][\text{Na}(\text{DME})_3]^+$ (**3**) был получен авторами [123] в результате окислительно-восстановительного взаимодействия между йодидом индия(I) и *o*-иминосемихинолятом натрия (imSQNa) при -20°C в присутствии TMED. Однако более удобным подходом к синтезу соединения **3** является предложенное в данной работе обменное взаимодействие между йодидом индия(III) и *o*-амидофенолятом натрия (APNa_2) при молярном соотношении реагентов 1:2 (схема 2.3).

Схема 2.3



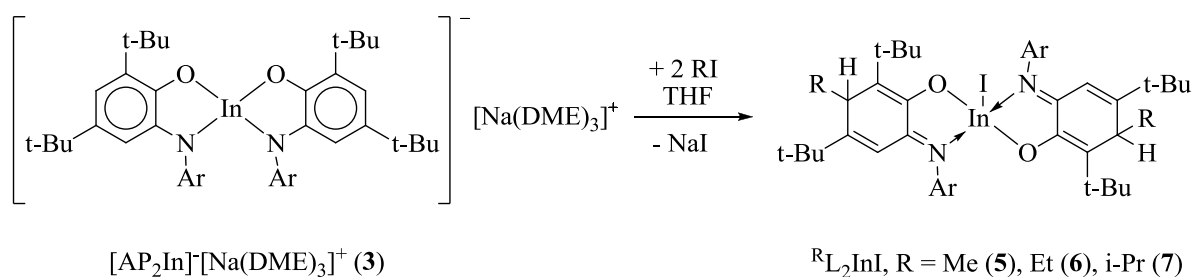
1.1.2. Взаимодействие *o*-амидофенолятных комплексов галлия и индия с алкилгалогенидами [122]

Поиск новых высокоселективных реакций C-C сочетания является одной из главных задач в органической химии. В настоящее время данная цель весьма эффективно достигается при использовании металлокомплексного катализа [127-129]. Недавно авторами [130, 131] был продемонстрирован блестящий пример реакций кросс-сочетания с использованием в качестве катализатора плоско-квадратных бис-*o*-амидофенолятных комплексов кобальта(III) вида $\text{Na}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{AP})_2]$. Данные соединения являются сильными нуклеофилами и способны реагировать с алкилгалогенидами в мягких условиях. В виду этого представляет интерес исследование реакционной способности схожих по составу с

$\text{Na}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{AP})_2]$ бис-*o*-амидофенолятных комплексов галлия(III) (2) и индия(III) (3) по отношению к алкилгалогенидам.

Бис-*o*-амидофенолят индия(III) **3** достаточно легко реагирует с алкилгалогенидами. Так, взаимодействие **3** с избытком RI (R = Me, Et, i-Pr), сопровождающееся изменением цвета реакционной смеси с бледно-желтого на желто-оранжевый и выпадением осадка NaI, при комнатной температуре протекает достаточно медленно, но в кипящем THF реакция завершается уже через 4 часа. В отличие от схожего комплекса кобальта – $\text{Na}[\text{AP}_2\text{Co}^{\text{III}}]$, реакция которого с алкилгалогенидами проходит в молярном соотношении 1:1 и сопровождается окислением *o*-амидофенолятных лигандов до *o*-иминосемихинолятов и образованием связи Co-алкил [130, 131], один эквивалент комплекса **3** реагирует с двумя эквивалентами RI, и продуктами реакции являются диамагнитные соединения **5-7** (схема 2.4).

Схема 2.4



Ar = 2,6-ди-*изо*-пропилфенил

Молекулярная структура соединений **5** и **6** установлена методом РСА (рисунки 2.3 и 2.4).

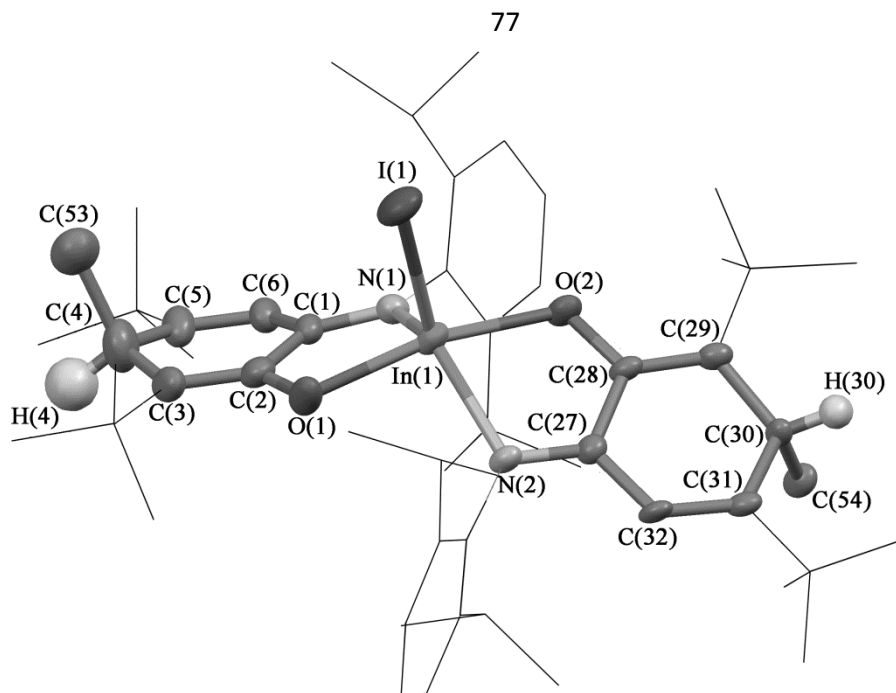


Рисунок 2.3. Молекулярная структура комплекса **5**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности.

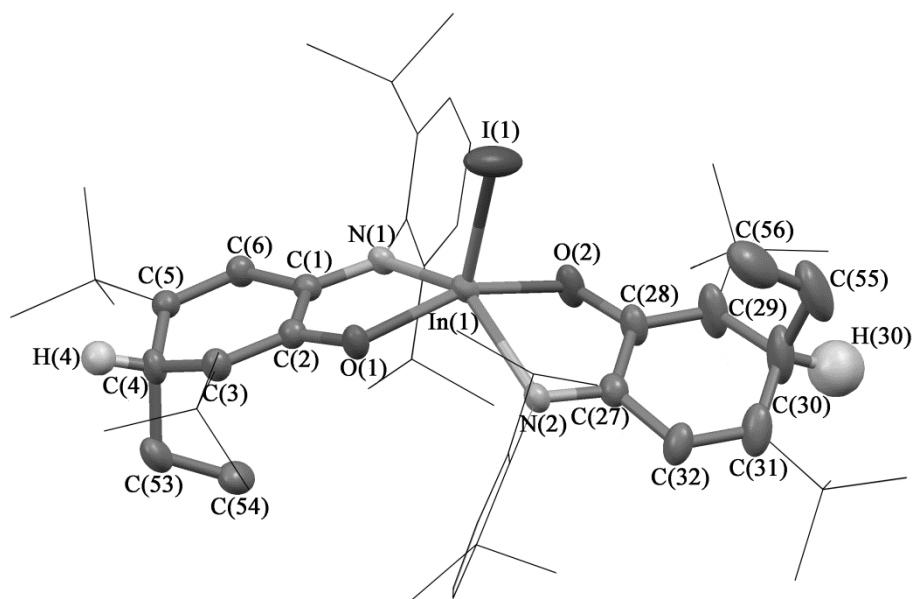


Рисунок 2.4. Молекулярная структура комплекса **6**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности.

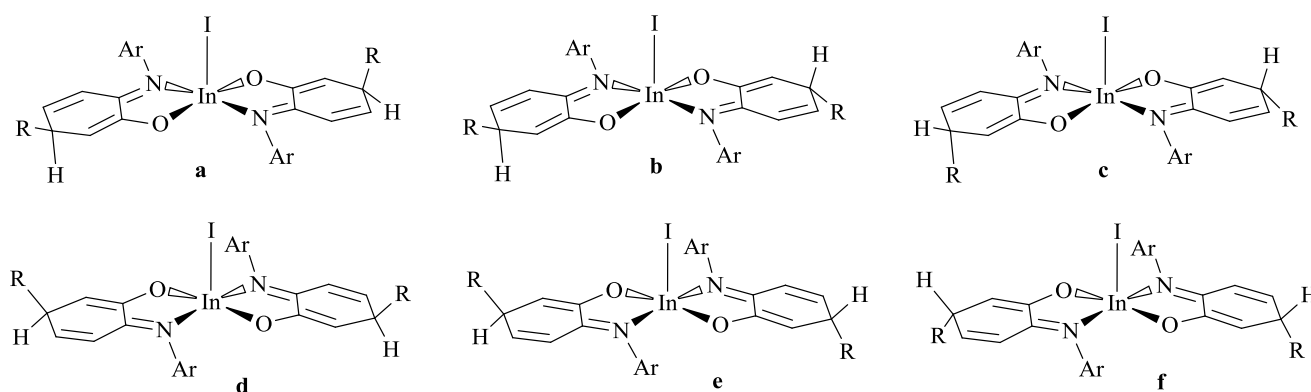
Значения избранных длин связей и валентных углов в комплексах представлены в таблице 2.1. Геометрию координационного полиэдра в **5** и **6** можно рассматривать как искаженную квадратную пирамиду либо как искаженную тригональную бипирамиду. В первом случае атомы N(1), N(2), O(1) и O(2) формируют основание квадратной пирамиды, а атом I(1) занимает

апикальное положение. В случае второго полиэдра атомы N(1), N(2), I(1) находятся в экваториальных, а атомы O(1), O(2) в апикальных позициях. Однозначный выбор типа координационного полиэдра неочевиден. Авторы [92] предложили использовать геометрический параметр τ для определения координационной геометрии в пятикоординационных комплексах. Для неискаженной квадратно пирамидальной геометрии $\tau = 0$, для неискаженной тригонально бипирамидальной геометрии $\tau = 1$. В случае **6** ($\tau = 0.28$) координационную геометрию наиболее корректно рассматривать как тригонально искаженную квадратную пирамиду, тогда как в комплексе **5** параметр τ имеет промежуточное значение (0.52). Шестичленные углеродные циклы обоих лигандов C(1)-C(6) и C(27)-C(32) в **5** и **6** содержат sp^3 -гибридизованные атомы углерода (C(4) и C(30)), связанные с алкильными (метильными в **5** и этильными в **6**) группами. Длины связей In-O (2.077(3)-2.0869(18) Å) сопоставимы с таковыми в исходном соединении **3** и типичны для одинарной связи In-O в катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексах индия [32, 126]. В свою очередь расстояния In-N (2.2018(18)-2.224(3) Å) превышают величину 2.17 Å, отвечающую сумме ковалентных радиусов соответствующих элементов, и по значениям близки к связям In-N в комплексе индия(III), содержащем нейтральную форму imQ лиганда [105]. Указанные связи имеют донорно-акцепторную природу. Расстояния C-O (1.329(3)-1.354(6) Å) сопоставимы с соответствующими величинами в **3** и эти связи одинарные, тогда как C-N связи (1.300(5)-1.308(5) Å) короче соответствующих расстояний в **3** и являются двойными. В шестичленных углеродных циклогексадиеновых кольцах двойные C=C связи чередуются с двумя одинарными C-C связями. Таким образом, оба лиганда в полученных комплексах находятся в иминоциклогекса-1,4-диенолятой форме, описанной ранее для соединения олова(IV) [111]. Следует отметить, что алкильные группы, связанные с атомами C(4) и C(30), расположены на противоположных сторонах относительно базальной плоскости в обоих комплексах **5** и **6**. Более того, метильные группы этильных заместителей в **6** обращены к шестичленным углеродным циклам C(1)-C(6) и C(27)-C(32). Необходимо отметить, что

образовавшиеся С-С связи значительно длиннее (1.571(6)-1.623(8) Å), чем типичные связи между sp^3 -гибридизованными атомами углерода (1.54 Å), что может приводить к их лабильности и способствовать дальнейшим химическим превращениям.

Наличие в пятикоординационных комплексах **5-7** двух бидентатных лигандов, содержащих sp^3 -гибридизованные атомы углерода, должно приводить к образованию изомерных молекул, отличающихся расположением алкильных групп относительно базальной плоскости. Помимо этого для пятикоординационных *o*-иминохиноновых производных металлов характерен еще один тип изомерии, вызванный различным расположением двух *o*-иминохиноновых лигандов относительно связи металл-Х (Х – любой заместитель) [105, 111]. В совокупности, эти два типа изомерии могут приводить к образованию шести различных изомеров **a-f** (схема 2.5). Кроме того, в случае **6** и **7** не следует исключать возможность образования конформеров с различной ориентацией этильных и *изо*-пропильных заместителей относительно циклогексadiensовых колец.

Схема 2.5



R = Me (**5**), Et (**6**), *i*-Pr (**7**)

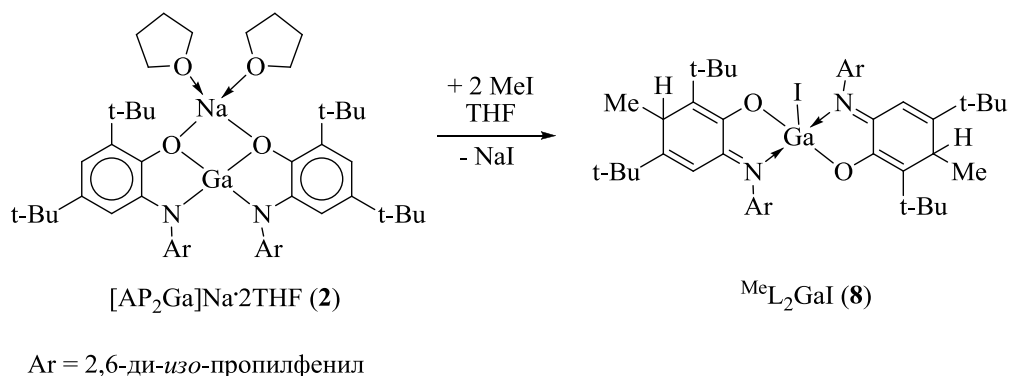
Ar = 2,6-ди-*изо*-пропилфенил

В соответствии с данными РСА, только изомер **b** присутствует в кристаллической ячейке комплексов **5** и **6**. Однако спектры ^1H и ^{13}C ЯМР растворов, полученных с использованием мелкокристаллических образцов **5-7**, типичны для систем, состоящих из смеси нескольких изомеров/диастереомеров.

Практически все сигналы, наблюдаемые на спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР, представлены группами сигналов (причем как разделенными, так и перекрывающимися), принадлежащих различным изомерам. Сравнивая интенсивности разрешенных сигналов спектров ^{13}C ЯМР, можно приблизительно определить соотношение изомеров, зависящее от условий перекристаллизации и не зависящее от температуры образца. Анализ методом ЯМР образца комплекса **6**, приготовленного при растворении кристаллов, полученных для проведения РСА, продемонстрировал наличие преимущественно одного изомера (**6b**). Для отнесения групп сигналов к структурным фрагментам и объяснения спектров ^1H и ^{13}C ЯМР были применены методы ge-HSQC, ge-HMBC и ge-COSY.

По сравнению со своим индиевым аналогом бис-*o*-амидофенолятный комплекс галлия(III) (**2**) проявляет значительно меньшую реакционную способность по отношению к алкилйодидам. Так, взаимодействие **2** с избытком RI ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), приводящее к образованию диамагнитных продуктов реакции, осуществляется в кипящем THF в течение пяти суток, в то время как реакция с избытком *i*-PrI не протекает в этих условиях. Продукт реакции **2** с избытком EtI не удалось выделить из реакционной смеси, ввиду его чрезвычайно высокой растворимости во всех доступных органических растворителях (что также может быть связано с наличием большого числа изомерных комплексов $^{\text{Et}}\text{L}_2\text{GaI}$). Согласно ЯМР, мелкокристаллический продукт реакции **2** с избытком MeI – комплекс **8** (схема 2.6) также представляет собой смесь нескольких изомеров.

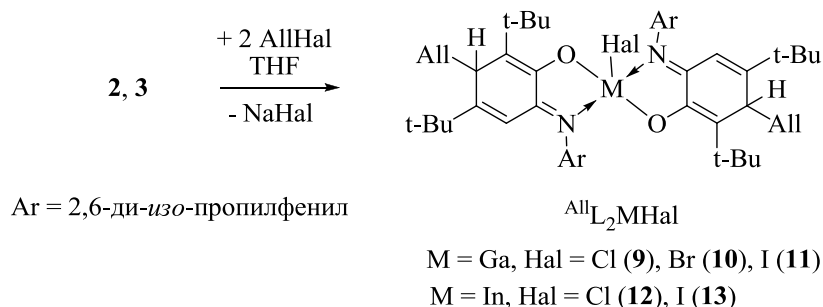
Схема 2.6



В то же время аналогичная реакция между **2** и избытком аллилгалогенидов, приводящая к образованию ярко-желтых диамагнитных продуктов **9-11** (схема 2.7), протекает при комнатной температуре. Реакционная способность комплекса **2** по отношению к AlHHal зависит от природы галогена: реакция **2** с AlI завершается в течение нескольких часов, тогда как для взаимодействия **2** с AlCl , в результате которого образуется комплекс **9**, требуется более двух недель.

Как и при взаимодействии с алкилгалогенидами, бис-*o*-амидофенолят индия (**3**) по сравнению с галлиевым аналогом **2** проявляет более высокую реакционную способность по отношению к AlHHal , и на образование комплексов **12-13** при комнатной температуре требуется всего от пяти минут до получаса в зависимости от природы галогена (схема 2.7). Соединения **9-13** являются термически нестабильными, в виду чего их синтез при нагревании реакционной смеси невозможен.

Схема 2.7



Следует отметить, что взаимодействие **2, 3** с AlHHal является более селективным по сравнению с рассмотренными выше аналогичными реакциями присоединения к этим комплексам AlkI ($\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$): по окончании взаимодействия **2** с AlHHal методами ^1H и ^{13}C ЯМР зафиксировано образование лишь двух изомерных продуктов в приблизительном соотношении 4:1. Преобладающие изомеры **9-11** были выделены и охарактеризованы после перекристаллизации сухого остатка реакции из гексана. Аналогично, спектры ^1H и ^{13}C ЯМР с кристаллических образцов **12** и **13**, полученных при медленном упаривании гексана, свидетельствуют о подавляющем преобладании в смеси

одного из изомеров **12** и **13**, прочие же представлены в незначительных количествах.

Молекулярная структура комплекса **11** установлена РСА (рисунок 2.5), значения избранных длин связей и валентных углов в **11** представлены в таблице 2.1. Атом галлия в **11** имеет тригонально искаженное квадратно-пирамидальное окружение ($\tau = 0.22$). Атомы N(1), N(2), O(1) и O(2) формируют основание пирамиды, атом I(1) занимает апикальное положение. Атом металла выходит из плоскости N(1)N(2)O(1)O(2) на 0.536 Å. Длины связей Ga-O (1.897(2)-1.909(2) Å) и C-O (1.333(3)-1.339(3) Å) близки к таковым в **2**. Связи C-N (1.303(3)-1.302(3) Å) значительно короче, чем в исходном комплексе и имеют характер двойных связей. Длины связей Ga-N (2.022(2)-2.032(2) Å) превышают сумму ковалентных радиусов (1.99 Å), но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.6 Å) соответствующих элементов. Этот факт указывает на их донорно-акцепторную природу. Как и в рассмотренных выше комплексах **5** и **6** оба органических лиганда в **11** имеют иминоциклогекса-1,4-диенолятную природу. Шестичленные углеродные циклы C(1)-C(6) и C(27)-C(32) содержат sp^3 -гибридизованные атомы углерода C(4) и C(30), связанные с аллильными группами, причем последние расположены по одну сторону относительно базальной плоскости, в противоположность производным индия **5** и **6**, где алкильные группы при sp^3 -гибридизованных атомах углерода находятся по разные стороны относительно базальной плоскости. Связи C(4)-C(11) (1.578(4) Å) и C(30)-C(40) (1.593(3) Å) длиннее одинарной C-C связи (1.54 Å), что может приводить к лабильности аллильных фрагментов.

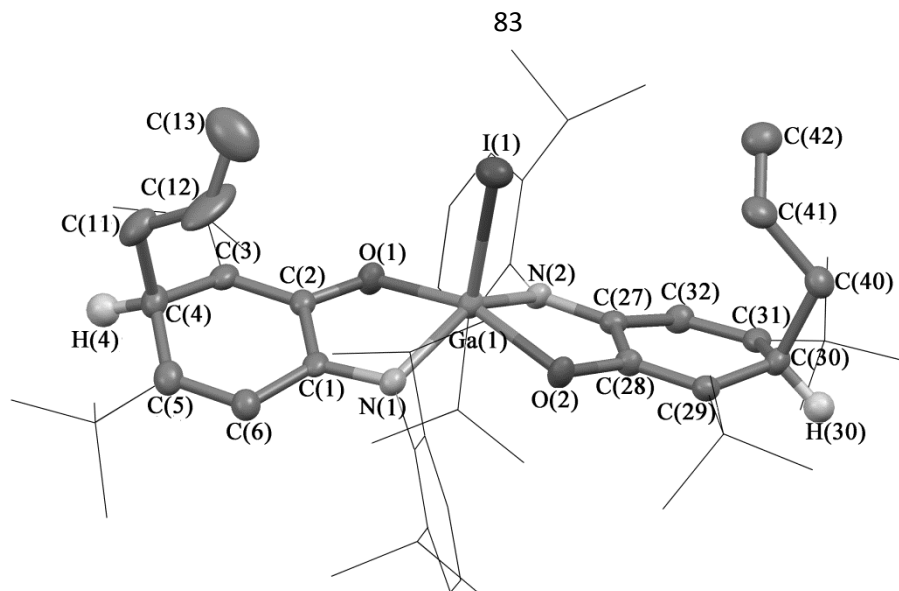


Рисунок 2.5. Молекулярная структура комплекса **11**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности.

Взаимодействие **2**, **3** с фенил-замещенным аллилгалогенидом (3-бромпропен-1-ил)бензолом при комнатной температуре протекает достаточно быстро (порядка суток и получаса для **2** и **3** соответственно) и приводит к образованию продукта присоединения углеводородного фрагмента по обоим лигандам вне зависимости от стехиометрии реакции (1:1 или 1:2) (схема 2.8). Анализ желтых мелкокристаллических продуктов реакции методами ^1H и ^{13}C ЯМР свидетельствует о селективном образовании лишь одного изомера комплексов **14** и **15**.

Схема 2.8

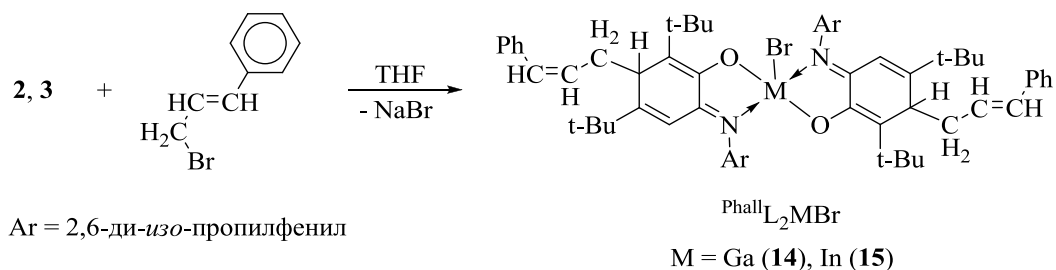
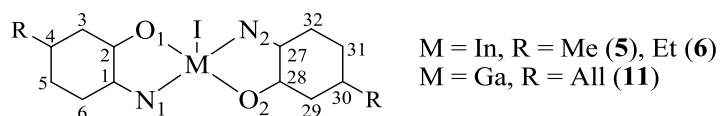


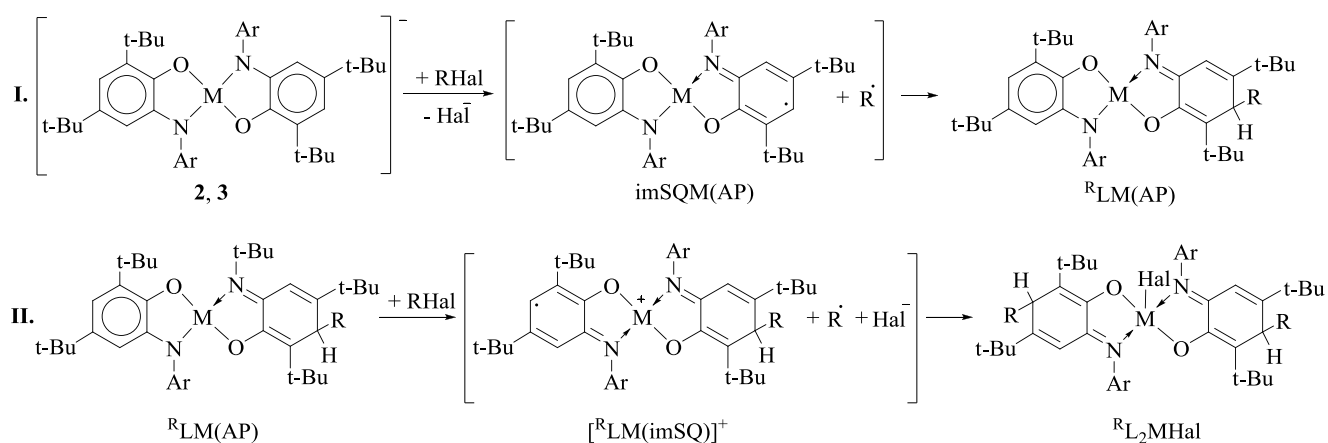
Таблица 2.1. Значения избранных длин связей (Å) и углов (°) для комплексов **5**, **6** и **11**.



	5	6	11		5	6	11
M(1)-O(1)	2.083(3)	2.0771(16)	1.9092(16)	C(29)-C(30)	1.517(5)	1.523(4)	1.507(3)
M(1)-N(2)	2.224(3)	2.2222(19)	2.0223(19)	C(30)-C(31)	1.503(5)	1.475(5)	1.499(3)
M(1)-O(2)	2.077(3)	2.0869(18)	1.8972(15)	C(31)-C(32)	1.337(5)	1.325(4)	1.336(3)
M(1)-N(1)	2.214(4)	2.2018(18)	2.0315(19)	C(4)-R	1.623(8)	1.584(4)	1.578(4)
N(1)-C(1)	1.308(5)	1.308(3)	1.303(3)	C(30)-R	1.571(6)	1.598(6)	1.593(3)
N(2)-C(27)	1.300(5)	1.300(3)	1.302(3)	M(1)-I(1)	2.7106(6)	2.7001(3)	2.5888(3)
O(1)-C(2)	1.354(6)	1.332(3)	1.333(3)	I(1)-M(1)-O(1)	100.90(10)	106.60(5)	102.44(5)
O(2)-C(28)	1.342(4)	1.329(3)	1.339(3)	I(1)-M(1)-N(2)	117.85(9)	110.25(5)	109.15(5)
C(1)-C(6)	1.436(7)	1.433(3)	1.444(3)	O(1)-M(1)-N(2)	97.85(11)	91.96(7)	91.57(7)
C(1)-C(2)	1.474(7)	1.477(3)	1.454(3)	I(1)-M(1)-O(2)	100.78(8)	101.30(6)	102.17(5)
C(2)-C(3)	1.344(6)	1.357(4)	1.368(3)	O(1)-M(1)-O(2)	157.54(13)	151.94(8)	155.34(7)
C(3)-C(4)	1.526(8)	1.507(3)	1.517(3)	N(2)-M(1)-O(2)	76.99(11)	75.42(7)	81.72(7)
C(4)-C(5)	1.485(8)	1.500(3)	1.499(4)	I(1)-M(1)-N(1)	115.64(9)	114.35(5)	109.26(5)
C(5)-C(6)	1.317(6)	1.343(4)	1.338(3)	O(1)-M(1)-N(1)	76.50(13)	77.14(7)	81.34(7)
C(27)-C(32)	1.450(5)	1.451(4)	1.443(3)	N(2)-M(1)-N(1)	126.28(13)	135.37(7)	141.58(8)
C(27)-C(28)	1.472(5)	1.472(4)	1.468(3)	O(2)-M(1)-N(1)	88.87(12)	94.18(7)	89.24(7)
C(28)-C(29)	1.351(5)	1.349(4)	1.355(3)				

Авторы [130, 131] рассмотрели несколько механизмов взаимодействия *o*-амидофенолятных производных Co(III) с алкилгалогенидами, в частности нуклеофильное замещение (S_N2) и электронный перенос (ET). Экспериментальные данные наиболее хорошо согласуются с реализацией S_N2 механизма, согласно которому связь Co-R образуется в результате непосредственной атаки нуклеофильного металлического центра на алкилгалогенид. В противоположность плоско-квадратным производным кобальта(III), производные галлия(III) (**2**) и индия(III) (**3**) имеют более затрудненную тетраэдрическую конфигурацию, способствующую делокализации отрицательного заряда в анионах **2**, **3**, что, в свою очередь, существенно уменьшает нуклеофильность последних. Окислительное присоединение второй молекулы алкилгалогенида происходит к нейтральной частице, которая является значительно более слабым нуклеофилом по сравнению с анионами **2** и **3**. В виду этого на обеих стадиях реакций присоединения RHal к *o*-амидофенолятным комплексам галлия и индия наиболее вероятен ET-механизм (схема 2.9).

Схема 2.9



M = Ga, In

Ar = 2,6-ди-*изо*-пропилфенил

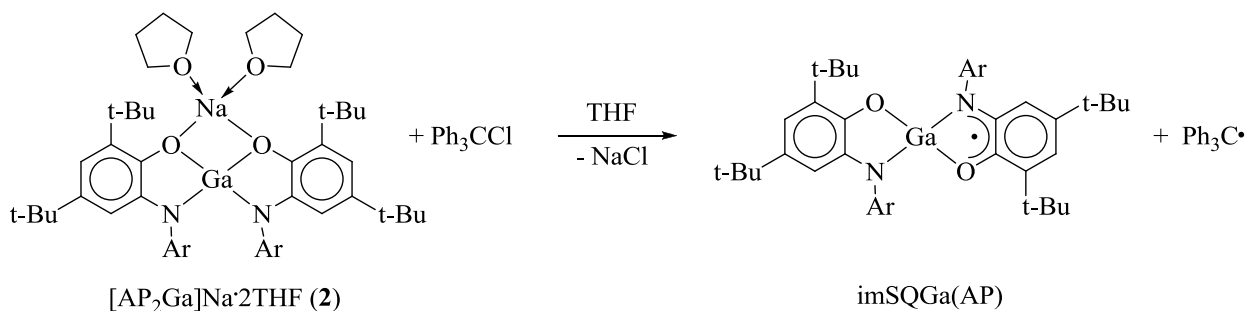
В соответствии с ET-механизмом (схема 2.9) первая стадия рассматриваемой реакции включает внешнесферный перенос электрона, приводящий к формированию двух радикальных частиц $\text{R}^\cdot$ и $\text{imSQM}(\text{AP})$.

Рекомбинация этих радикалов в ячейке растворителя сопровождается образованием нейтральных комплексов ${}^R\text{LM}(\text{AP})$. На второй стадии в результате рекомбинации в ячейке растворителя радикальных и анионных частиц $[\text{}^R\text{LM}(\text{imSQ})]^+$, $\text{R}^\bullet$ и Hal^- образуются конечные диамагнитные продукты реакции ${}^R\text{L}_2\text{MHal}$.

С целью подтверждения протекания первой стадии реакции по ЕТ-механизму было осуществлено взаимодействие комплекса **2** с трифенилхлорметаном в молярном соотношении реагентов 1:1 (схема 2.10). При смешении исходных компонентов в среде THF реакционная смесь моментально окрасилась в зеленый цвет, а в спектре ЭПР появился сигнал, отвечающий монаорадикальному комплексу галлия.

Спектр ЭПР с полученного раствора, зарегистрированный при 298 К (рисунок 2.6 а), полностью тождественен описанному авторами [31] для соединения $(\text{AP})\text{Ga}(\text{imSQ})(\text{THF})$. Более того, как и в работе [31], при смене координирующего растворителя (THF) на некоординирующий (гексан), происходит изменение спектральной картины (рисунок 2.6 б), вызванное изменением конфигурации атома металла с тетрагонально-пирамидальной на тетраэдрическую. Образование смешанно лигандного производного $(\text{imSQ})\text{Ga}(\text{AP})$ при взаимодействии **2** с Ph_3CCl является существенным доказательством в пользу выбора радикального механизма реакции взаимодействия бис-*o*-амидофенолятных комплексов **2** и **3** с алкилгалогенидами.

Схема 2.10



Ar = 2,6-ди-*изо*-пропилфенил

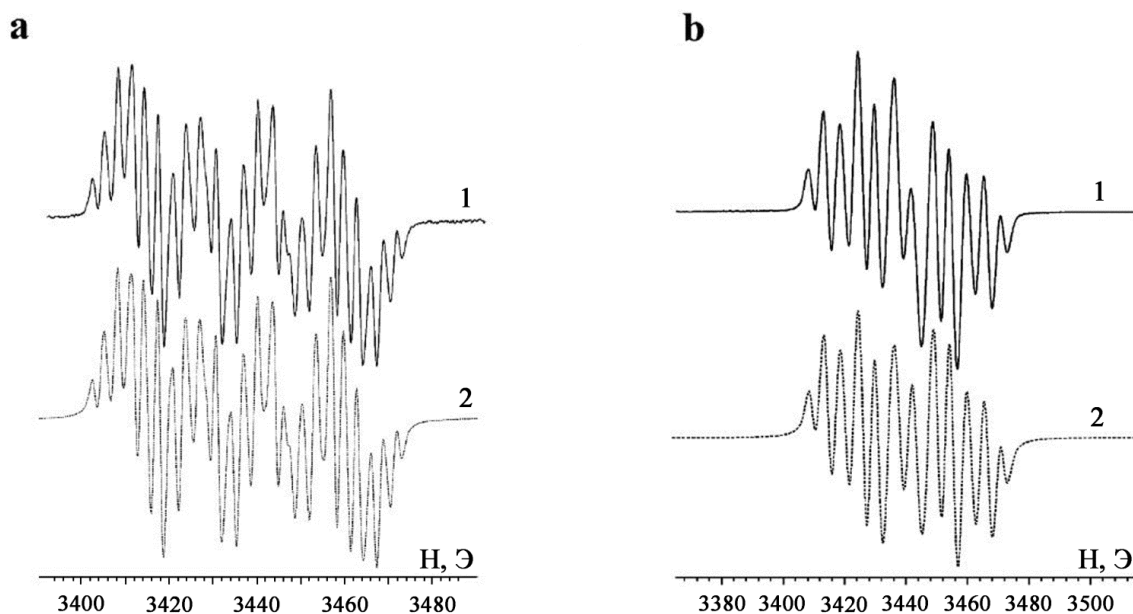


Рисунок 2.6. Изотропные спектры ЭПР комплекса (imSQ)Ga(AP) в THF (а) и в гексане (б) при 298 К (1 – экспериментальный, 2 – симулированный). Параметры спектра а: $a_i(2\ ^1\text{H}) = 2.93$ Э, $a_i(2\ ^{14}\text{N}) = 3.75$ Э, $a_i(^{69}\text{Ga}) = 13.28$ Э, $a_i(^{71}\text{Ga}) = 16.88$ Э ($g_i = 2.0033$); параметры спектра б: $a_i(^1\text{H}) = 4.37$ Э, $a_i(^{14}\text{N}) = 6.04$ Э, $a_i(^{69}\text{Ga}) = 11.95$ Э, $a_i(^{71}\text{Ga}) = 15.19$ Э ($g_i = 2.0028$).

1.1.3. Взаимодействие *o*-амидофенолятных комплексов галлия

с одноэлектронными окислителями [132]

Известно, что соединения непереходных металлов на основе дианионной формы лигандов хинонового типа (замещенные *o*-бензохиноны и *o*-иминобензохиноны) охотно реагируют с различными окислителями [7, 8, 24, 110, 111, 114, 133-137] (О-, N-, S-, С-центрированными радикалами, кислородом, серой, галогенами и т.д.) с образованием парамагнитных анион-радикальных (*o*-бензосемихиноновых или *o*-иминобензосемихиноновых) металлокомплексов. Устойчивость образующихся парамагнитных частиц зависит как от электронных и стерических эффектов заместителей, связанных с металлом, так и от природы растворителя [22, 113, 138, 139]. Неустойчивые производные подвергаются симметризации или восстановительному элиминированию углеводородного фрагмента [22, 29, 111, 113, 138, 139]. Настоящий раздел посвящен исследованию реакционной способности *o*-амидофенолятных комплексов галлия [APGaMe]₂ (1) и [APGaI]₂ (4) по отношению к различным окислителям.

Бледно-желтый раствор комплекса **1** в эфире при взаимодействии с кислородом становится темно-зеленым в течение нескольких секунд. На данной стадии реакционная смесь демонстрирует хорошо разрешенный спектр ЭПР (рисунок 2.7), однозначно указывающий на наличие в системе *o*-иминосемихинонового производного галлия. Сверхтонкая структура (СТС) спектра ЭПР обусловлена сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с магнитными ядрами ^1H (99.98%, $I = 1/2$, $\mu_N = 2.7928$)[140], ^{14}N (99.63%, $I = 1$, $\mu_N = 0.4037$)[140] и магнитными изотопами ^{69}Ga (60.11%, $I = 3/2$, $\mu_N = 1.8507$)[140], ^{71}Ga (39.89%, $I = 3/2$, $\mu_N = 2.56227$)[140]. Спектр имеет следующие параметры: $a_i(^1\text{H}) = 1.3$ Э, $a_i(^1\text{H}) = 4.8$ Э, $a_i(^{14}\text{N}) = 7.0$ Э, $a_i(^{69}\text{Ga}) = 18.2$ Э, $a_i(^{71}\text{Ga}) = 23.1$ Э, $g_i = 2.0030$. В замороженной матрице растворителя отсутствуют сигналы, отвечающие образованию на этой стадии бирадикальных частиц.

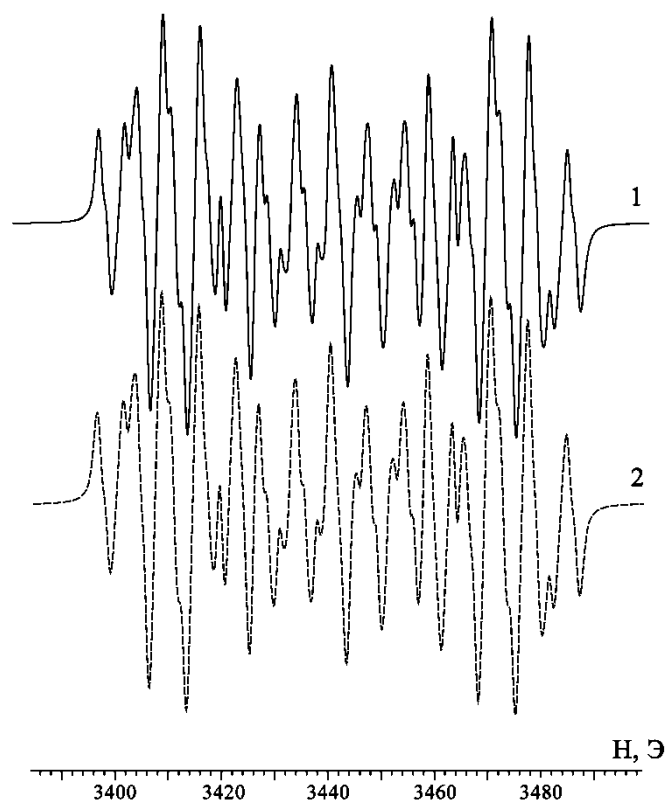
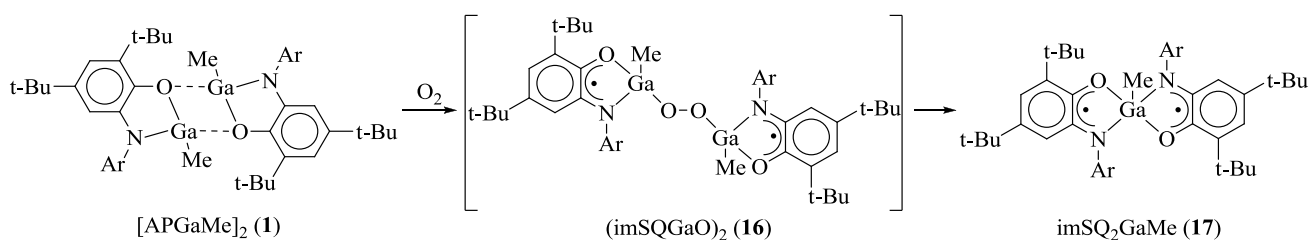


Рисунок 2.7. Экспериментальный (1) и смоделированный (2) спектры ЭПР реакционной смеси на начальной стадии окисления **1** кислородом ($T = 290$ K).

Медленное упаривание реакционной смеси приводит к выпадению темно-зеленого кристаллического осадка, спектр ЭПР которого в растворе толуола при комнатной температуре представляет собой уширенный неразрешенный синглет ($\Delta H > 150$ Э). Однако в замороженной матрице растворителя при 150 К наблюдается спектр, типичный для триплетных частиц (рисунок 2.8). Также зарегистрирован сигнал в половинном поле, отвечающий запрещенному переходу $\Delta m_S = 2$, сверхтонкая структура которого обусловлена расщеплением на магнитных изотопах галлия $a_i(^{69,71}\text{Ga}) = 17.5$ Э. Расстояние между радикальными центрами, вычисленное в приближении взаимодействия точечных диполей [141] для параметра расщепления в нулевом поле $D = 240$ Э составляет $4.87 \text{ \AA}$.

Анализ полученных спектральных данных позволяет предположить образование на первой стадии реакции промежуточного пероксо-комплекса **16** (схема 2.11), которому принадлежит наблюдаемый изотропный спектр ЭПР. Отсутствие спектра ЭПР, характерного для бирадикальных частиц, на данном этапе реакции объясняется слабым диполь-дипольным взаимодействием между двумя значительно удаленными *o*-иминосемихиноновыми лигандами в пероксо-соединении (согласно простейшим геометрическим вычислениям расстояние между спиновыми центрами составляет порядка $9 \text{ \AA}$). Аналогичный пероксидный комплекс был получен при окислении комплекса $[(i\text{-Pr-DAD})\text{Ga}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)]$ кислородом воздуха [58]. Промежуточный продукт окисления соединения **1** неустойчив и подвергается дальнейшим превращениям, в результате которых образуется бирадикальный комплекс imSQ_2GaMe (**17**), выделенный из реакционной смеси в качестве основного продукта реакции (схема 2.11).

Схема 2.11



Ar = 2,6-ди-*изо*-пропилфенил

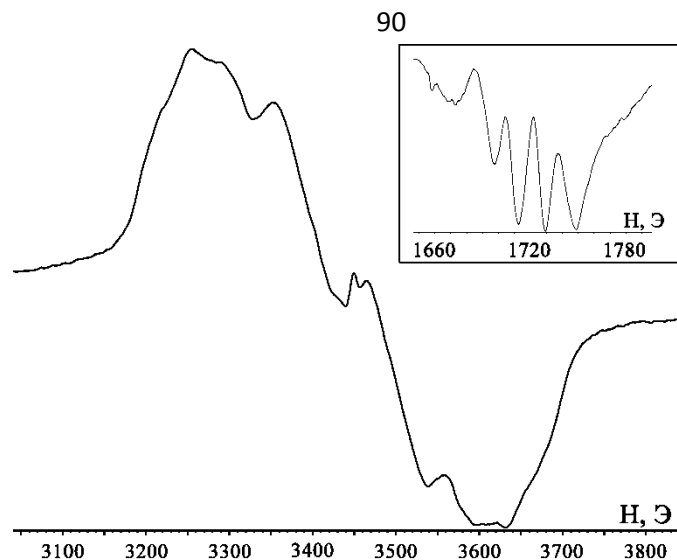
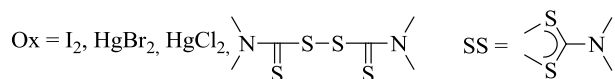
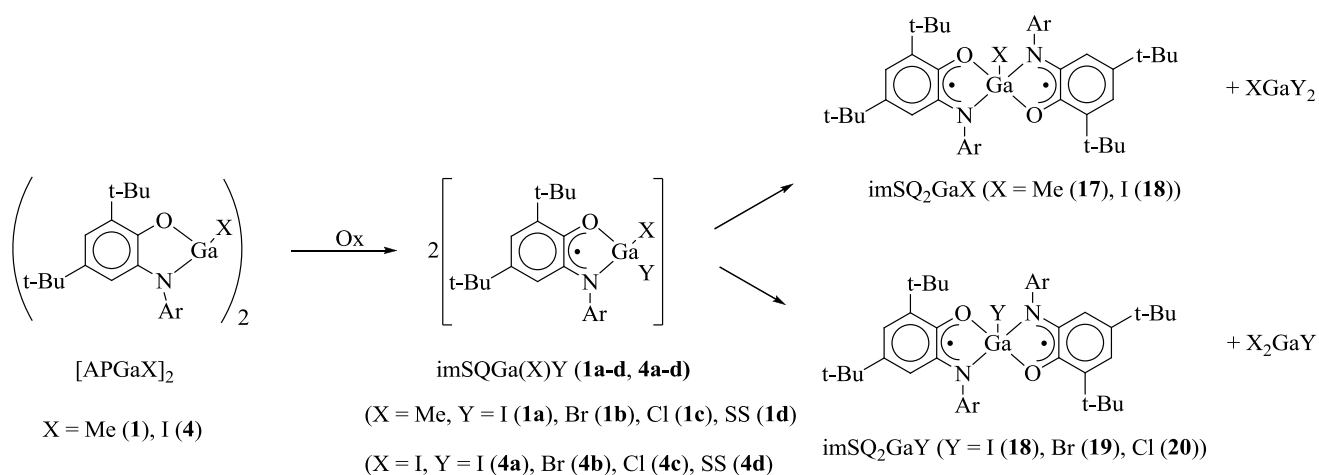


Рисунок 2.8. Спектр ЭПР комплекса **17** при $g = 2$ и $g = 4$ (в рамке) в замороженной матрице толуола ($T = 150$ K). Параметры спектра: $A = 17.5$ Г для сигнала при $g = 4$.

Взаимодействие амидофенолятных комплексов **1** и **4** с такими одноэлектронными окислителями как I_2 , тетраметилтиурамдисульфид (ТМУДС), $HgCl_2$, $HgBr_2$ приводит к окислению амидофенолятного лиганда в исходных соединениях, в результате чего образуются новые парамагнитные производные галлия (схема 2.12). Данный процесс сопровождается изменением цвета реакционных смесей с бледно-желтого на зеленый и появлением сигнала в спектре ЭПР.

Схема 2.12

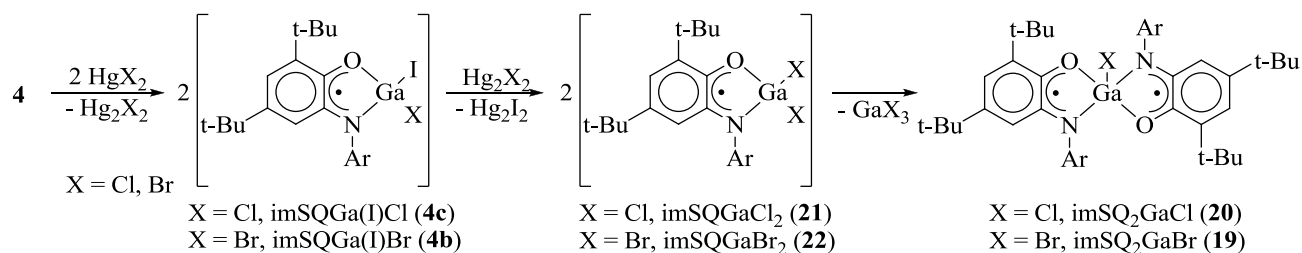


Ar = 2,6-ди-изо-пропилфенил

На первых этапах реакций с помощью метода ЭПР удастся зафиксировать сигнал, принадлежащий промежуточным монадиальным продуктам. Полученные спектры указывают на образование моно-*o*-иминосемихинолятных комплексов галлия. Сверхтонкая структура спектров обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами редокс-активного лиганда, металлоцентром, а также с магнитными ядрами галогенов. Точное значение констант СТВ для соединений imSQGa(X)Y получено при помощи симуляции спектров с использованием программы Win EPR Simfonia (таблица 2.2). Для большинства интермедиатов **1a-d**, **4a-d** не удалось получить хорошо разрешенные спектры ЭПР. По этой причине определение параметров спектров для них затруднительно.

При окислении **4** солями ртути(II) (схема 2.13) мгновенно протекает побочное обменное взаимодействие между галогенидами ртути и смешанно-галоидными промежуточными комплексами галлия imSQGa(I)X ($\text{X} = \text{Cl}$ (**4c**), Br (**4b**)), что приводит к образованию *o*-иминосемихинолятов **21** и **22** и йодида ртути(I).

Схема 2.13



Ar = 2,6-ди-*изо*-пропилфенил

Таблица 2.2. Параметры спектров ЭПР ($a/\text{Э}$) растворов промежуточных парамагнитных соединений $\text{imSQGa}(\text{Me})\text{Br}$ (**1b**), imSQGaCl_2 (**21**) и imSQGaBr_2 (**22**) (290 K)

Соединение	Растворитель	$a_i(^1\text{H})$	$a_i(^{14}\text{N})$	$a_i(^{69}\text{Ga})$	$a_i(^{71}\text{Ga})$	$a_i(\text{Hal})$	g_i
1b	ТГФ	4.0	6.6	11.5	14.6	5.0 (^{79}Br) 5.4 (^{81}Br)	2.0027
21	гексан	5.2	6.2	14.2	18.0	1.1 (^{35}Cl) 0.9 (^{37}Cl)	2.0028
22	толуол	4.2	6.4	14.5	18.4	4.5 (^{79}Br) 4.9 (^{81}Br)	2.0008

Комплекс **22** (спектр ЭПР приведен на рисунке 2.9) удалось выделить из реакционной смеси в кристаллическом состоянии с небольшим выходом и установить молекулярное строение методом РСА (рисунок 2.10).

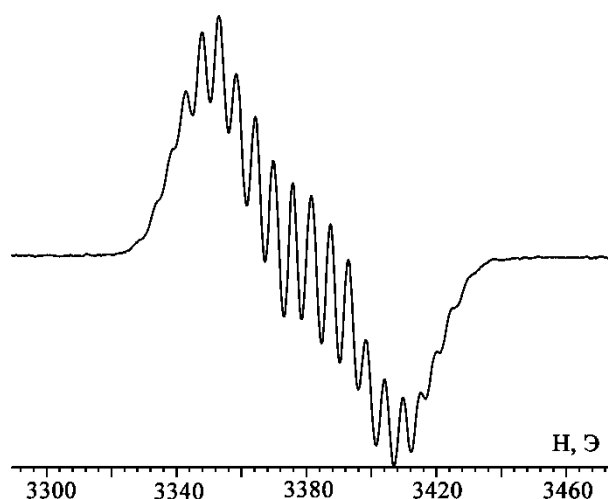


Рисунок 2.9. Изотропный спектр ЭПР imSQGaBr_2 (**22**) в толуоле ($T = 290 \text{ K}$).

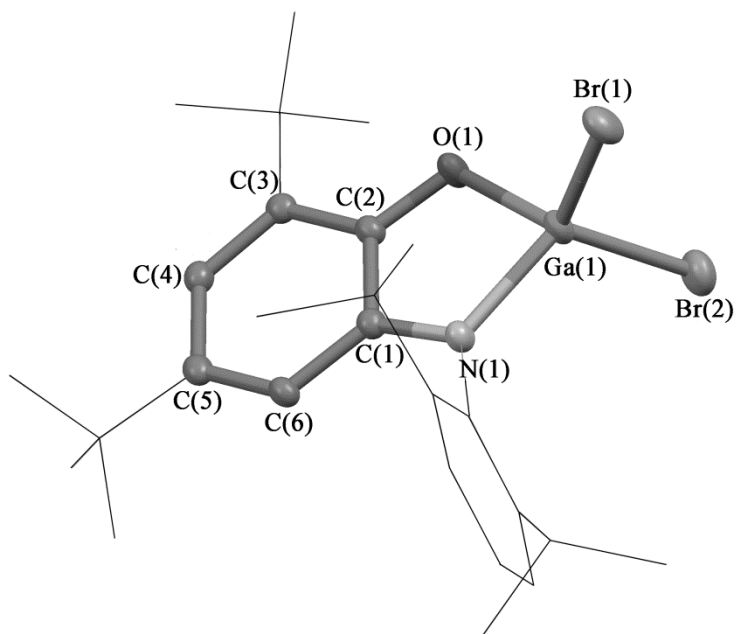


Рисунок 2.10. Молекулярная структура комплекса **22**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-N(1) 1.933(1), Ga(1)-O(1) 1.877(1), N(1)-C(1) 1.343(2), O(1)-C(2) 1.315(2), C(1)-C(2) 1.457(2), C(2)-C(3) 1.417(2), C(3)-C(4) 1.376(2), C(4)-C(5) 1.432(2), C(5)-C(6) 1.368(2), C(1)-C(6) 1.419(2) и N(1)-Ga(1)-O(1) 86.69(5), C(1)-N(1)-Ga(1) 110.01(10), C(2)-O(1)-Ga(1) 111.41(9), Br(1)-Ga(1)-Br(2) 113.755(10), Br(1)-Ga(1)-N(1) 113.37(4), Br(1)-Ga(1)-O(1) 114.30(4), Br(2)-Ga(1)-O(1) 108.91(3), Br(2)-Ga(1)-N(1) 116.91(4).

Атом галлия в соединении **22** имеет искаженное тетраэдрическое окружение. Вершины тетраэдра формируют атомы O(1), N(1), Br(1) и Br(2). Углы N(1)-Ga(1)-Br(2), Br(2)-Ga(1)-Br(1), Br(1)-Ga(1)-O(1) и N(1)-Ga(1)-O(1) составляют 116.91°, 113.75°, 114.30° и 86.69° соответственно. Для шестичленного углеродного кольца C(1)-C(6) наблюдается хиноидный тип искажения. Это проявляется в чередовании коротких и длинных C-C связей: расстояния C(1)-C(2), C(2)-C(3), C(4)-C(5), C(6)-C(1) лежат в интервале 1.417(2)-1.457(2) Å, тогда как связи C(3)-C(4) и C(5)-C(6) составляют 1.368(2)-1.376(2) Å. Длины связей C(2)-O(1) (1.315(2) Å) и C(1)-N(1) (1.343(2) Å) короче соответствующих расстояний в амидофенолятных производных галлия **1**, **2** и **4** и являются типичными для *o*-иминосемихинолятных комплексов металлов [125, 142]. Длины связей Ga-O (1.877(1) Å) и Ga-N (1.933(1) Å) также указывают на координацию *o*-иминобензохинонового лиганда на атом галлия в анион-радикальной форме [100, 142]. Стоит отметить, что связь Ga-O в комплексе **22** значительно короче,

чем в соединениях ряда imSQ_2GaX (см. раздел 2.2.2). Это можно объяснить меньшим координационным числом металла в соединении **22** ($\text{КЧ} = 4$) по сравнению с указанными бис-*o*-иминосемихинолятными комплексами, где галлий является пятикоординационным.

В течение нескольких часов происходит постепенное исчезновение изотропных спектров ЭПР, а в замороженной матрице растворителя появляются сигналы, принадлежащие бирадикальным соединениям. Это свидетельствует о быстрой симметризации монарадикальных комплексов с образованием бис-*o*-иминосемихинолятов галлия **17-20** (схема 2.12), которые выделены в индивидуальном состоянии в виде кристаллических порошков зеленого цвета.

Полученные спектры ЭПР бирадикальных производных галлия с галоидными заместителями указывают на отличное от нуля значение параметра E , что отвечает их тригонально-бипирамидальному строению (раздел 2.2.2). Однако точное значение E определено только для соединения **18** (рисунок 2.11).

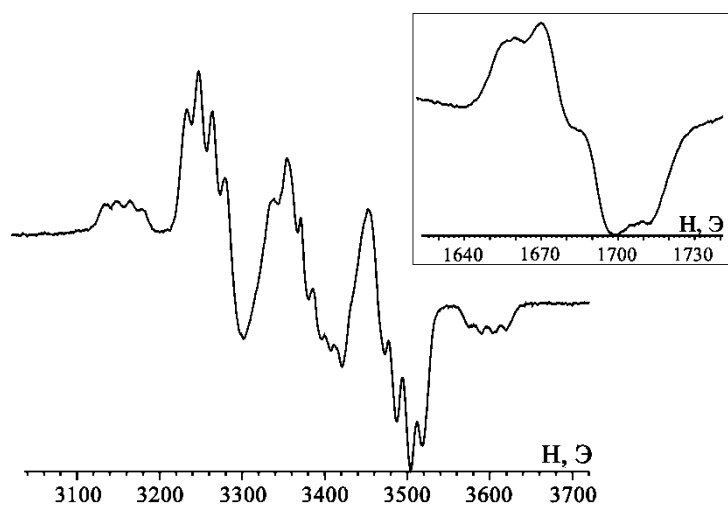


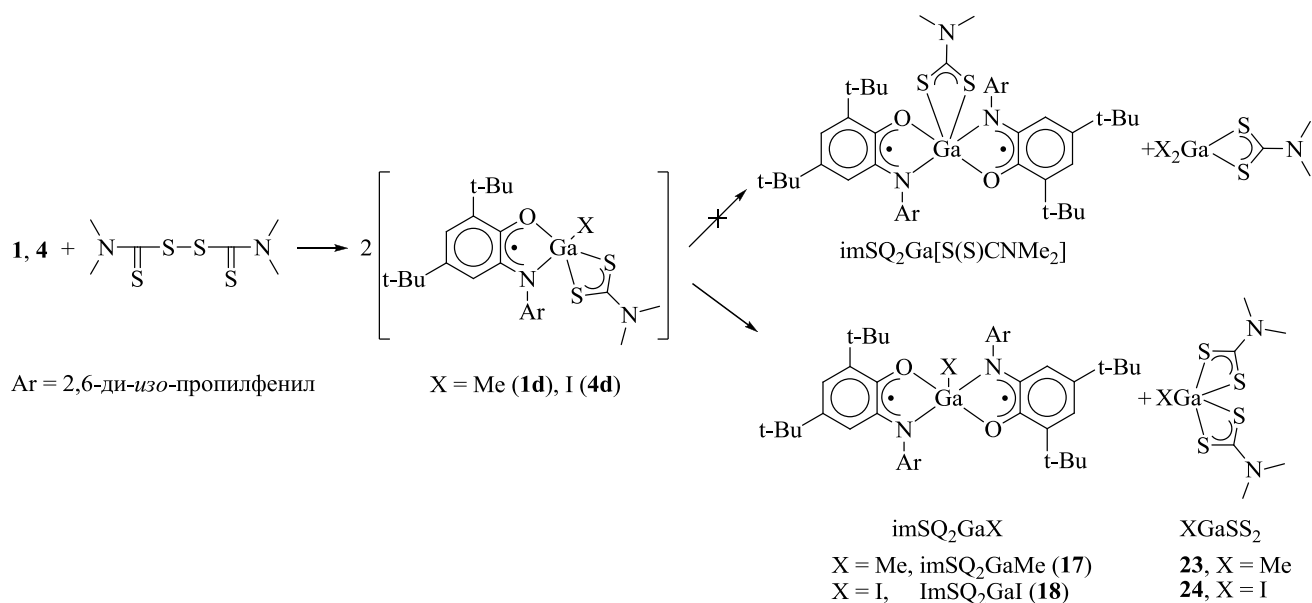
Рисунок 2.11. Спектр ЭПР комплекса **18** при $g = 2$ и $g = 4$ (в рамке) в замороженной матрице толуола ($T = 150 \text{ K}$). Параметры спектра: $|D| = 220 \text{ Э}$, $|E| = 6 \text{ Э}$, $A_x = 0$, $A_y = 15.6 \text{ Э}$, $A_z = 15.6 \text{ Э}$.

Для комплексов **19** и **20** определение параметра E затруднительного из-за дополнительного расщепления компонентов основного сигнала на магнитных изотопах галлия и галогенов. Для комплекса **18** удалось получить хорошо разрешенный спектр, в котором компоненты $2D$ и $D-3E$ демонстрируют еще одну

структуру, связанную с расщеплением линий на магнитных изотопах галлия $^{69,71}\text{Ga}$ с величиной константы СТВ = 15.6 Э. Наличие сигнала в половинном поле, отвечающего запрещенному переходу $\Delta m_s = 2$ (рисунок 2.11 в рамке), в спектрах ЭПР соединений **18-20** в матрице растворителя однозначно указывает на их бирадикальную природу. Данный сигнал также имеет сверхтонкую структуру, обусловленную расщеплением на магнитных изотопах галлия с константой СТВ = 16 Э.

Следует отметить, что при окислении соединений **1** и **4** тетраметилтиурамдисульфидом шестикординатные бис-*o*-иминосемихинолятные комплексы галлия(III), содержащие дитиокарбаматный лиганд, не образуются. Из реакционных смесей выделены пятикоординатные комплексы **17** и **18**, т.е. наиболее выгодные соединения с точки зрения стерической загруженности атома металла по сравнению с возможным комплексом $\text{imSQ}_2\text{Ga}[\text{S}(\text{S})\text{CNMe}_2]$ (схема 2.14). Продуктами симметризации также являются дитиокарбаматы метилгаллия **23** и йодогаллия **24** (при окислении соединений **1** и **4** соответственно).

Схема 2.14



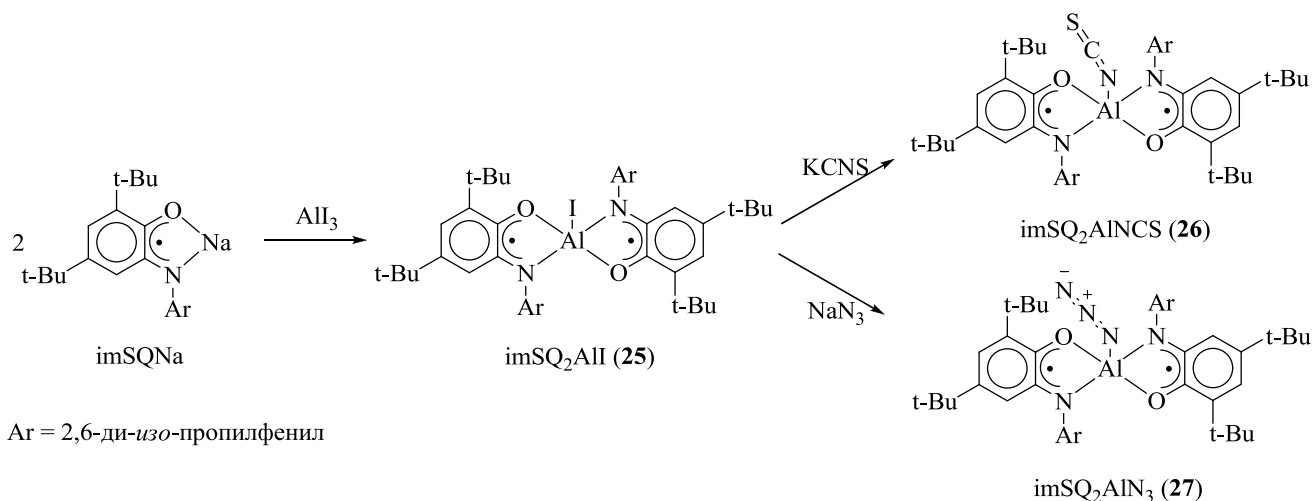
2.2. Синтез бис-*o*-иминосемихиноновых комплексов металлов 13 группы

1.1.4. Синтез бис-*o*-иминосемихиноновых комплексов алюминия(III) [143]

В настоящем разделе описаны синтез и строение первых примеров радикальных производных алюминия вида imSQ_2AlR ($\text{R} = \text{I}$ (**25**), NCS (**26**), N_3 (**27**)) на основе редокс-активного пространственно затрудненного *o*-иминохинонового лиганда (imQ).

Комплекс **25** получен по реакции обмена между йодидом алюминия(III) и *o*-иминосемихинолятом натрия (imSQNa) в THF при молярном соотношении реагентов 1:2. Соединение imSQ_2AlI (**25**) в свою очередь является исходным материалом для синтеза бис-*o*-иминосемихиноновых производных алюминия, содержащих тиоцианатный и азидный лиганды. Так, перемешивание при комнатной температуре раствора комплекса **25** в THF с избытком солей KCNS или NaN_3 в твердом состоянии приводит к образованию $\text{imSQ}_2\text{AlNCS}$ (**26**) и $\text{imSQ}_2\text{AlN}_3$ (**27**) соответственно (схема 2.15).

Схема 2.15



Соединения **25-27** выделены из реакционных смесей в виде зеленых кристаллических порошков и охарактеризованы структурно, а также методами EI-MS, ИК- и ЭПР спектроскопии. Помимо молекулярных ионов масс-спектры

соединений **25-27** содержат пики, отвечающие фрагменту $[\text{imSQ}_2\text{Al}]^+$ (m/z 785(100%), 786 (45.7%), 787 (13.7%)). На ИК-спектрах соединений **26** и **27** присутствуют очень интенсивные полосы, характеристичные для азидной и N-координированной тиоцианатной [144] групп: $\nu(\text{NCS})$ при 2089 см^{-1} и $\nu(\text{N}_3)$ при 2121 см^{-1} .

Молекулярные структуры **25-27** были установлены методом РСА (рисунки 2.12-2.14). Значения избранных длин связей и углов в соединениях **25-27** приведены в таблице 2.3. Кристаллы **25-27** состоят из нейтральных пентакоординированных молекул с координационным полиэдром $\text{AlN}_2\text{O}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{I}$ в **25**, NCS в **26** и N_3 в **27**). Два O,N-координированных *o*-иминобензосемихиноновых лиганда расположены в *транс*-положении относительно друг друга. Наличие двух ассиметричных хелатных колец в пентакоординационных комплексах алюминия(III) предполагает хиральность металлоцентра; в элементарных ячейках **25-27** присутствуют оба изомера (A и B) (рисунки 2.12-2.14 (b)). Длины связей и валентные углы в молекулах A и B близки по значению, поэтому далее будет рассмотрена только одна из них.

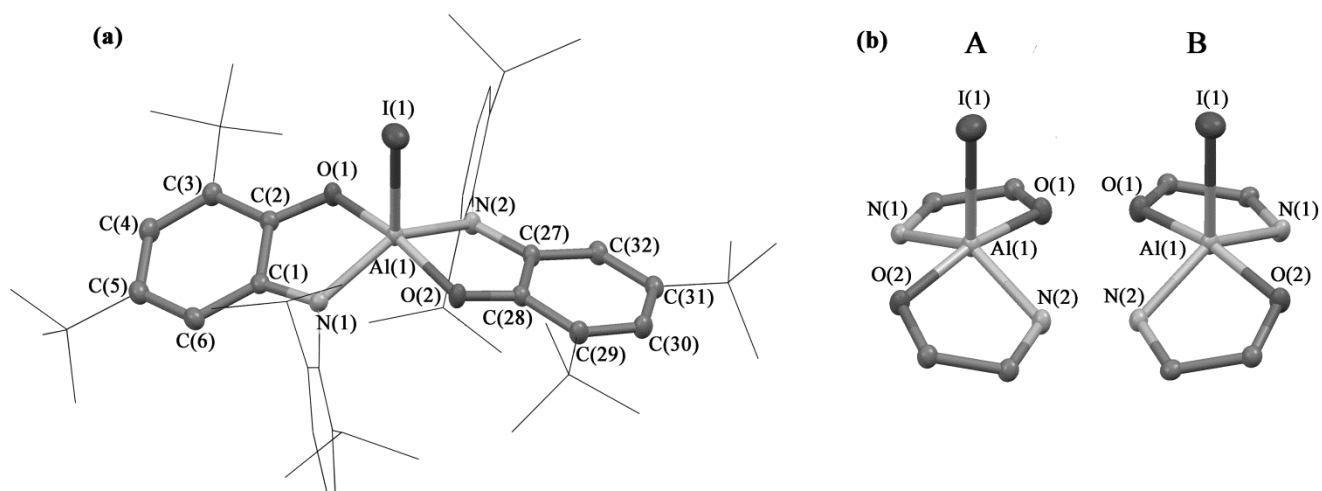


Рисунок 2.12. (a) Молекулярная структура комплекса **25**. Атомы водорода и сольватная молекула THF не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. (b) Фрагменты структур двух кристаллографически независимых молекул **25** в кристалле.

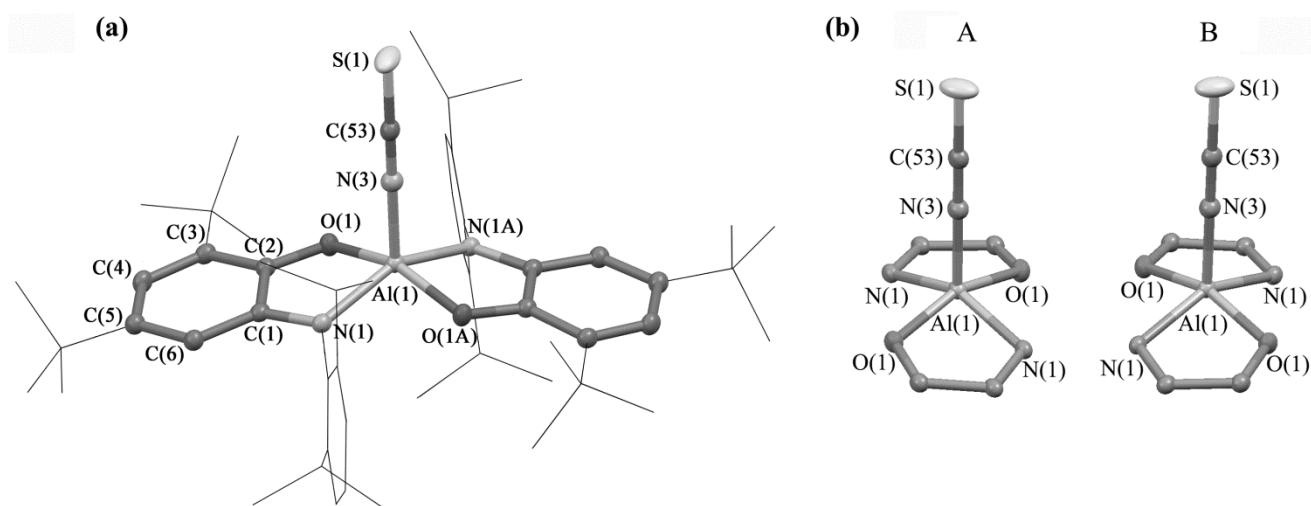


Рисунок 2.13. (a) Молекулярная структура комплекса **26**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. (b) Фрагменты структур двух кристаллографически независимых молекул **26** в кристалле.

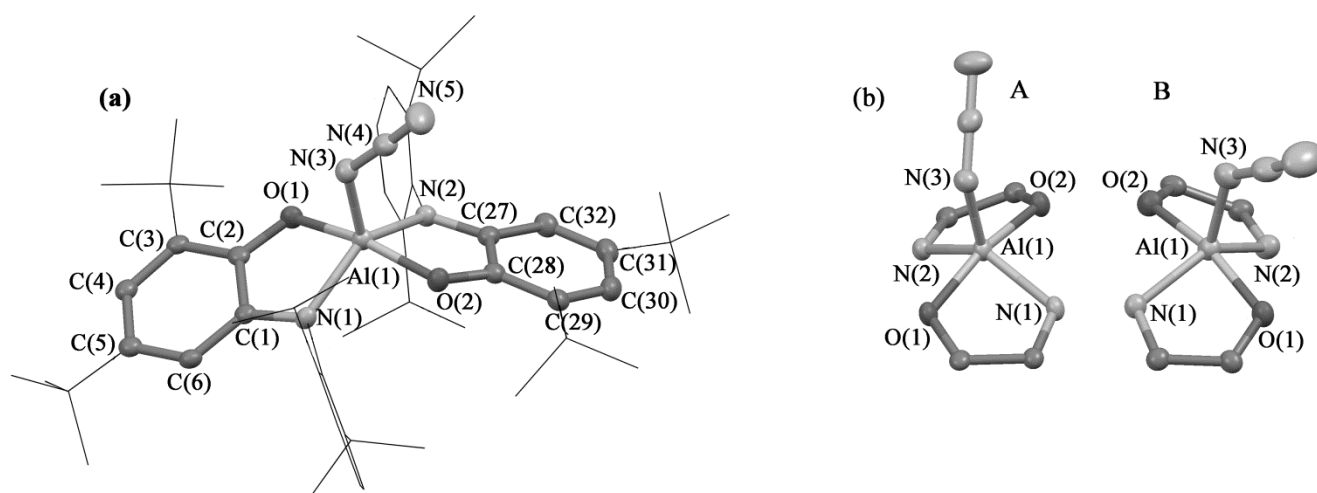


Рисунок 2.14. (a) Молекулярная структура комплекса **27**. Атомы водорода и сольватная молекула THF не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. (b) Фрагменты структур двух кристаллографически независимых молекул **27** в кристалле.

Пятикоординационные комплексы **25** и **27** имеют промежуточное значение τ (0.46 и 0.48 соответственно), и геометрия координационного полиэдра может быть рассмотрена либо как искаженная квадратно пирамидальная либо как искаженная тригонально бипирамидальная. В первом случае атомы N(1), N(2), O(1) и O(2) формируют основание квадратной пирамиды, в то время как заместитель R занимает апикальное положение. В случае второго полиэдра атомы N(1), N(2), R находятся в экваториальных, а атомы O(1), O(2) в апикальных

позициях. В случае **26** $\tau = 0.1$ и этот комплекс имеет лишь слегка искаженную квадратно пирамидальную геометрию. Необходимо отметить, что геометрические параметры О,N-координированных *o*-иминосемихиноновых лигандов идентичны во всех трех структурах в пределах 0.01 Å. Геометрические характеристики *o*-иминосемихиноновых лигандов в **25-27** являются типичными для анион-радикальной формы редокс-активного лиганда данного типа и хорошо сопоставимы с таковыми в уже известных *o*-иминосемихиноновых металлокомплексах [145]. Длины связей С-О и С-N имеют среднее значение между величинами, характерными для соответствующих одинарных и двойных связей. Для шестичленных углеродных колец С(1)-С(6) и С(27)-С(32) наблюдается хиноидный тип искажения, проявляющийся в чередовании коротких (С(3)-С(4) и С(5)-С(6)) и длинных (С(1)-С(2), С(2)-С(3), С(4)-С(5) и С(1)-С(6)) С-С связей. Расстояния Al(1)-O(1) и Al(1)-N(1) в **25-27** немного превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих элементов (1.87 Å для Al-O и 1.92 Å для Al-N) [146], что типично при координации imQ лиганда на металл в анион-радикальной форме [125].

Спектры ЭПР растворов комплексов **25-27** в толуоле, зарегистрированные при комнатной температуре, представляют собой слабую уширенную неразрешенную линию. Только в замороженной матрице растворителя при 120 К зафиксированы сигналы, однозначно указывающие на наличие триплетных частиц (рисунок 2.15). Сигналы в половинном поле, наблюдаемые при $g = 4$, отвечают запрещенному переходу $\Delta m_S = 2$ (рисунок 2.15 в рамке).

Расстояние между радикальными центрами (r) в молекулах **25-27** можно оценить из параметров расщепления в нулевом поле (таблица 2.4) в приближении взаимодействия точечных диполей [55] ($r = (55600/2|D|^{1/3})$). Вычисленные таким образом значения r очень близки к значению 5 Å для всех рассматриваемых комплексов вида imSQ₂AlR. Необходимо отметить, что данная оценка довольно грубо учитывает делокализацию спиновой плотности в *o*-иминосемихиноновых лигандах. С другой стороны рассчитанные значения r (5 Å) хорошо согласуются с

расстоянием между центрами связей C(1)-C(6) и C(27)-C(28) (5.03, 5.08 и 4.99 Å в **25-27** соответственно), полученными из данных РСА. Исходя из этого, можно сделать вывод, что спектры ЭПР, записанные для триплетных частиц, принадлежат бирадикальным соединениям **25-27** и эти комплексы сохраняют свою структуру в растворе.

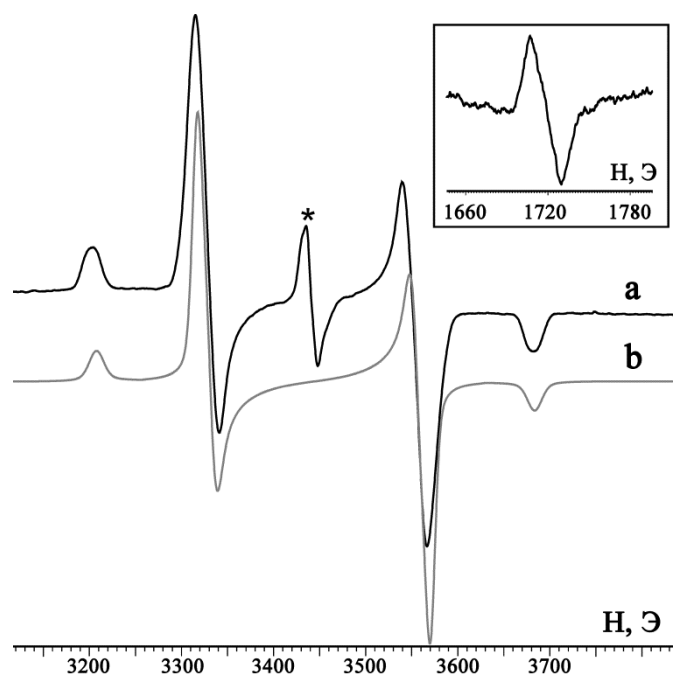
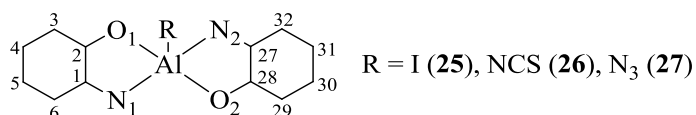


Рисунок 2.15. Спектр ЭПР комплекса **26** при $g = 2$ и $g = 4$ (в рамке) в замороженной матрице толуола при 120 К (а – экспериментальный, б – смоделированный). * - монорадикальная примесь.

Таблица 2.4. Параметры расщепления в нулевом поле для комплексов **25-27**.

	$ D $, Э	$ E $, Э
25	253	3
26	236	5
27	228	5

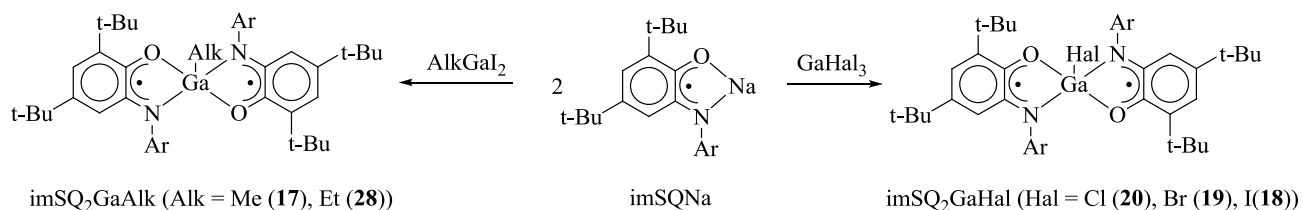
Таблица 2.3. Значения избранных длин связей (Å) и углов (°) для комплексов **25-27**.

	25	26	27
Al(1)-O(1)	1.8506(14)	1.8370(7)	1.8603(18)
Al(1)-N(2)	1.9460(17)	1.9500(8)	1.936(2)
Al(1)-O(2)	1.8567(14)	1.8369(7)	1.8745(19)
Al(1)-N(1)	1.9477(16)	1.9500(8)	1.950(2)
N(1)-C(1)	1.350(2)	1.343(1)	1.341(3)
N(2)-C(27)	1.352(2)	1.343(1)	1.333(3)
O(1)-C(2)	1.306(2)	1.311(1)	1.301(3)
O(2)-C(28)	1.302(2)	1.311(1)	1.307(3)
C(1)-C(6)	1.416(3)	1.419(1)	1.410(4)
C(1)-C(2)	1.451(3)	1.449(1)	1.454(4)
C(2)-C(3)	1.426(3)	1.425(1)	1.420(3)
C(3)-C(4)	1.382(3)	1.381(1)	1.379(4)
C(4)-C(5)	1.430(3)	1.437(1)	1.430(4)
C(5)-C(6)	1.374(3)	1.369(1)	1.379(4)
C(27)-C(32)	1.416(3)	1.419(1)	1.422(4)
C(27)-C(28)	1.452(3)	1.449(1)	1.444(4)
C(28)-C(29)	1.426(3)	1.425(1)	1.429(4)
C(29)-C(30)	1.381(3)	1.381(1)	1.371(4)
C(30)-C(31)	1.437(3)	1.437(1)	1.427(4)
C(31)-C(32)	1.376(3)	1.369(1)	1.365(4)
Al(1)-R	2.5757(6)	1.864(1)	1.858(2)
R-Al(1)-O(1)	97.70(5)	101.89(3)	96.17(10)
R-Al(1)-N(2)	110.81(5)	104.77(3)	113.85(10)
O(1)-Al(1)-N(2)	90.91(7)	90.04(3)	89.60(9)
R-Al(1)-O(2)	97.91(5)	101.89(3)	99.94(9)
O(1)-Al(1)-O(2)	164.39(7)	156.22(5)	163.84(9)
N(2)-Al(1)-O(2)	83.57(7)	83.93(3)	82.81(9)
R-Al(1)-N(1)	112.15(5)	104.76(3)	111.15(10)
O(1)-Al(1)-N(1)	83.74(7)	83.93(3)	83.01(9)
N(2)-Al(1)-N(1)	137.04(7)	150.47(5)	134.92(10)
O(2)-Al(1)-N(1)	90.36(7)	90.04(3)	92.25(9)

1.1.5. Синтез бис-*o*-иминосемихиноновых комплексов галлия(III)

Бис-*o*-иминосемихиноновые комплексы галлия imSQ_2GaR ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Hal}$), являющиеся конечными продуктами окисления *o*-амидофенолятов галлия **1** и **2** (раздел 2.1.3.), также могут быть получены с высокими выходами по реакции обмена между imSQNa и галогенидами или алкилгалогенидами галлия(III) (схема 2.16).

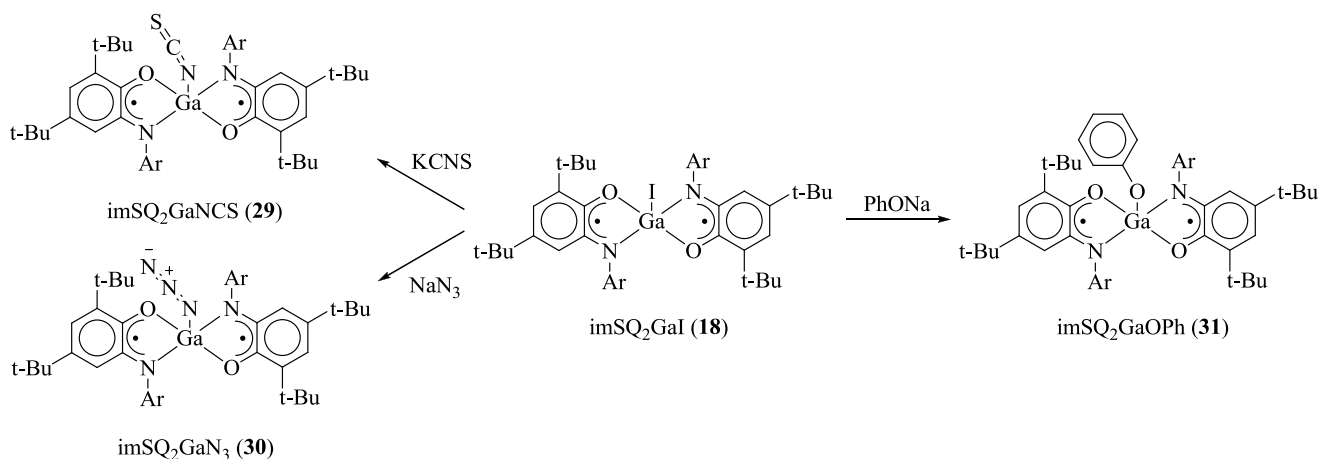
Схема 2.16



$\text{Ar} = 2,6\text{-ди-}i\text{-пропилфенил}$

Как и его алюминиевый аналог, соединение imSQ_2GaI (**18**) является прекурсором при получении бис-*o*-иминосемихиноновых комплексов галлия с изотиоцианатным (**29**), азидным (**30**), а также феноксильным (**31**) заместителями (схема 2.17).

Схема 2.17



$\text{Ar} = 2,6\text{-ди-}i\text{-пропилфенил}$

Все соединения **17-20**, **28-31** выделены из реакционных смесей с высокими выходами и охарактеризованы комплексом физико-химических методов

исследования. ИК-спектры соединений **29** и **30** содержат очень интенсивные характеристичные полосы при $\approx 2100 \text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{N}_3)$ при 2095 см^{-1} ; $\nu(\text{NCS})$ при 2088 см^{-1} , что характерно для N-координированных тиоцианатных лигандов [144]). Как и для серии imSQ_2AlR , на масс-спектрах соединений **17-20**, **28-31** помимо пиков молекулярных ионов также во всех случаях присутствуют пики, принадлежащие фрагменту $[\text{imSQ}_2\text{Ga}]^+$ (m/z 847 (100%), 828 (63.2%), 829 (81.4%), 830 (39.8%), 831 (12.4%)).

Молекулярные структуры комплексов **17-20**, **29** и **31** установлены методом РСА (рисунки 2.16-2.21). Избранные длины связей и углы для **17-20**, **29** и **31** приведены в таблице 2.5. Кристаллы всех шести комплексов состоят из нейтральных пентакоординированных молекул с координационным полиэдром $\text{GaN}_2\text{O}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}$ в **17**, I в **18**, Br в **19**, Cl в **20**, NCS в **29** и OPh в **31**). Два O,N-координированных *o*-иминобензосемихиноновых лиганда располагаются в *транс*-положении относительно друг друга. В асимметричных ячейках кристаллов **17-20**, **29** и **31** находятся две кристаллографически независимые молекулы. Наличие двух асимметричных хелатных колец в пентакоординационных комплексах галлия(III) предполагает хиральность металлоцентра, и оба изомера (А и В) представлены в элементарной ячейке (рисунки 2.16-2.21 б). Значения углов и длин связей в обеих изомерных молекулах очень близки.

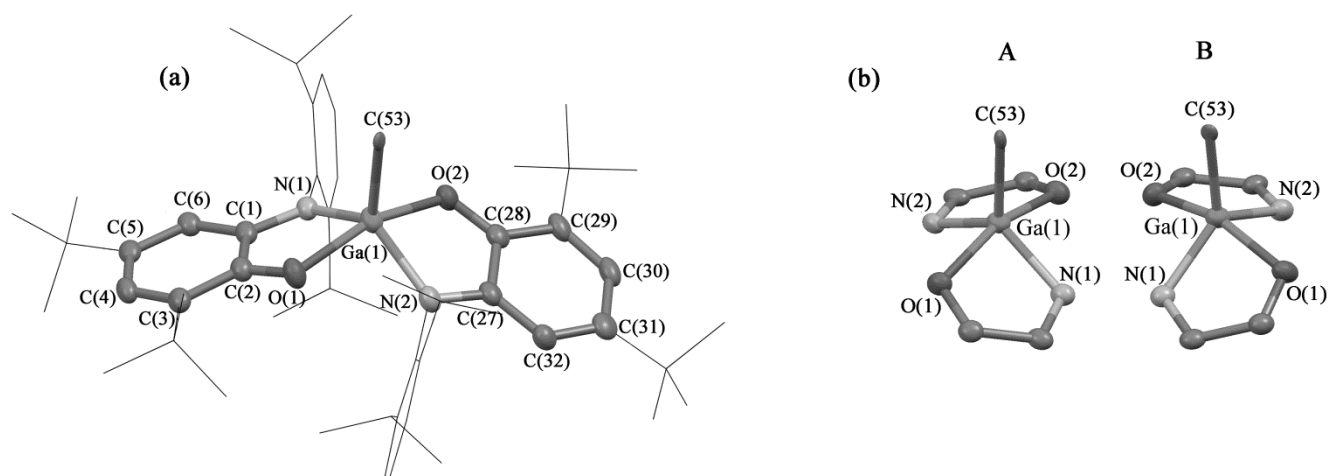


Рисунок 2.16. (а) Молекулярная структура комплекса **17**. Атомы водорода и сольватная молекула диэтилового эфира не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. (б) Фрагменты структур двух кристаллографически независимых молекул **17** в кристалле.

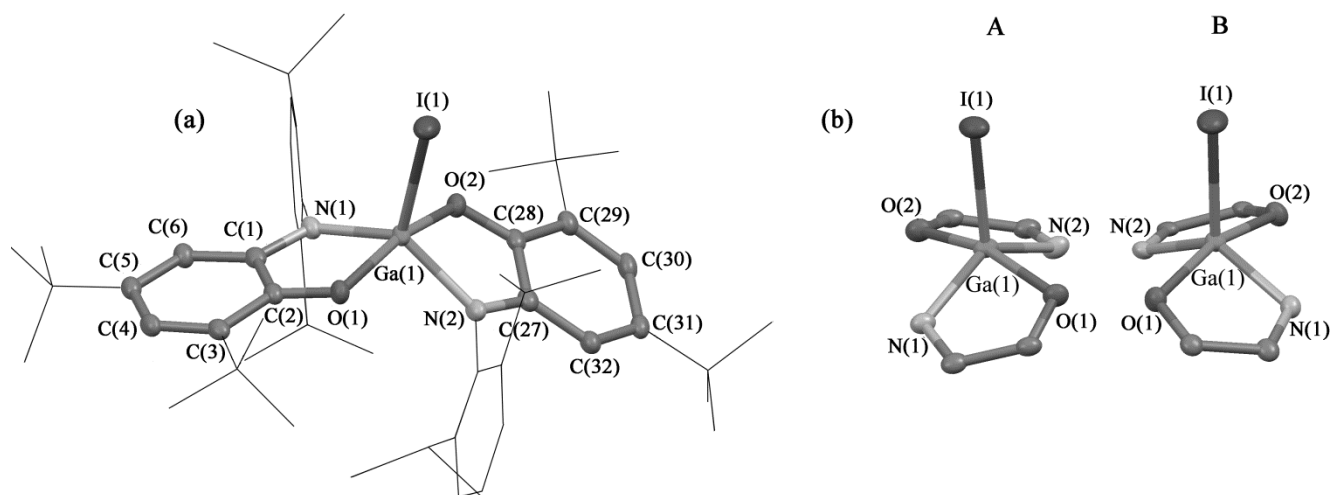


Рисунок 2.17. (a) Молекулярная структура комплекса **18**. Атомы водорода и сольватная молекула гексана не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. (b) Фрагменты структур двух кристаллографически независимых молекул **18** в кристалле.

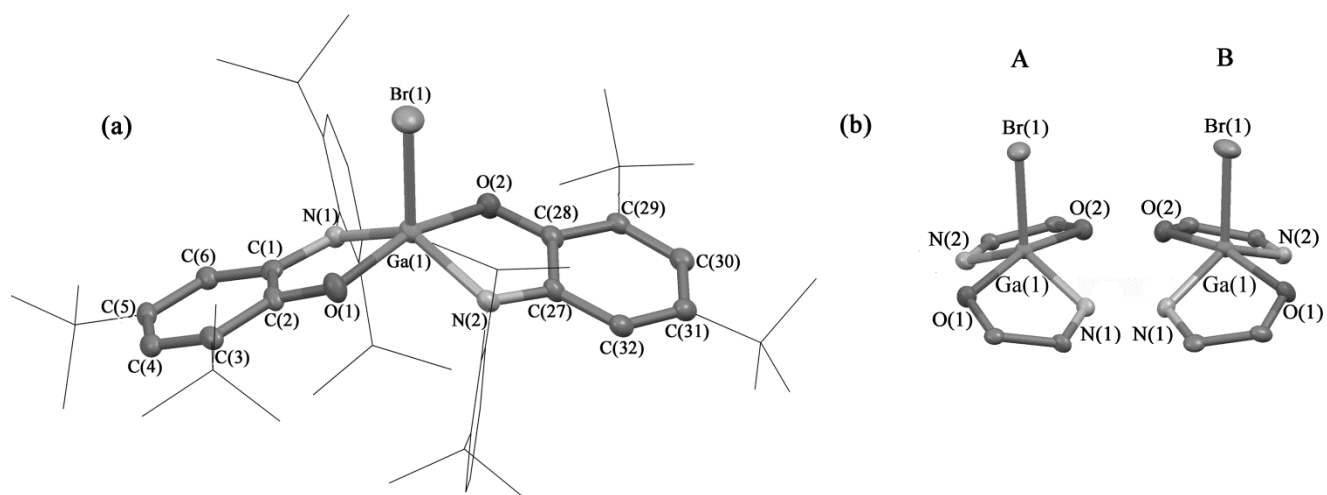


Рисунок 2.18. (a) Молекулярная структура комплекса **19**. Атомы водорода и сольватная молекула диэтилового эфира не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. (b) Фрагменты структур двух кристаллографически независимых молекул **19** в кристалле.

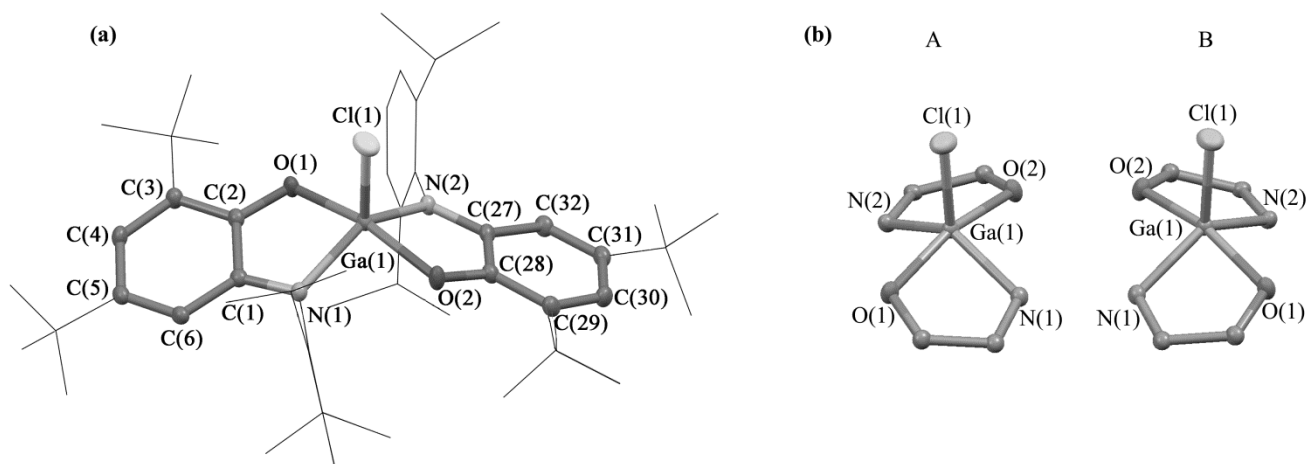


Рисунок 2.19. (a) Молекулярная структура комплекса **20**. Атомы водорода и сольватная молекула гексана не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. (b) Фрагменты структур двух кристаллографически независимых молекул **20** в кристалле.

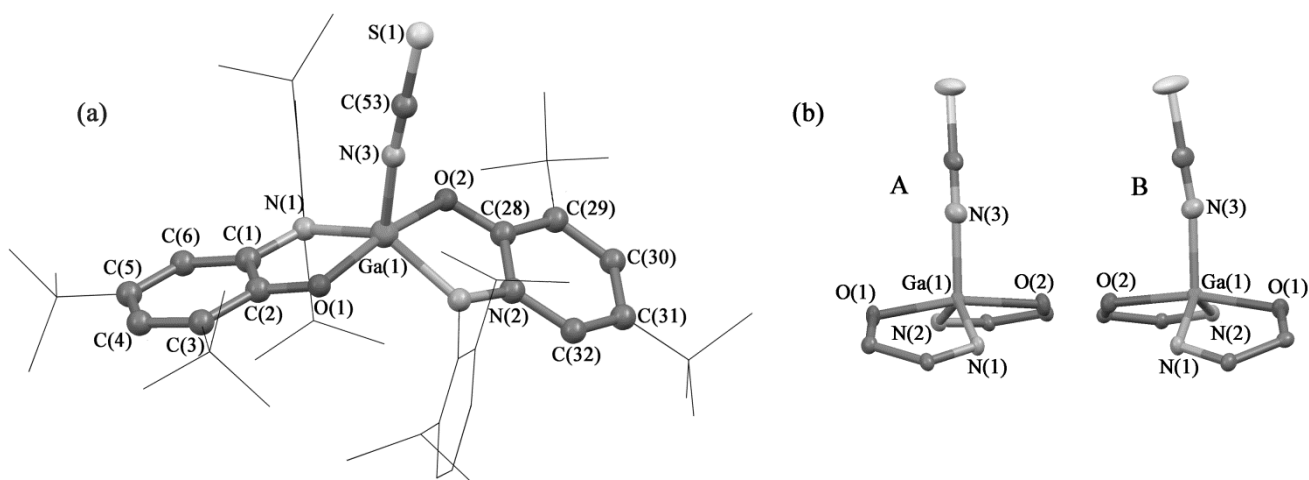


Рисунок 2.20. (a) Молекулярная структура комплекса **29**. Атомы водорода и сольватная молекула пентана не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности. (b) Фрагменты структур двух кристаллографически независимых молекул **29** в кристалле.

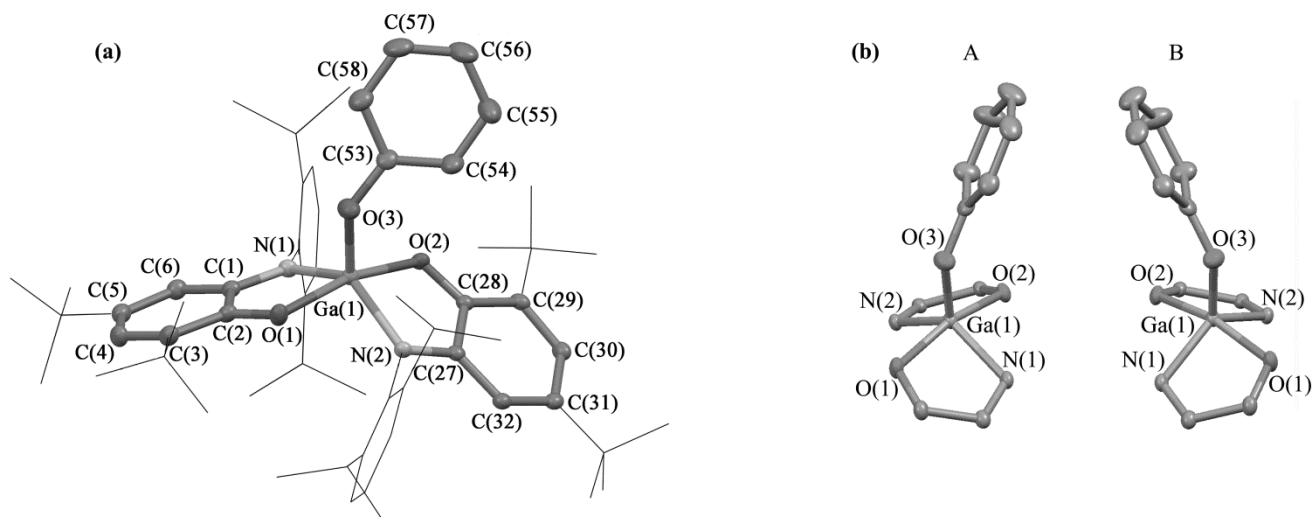


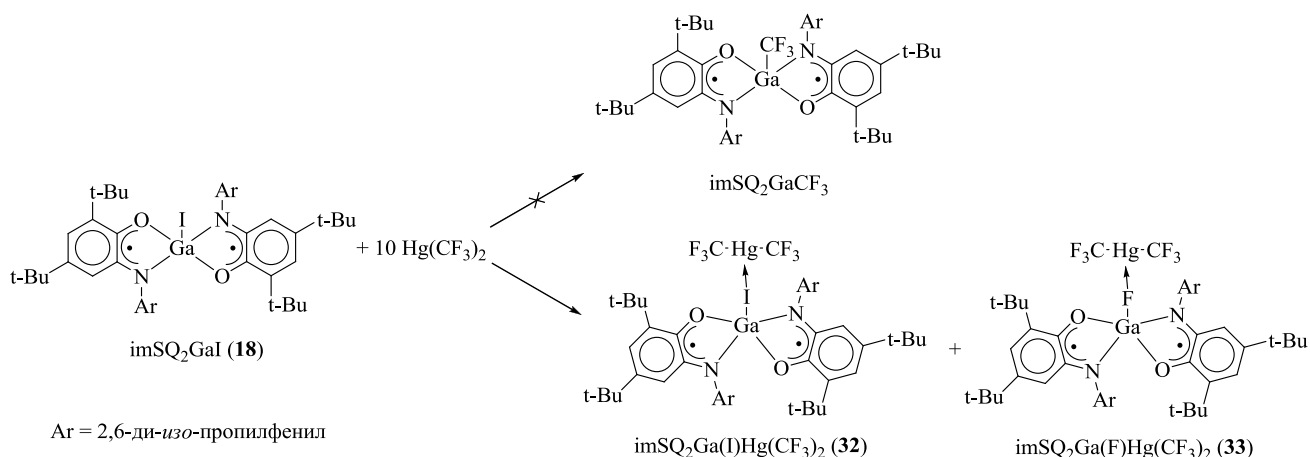
Рисунок 2.21. Молекулярная структура комплекса **31**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности.

Все структурно охарактеризованные комплексы серии imSQ_2GaR имеют промежуточное значение τ (среднее значение для изомеров А и В): 0.52, 0.48, 0.48, 0.47, 0.52, 0.56 для **17-20**, **29** и **31** соответственно. В виду этого координационная геометрия соединений может быть отнесена как к искаженной квадратной пирамиде, так и к искаженной тригональной бипирамиде. Необходимо отметить, что геометрические параметры О,N-координированных *o*-иминосемихиноновых лигандов идентичны во всех шести структурах в пределах 0.01 Å, типичны для анион-радикальной формы imQ лиганда, а также хорошо сопоставимы с уже известными *o*-иминосемихиноновыми металлокомплексами [145] и рассмотренными выше соединениями imSQ_2AlR **25-27** (раздел 2.2.1). Так, длины связей C-O и C-N имеют значение, промежуточное между величинами, характерными для одинарных и двойных связей. Для шестичленных углеродных колец C(1)-C(6) и C(27)-C(32) наблюдается хиноидный тип искажения: более короткие C-C связи (C(3)-C(4) и C(5)-C(6)) чередуются с более длинными (C(1)-C(2), C(2)-C(3), C(4)-C(5) и C(1)-C(6)). Расстояния Ga(1)-O(1) и Ga(1)-N(1) в **17-20**, **29** и **31** слегка превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих элементов (1.88 Å для Ga-O и 1.93 Å для Ga-N) [146]. Как уже упоминалось выше, это характерно для координации анион-радикальной формы imQ лиганда на металлоцентр [125, 147].

Следует также отметить, что существует различие в длинах связей Ga-O(N). Указанные связи значительно длиннее в алкильном производном **17** (Ga-O 2.022 Å (ср), Ga-N 2.000 Å (ср)), чем в галоидных (**18-20**), тиоцианатном (**29**) или феноксильном (**31**) производных (Ga-O 1.963 Å (ср), Ga-N 1.975 (ср)).

С целью получения бис-*o*-иминосемихинолята галлия(III) с трифторметильным заместителем у атома металла было осуществлено взаимодействие между **18** и избытком Hg(CF₃)₂. Однако из реакционной смеси были выделены зеленые кристаллы, РСА которых показал, что в результате взаимодействия протекает трансгалогенирование, а не замена йодного заместителя на трифторметильную группу, причем даже в течение суток реакция не проходит количественно (схема 2.18, рисунок 2.22).

Схема 2.18



Согласно РСА, полученные кристаллы являются сокристаллизатом комплексов **32** и **33** (7% и 93% соответственно). В обоих рассматриваемых бис-*o*-иминосемихиноновых производных галлия **32** и **33** неподеленные электронные пары апикальных галоидных заместителей координированы на фрагмент Hg(CF₃)₂, являющийся сильной кислотой Льюиса.

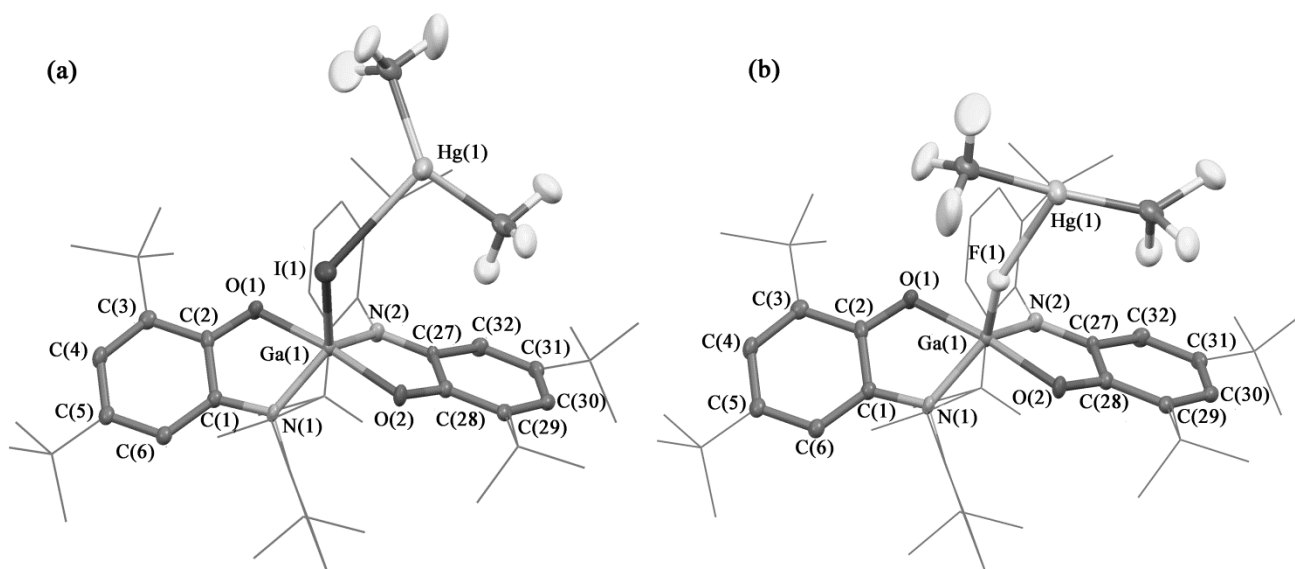
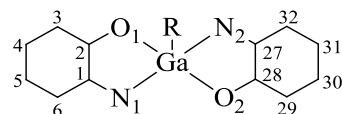


Рисунок 2.22. Молекулярная структура продуктов реакции взаимодействия **18** с избытком $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$: $\text{imSQ}_2\text{Ga}(\text{I})\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ **32** (a) и $\text{imSQ}_2\text{Ga}(\text{F})\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ **33** (b). Атомы водорода и сольватная молекула гексана не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности.

Комплексы **28-30** (также как и описанные в разделе 2.1.3 комплексы **17-20**) парамагнитны в твердом состоянии и в растворе. Спектры ЭПР поликристаллических образцов **17-20**, **28-30** при комнатной температуре и при 77 К очень похожи. Во всех случаях наблюдается лишь одна резонансная линия, с g -фактором около 2.002, характерным для свободных радикалов; также не был зафиксирован сигнал в половинном поле. Спектры ЭПР растворов комплексов в толуоле также демонстрируют слабую широкую неразрешенную линию при комнатной температуре. Только в замороженной матрице растворителя при 120 К были зафиксированы сигналы ЭПР, однозначно указывающие на наличие триплетных частиц (рисунок 2.23). Сигнал в половинном поле при $g = 4$ соответствует запрещенному переходу ($\Delta m_s = 2$) (рисунок 2.23 в рамке).

Таблица 2.5. Значения избранных длин связей (Å) и углов (°) для комплексов **17-20**, **29**, **31** и **32-33**.R = Me (**17**), I (**18**), Br (**19**), Cl (**20**), NCS (**29**), OPh (**31**), I(F) (**32-33**)

	17	18	19	20	29	31	32-33
Ga(1)-O(1)	2.020(2)	1.9621(18)	1.9611(12)	1.9650(16)	1.9655(13)	1.9524(9)	1.960(2)
Ga(1)-N(2)	2.000(3)	1.991(2)	1.9651(14)	1.976(2)	1.9678(15)	1.9769(10)	1.956(3)
Ga(1)-O(2)	2.024(2)	1.9692(19)	1.9624(12)	1.9594(17)	1.9681(13)	1.9632(9)	1.954(2)
Ga(1)-N(1)	2.002(2)	1.982(2)	1.9707(14)	1.967(2)	1.9723(16)	1.9801(11)	1.960(3)
N(1)-C(1)	1.341(4)	1.348(3)	1.330(2)	1.331(3)	1.342(2)	1.3341(16)	1.346(4)
N(2)-C(27)	1.350(4)	1.353(3)	1.334(2)	1.336(3)	1.334(2)	1.3319(15)	1.336(4)
O(1)-C(2)	1.283(3)	1.307(3)	1.292(2)	1.287(3)	1.293(2)	1.2840(16)	1.282(4)
O(2)-C(28)	1.283(4)	1.298(3)	1.294(2)	1.295(3)	1.295(2)	1.2975(15)	1.308(4)
C(1)-C(6)	1.420(4)	1.415(4)	1.416(2)	1.412(3)	1.420(3)	1.4149(18)	1.417(4)
C(1)-C(2)	1.454(4)	1.443(4)	1.450(2)	1.445(3)	1.457(3)	1.4527(17)	1.458(4)
C(2)-C(3)	1.441(4)	1.425(4)	1.423(2)	1.431(3)	1.432(2)	1.4257(18)	1.424(4)
C(3)-C(4)	1.376(4)	1.381(4)	1.376(2)	1.367(3)	1.376(3)	1.3662(19)	1.384(5)
C(4)-C(5)	1.430(5)	1.433(4)	1.428(3)	1.433(4)	1.434(3)	1.4317(19)	1.434(5)
C(5)-C(6)	1.366(4)	1.368(4)	1.361(2)	1.363(3)	1.362(3)	1.3633(18)	1.372(4)

Продолжение таблицы 2.5.

	17	18	19	20	29	31	32·33
C(27)-C(32)	1.409(4)	1.415(4)	1.421(2)	1.412(3)	1.420(2)	1.4140(17)	1.423(4)
C(27)-C(28)	1.464(4)	1.455(4)	1.445(2)	1.446(4)	1.461(3)	1.4495(17)	1.460(4)
C(28)-C(29)	1.439(4)	1.425(4)	1.425(2)	1.426(3)	1.434(2)	1.4266(17)	1.422(4)
C(29)-C(30)	1.369(4)	1.374(4)	1.370(3)	1.376(3)	1.376(3)	1.3767(18)	1.383(5)
C(30)-C(31)	1.431(5)	1.429(4)	1.431(3)	1.431(4)	1.435(3)	1.4280(18)	1.436(5)
C(31)-C(32)	1.376(4)	1.363(4)	1.353(2)	1.366(3)	1.372(2)	1.3670(17)	1.364(4)
Ga(1)-R	2.142(3)	2.3439(4)	2.1875(5)	2.5516(3)	1.9090(19)	1.8190(10)	2.601(3),1.810(2)
R-Ga(1)-O(1)	101.76(9)	99.71(6)	98.83(4)	100.02(5)	97.20(7)	91.45(4)	94.87(10)
R-Ga(1)-N(2)	116.15(10)	112.40(6)	113.20(4)	113.50(6)	111.21(7)	118.35(4)	113.48(11)
O(1)-Ga(1)-N(2)	88.36(9)	89.71(8)	90.89(5)	90.52(8)	93.45(6)	89.71(4)	94.55(10)
R-Ga(1)-O(2)	101.68(9)	98.81(6)	99.39(4)	98.44(5)	96.56(7)	105.53(4)	93.91(10)
O(1)-Ga(1)-O(2)	156.54(9)	161.44(8)	161.78(6)	161.53(7)	166.22(6)	163.02(4)	171.16(10)
N(2)-Ga(1)-O(2)	80.38(9)	82.16(8)	82.05(5)	81.89(8)	82.34(6)	81.95(4)	82.87(10)
R-Ga(1)-N(1)	117.95(10)	113.72(6)	112.90(4)	114.11(6)	114.10(7)	111.83(4)	114.65(11)
O(1)-Ga(1)-N(1)	80.39(9)	82.27(8)	81.87(5)	81.75(8)	82.25(6)	82.31(4)	82.52(10)
N(2)-Ga(1)-N(1)	125.90(10)	133.87(9)	133.90(6)	132.39(9)	134.68(7)	129.34(4)	131.86(12)
O(2)-Ga(1)-N(1)	89.59(9)	91.36(8)	90.93(6)	90.95(8)	91.37(6)	91.54(4)	92.88(10)

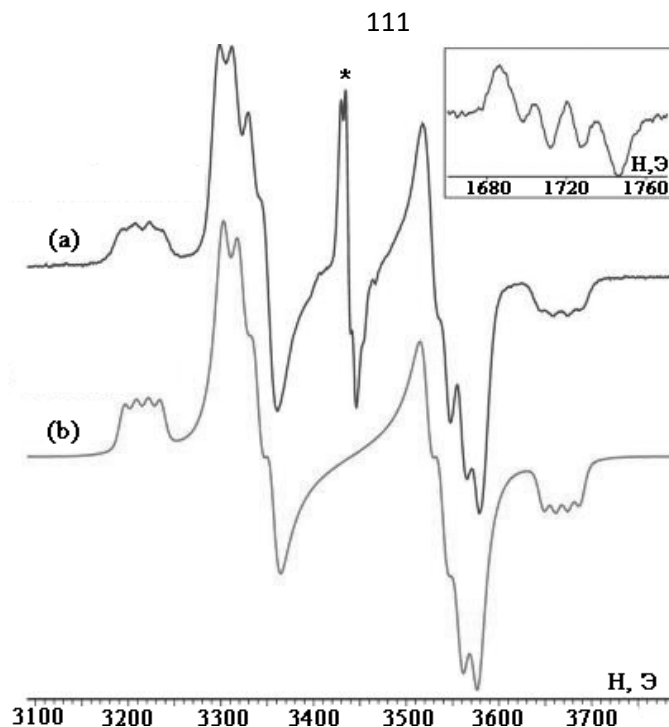


Рисунок 2.23. Спектр ЭПР комплекса **30** при $g = 2$ и $g = 4$ (в рамке) в замороженной матрице толуола при 120 К (а – экспериментальный, б – симулированный). * - монорадикальная примесь.

Несмотря на то, что сигналы уширены, в молекулах **17-20**, **28-30**, удается идентифицировать СТС спектров (квартет), вызванную наличием атома галлия (^{69}Ga и ^{71}Ga , $I = 3/2$). К сожалению, невозможно точно определить параметры расщепления в нулевом поле для комплексов **19** и **28**, поскольку их бирадикальные спектры слишком уширены (рисунок 2.24). Расстояние между радикальными центрами в молекулах **17-18**, **20**, **29-30**, оцененное из параметров расщепления в нулевом поле (таблица 2.6) в приближении точечных диполей [55] близко к 5 Å для всех металлокомплексов, что хорошо согласуется с данными РСА: расстояние между центроидами C(1)-C(6) и C(27)-C(28) составляет 5.04, 5.03, 5.06, 5.07 и 5.06 Å для **17**, **18**, **20**, **29** и **30** соответственно. Исходя из изложенного выше, можно сделать закономерный вывод, что соединения ряда imSQ_2GaR сохраняют свою структуру в растворе.

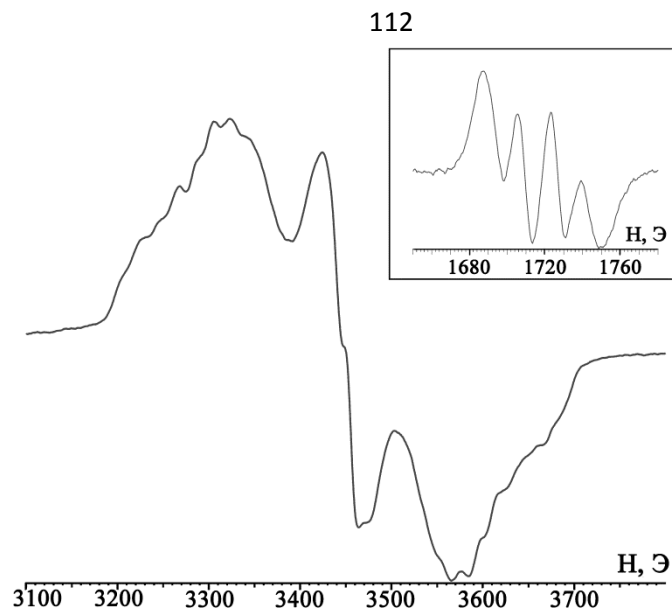


Рисунок 2.24. Спектр ЭПР комплекса **28** при $g = 2$ и $g = 4$ (в рамке) в замороженной матрице толуола ($T = 120$ К). Параметры спектра: $A = 17.5$ Э для сигнала при $g = 4$.

Таблица 2.6. Параметры расщепления в нулевом поле для комплексов **17**, **18**, **20**, **29** и **30**.

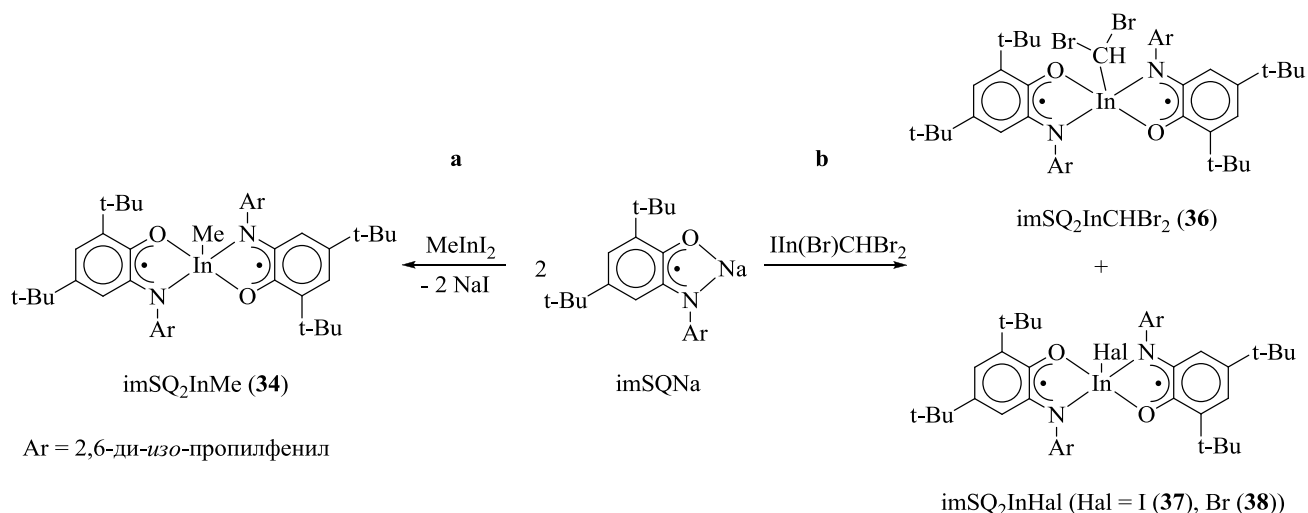
	$ D $, Э	$ E $, Э
17	240	
18	220	6
20	222	
29	229	2
30	226	2

1.1.6. Синтез бис-*o*-иминосемихиноновых комплексов индия(III)

Бис-*o*-иминосемихинолят индия с метильным заместителем (**34**) синтезирован по методике, предложенной авторами [123] для получения этильного производного ряда imSQ_2InR - imSQ_2InEt (**35**). А именно, обменное взаимодействие imSQNa и MeInI_2 , независимо от мольного соотношения исходных реагентов (1:1, 2:1), приводит к образованию пятикоординационного комплекса индия(III), содержащего два *o*-иминохиноновых лиганда в моновосстановленной форме и метильный заместитель (схема 2.19 а). В то же время анализ зеленого кристаллического продукта, выделенного из реакционной

смеси при проведении аналогичной реакции между imSQNa и $\text{In}(\text{Br})\text{CHBr}_2$, показал, что в данном случае образуется не только целевой комплекс $\text{imSQ}_2\text{InCHBr}_2$ (**36**), но также бис-*o*-иминосемихиноляты индия с галоидными заместителями – imSQ_2InI (**37**) [105] и imSQ_2InBr (**38**) (схема 2.19 б) в процентном соотношении 8: 58: 34 (для **36**, **37** и **38** соответственно).

Схема 2.19



Согласно РСА в кристаллографической ячейке, наряду с сольватной молекулой THF, присутствуют кристаллографически независимые нейтральные пентакоординированные молекулы комплексов **36-38**. Молекулярные структуры **36** и **38** представлены на рисунке 2.25, значения избранных длин связей и углов приведены в таблице 2.7.

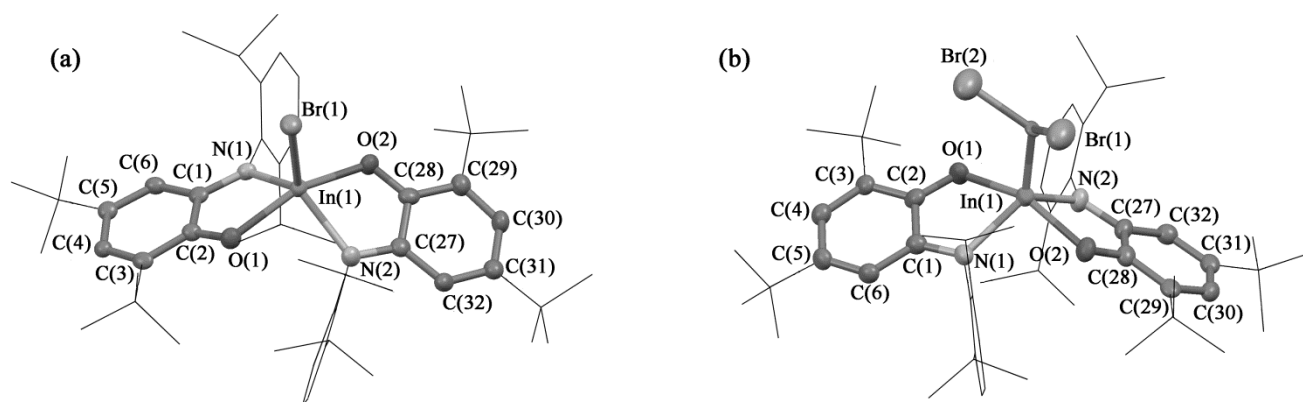
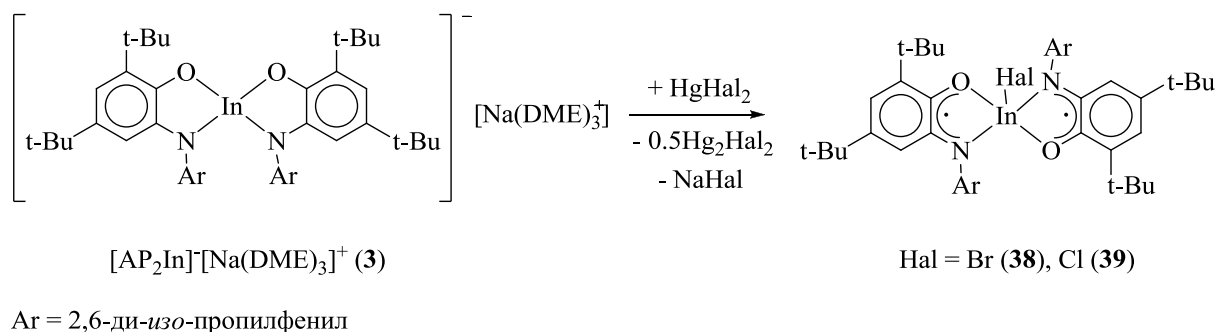


Рисунок 2.25. Молекулярная структура комплексов imSQ_2InBr **38** (a) и $\text{imSQ}_2\text{InCHBr}_2$ **36** (b). Атомы водорода и сольватная молекула диэтилового эфира не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности.

Как и их галлиевые аналоги – imSQ_2GaR (**17-20**, **29**, **31**), комплексы **36** и **38** имеют промежуточное значение параметра τ (0.47 и 0.46 соответственно), и координационная геометрия обоих соединений может быть отнесена как к искаженной квадратной пирамиде, так и к искаженной тригональной бипирамиде. Расстояния In-O и In-N в **36** и **38** слегка превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих элементов (2.08 Å для In-O и 2.13 Å для In-N) [146], что характерно для координации анион-радикальной формы imQ лиганда на металлоцентр [125, 147]. Как и во всех структурно охарактеризованных соединениях ряда imSQ_2MR (M = Al, Ga), в комплексах **36** и **38** два O,N-координированных *о*-иминобензосемихиноновых лиганда располагаются в *транс*-положении относительно друг друга. Геометрические параметры *о*-иминохиноновых лигандов в **36** и **38** типичны для координации imQ на металл в анион-радикальной форме и хорошо сопоставимы с таковыми в синтезированных ранее бис-*о*-иминосемихиноновых производных индия [105, 123], а также в рассмотренных выше комплексах алюминия imSQ_2AlR (**25-27**) и галлия imSQ_2GaR (**17-20**, **29**, **31**, **33**).

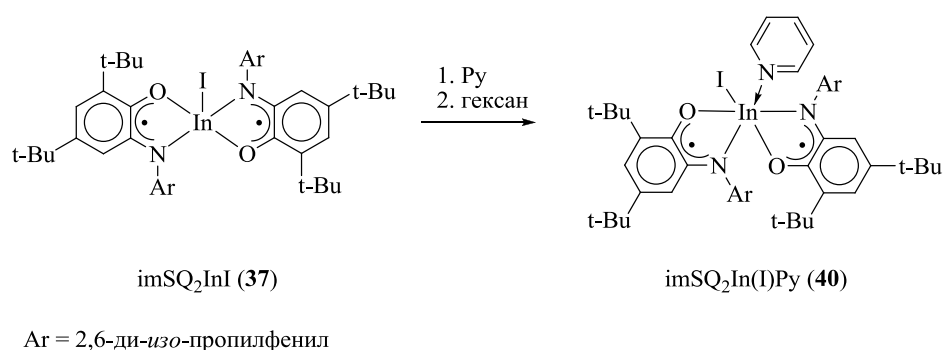
Комплекс **38**, а также бис-*о*-иминосемихинолят индия с хлорным заместителем – imSQ_2InCl (**39**), являются продуктами окисления бис-*о*-амидофенолята индия (**3**) соответствующими галогенидами ртути(II) (схема 2.20). Оба металлокомплекса выделены из реакционных смесей с высокими выходами в виде темно-зеленых мелкокристаллических порошков и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования.

Схема 2.20



При взаимодействии комплекса **37** с избытком пиридина координационное число атома индия возрастает с пяти до шести за счет координации на металл молекулы растворителя (схема 2.21). Образующийся при этом шестикоординационный комплекс индия – $\text{imSQ}_2\text{In(I)Py}$ (**40**) выделен перекристаллизацией из гексана в виде зелено-коричневого кристаллического порошка с выходом, близким к количественному.

Схема 2.21



Молекулярная структура комплекса **40** установлена методом РСА (рисунок 2.26). Значения избранных длин связей и валентных углов приведены в таблице 2.7. В соответствии с РСА атом индия в **40** находится в искаженном октаэдрическом окружении: атомы O(1), O(2), I(1), N(1) формируют основание октаэдра, атомы N(1) и N(2) находятся в апикальных положениях. *о*-Иминосемихиноновые лиганды расположены таким образом, что атомы азота находятся в *транс*-положении, и угол N(1)-In(1)-N(2) составляет 160.84(8)°. Диэдральный угол между плоскостями C₆H₂O(1)N(1) и C₆H₂O(2)N(2) равен 69.72°. Геометрические параметры *о*-иминосемихиноновых фрагментов в **40** типичны для моновосстановленной формы *imQ* лиганда и хорошо сопоставимы с таковыми в исходном пятикоординационном комплексе imSQ_2InI (**37**) [105] и в шестикоординационном производном индия(III) – imSQ_2InSS (**41**) [123]. В то же время в **40** наблюдается закономерное удлинение связей In-O и In-N по сравнению с **37** (таблица 2.7), вызванное увеличением координационного числа центрального атома металла.

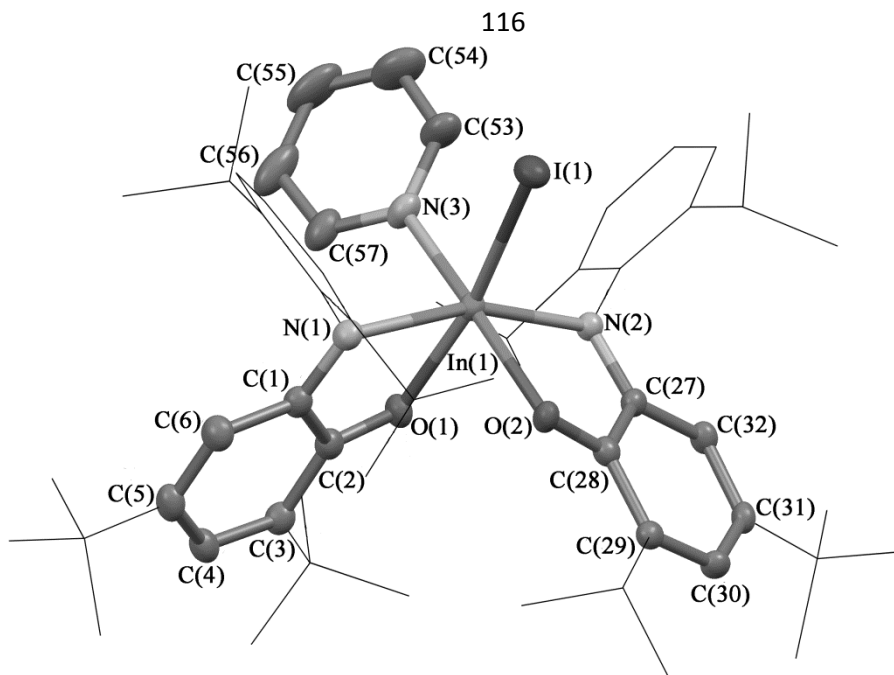
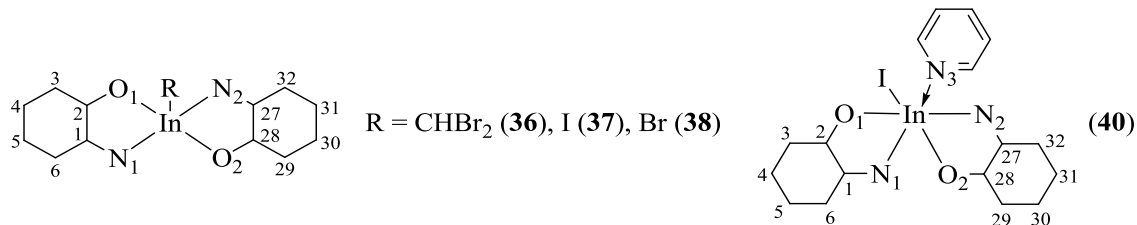


Рисунок 2.26. Молекулярная структура комплекса **40**. Атомы водорода и сольватная молекула гексана не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды 50% вероятности.

Таблица 2.7. Значения избранных длин связей (Å) и углов (°) для комплексов **36**, **37** [105], **38** и **40**.



	36	37 [105]	38	40
In(1)-O(1)	2.124(6)	2.126(3)	2.140(5)	2.197(2)
In(1)-N(2)	2.171(6)	2.176(4)	2.170(6)	2.267(2)
In(1)-O(2)	2.136(5)	2.125(4)	2.143(5)	2.1699(19)
In(1)-N(1)	2.185(6)	2.177(4)	2.175(5)	2.267(2)
N(1)-C(1)	1.329(10)	1.347(6)	1.342(9)	1.331(4)
N(2)-C(27)	1.347(9)	1.321(6)	1.335(9)	1.343(3)
O(1)-C(2)	1.296(9)	1.269(5)	1.289(8)	1.296(4)
O(2)-C(28)	1.304(8)	1.287(6)	1.286(8)	1.297(3)
C(1)-C(6)	1.425(10)	1.414(7)	1.407(9)	1.431(4)
C(1)-C(2)	1.479(10)	1.449(7)	1.483(9)	1.473(4)
C(2)-C(3)	1.420(11)	1.421(7)	1.422(9)	1.437(4)

Продолжение таблицы 2.7.

	36	37 [105]	38	40
C(3)-C(4)	1.361(11)	1.373(7)	1.379(9)	1.385(4)
C(4)-C(5)	1.441(11)	1.410(7)	1.428(9)	1.431(4)
C(5)-C(6)	1.341(11)	1.365(7)	1.361(10)	1.365(4)
C(27)-C(32)	1.414(10)	1.407(7)	1.419(10)	1.431(4)
C(27)-C(28)	1.471(10)	1.478(7)	1.470(10)	1.465(4)
C(28)-C(29)	1.416(10)	1.428(7)	1.428(10)	1.441(4)
C(29)-C(30)	1.370(10)	1.350(7)	1.379(11)	1.378(4)
C(30)-C(31)	1.440(10)	1.441(8)	1.423(11)	1.434(4)
C(31)-C(32)	1.344(11)	1.348(7)	1.356(11)	1.364(4)
In(1)-R	1.94(4)	2.687(1)	2.613(12)	2.7713(4)
R-In(1)-O(1)	96.2(4)	102.7(1)	99.5(3)	168.18(5)
R-In(1)-N(2)	110.8(12)	116.5(1)	115.8(4)	102.29(6)
O(1)-In(1)-N(2)	93.6(2)	91.6(2)	90.0(2)	89.52(8)
R-In(1)-O(2)	108.8(4)	101.7(1)	106.0(3)	98.34(5)
O(1)-In(1)-O(2)	154.9(2)	155.6(2)	154.32(19)	84.91(7)
N(2)-In(1)-O(2)	76.9(2)	76.5(2)	76.7(2)	75.10(8)
R-In(1)-N(1)	122.2(12)	115.7(1)	117.1(4)	94.45(6)
O(1)-In(1)-N(1)	76.5(2)	76.8(1)	76.64(19)	73.96(8)
N(2)-In(1)-N(1)	126.7(2)	127.9(2)	126.8(2)	160.84(8)
O(2)-In(1)-N(1)	90.6(2)	93.6(2)	93.74(19)	93.46(8)

2.3. Магнитные свойства бис-о-иминобензосемихиноновых комплексов металлов 13 группы [143, 148, 149]

Для измерения магнитной восприимчивости бис-о-иминосемихиноновых производных металлов 13 группы использовались кристаллические образцы комплексов **17-20**, **25-27**, **29**, **31**, **35**, **37**, **40** и **41** (практически все они содержат одну или половину молекулы растворителя на единицу комплекса). Соединения **28**, **30**, **34**, **38** и **39** были получены в виде мелкокристаллических порошков и

высушены при пониженном давлении. Согласно данным элементного анализа, в указанных образцах отсутствуют какие-либо сольватные молекулы.

Температурные зависимости эффективного магнитного момента (μ_{eff}) серии комплексов imSQ_2AlR ($\text{R} = \text{I}$ (**25·0.75THF**), **NCS** (**26**), **N₃** (**27·0.5THF**)) представлены на рисунке 2.27. Величины μ_{eff} при 300 К для всех бирадикальных комплексов imSQ_2AlR значительно занижены относительно величины $\mu_{\text{eff}} = [(1.73)^2 + (1.73)^2]^{1/2} = 2.45 \mu_{\text{B}}$, типичной для системы с двумя невзаимодействующими центрами с $S = 1/2$ и $g = 2$, и с понижением температуры уменьшаются. Наблюдаемый характер зависимостей $\mu_{\text{eff}}(T)$ вызван сильным антиферромагнитным обменом между спинами *o*-иминосемихиноновых лигандов. В образцах **26** и **27·0.5THF** $\mu_{\text{eff}} = 0$ уже приблизительно при 90 К. Модель обменно-связанного димера ($H = -2JS_1S_2$) в достаточной мере хорошо описывает экспериментальные данные (рисунок 2.27, сплошные линии). Оптимальное воспроизведение экспериментальных данных было получено при следующих параметрах J , g и p (J – параметр обменного взаимодействия, g – фактор, p – монорадикальная примесь): -176.6 ± 3.1 К (-121.8 см^{-1}), 2.04 ± 0.02 и 0.014 ± 0.001 для **25·0.75THF**; -258.9 ± 4.9 К (-178.6 см^{-1}), 2 и 0 для **26**; и -267.8 ± 6.7 К (-184.7 см^{-1}), 1.83 ± 0.04 и 0 для **27·0.5THF**.

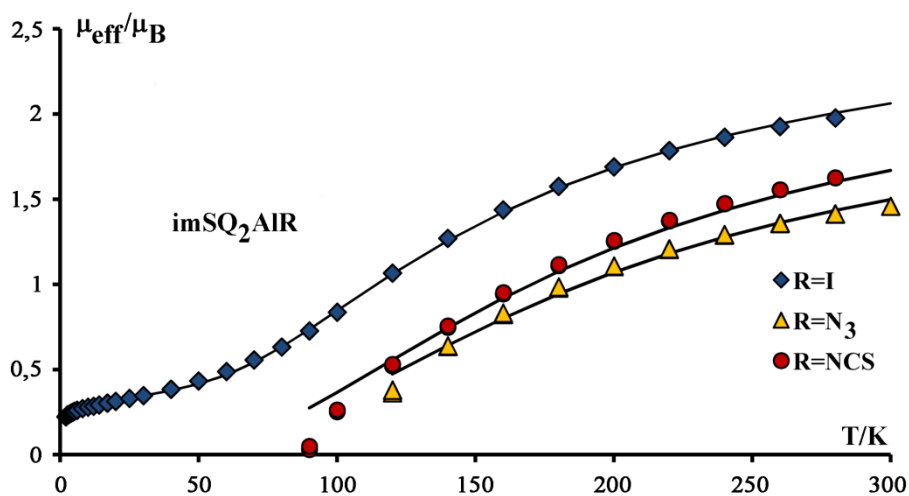


Рисунок 2.27. Температурная зависимость эффективного магнитного момента серии комплексов вида imSQ_2AlR : (♦) – **25·0.75THF**, (●) – **26**, (▲) – **27·0.5THF**. Сплошными черными линиями изображены теоретические кривые.

Температурные зависимости μ_{eff} серии комплексов imSQ_2GaR ($\text{R} = \text{Me}$ (**17**), **I** (**18**), **Br** (**19**), **Cl** (**20**), **Et** (**28**), **NCS** (**29**), **N₃** (**30**), **OPh** (**31**)) представлены на рисунке 2.28. Величины μ_{eff} при 300 К для всех бис-*o*-иминосемихиноновых производных галлия близки для чисто-спиновой величины $2.45 \mu_{\text{B}}$, характерной для системы с двумя невзаимодействующими парамагнитными центрами со спинами $S = \frac{1}{2}$ и $g = 2$, однако вид зависимостей $\mu_{\text{eff}}(T)$ в ряду imSQ_2GaR существенно отличается.

Для комплексов с неорганическими анионами (**18-20**, **29-31**) μ_{eff} уменьшается с понижением температуры. Такой характер зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ вызван сильным антиферромагнитным обменом между спинами *o*-иминосемихиноновых лигандов. Экспериментальные данные хорошо описываются в рамках модели обменно-связанного димера ($H = -2JS_1S_2$) (рисунок 2.28, сплошные линии). Оптимальное воспроизведение экспериментальных данных было получено при следующих параметрах J , g и p : -99.5 ± 0.5 К (-68.6 см^{-1}), 1.980 ± 0.005 , 0.0059 ± 0.0004 для **18·0.5hexane**; -126.2 ± 0.8 К (-87.1 см^{-1}), 2.004 ± 0.007 , 0.0007 ± 0.0002 для **19·0.5Et₂O**; -133.8 ± 0.5 К (-92.3 см^{-1}), 2.011 ± 0.004 , 0.0013 ± 0.0001 для **20·hexane**; -176.4 ± 1.4 К (-121.7 см^{-1}), 2.095 ± 0.012 , 0 для **29·0.5pentane**; -105.2 ± 0.9 К (-72.6 см^{-1}), 2.043 ± 0.009 , 0 для **30** и -202.0 ± 4.0 К (-139.3 см^{-1}), 1.912 ± 0.031 , 0.0017 ± 0.0006 для **31**. Следует отметить, что для производных галлия (равно как и для серии производных алюминия imSQ_2AlR), энергия антиферромагнитного обменного взаимодействия сильно зависит от природы неорганического аниона R и достигает максимального значения в комплексе с фенолятным заместителем (**31**).

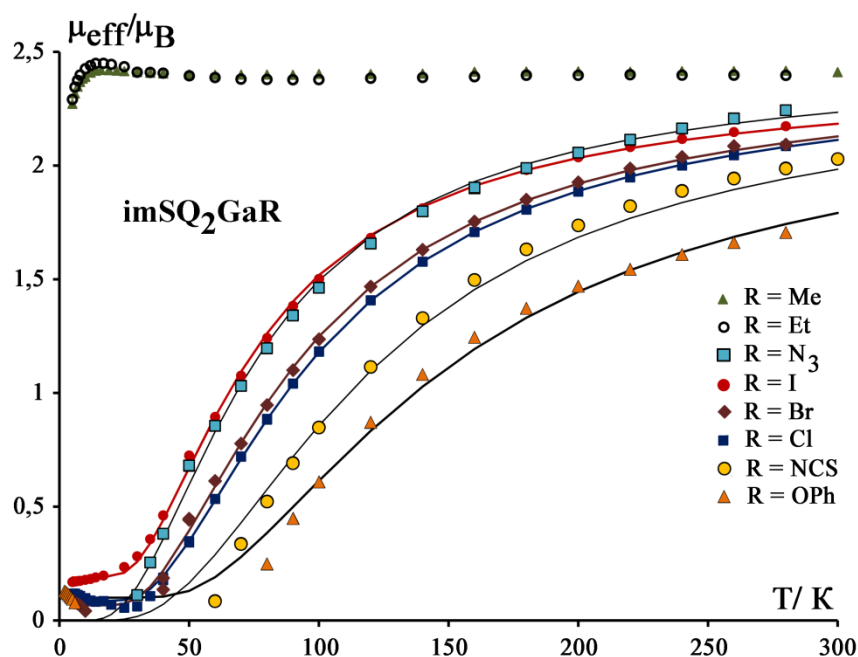


Рисунок 2.28. Температурная зависимость эффективного магнитного момента серии комплексов вида imSQ_2GaR : (зеленый $\blacktriangle$) – $17 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$, (красный $\bullet$) – $18 \cdot 0.5\text{hexane}$, ($\blacklozenge$) – $19 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$, (синий $\blacksquare$) – $20 \cdot \text{hexane}$, (белый $\circ$) – **28**, (желтый $\bullet$) – $29 \cdot 0.5\text{pentane}$, (голубой $\blacksquare$) – **30**, (оранжевый $\blacktriangle$) – **31**. Сплошными линиями изображены теоретические кривые.

Для алкильных производных $17 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ и **28** наблюдается принципиально другой тип магнитного поведения. Эффективный магнитный момент этих комплексов незначительно изменяется с понижением температуры до 50 К. Ниже 50 К значения μ_{eff} сперва плавно возрастают, а затем слегка уменьшаются при охлаждении образцов до 5 К. Таким образом, в отличие от комплексов **18-20**, **29-31**, внутримолекулярное обменное взаимодействие между спинами двух imSQ лигандов в комплексах $17 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ и **28** значительно слабее и имеет ферромагнитный характер. Уменьшение величины μ_{eff} в районе 5 К указывает на наличие слабого межмолекулярного антиферромагнитного обменного взаимодействия в твердых образцах $17 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ и **28**. Ввиду малых величин сопоставимых по силе внутри- и межмолекулярного взаимодействий невозможно надежно оценить параметры магнитного обмена в комплексах $\text{imSQ}_2\text{GaAlk}$ ($\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}$).

Известно, что сольватация и кристаллическая упаковка могут оказывать существенное влияние на магнитные свойства комплексов металлов [150-153]. Наличие либо отсутствие молекул растворителя в кристаллической ячейке не приводит к значительному изменению природы магнитного обмена в рассматриваемых соединениях, что наглядно видно при сравнении магнитного поведения соединений **17·0.5Et₂O** и **28**.

Таким образом, варьирование апикального заместителя может существенно изменять не только величину, но также и знак энергии обменного магнитного взаимодействия между неспаренными электронами *o*-иминосемихиноновых лигандов в пентакоординационных металлокомплексах. Также заслуживает внимания тот факт, что эти изменения происходят даже при сохранении геометрии комплекса.

Данная тенденция сохраняется и в ряду пятикоординационных соединений индия, отвечающих формуле imSQ_2InR ($\text{R} = \text{Me}$ (**34**), Et (**35**), I (**37**) [105], Br (**38**), Cl (**39**)): алкильные заместители у атома металла способствуют основному триплетному ($S = 1$) спиновому состоянию в комплексах **34** и **35**, тогда как в случае неорганических заместителей имеет место антиферромагнитное обменное взаимодействие между радикальными imSQ лигандами, и основное спиновое состояние соединений **37·0.5hexane** [105], **38**, **39** - синглетное ($S = 0$) (рисунок 2.29). По сравнению с аналогичными комплексами алюминия и галлия производные индия **34**, **35**, **37·0.5hexane** [105], **38** и **39** имеют большее расстояние между радикальными imSQ лигандами ввиду большего ковалентного радиуса атома комплексообразователя. Как следствие, величины обменных магнитных параметров (J , g , ρ) для производных этого металла характеризуются меньшими значениями: $12.5 \pm 0.5 \text{ K}$ (8.6 cm^{-1}), 1.965 ± 0.002 , 0 для **34**; $12.9 \pm 0.3 \text{ K}$ (8.9 cm^{-1}), 1.980 ± 0.010 , 0 для **35**; $-39.5 \pm 0.3 \text{ K}$ (-27.3 cm^{-1}), 1.953 ± 0.004 , 0.0339 ± 0.0008 для **38**; $-41.3 \pm 0.6 \text{ K}$ (-28.5 cm^{-1}), 1.981 ± 0.01 , 0.0355 ± 0.0017 для **39**.

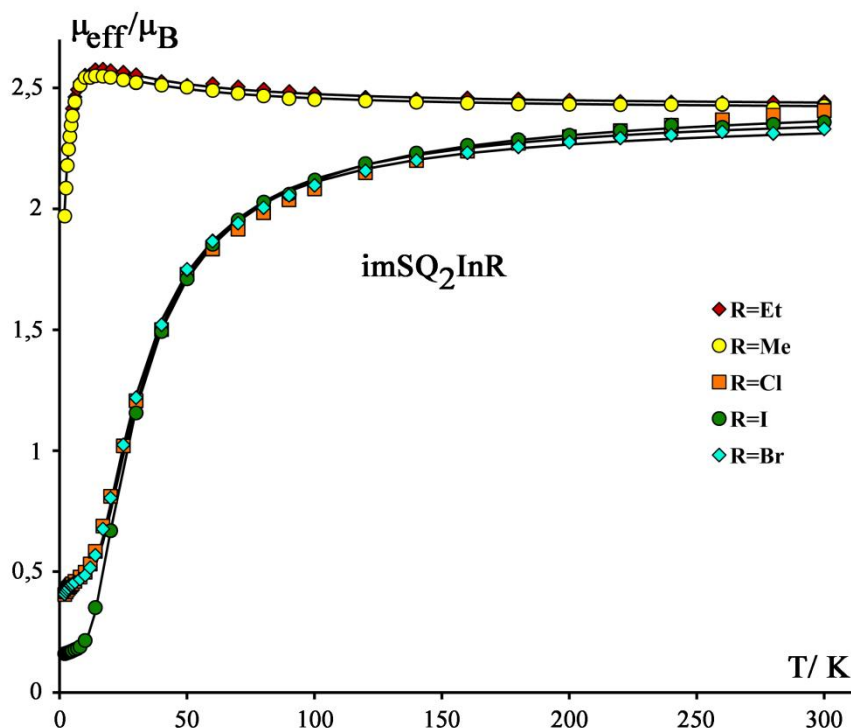


Рисунок 2.29. Температурная зависимость эффективного магнитного момента серии комплексов вида imSQ_2InR : (желтый $\bullet$) - **34**, (красный $\blacklozenge$) - **35**, (зеленый $\bullet$) - **37·0.5hexane** [105], (голубой $\blacklozenge$) – **38**. (оранжевый $\blacksquare$) - **39**, Сплошными линиями изображены теоретические кривые.

Влияние природы центрального атома металла на величину энергии магнитного обменного взаимодействия наглядно отражено на рисунке 2.30. Также следует отметить, что различия в энергиях магнитного обмена в ряду $\text{imSQ}_2\text{InHal}$ ($\text{Hal} = \text{I}$ (**37·0.5hexane**) $J = -39.9 \pm 0.2 \text{ K}$ (-27.5 cm^{-1}) [105], Br (**38**) ($J = -27.3 \text{ cm}^{-1}$) и Cl (**39**) ($J = -28.5 \text{ cm}^{-1}$) незначительны.

В таблице 2.8 приведены значения геометрических параметров (диэдрального угла между плоскостями редокс-активных лигандов - α , расстояния между радикальными центрами - r , а также расстояния металл-апикальный заместитель M-R) способных в той или иной мере оказывать влияние на силу обменного взаимодействия между радикальными imSQ лигандами в комплексах imSQ_2MR .

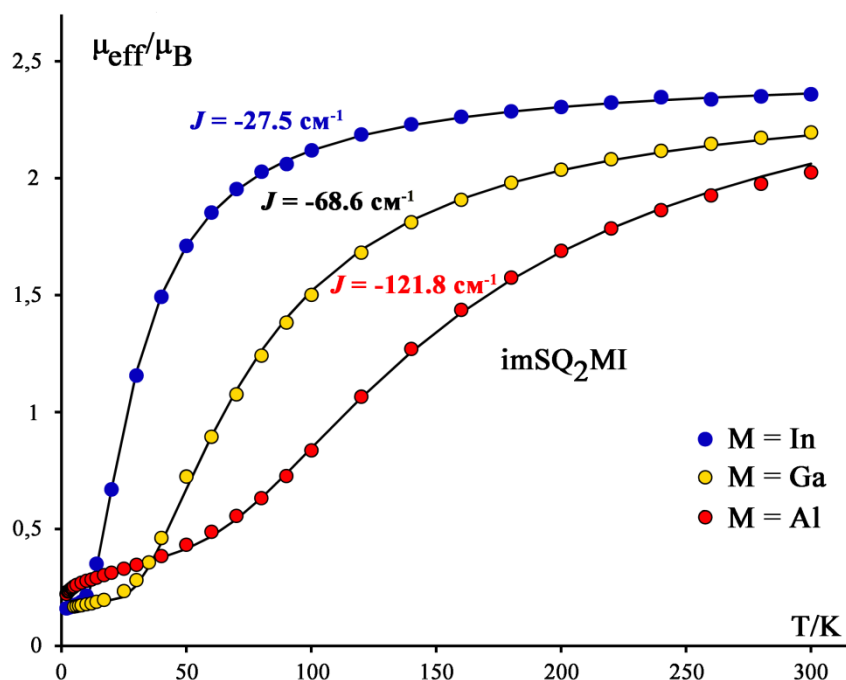


Рисунок 2.30. Температурная зависимость эффективного магнитного момента серии комплексов вида imSQ_2MI : (синий $\bullet$) - $37\cdot 0.5\text{hexane}$ [105], (желтый $\bullet$) - $18\cdot 0.5\text{hexane}$, (красный $\bullet$) $25\cdot 0.75\text{THF}$. Сплошными линиями изображены теоретические кривые.

Таблица 2.8. Сопоставление важнейших структурных характеристик и параметра магнитного обменного взаимодействия бис-*o*-иминосемихиноновых производных металлов 13 группы - imSQ_2MR : r – расстояние между центроидами C(1)-C(2) и C(27)-C(28), α – диэдральный угол между плоскостями двух imSQ лигандов, M-R – расстояние металл-апикальный заместитель, J – параметр обменного магнитного взаимодействия.

	$r, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	M-R, $\text{\AA}$	J, cm^{-1}
imSQ_2AlI (25)	5.027	34.34	2.576	-121.8
$\text{imSQ}_2\text{AlNCS}$ (26)	5.078	15.61	1.864	-178.6
$\text{imSQ}_2\text{AlN}_3$ (27)	4.990	39.03	1.858	-184.7
imSQ_2GaMe (17)	5.038	39.68	2.143	-
imSQ_2GaI (18)	5.032	39.76	2.552	-68.6
imSQ_2GaBr (19)	5.067	37.76	2.344	-87.1
imSQ_2GaCl (20)	5.060	34.73	2.188	-92.3
$\text{imSQ}_2\text{GaNCS}$ (29)	5.049	44.62	1.909	-121.7
$\text{imSQ}_2\text{GaOPh}$ (31)	4.954	52.07	1.819	-139.3
imSQ_2InEt (35)	5.250	44.56	2.174	8.6
imSQ_2InI (37) [105]	5.289	38.33	2.683	-27.5
imSQ_2InBr (38)	5.282	39.57	2.613	-27.3

Исходя из анализа данных, приведенных в таблице 2.8, можно сделать вывод о том, что ни расстояние между радикальными центрами, ни угол между плоскостями лигандов не оказывают определяющего влияния на изменение характера обменного взаимодействия в пятикоординатных производных imSQ_2MR . Так, расстояние между радикальными центрами в комплексе imSQ_2GaMe (**17**) составляет 5.038 Å и занимает промежуточное положение между значениями 5.032 и 5.060 Å в комплексах imSQ_2GaI (**18**) и imSQ_2GaCl (**20**) соответственно. Аналогично, величина диэдрального угла в **17** (39.68°) находится между значениями 34.73° (в imSQ_2GaCl (**20**)) и 52.07° (в $\text{imSQ}_2\text{GaOPh}$ (**31**)). Однако для бис-*o*-иминосемихиноновых производных алюминия и галлия прослеживается тенденция к усилению антиферромагнитного обмена между радикальными центрами с укорочением связи M-R (R- неорганический анион) (рисунок 2.31). В то же время в серии imSQ_2InR величина J составляет порядка - 30 см^{-1} независимо от расстояния In-R.

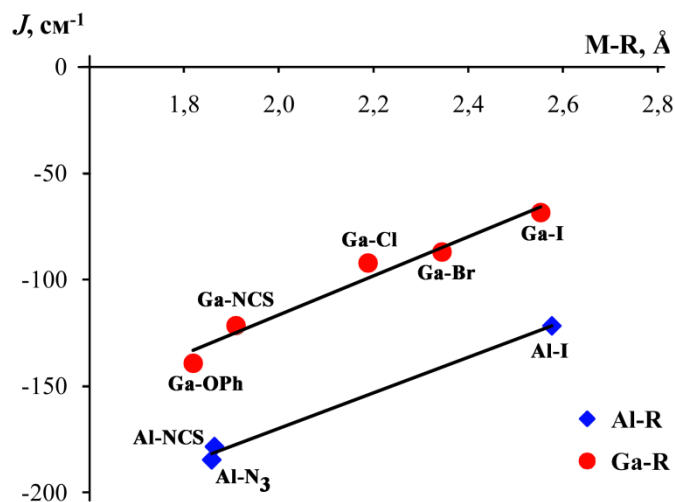


Рисунок 2.31. Влияние расстояния металл-апикальный заместитель (M-R) на величину антиферромагнитного обменного взаимодействия в комплексах imSQ_2MR (M = Al, Ga; R – неорганический заместитель).

Таким образом, логично предположить, что неподеленные электронные пары апикальных заместителей R (R = Hal, NCS, N₃, OPh) могут вовлекаться в канал магнитного обмена между двумя органическими радикалами. Чем меньше расстояние металл-апикальный заместитель, тем сильнее данный вклад, и,

следовательно, тем больше величина энергии антиферромагнитного обмена. Углеродные атомы алкильных заместителей не имеют неподеленных электронных пар и не обеспечивают этот канал обмена.

Для установления причины изменения магнитного поведения в сериях бис-*o*-иминосемихиноновых производных галлия и индия, были выполнены квантово-химические расчеты для комплексов типа imSQ_2GaR . Согласно расчетам, оптимизированные геометрии комплексов **17-20**, **28-30** в триплетном состоянии находятся в хорошем соответствии с данными РСА (рисунок 2.32). Константы обменного взаимодействия J , вычисленные с использованием метода нарушенной симметрии (broken symmetry technique [154]), хорошо воспроизводят характер обменных взаимодействий (таблица 2.9). Магнитное поведение комплексов **17** и **28**, содержащих алкильные группы, характеризуется слабым ферромагнитным обменным взаимодействием, что находится в согласии с экспериментальными данными, в то время как неспаренные электроны связаны антиферромагнитно в соединениях с неорганическими анионами (**28-20**, **29**, **30**).

Таблица 2.9. Экспериментальные ($J_{\text{эксп}}$) и теоретические ($J_{\text{теор}}$) константы обменного взаимодействия в комплексах **17-20**, **28-30**, вычисленные методом DFT UB3LYP/6-31G(d,p).

	$J_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$J_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$
17	45	-
18	-44	-68.6
19	-48	-87.1
20	-85	-92.3
28	45	-
29	-62	-121.7
30	-91	-72.6
29_{эксп}	-122	-121.7

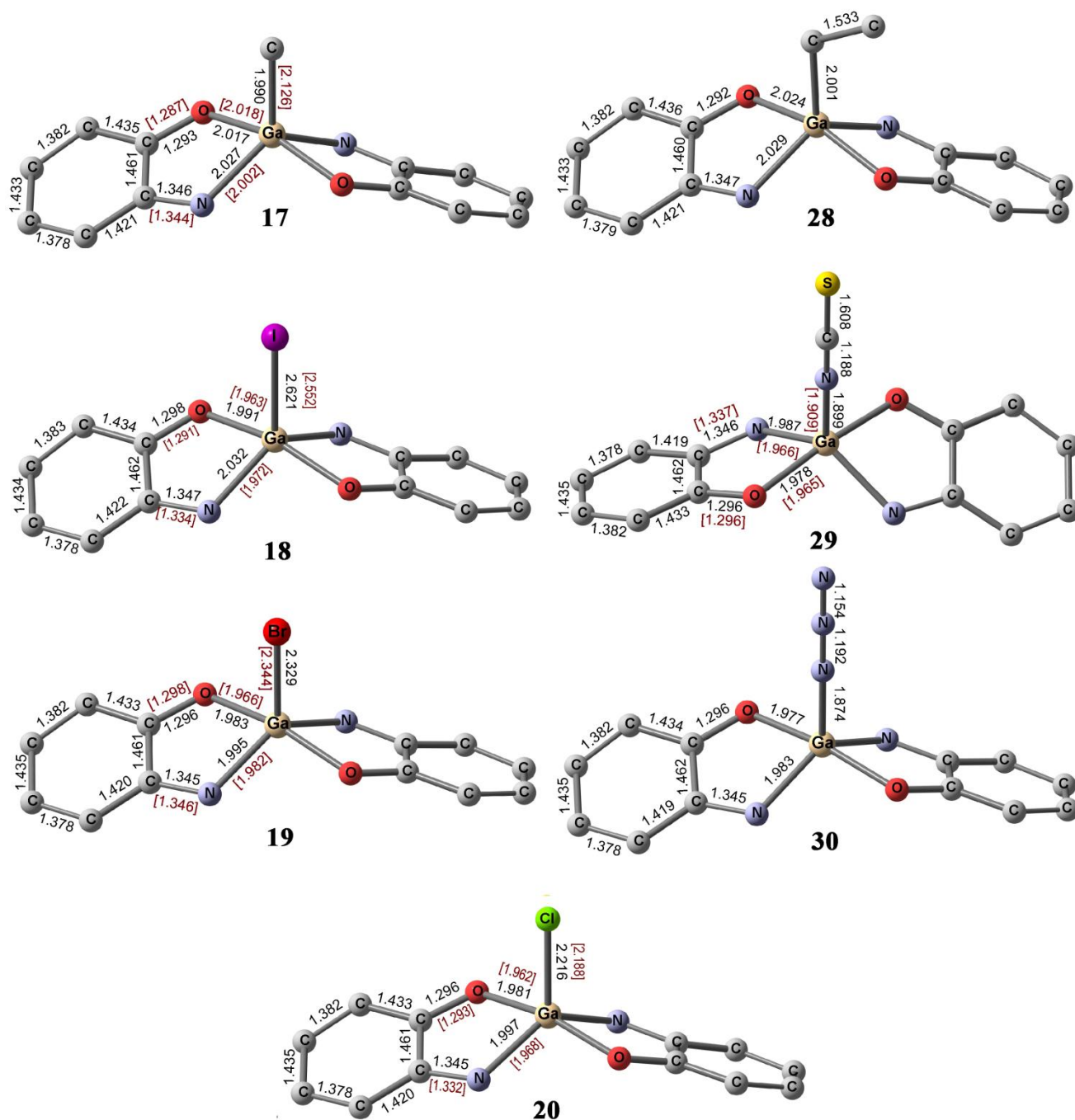


Рисунок 2.32. Оптимизированные геометрии комплексов **17-20**, **28-30**, рассчитанные методом DFT UB3LYP/6-31G(d,p). Численные значения, помещенные в квадратные скобки, соответствуют усредненным экспериментальным величинам. Атомы водорода, алкильные и фенильные группы не показаны. Длины связей приведены в ангстрем (Å).

Сопоставление координационной геометрии комплексов (рисунок 2.32) и распределения спиновой плотности не позволяет выявить причину наблюдаемых различий в магнитном поведении комплексов **17-20** и **28-30**. Одноточечный расчет модели комплекса, полученной из **17** заменой апикулярной метильной

группы на атом галогена с сохранением геометрии исходного комплекса, предполагает, что состояние с нарушенной симметрией спина (BS) является энергетически более выгодным по отношению к высоко спиновому, т.е. происходит смена характера обменного взаимодействия с ферро- на антиферромагнитный. Аналогично, замена атома хлора на метильную группу в комплексе **20** приводит к ферромагнитному обмену в модельной структуре. Таким образом, характер обмена в серии рассматриваемых комплексов преимущественно определяется орбитальными взаимодействиями, обусловленными природой апикальных атомов, а не стереохимией координационного узла, как в случае биядерных комплексов переходных металлов [155]. Анализ SOMO орбиталей ($\alpha + \beta$) комплекса **17** (рисунок 2.33a) показывает, что их форма для семихиноновых лигандов аналогична полученной для магнитных орбиталей в комплексах переходных металлов [156-158]. Небольшой вклад *p*-орбиталей галлия в SOMO ($\alpha + \beta$) способствует ферромагнитному обмену между удаленными орбиталями иминосемихинонов в **17**. Замена алкильной группы на атом хлора (комплекс **20**), сопровождающаяся изменением характера обменных взаимодействий на антиферромагнитные, не приводит к изменению формы рассматриваемой магнитной орбитали. Таким образом, SOMO ($\alpha + \beta$) орбиталь не является ответственной за изменение характера обменных взаимодействий в серии *imSQ₂GaR*. В виду этого были рассмотрены другие магнитные орбитали комплексов **17** и **20**. В комплексе **17** есть две орбитали (SOMO – 9 и SOMO – 10), которые могут обеспечивать канал магнитного обмена (рисунок 2.33a). Одна из магнитных орбиталей **20** (SOMO – 11) идентична SOMO – 10 в **17**, следовательно, эти орбитали не являются причиной различия в магнитных свойствах данных комплексов. Анализ орбиталей SOMO – 9 в **17** и SOMO – 12 в **20** указывает, что π орбитали атомов кислорода и азота вносят вклад в их формирование, но в SOMO – 12 также присутствует вклад π орбитали атома хлора (рисунок 2.33b), что приводит к возникновению канала антиферромагнитного обмена в комплексе **20** и в других соединениях *imSQ₂MR* с неорганическими анионами.

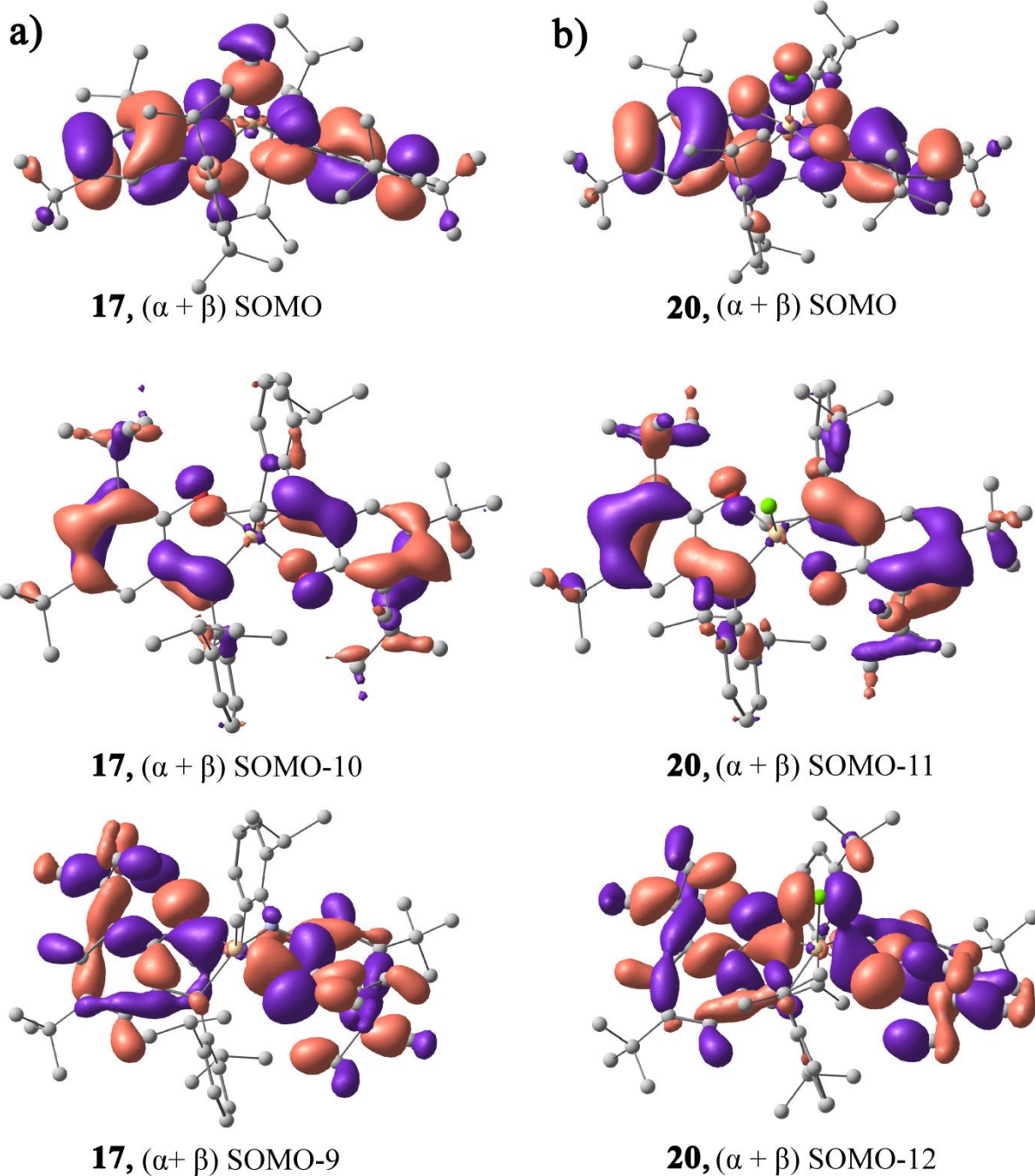


Рисунок 2.33. (a) – Магнитные орбитали комплекса **17**. (b) – Магнитные орбитали комплекса **20**.

Результаты расчетов обменных параметров демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными величинами, отклонение не превышает 30 см^{-1} , что находится в рамках ошибки метода [159]. Исключение составляет комплекс **29**, в котором разница достигает 60 см^{-1} . С целью установления причины такого значительного отклонения было выполнено сравнение экспериментальной и расчетной геометрий комплексов. Оказалось, что в комплексе с апикальным

NCS-лигандом имеются наибольшие различия в экспериментальной и расчетной геометриях: согласно PCA среднее значение расстояния N-C равно 1.144 Å и угла Ga-N-C - 168°; в оптимизированной геометрии комплекса эти параметры имеют значения 1.188 Å и 180° соответственно. Можно предположить, что эти различия приводят к расхождению величин J . Для проверки этой гипотезы был выполнен расчет обменного параметра в геометрии, полученной из PCA, результат которого демонстрирует полное совпадение вычисленной и экспериментальной величин J (таблица 2.9).

Описанный выше канал антиферромагнитного обмена может быть нарушен изменением геометрии комплекса с пента- на гексакоординационную. Координация молекулы пиридина на **18** приводит к значительному понижению энергии магнитного обмена в образующемся соединении **40**, магнитные свойства которого аналогичны магнитным свойствам шести координационного производного индия с дитиокарбаматным лигандом (**41**) (рисунок 2.34). Высокотемпературные значения μ_{eff} (2.44 и 2.39 μ_B для **40·0.5hexane** и **41** соответственно) близки к величине 2.45 μ_B , типичной для системы с двумя невзаимодействующими парамагнитными центрами с $S = 1/2$. В интервале 300-80 К в обоих металлокомплексах с понижением температуры значения μ_{eff} уменьшаются незначительно; ниже 80 К значения μ_{eff} существенно уменьшаются и составляют менее 1 μ_B при температурах близких к 0 К. Такой вид зависимостей $\mu_{\text{eff}}(T)$ свидетельствует о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами imSQ лигандов.

В случае комплекса **40·0.5hexane** экспериментальные данные хорошо описываются в рамках модели обменно-связанного димера ($H = -2JS_1S_2$); оптимальное воспроизведение экспериментальных данных было получено при следующих параметрах J , g и p : -14.3 ± 0.2 К (-9.86 см⁻¹), 1.779 ± 0.004 , 0.0434 ± 0.0017 . В то же время в рамках указанной модели экспериментальные данные для комплекса **41** описываются неточно (рисунок 2.34, пунктирная линия). И действительно, в соответствии с PCA молекулы в **41** упакованы в цепочки, и

имеются короткие C $\cdots$ H контакты (2.7-2.8 Å) между атомами *трет*-бутильных групп одной молекулы и атомами углерода арильного заместителя при атоме азота в соседней молекуле. Таким образом, сила внешне и внутримолекулярных обменных взаимодействий в кристаллическом образце **41** сопоставима по величине и для описания экспериментальных данных наиболее подходящей является модель однородной цепи ($H = 2J\sum S_i S_{i+1}$). Оптимальные значения обменных параметров следующие: $J = -8.0 \pm 0.2$ K (-5.5 см $^{-1}$), $g = 2.00 \pm 0.01$.

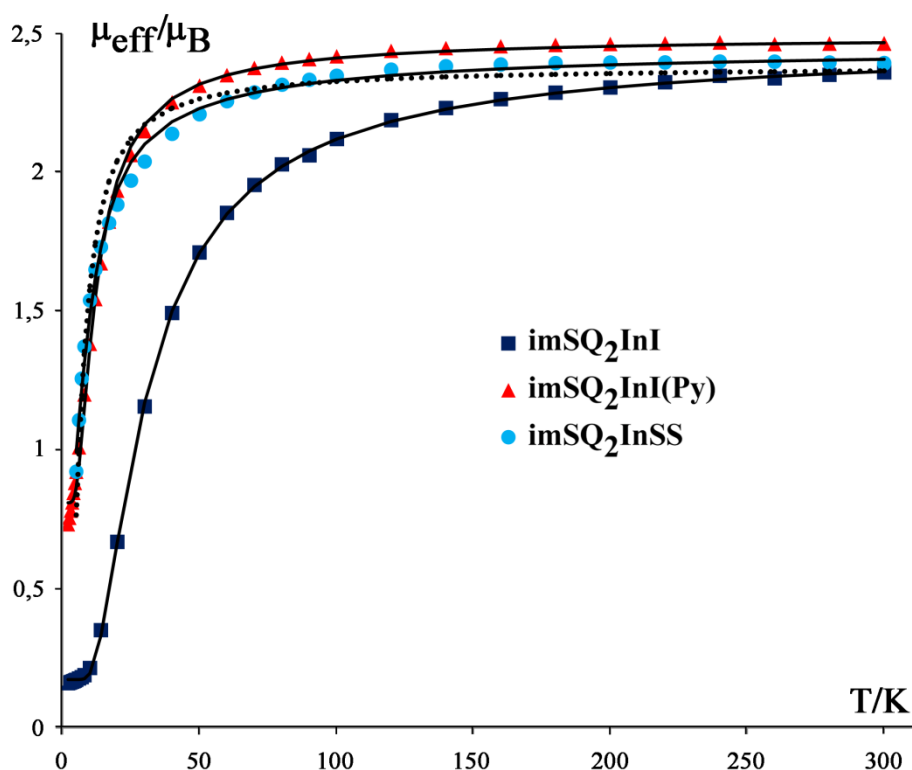


Рисунок 2.34. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплексов imSQ_2InI (**37**·0.5hexane) [105] ($\blacksquare$), $\text{imSQ}_2\text{InI(Py)}$ (**40**·0.5hexane) ($\blacktriangle$), imSQ_2InSS (**41**) ($\bullet$). Сплошными и пунктирной линиями изображены теоретические кривые. Для комплекса **41** ($\bullet$) сплошная теоретическая кривая получена аппроксимацией с использованием модели обменно-связанной цепи, пунктирная линия – с использованием модели обменно-связанного димера.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу *o*-амидофенолятных комплексов галлия и индия, а также их взаимодействие с алкилгалогенидами и одноэлектронными окислителями проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. И использованные в работе растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам [160, 161]. Коммерчески доступные реактивы (MeI, EtI, *i*-PrI, AlI₃, AlIBr, AlII, 3-бромпропен-1-ил)бензол, Ph₃CCl, I₂, тетраметилтиурамдисульфид (ТМУДС), HgCl₂, HgBr₂, Hg(CF₃)₂, GaCl₃, GaBr₃, KNCS, NaN₃, фенолят натрия) использовали без дополнительной очистки. *o*-Амидофенолят и *o*-иминосемихинолят натрия [105], MI₃ (M = Al, Ga, In)[162]; MeGaI₂, EtGaI₂, [163], MeInI₂ [164] и In(Br)CHBr₂ [165] получали по известным методикам.

ИК-спектры регистрировали в вазелиновом масле в кюветах из KBr на ИК-Фурье-спектрометрах ФСМ-1201 (диапазон 4000–450 см⁻¹), а также на Bruker Vertex 70 (диапазон 12000–4000 см⁻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 (*g*_i = 2.0037). Симуляцию спектров ЭПР произведена при помощи программы WinEPR SimFonia (Bruker) Спектры ЯМР регистрировали в CDCl₃ на приборах Bruker DPX-200 (200 МГц) и Bruker Avance III (400 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан. Масс-спектры были зарегистрированы на спектрометре Polaris Q/Trace GC Ultra (детектор с ионной ловушкой), 70 эВ, температура ионного источника 250°C, температура образца 50-450°C.

Измерения магнитной восприимчивости комплексов 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 2-300 К.

Квантово-химические расчеты выполнены при помощи программного комплекса Gaussian 03 [166] с гибридным B3LYP функционалом [167]. Стандартный базис 6-31G(d,p) был задействован для всех атомов за исключением I, для которого был использован полноэлектронный базис DGDZVP. Стационарные точки на поверхностях потенциальной энергии были локализованы полной оптимизацией геометрии с расчетами силовой постоянной и проверены на стабильность волновой функции. Констаны обменного взаимодействия были вычислены/оценены с использованием метода нарушенной симметрии (broken symmetry technique) [154] в соответствии с формулой, предложенной Ямагучи (Yamaguchi) [168, 169].

Рентгеноструктурный анализ комплексов 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.

Таблица 3.1. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	$[\text{APGaMe}]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (1·C ₇ H ₈)	$[\text{AP}_2\text{Ga}]\text{Na} \cdot 2\text{THF}$ (2)	$^{\text{Me}}\text{L}_2\text{InI}$ (5)	$^{\text{Et}}\text{L}_2\text{InI}$ (6)
Формула	C ₆₈ H ₉₆ Ga ₂ N ₂ O ₂	C ₆₀ H ₉₀ GaN ₂ NaO ₄	C ₅₄ H ₈₀ InIn ₂ O ₂	C ₅₆ H ₈₄ InIn ₂ O ₂
Молекулярная масса	1112.91	996.05	1030.92	1058.97
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	P2(1)/c	P4(1)2(1)2	P-1	P-1
a, Å	12.1961(4)	13.5785(5)	10.4639(19)	11.1943(6)
b, Å	10.2640(4)	13.5785(5)	12.638(2)	13.2672(7)
c, Å	24.4896(9)	31.8169(12)	22.385(4)	20.1217(11)
α, град	90	90	74.287(3)	81.4470(10)
β, град	98.2780(10)	90	78.611(2)	77.8950(10)
γ, град	90	90	72.322(2)	71.0840(10)
Объем, Å ³	3033.69(19)	5866.3(4)	2693.6(8)	2753.6(3)
Z	2	4	2	2
d _{выч} , г/см ³	1.218	1.128	1.271	1.277
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.933	0.520	1.050	1.029
Общее число измеренных отражений	17681	50833	20315	23822
Число независимых отражений	5917 [R(int) = 0.0366]	5752 [R(int) = 0.0394]	9401 [R(int) = 0.0693]	10757 [R(int) = 0.0229]
Число уточняемых параметров	357	322	569	605
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0437/0.1142	0.0288/0.0688	0.0600/0.1338	0.0398/0.0975
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0561/ 0.1217	0.0325/0.0704	0.1098/0.1471	0.0530/0.1027
GOF(F ²)	1.044	1.041	0.943	1.053
Остаточная электронная плотность, e·Å ⁻³	1.283/-0.521	0.377/-0.182	1.906/ -0.957	1.524/ -1.167

Продолжение таблицы 3.1.

Соединение	^{All} L ₂ GaI (11)	imSQ ₂ GaMe•0.5Et ₂ O (17•0.5Et ₂ O)	imSQ ₂ GaI•0.5C ₆ H ₁₄ (18•0.5C ₆ H ₁₄)	imSQ ₂ GaBr•0.5Et ₂ O (19•0.5Et ₂ O)
Формула	C ₅₈ H ₈₄ GaIN ₂ O ₂	C ₅₅ H ₈₂ GaN ₂ O _{2.5}	C ₅₅ H ₈₁ GaIN ₂ O ₂	C ₅₄ H ₇₉ GaBrN ₂ O _{2.5}
Молекулярная масса	1037.89	880.95	998.83	945.82
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2(1)/c	P2(1)/n	P2(1)/n	P2(1)/n
a, Å	21.8212(9)	20.203(3)	20.0651(12)	20.0175(5)
b, Å	11.7106(5)	21.328(3)	21.6846(12)	21.3034(4)
c, Å	22.6211(9)	26.363(4)	25.8774(15)	26.6771(7)
α, град	90	90	90	90
β, град	106.7920(10)	106.808(3)	106.4102(11)	106.689(3)
γ, град	90	90	90	90
Объем, Å ³	5534.1(4)	10875(2)	10800.7(11)	10897.0(4)
Z	4	8	8	8
d _{выч} , г/см ³	1.246	1.076	1.229	1.153
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	1.095	0.545	1.120	1.277
Общее число измеренных отражений	46487	87968	106222	219086
Число независимых отражений	10837 [R(int) = 0.0645]	21152 [R(int) = 0.0923]	21126 [R(int) = 0.0367]	31542 [R(int) = 0.1892]
Число уточняемых параметров	613	1125	1182	1150
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0327/0.0575	0.0730/0.1881	0.0381/0.0983	0.0667/0.1295
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.064/0.0622	0.1168/0.2092	0.0496/0.1036	0.1482/0.1551
GOF(F ²)	1.022	0.979	1.054	0.919
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.614/-0.343	2.158/-1.527	1.999/-0.669	1.244/-0.706

Продолжение таблицы 3.1.

Соединение	imSQ ₂ GaCl·C ₆ H ₁₄ (20·C ₆ H ₁₄)	imSQGaBr ₂ (22)	imSQ ₂ AlI·0.75THF (25·0.75THF)	imSQ ₂ AlNCS (26)
Формула	C ₅₈ H ₈₈ GaClN ₂ O ₂	C ₂₆ H ₃₇ GaBr ₂ NO	C ₅₅ H _{80.5} AlIN ₂ O _{2.75}	C ₅₃ H ₇₄ AlN ₃ O ₂ S
Молекулярная масса	950.47	609.11	967.59	844.19
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2(1)/n	P2(1)/n	P-1	C2/c
a, Å	16.1140(7)	12.1880(5)	10.9279(3)	12.2237(4)
b, Å	20.3869(9)	16.6630(7)	17.2814(5)	21.0733(7)
c, Å	17.0285(8)	13.7224(6)	18.0146(6)	19.7382(8)
α, град	90	90	70.482(3)	90
β, град	91.3079(11)	90.1030(10)	82.745(3)	99.1820(10)
γ, град	90	90	79.073(3)	90
Объем, Å ³	5592.7(4)	2786.9(2)	3141.13(18)	5019.3(3)
Z	4	4	2	4
d _{выч} , г/см ³	1.129	1.452	1.023	1.117
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.580	3.872	0.558	0.123
Общее число измеренных отражений	58791	19182	52954	26847
Число независимых отражений	12079 [R(int) = 0.0389]	6709 [R(int) = 0.0231]	13521 [R(int) = 0.0417]	6758 [R(int) = 0.0193]
Число уточняемых параметров	618	290	668	283
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0412/0.1075	0.0268/0.0653	0.0441/0.1208	0.0404/0.1087
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0547/0.1134	0.0361/0.0679	0.0530/ 0.1251	0.0469/ 0.1149
GOF(F ²)	1.060	1.034	1.059	1.048
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.910/-0.624	0.743/-0.432	1.445/-0.554	0.480/-0.180

Продолжение таблицы 3.1.

Соединение	imSQ ₂ AlN ₃ •0.5THF (27 •0.5THF)	imSQ ₂ GaNCS•0.5C ₅ H ₁₂ (29 •0.5C ₅ H ₁₂)	imSQ ₂ GaOPh (31)	0.07imSQ ₂ Ga(I)Hg(CF ₃) ₂ • 0.93imSQ ₂ Ga(F)Hg(CF ₃) ₂ (0.0732 • 0.9333)
Формула	C ₅₄ H ₇₈ AlN ₅ O _{2.5}	C _{55.5} H ₈₀ GaN ₃ O ₂ S	C ₅₈ H ₇₉ GaN ₂ O ₃	C _{56.78} H _{80.49} GaF _{6.93} HgI _{0.07} N ₂ O ₂
Молекулярная масса	864.19	923.01	921.95	1229.57
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2(1)	P2(1)	P2(1)/n	P2(1)/n
a, Å	11.1781(5)	12.60906(16)	13.4620(9)	11.70036(11)
b, Å	23.6070(11)	22.9041(2)	18.8208(13)	21.8750(3)
c, Å	19.8275(10)	18.84609(19)	21.2720(15)	23.1829(2)
α, град	90	90	90	90
β, град	91.2850(10)	90.0528(11)	92.2130(10)	99.5358(9)
γ, град	90	90	90	90
Объем, Å ³	5230.8(4)	5442.74(10)	5385.6(6)	5851.58(12)
Z; d _{выч} , г/см ³	4; 1.097	4; 1.126	4; 1.137	4; 1.401
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.082	0.584	0.554	3.180
Общее число измеренных отражений	26056	110855	72132	98650
Число независимых отражений	26056	31603 [R(int) = 0.0523]	15686 [R(int) = 0.0463]	12691 [R(int) = 0.0788]
Число уточняемых параметров	1189	1156	597	651
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0511/0.1199	0.0410/0.0910	0.0421/0.1095	0.0485/0.1100
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0698/0.1289	0.0515/0.0954	0.0649/0.1168	0.0695/0.1168
GOF(F ²)	1.049	1.034	1.057	1.033
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.344/-0.373	0.840/-0.610	0.584/-0.258	2.400/-1.355

Продолжение таблицы 3.1.

Соединение	0.08imSQ ₂ InCHBr ₂ •0.58imSQ ₂ InI•0.34imSQ ₂ InBr•0.5THF (0.08 36 •0.58 37 •0.34 38 •0.5THF)	imSQ ₂ In(I)Py•0.5C ₆ H ₁₄ (40 •0.5C ₆ H ₁₄)
Формула	C _{54.08} H _{78.08} InBr _{0.49} I _{0.58} N ₂ O _{2.5}	C ₆₀ H ₈₆ InIN ₃ O ₂
Молекулярная масса	1024.40	1123.03
Температура, К	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2(1)	P2(1)/c
a, Å	11.6234(16)	20.9912(17)
b, Å	23.716(3)	16.4033(7)
c, Å	19.412(3)	17.1417(12)
α, град	90	90
β, град	90.513(2)	97.584(8)
γ, град	90	90
Объем, Å ³	5351.0(13)	5850.7(7)
Z	4	4
d _{выч} , г/см ³	1.272	1.275
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	1.184	0.973
Общее число измеренных отражений	50298	87444
Число независимых отражений	30005 [R(int) = 0.0387]	11453 [R(int) = 0.0653]
Число уточняемых параметров	1180	628
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0595/0.1325	0.0475/0.1214
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0776/0.1391	0.0571/0.1282
GOF(F ²)	1.045	1.056
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	1.813/-1.396	1.987/-1.293

Синтез о-амидофенолятных комплексов галлия и индия

Синтез о-амидофенолятных комплексов галлия (1-2) и индия (3) осуществляли в вакууме; соединения 1, 2 и 3 неустойчивы по отношению к кислороду и влаге воздуха, как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.

[APGaMe]₂ (1): Свежеприготовленный раствор APNa₂ (0.45 г, 1.05 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили к MeGaI₂ (0.36 г, 1.05 ммоль) при -10°C. Реакционную смесь нагрели до 20°C и перемешивали при этой температуре в течение 30 минут, при этом цвет реакционной смеси изменился с ярко-желтого на бледно-желтый и образовался белый осадок йодида натрия. Раствор отделили от осадка NaI фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта №4. Кристаллизацию комплекса 1 проводили при медленном испарении растворителя. Выход 0.26 г (52.6%) аналитически чистого продукта. Соединение 1 представляет собой бледно-желтый кристаллический порошок, хорошо растворимый в большинстве органических растворителей.

Вычислено для C₅₄H₈₀Ga₂N₂O₂ (%): C, 69.84; H, 8.68; Ga, 15.02; N, 3.02.
Найдено(%): C, 69.88; H, 8.62; Ga, 14.99; N, 3.00.

¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 0.28 (с., 6H, CH₃), 0.99 (д., 6H, 6.7, CH₃(i-Pr)), 1.09 (д., 6H, 6.9, CH₃(i-Pr)), 1.20 (с., 18H, t-Bu), 1.27 (с., 18H, t-Bu), 1.31 (д., 6H, 6.7, CH₃(i-Pr)), 1.49 (д., 6H, 7.1, CH₃(i-Pr)), 3.23 (псевдо септет, 2H, 6.8, CH(i-Pr)), 3.88 (псевдо септет, 2H, 6.8, CH(i-Pr)), 6.24 (д., 2H, 2.2, H_{amPh}), 6.75 (д., 2H, 2.2, H_{amPh}), 7.19 (д. д., 2H, 1.3, 7.6, H_{anyl}), 7.27 (т., 2H, 7.7, H_{anyl}), 7.34 (д. д., 2H, 1.3, 7.6, H_{anyl}).

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1585 (ср), 1572 (с), 1495 (ср), 1410 (с), 1360 (с), 1352 (ср), 1331 (с), 1320 (с), 1285 (с), 1262 (с), 1236 (ср), 1222 (ср), 1214 (ср), 1189 (с), 1154 (с), 1109 (с), 1101 (с), 1080 (сл), 1053 (сл), 1042 (сл), 1030 (сл), 1023

(сл), 990 (с), 970 (сл), 938 (ср), 934 (ср), 924 (сл), 900 (сл), 858 (ср), 843 (ср), 812 (ср), 800 (с), 768 (ср), 754 (ср), 694 (ср), 655 (сл), 617 (сл), 593 (сл), 583 (сл), 546 (сл), 533 (сл), 521 (сл), 506 (сл), 478 (сл), 463 (сл).

[AP₂Ga]Na·2THF (2): Раствор 0.39 г APNa₂ (0.92 ммоль) в THF (20 мл) прилили к раствору GaI₃ (0.21 г, 0.46 ммоль) в этом же растворителе (5 мл) при -10°C. Реакционную смесь нагрели до 20°C и перемешивали при этой температуре в течение 30 минут, при этом цвет реакционной смеси изменился с ярко-желтого на бледно-желтый. Растворитель удалили из реакционной смеси при пониженном давлении, сухой остаток растворили в гексане, при этом наблюдалось образование осадка йодида натрия. Реакционную смесь отделяли от осадка NaI фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта №4. Бледно-желтые кристаллы **2** были получены при медленном испарении растворителя. Выход 0.37 г (81%) аналитически чистого продукта.

Вычислено для C₆₀H₉₀GaN₂NaO₄ (%): C, 72.35; H, 9.11. Найдено (%): C, 72.38; H, 9.15.

¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 0.35 (д., 6H, 6.9, CH₃(i-Pr)), 0.96 (д., 6H, 6.9, CH₃(i-Pr)), 1.28 (м., 8H, CH₂^β(THF)), 1.33 (д., 6H, 6.9, CH₃(i-Pr)), 1.46 (д., 6H, 6.9, CH₃(i-Pr)), 1.57 (с., 18H, CH₃(t-Bu)), 2.91 (септет, 2H, 6.9, CH(i-Pr)), 3.21-3.27 (м., 8H, CH₂^α(THF)), 4.08 (септет, 2H, 6.9, CH(i-Pr)), 6.25 (д., 2H, 2.2, H_{amPh}), 6.79 (д., 2H, 2.2, H_{amPh}), 7.09 (д. д., 2H, 1.2, 7.5, H_{anyl}), 7.17 (т., 2H, 7.5, H_{anyl}), 7.26 (д. д., 2H, 1.3, 7.6, H_{anyl}).

^{13}C ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 23.1, 23.9, 24.5, 25.4 ($\text{CH}_3(\text{i-Pr})$); 25.1, 31.8 ($\text{CH}_3(\text{t-Bu})$); 25.1 ($^{\beta}\text{C}(\text{THF})$); 27.90, 27.91 ($\text{CH}(\text{i-Pr})$); 34.2, 34.6 ($\text{C}(\text{t-Bu})$); 67.7 (уширенный, $^{\alpha}\text{C}(\text{THF})$); 107.7, 109.5 (CH_{amPh}); 123.3, 124.6, 125.6 (CH_{anyl}); 131.3, 139.2, 141.7, 145.2, 146.0, 146.8, 147.4 (C_{arom}).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 1585 (ср), 1562 (с), 1443 (ос), 1414 (ос), 1360 (с), 1335 (с), 1283 (с), 1264 (ср), 1254 (ср), 1229 (с), 1210 (с), 1178 (сл), 1165 (сл), 1117 (ср), 1104 (ср), 1047 (с), 1028 (ср), 988 (с), 967 (сл), 943 (ср), 932 (ср), 907 (ср), 892 (ср), 854 (ср), 841 (ср), 818 (ср), 801 (с), 770 (ср), 762 (ср), 745 (сл), 685 (ср), 656 (сл), 613 (сл), 592 (сл), 584 (сл), 548 (сл), 532 (сл), 521 (сл), 509 (сл).

$[\text{AP}_2\text{In}][\text{Na}(\text{DME})_3]^+$ (3): Раствор 0.49 г APNa_2 (1.14 ммоль) в THF (25 мл) прилили к раствору InI_3 (0.28 г, 0.57 ммоль) в этом же растворителе (5 мл). Реакционную смесь стала бледно-желтой при перемешивании в течение нескольких минут. Дальнейший синтез, а также спектральные характеристики выделенного из реакционной смеси комплекса **3** полностью соответствуют описанным в работе[123].

Присоединение алкилгалогенидов к комплексам 2 и 3

Синтез комплексов **5-15** проводили в условиях вакуума.

Взаимодействие комплекса 3 с RI (R = Me, Et, i-Pr)

Избыток RI (1.65 ммоль) добавили к раствору комплекса **3** (0.4 г, 0.33 ммоль) в THF (30 мл). Реакционную смесь кипятили в течение четырех часов, при этом происходило изменение ее цвета с бледно-желтого до насыщенного оранжево-желтого и выпадение осадка NaI. THF удалили при пониженном давлении и

твёрдый остаток растворили в гексане (25 мл). Реакционную смесь отделили от осадка NaI фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта №4, после чего сменили растворитель на ацетонитрил (30 мл). Комплексы **5-7** были выделены в виде кристаллических порошков желто-оранжевого цвета.

^{Me}L₂InI (5): Выход 0.28 г (81.4%). Вычислено для C₅₄H₈₀InN₂O₂ (%): C, 62.91; H, 7.82; In, 11.14; I, 12.31. Найдено (%): C, 62.99; H, 7.89; In, 11.08; I, 12.28.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ/м.д.): 0.93-1.11 (18H + 36H, CH₃(t-Bu), CH₃(i-Pr),) 1.11-1.25 (д., 6H, CH₃(Me-C_{sp3})), 1.27-1.40 (д., 6H, CH₃(i-Pr)), 2.52-2.76, 3.10-3.35 (септет, 4H, CH(i-Pr)), 3.35-3.51 (квартет, 2H, H(H-C_{sp3})), 5.86-5.92 (с., 2H, H(C-H)), 7.04-7.11 (м., 2H, H_{anil}), 7.14-7.26 (м, 4H, H_{anil}).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ/м.д.): 23.5-27.1 (CH₃(i-Pr)), 28.0-28.6 (CH(i-Pr)), 28.3-28.7 (CH₃(t-Bu)), 30.1-30.3 (CH₃(t-Bu)), 35.6-35.9 (CH₃(Me-C_{sp3})), 36.8-37.0 (C(t-Bu)), 38.1-38.4 (C_{sp3}), 114.4-115.2 (=CH), 123.2-123.9, 125.9-126.2 (CH_{anil}), 140.1-140.7 (=C-(t-Bu)), 140.9-141.5 (N-C_{anil}), 140.9-142.4 (=C-(i-Pr)), 146.3-147.2 (C-O), 165.7-166.5 (C=N), 175.8-176.1 (=C-(t-Bu)).

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1633 (с), 1623 (с), 1565 (с), 1535 (с), 1528 (с), 1508 (с), 1503 (с), 1447 (с), 1397 (с), 1365 (с), 1357 (с), 1323 (ср), 1314 (ср), 1260 (ср), 1254 (ср), 1247 (ср), 1236 (с), 1223 (с), 1212 (с), 1185 (ср), 1149 (ср), 1102 (ср), 1081 (сл), 1056 (сл), 1036 (ср), 1013 (сл), 1000 (ср), 980 (ср), 937 (сл), 888 (ср), 877 (ср), 820 (сл), 800 (ср), 786 (ср), 764 (ср), 702 (сл), 688 (сл), 673 (сл), 643 (сл), 627 (сл), 615 (сл), 578 (ср), 537 (сл), 524 (сл), 508 (сл), 497 (сл).

^{Et}L₂InI (6): Выход 0.27 г (77.8%). Вычислено для C₅₆H₈₄InN₂O₂ (%): C, 63.51; H, 7.99; In, 10.84; I, 11.98. Найдено (%): C, 63.56; H, 8.05; In, 10.78; I, 11.91.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ/м.д.): 0.93-1.11, 0.96-1.10 (18H + 36H, CH₃(t-Bu), CH₃(i-Pr)), 1.28-1.35 (д., 6H, CH₃(i-Pr)), 1.76-1.97 (м., 4H, CH₂(Et-C_{sp3})), 2.58-2.74, 3.06-3.30 (септет, 4H, CH(i-Pr)), 3.68-3.77 (т., 2H, H(H-C_{sp3})), 6.05-6.12 (с., 2H, H(C-H)), 7.06-7.11 (м., 2H, H_{anil}), 7.16-7.25 (м, 4H, H_{anil}).

Для кристаллов, полученных для проведения РСА эксперимента(**6b**) ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 0.46 (т., 6H, 7.2, CH₃(Et-C_{sp3})), 0.99 (с., 18H, CH₃(t-Bu)), 1.02 (д., 6H, 6.6, CH₃(i-Pr)), 1.04 (д., 6H, 6.6, CH₃(i-Pr)), 1.05 (с., 18H, CH₃(t-Bu)), 1.08 (д., 6H, 6.6, CH₃(i-Pr)), 1.31 (д., 6H, 6.6, CH₃(i-Pr)), 1.85 (м., 4H, CH₂(Et-C_{sp3})), 2.68 (септет, 2H, 6.6, CH(i-Pr)), 3.16 (септет, 2H, 6.6, CH(i-Pr)), 3.72 (т., 2H, H(H-C_{sp3})), 6.08 (с., 2H, H(C-H)), 7.09 (м., 2H, H_{anil}), 7.20 (м, 4H, H_{anil}).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ/м.д.): 5.3-5.5 (CH₂CH₃), 23.5-26.2 (CH₃(i-Pr)), 27.9-28.2 (CH(i-Pr)), 28.3-28.5 (CH₃(t-Bu)), 30.2-30.5 (CH₃(t-Bu)), 35.5-37.2 (C(t-Bu)), 42.6-43.6 (CH₂CH₃), 117.2-117.9 (=CH), 122.7-123.9, 125.9-126.2 (CH_{anil}), 135.6-136.4 (=C-(t-Bu)), 139.7-142.5 (=C-(i-Pr)), 148.3-148.8 (C-O), 166.4-166.9 (C=N), 171.5-171.8 (=C-(t-Bu)).

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1626 (с), 1592 (ср), 1567 (с), 1533 (с), 1450 (с), 1399 (с), 1395 (с), 1355 (с), 1350 (с), 1332 (ср), 1311 (с), 1257 (с), 1235 (с), 1223 (с), 1187 (с), 1164 (ср), 1148 (ср), 1094 (ср), 1039 (сл), 1027 (сл), 1018 (сл), 988 (сл), 970 (сл), 922 (сл), 891 (ср), 885 (ср), 879 (ср), 868 (ср), 838 (сл), 821 (сл), 808 (сл), 792

(сл), 767 (с), 744 (сл), 705 (сл), 682 (сл), 668 (ср), 635 (сл), 621 (сл), 568 (сл), 550 (ср), 539 (ср), 533 (сл), 494 (сл).

ⁱPrL₂InI (7): Выход 0.22 г (61%). Вычислено для C₅₈H₈₈InN₂O₂ (%): С, 64.08; Н, 8.16; In, 10.56; I, 11.67. Найдено (%): С, 64.13; Н, 8.20; In, 10.51; I, 11.64.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ/м.д.): 0.37-0.53 (д., 6H, CH₃(i-Pr)), 0.84-1.09 (18H + 36H, CH₃(i-Pr), CH₃(t-Bu)), 1.14-1.21, 1.28-1.35 (д., 6H, CH₃(i-Pr)), 2.09-2.25, 3.10-3.24 (септет, 4H, CH(i-Pr)), 2.40-2.49, 2.64-2.71 (септет, 4H, CH(i-Pr(i-Pr-C_{sp3}))), 3.26-3.33 (т., 2H, H(H-C_{sp3})), 5.87-5.89 (с., 2H, H(C-H)), 7.06-7.10 (м., 2H, H_{anil}), 7.15-7.24 (м, 4H, H_{anil}).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ/м.д.): 14.9-15.6, 19.6-19.7 (CH₃(i-Pr)), 22.9-26.0 (CH₃(i-Pr)), 27.7-28.3 (CH(i-Pr)), 28.5-28.6 (CH₃(t-Bu)), 32.9-36.3 (C(t-Bu)), 51.1-51.4 (CH(i-Pr)), 114.6-114.7 (=CH), 123.0-123.9, 126.0 (CH_{anil}), 137.6-138.4 (=C-(t-Bu)), 140.0-142.3 (=C-(i-Pr)), 147.5-148.0 (C-O), 166.3-166.6 (C=N), 171.4-171.7 (=C-(t-Bu)).

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1640 (ос), 1565 (ос), 1540 (ос), 1400 (с), 1365 (с), 1327 (ср), 1296 (ср), 1252 (ос), 1221 (ос), 1212 (ос), 1194 (ср), 1175 (ср), 1162 (ср), 1146 (ср), 1112 (ср), 1102 (ср), 1056 (сл), 1022 (сл), 979 (сл), 954 (сл), 937 (сл), 924 (сл), 906 (ср), 881 (ср), 866 (ср), 797 (с), 762 (ср), 741 (сл), 682 (сл), 666 (сл), 637 (сл), 580 (ср), 526 (сл), 515 (сл), 503 (сл), 480 (сл).

^{Me}L₂GaI (8): Избыток MeI (1.5 мл, 24 ммоль) добавили к раствору комплекса **2** (0.46 г, 0.46 ммоль) в THF (20 мл). Реакционную смесь кипятили в течение пяти суток, при этом происходило изменение ее цвета с бледно до насыщенно-желтого и выпадение осадка NaI. THF удалили при пониженном давлении и твердый

остаток растворили в пентане (20 мл). Реакционную смесь отделяли от осадка NaI фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта №4. Желтый кристаллический порошок **8** сформировался при медленном упаривании растворителя. Выход 0.15 г (32%).

Вычислено для $C_{54}H_{80}IGaN_2O_2$ (%): C, 65.79; H, 8.18; Ga, 7.07; I, 12.87. Найдено (%): C, 65.84; H, 8.20; Ga, 7.04; I, 12.84.

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 20°C, δ /м.д.): 0.86-1.17 (18H + 36H, $CH_3(t-Bu)$, $CH_3(i-Pr)$), 1.17-1.28 (д., 6H, $CH_3(Me-C_{sp3})$), 1.28-1.47 (д., 6H, $CH_3(i-Pr)$), 2.61-2.74, 3.00-3.41 (септет, 4H, $CH(i-Pr)$), 3.42-3.54 (м., 2H, $H(H-C_{sp3})$), 5.83-5.93 (с., 2H, $H(C-H)$), 7.05-7.09 (м., 2H, H_{anil}), 7.16-7.25 (м, 4H, H_{anil}).

^{13}C ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 20°C, δ /м.д.): 23.3-27.2 ($CH_3(i-Pr)$), 27.9-28.8 ($CH(i-Pr)$), 28.3-28.7 ($CH_3(t-Bu)$), 29.9-30.3 ($CH_3(t-Bu)$), 31.3-31.5 ($CH_3(t-Bu)$), 35.3-35.6 ($CH_3(Me-C_{sp3})$), 37.0-37.1 ($C(t-Bu)$), 38.2-38.7 (C_{sp3}), 114.0-114.3 ($=CH$), 123.1-124.0, 126.1-126.2 (CH_{anil}), 138.9-140.2 ($=C-(t-Bu)$), 141.0-141.9 ($N-C_{anil}$), 143.0-143.4 ($=C-(i-Pr)$), 145.4-146.8 ($C-O$), 165.1-165.7 ($C=N$), 177.1-177.5 ($=C-(t-Bu)$).

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 1633 (ср), 1625 (ср), 1579 (с), 1547 (с), 1521 (с), 1447 (с), 1404 (с), 1363 (ср), 1326 (ср), 1313 (ср), 1263 (ср), 1252 (ср), 1224 (с), 1185 (ср), 1151 (сл), 1101 (сл), 1079 (сл), 1058 (сл), 1038 (ср), 999 (ср), 982 (сл), 936 (сл), 891 (ср), 880 (ср), 822 (сл), 800 (сл), 789 (сл), 766 (сл), 707 (сл), 681 (сл), 636 (сл), 586 (сл), 540 (сл).

Взаимодействие комплексов 2 и 3 с AllHal ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Избыток аллилгалогенида добавили к раствору комплекса (2, 3) (0.46 г, 0.46 ммоль) в THF (15 мл) при -10°C . Реакционную смесь нагрели до 20°C и выдерживали при этой температуре (время реакции) до тех пор, пока цвет не становился насыщенно-желтым (в случае 2) либо желто-оранжевым (в случае 3). Растворитель и избыток AllHal удаляли при пониженном давлении, после чего твердый остаток растворяли в гексане (20 мл). Реакционную смесь отделяли от осадка NaI фильтрацией. Ярко-желтые кристаллы **9-13** сформировались при медленном упаривании растворителя. Данные соединения хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, что обуславливает низкие препаративные выходы. Однако согласно ЯМР анализу с твердого остатка, конверсия 2 и 3 в **9-13** проходит полностью.

$^{\text{all}}\text{L}_2\text{GaCl}$ (**9**): $\text{AllHal} = \text{AllCl}$ (2 мл, 24 ммоль); время реакции – 20 дней. Выход 0.17 г (38%). Вычислено для $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{ClGa}\text{N}_2\text{O}_2$ (%): C, 73.60; H, 8.95; Ga, 7.37; Cl, 3.75. Найдено (%): C, 73.65; H, 8.99; Ga, 7.33; Cl, 3.69.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 0.93 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 0.97 (д., 6H, 6.7, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.04 (д., 6H, 6.7, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.06 (д., 6H, 6.7, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.07 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 1.33 (д., 6H, 6.7, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 2.51-2.60 (м., 4H, $\text{CH}_2-(\text{All})$), 2.64 (септет, 2H, 6.7, $\text{CH}(\text{i-Pr})$), 3.25 (септет, 2H, 6.7, $\text{CH}(\text{i-Pr})$), 3.70 (т., 2H, 4.1, $\text{HC}_{\text{sp}3}$), 4.87 (д., 2H, 17.1, $\text{HCH}=(\text{All})$), 5.03 (д., 2H, 10.1, $\text{HCH}=(\text{All})$), 5.27-5.41 (м., 2H, $\text{CH}=(\text{All})$), 5.98 (с., 2H, H_{amPh}), 7.07 (дд., 2H, 1.9, 7.4, H_{anyl}), 7.17 (т., 2H, 7.4, H_{anyl}), 7.22 (дд., 2H, 2.0, 7.4, H_{anyl}).

^{13}C ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 23.4, 24.7, 24.8, 25.6 ($\text{CH}_3(\text{i-Pr})$); 27.7, 28.3 ($\text{CH}(\text{i-Pr})$); 28.7, 30.3 ($\text{CH}_3(\text{t-Bu})$); 35.2, 37.0 ($\text{C}(\text{t-Bu})$); 36.8 ($\text{CH}_2-(\text{All})$); 42.6 (HC_{sp^3}); 116.5 (CH_{amPh}); 120.3 ($\text{CH}_2=(\text{All})$); 123.2, 123.8, 126.0 (CH_{anyl}); 130.2 ($-\text{CH}=(\text{All})$); 133.6, 139.7 (C_{amPh}); 141.4, 143.0, 147.8 (C_{arom}); 165.8 ($\text{C}=\text{N}$), 172.1 ($\text{C}-\text{O}$).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 1633 (с), 1586 (ос), 1551 (ос), 1446 (с), 1403 (с), 1362 (с), 1329 (с), 1321 (с), 1308 (ср), 1262 (с), 1248 (с), 1236 (с), 1215 (ос), 1186 (с), 1162 (ср), 1101 (ср), 1058 (ср), 1043 (сл), 1002 (ср), 990 (ср), 962 (сл), 935 (сл), 924 (с), 915 (с), 886 (с), 876 (с), 838 (сл), 821 (сл), 795 (с), 766 (с), 754 (сл), 700 (ср), 683 (ср), 643 (сл), 635 (ср), 587 (ср), 540 (сл), 529 (сл).

$^{\text{all}}\text{L}_2\text{GaBr}$ (**10**): $\text{AllHal} = \text{AllBr}$ (2 мл, 23 ммоль); время реакции – 4 дня. Выход 0.35 г (76%). Вычислено для $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{BrGaN}_2\text{O}_2$ (%): С, 70.30; Н, 8.54; Ga, 7.04; Br, 8.06. Найдено (%): С, 70.37; Н, 8.60; Ga, 7.00; Br, 8.01.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 0.94 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 0.96 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.04 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.06 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.07 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 1.33 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 2.48-2.59 (м., 4H, $\text{CH}_2-(\text{All})$), 2.65 (септет, 2H, 6.8, $\text{CH}(\text{i-Pr})$), 3.24 (септет, 2H, 6.8, $\text{CH}(\text{i-Pr})$), 3.71 (т., 2H, 4.2, HC_{sp^3}), 4.89 (д., 2H, 17.1, $\text{HCH}=(\text{All})$), 5.04 (д., 2H, 10.0, $\text{HCH}=(\text{All})$), 5.26-5.46 (м., 2H, $-\text{CH}=(\text{All})$), 5.98 (с., 2H, H_{amPh}), 7.07 (дд., 2H, 1.8, 7.3, H_{anyl}), 7.18 (т., 2H, 7.45 H_{anyl}), 7.22 (дд., 2H, 1.7, 7.7, H_{anyl}).

^{13}C ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 23.4, 25.0, 25.2, 25.7 ($\text{CH}_3(\text{i-Pr})$); 27.6, 28.4 ($\text{CH}(\text{i-Pr})$); 28.7, 30.3 ($\text{CH}_3(\text{t-Bu})$); 35.3, 37.0 ($\text{C}(\text{t-Bu})$); 36.8 ($\text{CH}_2-(\text{All})$); 42.7

(HC_{sp3}); 116.5 (CH_{amPh}); 120.4 (CH₂=(All)); 123.1, 124.0, 126.0 (CH_{anyl}); 130.2 (-CH=(All)); 133.9, 139.6 (C_{amPh}); 141.6, 143.1, 147.6 (C_{arom}); 165.7 (C=N), 172.2 (C-O).

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1633 (ос), 1584 (ос), 1549 (ос), 1446 (с), 1404 (с), 1396 (с), 1362 (с), 1327 (с), 1309 (с), 1261 (с), 1236 (с), 1214 (ос), 1186 (с), 1161 (с), 1101 (ср), 1057 (ср), 1043 (сл), 1004 (ср), 991 (с), 936 (ср), 917 (с), 887 (с), 876 (с), 837 (сл), 822 (сл), 797 (с), 766 (с), 754 (сл), 700 (ср), 683 (ср), 645 (сл), 635 (ср), 587 (ср), 539 (сл), 528 (сл).

^{all}**L₂GaI (11)**: AllHal = AllI (2 мл, 22 ммоль); время реакции – 1 день. Выход 0.31 г (64%). Вычислено для C₅₈H₈₄IGaN₂O₂ (%): C, 67.12; H, 8.16; Ga, 6.72; I, 12.23. Найдено (%): C, 67.21; H, 8.19; Ga, 6.65; I, 12.18.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ /м.д., J/Гц): 0.94 (с., 18H, CH₃(t-Bu)), 0.96 (д., 6H, 6.8, CH₃(i-Pr)), 1.03 (д., 6H, 6.9, CH₃(i-Pr)), 1.06 (д., 6H, 6.8, CH₃(i-Pr)), 1.07 (с., 18H, CH₃(t-Bu)), 1.33 (д., 6H, 6.8, CH₃(i-Pr)), 2.45-2.55 (м., 4H, CH₂-(All)), 2.65 (септет, 2H, 6.8, CH(i-Pr)), 3.30 (септет, 2H, 6.8, CH(i-Pr)), 3.71 (т., 2H, 4.2, HC_{sp3}), 4.90 (д., 2H, 17.0, HCH=(All)), 5.07 (д., 2H, 10.2, HCH=(All)), 5.29-5.45 (м., 2H, -CH=(All)), 5.97 (с., 2H, H_{amPh}), 7.07 (дд., 2H, 1.8, 7.3, H_{anyl}), 7.18 (т., 2H, 7.6, H_{anyl}), 7.22 (дд., 2H, 1.7, 7.5, H_{anyl}).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ /м.д.): 23.4, 24.8, 25.1, 25.8 (CH₃(i-Pr)); 27.9, 28.4 (CH(i-Pr)); 28.8, 30.3 (CH₃(t-Bu)); 35.3, 37.0 (C(t-Bu)); 36.7 (CH₂-(All)); 42.8 (HC_{sp3}); 116.6 (CH_{amPh}); 120.3 (CH₂=(All)); 123.2, 124.0, 126.1 (CH_{anyl}); 130.2

(-CH=(All)); 134.4, 139.6 (C_{amPh}); 141.7, 143.1, 147.3 (C_{arom}); 165.6 (C=N), 172.3 (C-O).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 1634 (с), 1581 (ос), 1549 (ос), 1535 (ос), 1443 (с), 1404 (с), 1395 (с), 1362 (с), 1324 (с), 1309 (ср), 1294 (ср), 1260 (с), 1246 (с), 1236 (с), 1213 (ос), 1185 (с), 1167 (ср), 1140 (ср), 1100 (ср), 1058 (сл), 1041 (сл), 1004 (ср), 991 (ср), 955 (сл), 936 (ср), 919 (с), 886 (с), 876 (с), 838 (сл), 822 (сл), 795 (с), 764 (с), 754 (сл), 700 (ср), 683 (ср), 637 (ср), 597 (сл), 587 (ср), 540 (сл), 529 (сл), 506 (сл), 484 (сл).

$^{\text{all}}\text{L}_2\text{InCl}$ (12): $\text{AllHal} = \text{AllCl}$ (2 мл, 24 ммоль); время реакции – 30 минут. Выход 0.19 г (42%). Вычислено для $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{ClInN}_2\text{O}_2$ (%): C, 70.25; H, 8.54; In, 11.58; Cl, 3.58. Найдено (%): C, 70.30; H, 8.59; In, 11.54; Cl, 3.56.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 0.99 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.00 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 1.02 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.06 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 1.09 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.32 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 2.52 (дд., 4H, 4.5, 6.9, $\text{CH}_2(\text{All})$), 2.63 (септет, 2H, 6.8, $\text{CH}(\text{i-Pr})$), 3.09 (септет, 2H, 6.8, $\text{CH}(\text{i-Pr})$), 3.71 (т., 2H, 4.2, $\text{HC}_{\text{sp}3}$), 4.87 (д., 2H, 16.9, $\text{HCH}(\text{All})$), 5.05 (д., 2H, 10.2, $\text{HCH}(\text{All})$), 5.21-5.32 (м., 2H, $-\text{CH}(\text{All})$), 6.00 (с., 2H, H_{amPh}), 7.07 (дд., 2H, 1.8, 7.2, H_{anlyl}), 7.18 (т., 2H, 7.2, H_{anlyl}), 7.21 (дд., 2H, 1.8, 7.2, H_{anlyl}).

^{13}C ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 23.7, 24.7, 25.2, 26.2 ($\text{CH}_3(\text{i-Pr})$); 27.9, 28.1 ($\text{CH}(\text{i-Pr})$); 28.6, 30.3 ($\text{CH}_3(\text{t-Bu})$); 35.5, 36.9 ($\text{C}(\text{t-Bu})$); 37.0 ($\text{CH}_2(\text{All})$); 42.7 ($\text{HC}_{\text{sp}3}$); 117.0 (CH_{amPh}); 120.8 ($\text{CH}_2(\text{All})$); 123.3, 123.9, 126.0 (CH_{anlyl}); 130.2

(-CH=(All)); 135.0, 140.0 (C_{amPh}); 141.3, 142.2, 148.7 (C_{arom}); 166.5 (C=N), 170.9 (C-O).

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 1634 (с), 1623 (с), 1569 (ос), 1540 (ос), 1525 (ос), 1393 (с), 1362 (с), 1351 (с), 1326 (ср), 1307 (ср), 1295 (сл), 1257 (с), 1245 (с), 1236 (с), 1213 (ос), 1186 (ср), 1163 (ср), 1138 (ср), 1100 (ср), 1057 (сл), 1042 (сл), 1025 (сл), 1002 (сл), 987 (ср), 954 (сл), 937 (сл), 918 (с), 885 (с), 872 (с), 835 (сл), 820 (сл), 793 (с), 762 (с), 753 (сл), 697 (сл), 672 (ср), 640 (сл), 628 (сл), 580 (ср), 536 (сл), 530 (сл), 500 (сл), 481 (сл).

$^{\text{all}}\text{L}_2\text{InI}$ (**13**): AllHal = AllI (2 мл, 22 ммоль); время реакции – 10 минут. Выход 0.3 г (59%). Вычислено для $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{InN}_2\text{O}_2$ (%): C, 64.32; H, 7.82; In, 10.60; I, 11.72. Найдено (%): C, 64.37; H, 7.85; In, 10.57; I, 11.70.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 0.98 (д., 6H, 6.7, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.00 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 1.03 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.06 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 1.08 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.31 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 2.52 (м., 4H, $\text{CH}_2(\text{All})$), 2.57-2.68 (м., 2H, $\text{CH}(\text{i-Pr})$), 3.10 (септет, 2H, 6.7, $\text{CH}(\text{i-Pr})$), 3.71 (т., 2H, 4.2, HC_{sp_3}), 4.87 (д., 2H, 16.8, $\text{HCH}(\text{All})$), 5.05 (д., 2H, 10.2, $\text{HCH}(\text{All})$), 5.21-5.31 (м., 2H, $-\text{CH}(\text{All})$), 5.99 (с., 2H, H_{amPh}), 7.07 (дд., 2H, 1.8, 7.2, H_{anyl}), 7.18 (т., 2H, 7.2, H_{anyl}), 7.20 (дд., 2H, 1.8, 7.2, H_{anyl}).

^{13}C ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 23.7, 24.7, 25.2, 26.2 ($\text{CH}_3(\text{i-Pr})$); 27.9, 28.1 ($\text{CH}(\text{i-Pr})$); 28.6, 30.3 ($\text{CH}_3(\text{t-Bu})$); 35.5, 36.9 ($\text{C}(\text{t-Bu})$); 37.0 ($\text{CH}_2(\text{All})$); 42.7 (HC_{sp_3}); 117.0 (CH_{amPh}); 120.8 ($\text{CH}_2(\text{All})$); 123.3, 123.9, 126.0, 126.9 (CH_{anyl}); 130.2

(-CH=(All)); 134.1, 135.0 (C_{amPh}); 140.0, 141.3, 142.2, 145.5, 148.7, 149.1 (C_{arom}); 166.5 (C=N), 170.9 (C-O).

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 1634 (с), 1569 (ос), 1539 (ос), 1525 (ос), 1442 (с), 1394 (с), 1361 (с), 1325 (ср), 1309 (ср), 1295 (сл), 1258 (с), 1235 (с), 1214 (ос), 1187 (ср), 1164 (ср), 1138 (ср), 1099 (ср), 1058 (сл), 1042 (сл), 1026 (сл), 998 (сл), 989 (ср), 954 (сл), 940 (сл), 917 (с), 885 (ср), 871 (с), 832 (сл), 821 (сл), 793 (с), 761 (с), 752 (сл), 724 (сл), 697 (сл), 671 (ср), 641 (сл), 628 (сл), 577 (ср), 536 (сл), 526 (сл), 499 (сл), 480 (сл).

Синтез комплексов **14** и **15**

$\text{Phall-L}_2\text{GaBr}$ (14**):** К раствору комплекса **2** (0.46 г, 0.46 ммоль) в THF (15 мл) добавили навеску 1-фенил-3-бром-пропена-1 (0.18 г, 0.92 ммоль) в том же растворителе (5 мл). В течение пяти минут цвет реакционной смеси изменился с бледно- на интенсивно-желтый, а также выпало значительное количество белого осадка бромида натрия. THF удалили из реакционной смеси при пониженном давлении, сухой остаток растворили в гексане. Реакционную смесь отделяли от осадка NaBr фильтрацией. Комплекс **14** выделен из реакционной смеси в виде желтого мелко-кристаллического порошка, сформировавшегося при медленном упаривании растворителя. Выход 0.28 г (55%).

Вычислено для $\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{BrGaN}_2\text{O}_2$ (%): C, 73.55; H, 8.11; Ga, 6.10; Br, 6.99. Найдено (%): C, 73.61; H, 8.14; Ga, 6.07; Br, 6.96.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 0.33 (д., 6H, 6.7, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 0.97 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 0.93 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.06 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.08 (д., 6H, 6.8, $\text{CH}_3(\text{i-Pr})$), 1.09 (с., 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$), 2.67 (м., 2H, $\text{CH}(\text{i-Pr})$), 2.77 (м.,

2H, CH(i-Pr)), 2.92-3.05 (м., 4H, CH₂-(All)), 3.76 (т., 2H, 4.0, HC_{sp3}), 5.99 (с., 2H, H_{amPh}), 6.02-6.09 (м., 2H, -CH=(All)), 6.20-6.27 (м., 2H, -CH=(All)), 7.04 (дд., 2H, 1.9, 7.1, H_{anyl}), 7.10 (м., 1H, H_{Ph}), 7.13 (дд., 2H, 1.9, 7.1, H_{anyl}), 7.17 (м., 2H, H_{anyl}), 7.29 (т., 2H, 7.6, H_{Ph}), 7.55 (д., 2H, 7.6, H_{Ph}).

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1632 (ос), 1582 (ос), 1547 (ос), 1497 (ср), 1444 (ос), 1405 (ос), 1361 (с), 1343 (ср), 1326 (ср), 1313 (ср), 1260 (с), 1247 (с), 1227 (ос), 1214 (ос), 1168 (с), 1102 (сл), 1081 (сл), 1057 (сл), 1026 (сл), 993 (ср), 982 (сл), 967 (с), 938 (ср), 914 (сл), 886 (с), 851 (сл), 827 (ср), 806 (сл), 795 (с), 763 (ср), 753 (ср), 740 (ср), 712 (ср), 690 (ср), 634 (сл), 605 (сл), 588 (ср), 553 (сл), 533 (сл), 506 (сл).

^{Phall}L₂InBr (15): К раствору комплекса **3** (0.54 г, 0.46 ммоль) в THF (15 мл) добавили навеску 1-фенил-3-бром-пропена-1 (0.18 г, 0.92 ммоль) в том же растворителе (5 мл). Дальнейший синтез аналогичен синтезу комплекса **14**. Мелко-кристаллический порошок **15** сформировался при медленном упаривании пентана. Выход 0.35 г (63%).

Вычислено для C₇₀H₉₂BrInN₂O₂ (%): C, 70.76; H, 7.80; In, 9.66; Br, 6.72. Найдено (%): C, 70.81; H, 7.83; In, 9.63; Br, 6.68.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 20°C, δ /м.д., J/Гц): 0.31 (д., 6H, 6.7, CH₃(i-Pr)), 0.97 (д., 6H, 6.8, CH₃(i-Pr)), 1.04 (с., 18H, CH₃(t-Bu)), 1.05 (д., 6H, 6.8, CH₃(i-Pr)), 1.07 (д., 6H, 6.8, CH₃(i-Pr)), 1.09 (с., 18H, CH₃(t-Bu)), 2.65 (септет, 2H, 6.7, CH(i-Pr)), 2.73-2.78 (м., 2H, HCH-(All)), 2.79 (м., 2H, CH(i-Pr)), 2.94-3.01 (м., 2H, HCH-(All)), 3.77 (т., 2H, 4.1, HC_{sp3}), 5.91-5.99 (м., 2H, -CH=(All)), 6.03 (с., 2H, H_{amPh}), 6.23 (д., 2H, 15.9, -CH=(All)), 7.06 (дд., 2H, 1.9, 7.2, H_{anyl}), 7.10 (м., 1H, H_{Ph}), 7.13 (дд., 2H, 1.9, 7.2, H_{anyl}), 7.19 (т., 2H, 7.2, H_{anyl}), 7.32 (т., 2H, 7.6, H_{Ph}), 7.48 (д., 2H, 7.6, H_{Ph}).

^{13}C ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 23.7, 23.8, 25.0, 25.5 ($\text{CH}_3(\text{i-Pr})$); 27.9, 28.2 ($\text{CH}(\text{i-Pr})$); 28.6, 30.6 ($\text{CH}_3(\text{t-Bu})$); 35.9, 36.8 ($\text{C}(\text{t-Bu})$); 36.9 ($\text{CH}_2-(\text{All})$); 42.9 (HC_{sp^3}); 117.5 (CH_{amPh}); 123.1 ($\text{CH}_2=(\text{All})$); 123.3, 124.0, 126.0 (CH_{anil}); 126.8 ($-\text{CH}=(\text{All})$); 127.0, 128.5 (C_{amPh}); 132.9, 135.5, 137.1, 139.7, 141.0, 142.5, 148.3 (C_{arom}); 166.0 ($\text{C}=\text{N}$), 171.7 ($\text{C}-\text{O}$).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 1629 (с), 1566 (ос), 1534 (ос), 1495 (ср), 1395 (с), 1361 (с), 1342 (ср), 1323 (ср), 1257 (с), 1244 (с), 1229 (с), 1212 (с), 1198 (ср), 1170 (с), 1102 (сл), 1081 (сл), 1055 (сл), 1025 (сл), 989 (сл), 983 (сл), 964 (ср), 936 (ср), 885 (ср), 876 (ср), 823 (сл), 793 (с), 763 (ср), 753 (сл), 738 (сл), 730 (сл), 710 (ср), 691 (сл), 673 (сл), 622 (сл), 601 (сл), 581 (сл), 552 (сл), 533 (сл), 499 (сл).

Синтез бис-о-иминосемихиноновых комплексов металлов 13 группы

imSQ_2GaMe (17)

Метод 1. Раствор комплекса **1** (0.3 г, 0.32 ммоль) в диэтиловом эфире подвергли воздействию кислорода (50 мл). Реакционную смесь перемешивали 15 минут, при этом цвет смеси изменился с бледно-желтого на темно-зеленый. Кристаллизация комплекса **17** была осуществлена при медленном упаривании растворителя. Выход 0.21 г (77%).

Вычислено для $\text{C}_{53}\text{H}_{77}\text{GaN}_2\text{O}_2$ (%): С, 75.43; Н, 9.20; Ga, 8.26; N, 3.32. Найдено (%): С, 75.25; Н, 9.42; Ga, 8.89; N, 3.24.

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 1586 (с), 1534 (сл), 1509 (сл), 1475 (с), 1440 (с), 1389 (с), 1361 (с), 1356 (с), 1337 (с), 1321 (с), 1308 (ср), 1299 (сл), 1270 (сл), 1255 (с), 1245 (ср), 1219 (сл), 1200 (с), 1194 (ср), 1172 (с), 1165 (ср), 1151 (сл), 1121

(с), 1111 (с), 1101 (с), 1076 (сл), 1057 (ср), 1042 (сл), 1028 (с), 995 (с), 972 (сл), 937 (ср), 914 (с), 889 (ср), 879 (с), 862 (с), 845 (сл), 823 (ср), 800 (с), 780 (ср), 768 (с), 745 (ср), 716 (ср), 696 (сл), 670 (ср), 650 (сл), 636 (ср), 613 (сл), 580 (ср), 554 (ср), 540 (сл), 527 (сл), 499 (сл), 478 (сл), 465 (сл).

Метод 2. К раствору **1** (0.51 г, 0.46 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили 0.11 г тетраметилтиурамдисульфида (0.46 ммоль) в этом же растворителе (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при 50°C в течение часа, при этом цвет раствора менялся с бледно-желтого на ярко-зеленый и выпадал белый осадок бис-дитиокарбамата метилгаллия(III) (**23**). Толуол удалили из реакционной смеси при пониженном давлении. Остаток растворили в гексане, полученный раствор отфильтровали на стеклянном фильтре Шотта №4. Фильтрат выдерживали при -20°C в течение суток. Образовавшиеся зеленые кристаллы **17** отделили от маточного раствора декантацией и высушили при пониженном давлении. Выход 0.22 г (77%).

Белый осадок SS_2GaMe (**23**) промыли гексаном. Выход **23** 0.12 г (81%).

Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{GaN}_2\text{S}_4$ (%): C, 25.85; H, 4.65; Ga, 21.44; S, 39.44.
Найдено (%): C, 25.92; H, 4.71; Ga, 21.40; S, 39.47.

^1H ЯМР (200 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 1.25 (с., 3H, Me), 3.62 (с., 12H, MeN).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 1642 (сл), 1626 (сл), 1490 (с), 1396 (ср), 1365 (с), 1253 (ср), 1237 (с), 1151 (ср), 1120 (ср), 1042 (сл), 970 (с), 882 (сл), 849 (ср), 641 (сл), 568 (ср), 565 (ср), 542 (ср), 485 (сл).

Метод 3. Свежеприготовленный раствор imSQNa (0.40 г, 1.055 ммоль) в THF (25 мл) добавили к раствору MeGaI_2 (0.18 г, 0.528 ммоль) в том же растворителе

(10 мл). Реакционная смесь моментально окрасилась в темно-зеленый цвет. THF удалили при пониженном давлении, твердый остаток растворили в гексане (25 мл). Реакционную смесь отделили от осадка галогенида натрия фильтрацией. Зеленый мелкокристаллический продукт **17** был получен при медленном испарении растворителя. Выход 0.37 г(83%).

imSQ₂GaI (18)

Метод 1. К раствору imSQNa (0.32 г, 0.79 ммоль) в THF (20 мл) добавили раствор GaI₃ (0.18 г, 0.4 ммоль) в этом же растворителе. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут при 20°C, при этом цвет раствора изменился с ярко-синего на темно-зеленый. Дальнейший синтез аналогичен синтезу комплекса **17** (метод 3). Кристаллизацию комплекса **18** проводили при медленном испарении гексана. Выход продукта в виде зеленых кристаллов составил 0.31 г (84%).

Вычислено для C₅₂H₇₄IGaN₂O₂ (%): C, 65.34; H, 7.80; Ga, 7.29; I, 13.28. Найдено (%): C, 65.38; H, 7.86; Ga, 7.21; I, 13.22.

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1586 (с), 1435 (с), 1359 (с), 1334 (с), 1321 (с), 1307 (сл), 1255 (с), 1222 (сл), 1201 (ср), 1174 (ср), 1110 (ср), 1058 (сл), 1042 (сл), 1028 (ср), 996 (ср), 973 (сл), 936 (сл), 916 (ср), 891 (ср), 880 (ср), 864 (ср), 824 (ср), 800 (с), 777 (сл), 768 (ср), 744 (сл), 710 (сл), 675 (ср), 649 (сл), 642 (сл), 613 (сл), 582 (сл), 539 (сл), 528 (сл), 499 (сл), 483 (сл), 464 (сл), ЭПР (150 К, толуол): $|D| = 220$ Э, $|E| = 6$ Э, $A_x = 0$, $A_y = 15.6$ Э, $A_z = 15.6$ Э.

Метод 2. К раствору комплекса **4** (0.54 г, 0.46 ммоль) в толуоле (20 мл) добавили раствор тетраметилтиурамдисульфида (0.11 г, 0.46 ммоль) в том же растворителе (10 мл) при -10°C. Реакционную смесь нагрели до 20°C и

перемешивали при этой температуре в течение 10 минут. Цвет раствора изменился с бледно-желтого на зеленый. Толуол удалили из реакционной смеси при пониженном давлении. Остаток растворили в гексане, при этом наблюдали образование бледно-желтого осадка бис-дитиокарбамата йодогаллия (**24**). Полученный раствор отфильтровали на стеклянном фильтре Шотта № 4. Кристаллизацию комплекса **18** проводили при медленном испарении растворителя. Выход 0.21 г (65%).

Бледно-желтый осадок SS_2GaI (**24**) промыли гексаном. Выход **24** 0.17 г (85%).

Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{GaIN}_2\text{S}_4$ (%): C, 16.49; H, 2.77; Ga, 15.95; S, 29.35; I, 29.04. Найдено (%): C, 16.59; H, 2.88; Ga, 15.86; S, 29.31; I, 28.96.

^1H ЯМР (200 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 3.40 (с., 12H, MeN).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 1625 (сл), 1608 (сл), 1526 (с), 1395 (с), 1249 (ср), 1238 (ср), 1156 (ср), 978 (ср), 848 (сл).

Метод 3. Раствор комплекса **1** (0.51 г, 0.46 ммоль) в эфире (20 мл) прилили к 0.11 г йода (0.46 ммоль) при -10°C. Реакционную смесь нагрели до 20°C и перемешивали при этой температуре в течение минуты, при этом цвет раствора изменился с бледно-желтого на зеленый. Эфир удалили из реакционной смеси при пониженном давлении. Остаток растворили в гексане, при этом наблюдали образование желтого осадка. Полученный раствор отфильтровали на стеклянном фильтре Шотта № 4. Кристаллизацию комплекса **18** проводили при медленном испарении растворителя. Выход 0.20 г (62%).

imSQ₂GaBr (19)

Метод 1. Раствор комплекса **4** (0.54 г, 0.46 ммоль) в толуоле (30 мл) прилили к 0.33 г HgBr₂ (0.92 ммоль), при этом цвет реакционной смеси изменился с бледно-желтого на темно-зеленый и выпал желтый осадок Hg₂I₂. Полученный раствор отфильтровали на стеклянном фильтре Шотта № 4. Толуол удалили из реакционной смеси при пониженном давлении. Остаток растворили в гексане и отфильтровали от белого осадка GaBr₃ на стеклянном фильтре Шотта № 4. Комплекс **19** выделен в виде темно-зеленого кристаллического порошка при медленном испарении растворителя. Выход 0.29 г (68%).

Вычислено для C₅₄H₇₉BrGa₂N₂O_{2.5} (%): C, 68.57; H, 8.42; Ga, 7.37; Br, 8.45. Найдено (%): C, 68.81; H, 8.66; Ga, 7.32; Br, 8.41.

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1585 (ср), 1438 (с), 1361 (с), 1334 (ср), 1322 (ср), 1253 (ср), 1199 (сл), 1172 (ср), 1118 (ср), 1109 (ср), 1058 (сл), 1028 (сл), 996 (сл), 937 (сл), 916 (ср), 891 (сл), 881 (сл), 862 (сл), 845 (сл), 824 (сл), 800 (ср), 778 (сл), 770 (сл), 675 (сл), 649 (сл), 643 (сл), 613 (сл), 583 (сл), 540 (сл), 527 (сл), 502 (сл), 486 (сл), 463 (сл).

Метод 2. Раствор комплекса **1** (0.51 г, 0.46 ммоль) в THF (30 мл), прилили к 0.33 г HgBr₂ (0.92 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов при 50°C, при этом цвет раствора менялся с бледно-желтого на темно-зеленый и выпадал мелкодисперсный белый осадок. THF удалили при пониженном давлении, сухой остаток растворили в гексане. Полученный раствор отфильтровали на стеклянном фильтре Шотта № 4. Кристаллизацию комплекса **19** проводили из эфира при медленном испарении растворителя. Выход 0.18 г (50%).

Метод 3. К раствору imSQNa (0.32 г, 0.79 ммоль) в THF (20 мл) прилили раствор GaBr_3 (0.12 г, 0.4 ммоль) в этом же растворителе (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут при 20°C, при этом цвет раствора изменился с ярко-синего на темно-зеленый. Дальнейший синтез аналогичен синтезу комплекса **17** (метод 3). Кристаллизацию комплекса **19** проводили из эфира при медленном испарении растворителя. Выход 0.30 г (83%).

imSQ_2GaCl (20**)**

Метод 1. Раствор комплекса **4** (0.54 г, 0.46 ммоль) в толуоле (30 мл) прилили к 0.25 г HgCl_2 (0.92 ммоль), при этом цвет реакционной смеси изменился с бледно-желтого на темно-зеленый и выпал желтый осадок Hg_2I_2 . Полученный раствор отфильтровали на стеклянном фильтре Шотта № 4. Толуол удалили из реакционной смеси при пониженном давлении. Остаток растворили в гексане и отфильтровали от белого осадка GaCl_3 на стеклянном фильтре Шотта № 4. Комплекс **20** был выделен в виде темно-зеленого кристаллического порошка при медленном испарении растворителя. Выход 0.24 г (59%).

Вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{74}\text{ClGaN}_2\text{O}_2$ (%): C, 72.26; H, 8.63; Ga, 8.07; Cl, 4.10.
Найдено (%): C, 72.32; H, 8.70; Ga, 8.01; Cl, 4.04.

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 1583 (с), 1439 (с), 1363 (с), 1359 (с), 1336 (с), 1321 (ср), 1253 (с), 1200 (ср), 1173 (ср), 1108 (ср), 1057 (сл), 1044 (сл), 1030 (ср), 995 (ср), 938 (сл), 917 (ср), 890 (ср), 882 (ср), 863 (ср), 825 (сл), 801 (с), 777 (сл), 768 (ср), 712 (сл), 676 (сл), 650 (сл), 643 (сл), 614 (сл), 582 (сл), 540 (сл), 528 (сл), 501 (сл), 486 (сл), 463 (сл). ЭПР (150 К, толуол): $|D| = 222$ Э.

Метод 2. Раствор комплекса **1** (0.51 г, 0.46 ммоль) в THF (30 мл), прилили к 0.25 г HgCl_2 (0.92 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов при 50°C, при этом цвет раствора менялся с бледно-желтого на темно-зеленый и выпадал мелкодисперсный белый осадок. THF удалили при пониженном давлении, сухой остаток растворили в гексане. Полученный раствор отфильтровали на стеклянном фильтре Шотта № 4. Кристаллизацию комплекса **20** проводили из гексана при медленном испарении растворителя. Выход 0.10 г (26%).

Метод 3. К раствору imSQNa (0.43 г, 1.06 ммоль) в THF (20 мл) прилили раствор GaCl_3 (2 мл, 0.53 ммоль) в этом же растворителе. Дальнейший синтез аналогичен синтезу комплекса **17** (метод 3). Выход 0.40 г (88%).

$\text{imSQ}_2\text{AlI (25)} \cdot 0.75\text{THF}$

К темно-синему раствору imSQNa (0.40 г, 1.055 ммоль) в THF (25 мл) добавили раствор AlI_3 (0.22 г, 0.528 ммоль) в этом же растворителе (10 мл). Дальнейший синтез аналогичен синтезу комплекса **17** (метод 3). Комплекс **$25 \cdot 0.75\text{THF}$** выделен из реакционной смеси в виде зеленого кристаллического порошка при медленном испарении гексана и выдерживании концентрированного раствора при -18°C в течение нескольких часов. Выход продукта составил 0.28 г (55%).

Вычислено для $\text{C}_{55}\text{H}_{80}\text{IAIN}_2\text{O}_{2.75}$ (%): C, 68.30; H, 8.34; Al, 2.79; I, 13.12. Найдено (%): C, 68.34; H, 8.37; Al, 2.76; I, 13.09.

EI-MS: m/z 912 (100%), 913 (54.4%), 914 (15.2%) $[\text{M}^+]$.

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 1584 (с), 1527 (сл), 1436 (ос), 1360 (с), 1330 (с), 1255 (с), 1200 (ср), 1176 (ср), 1110 (ср), 1058 (сл), 1031 (ср), 995 (ср), 935 (сл), 919 (ср), 892 (с), 880 (ср), 862 (ср), 829 (ср), 802 (с), 768 (ср), 717 (ср), 690 (ср), 651 (ср), 620 (сл), 590 (ср), 557 (ср), 503 (сл), 479 (ср), 471 (ср). ЭПР (120 К, толуол): $|D| = 253 \text{ Э}$, $|E| = 3 \text{ Э}$.

imSQ₂AlNCS (26)

Раствор комплекса imSQ₂AlI (25) (0.5 г, 0.528 ммоль) в THF (25 мл) добавили к 0.51 г роданида калия (5.28 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 часов. THF удалили из реакционной смеси при пониженном давлении, сухой остаток растворили в гексане (25 мл). Реакционную смесь отделили от избытка KSCN и осадка KI фильтрацией. Комплекс **26** выделен из реакционной смеси в виде зеленого кристаллического порошка при медленном испарении растворителя. Выход продукта составил 0.24 г (53%).

Вычислено для C₅₃H₇₄AlN₃O₂S (%): C, 75.40; H, 8.84; Al, 3.20; S, 3.80. Найдено (%): C, 75.43; H, 8.87; Al, 3.17; S, 3.77.

EI-MS: m/z 843 (100%), 844 (56.7%), 845 (21.3%) [M⁺].

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 2089 (ос), 1582 (ср), 1538 (сл), 1522 (сл), 1429 (с), 1390 (ср), 1363 (ср), 1326 (с), 1256 (ср), 1200 (сл), 1177 (сл), 1105 (сл), 1060 (сл), 1027 (сл), 996 (сл), 965 (сл), 936 (сл), 918 (ср), 893 (ср), 881 (сл), 866 (сл), 827 (ср), 794 (ср), 777 (сл), 767 (ср), 691 (сл), 650 (сл), 617 (сл), 592 (сл), 555 (ср), 505 (сл), 493 (ср), 479 (ср). ЭПР (120 К, толуол): $|D| = 236 \text{ Э}$, $|E| = 5 \text{ Э}$.

imSQ₂AlN₃ (27) · 0.5THF

Раствор комплекса imSQ₂AlI (25) (0.5 г, 0.528 ммоль) в THF (25 мл) добавили к 0.34 г азида натрия (5.28 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение двух суток. THF удалили из реакционной смеси при пониженном давлении, сухой остаток растворили в гексане (25 мл). Реакционную смесь отделили от избытка NaN₃ и осадка NaI фильтрацией. Полученный раствор выдерживали при -18°C в течение нескольких часов. Комплекс **27·0.5THF** выделен из реакционной смеси в виде зеленого кристаллического порошка. Выход продукта составил 0.25 г (54%).

Вычислено для C₅₄H₇₈AlN₅O_{2.5} (%): C, 75.05; H, 9.10; Al, 3.12. Найдено (%): C, 75.10; H, 9.14; Al, 3.09.

EI-MS: m/z 827 (100%), 828 (59.7%), 829 (17.4%) [M⁺].

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 2121 (ос), 1583 (с), 1438 (ос), 1363 (с), 1334 (с), 1256 (с), 1202 (ср), 1175 (ср), 1107 (ср), 1073 (сл), 1057 (сл), 1028 (ср), 995 (ср), 937 (ср), 918 (с), 893 (с), 881 (ср), 862 (ср), 827 (ср), 800 (с), 769 (ср), 746 (сл), 684 (ср), 653 (ср), 618 (сл), 589 (ср), 549 (с), 522 (с), 504 (ср), 483 (ср). ЭПР (120 К, толуол): |D| = 228 Э, |E| = 5 Э.

imSQ₂GaEt (28)

К темно-синему раствору imSQNa (0.40 г, 1.055 ммоль) в THF (25 мл) добавили раствор EtGaI₂ (0.19 г, 0.528 ммоль) в этом же растворителе (10 мл), при этом реакционная смесь окрасилась в темно-зеленый цвет. Дальнейший синтез

аналогичен синтезу комплекса **17** (метод 3). Выход продукта составил 0.26 г (57%).

Вычислено для $C_{54}H_{79}GaN_2O_2$ (%): C, 75.60; H, 9.28; Ga, 8.13. Найдено (%): C, 75.89; H, 9.32; Ga, 8.10.

EI-MS: m/z 856 (100%), 857 (66.8%), 858 (95.2%) 859 (48.0%), 860 (19.3%) [M+].

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 1586 (с), 1438 (ос), 1355 (с), 1337 (с), 1320 (с), 1256 (с), 1219 (сл), 1199 (ср), 1171 (ср), 1111 (ср), 1101 (ср), 1057 (сл), 1042 (сл), 1028 (ср), 995 (ср), 972 (сл), 963 (сл), 937 (сл), 914 (ср), 888 (ср), 879 (ср), 862 (ср), 821 (сл), 799 (с), 768 (ср), 742 (сл), 707 (сл), 669 (сл), 650 (сл), 632 (сл), 612 (сл), 580 (сл), 529 (ср), 499 (сл), 479 (сл).

imSQ₂GaNCS (29) · 0.5pentane

Раствор комплекса imSQ₂GaI (**18**) (0.5 г, 0.528 ммоль) в THF (25 мл) добавили к 0.51 г роданида калия (5.28 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение недели. Дальнейший синтез аналогичен синтезу комплекса **26**. Комплекс **29·0.5pentane** выделен из реакционной смеси в виде зеленого кристаллического порошка при медленном испарении пентана. Выход продукта составил 0.25 г (53%).

Вычислено для $C_{55.5}H_{80}GaN_3O_2S$ (%): C, 72.22; H, 8.74; Ga, 7.55; S, 3.47. Найдено (%): C, 72.51; H, 8.77; Ga, 7.52; S, 3.45.

EI-MS: m/z 885 (100%), 886 (58.9%), 887 (82.1%) 888 (42.6%), 889 (12.4%) [M+].

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 2090 (ос), 1584 (с), 1432 (ос), 1392 (с), 1362 (с), 1333 (с), 1255 (с), 1200 (ср), 1176 (ср), 1106 (ср), 1059 (сл), 1044 (сл), 1027 (ср), 995 (ср), 966 (сл), 936 (ср), 917 (с), 894 (ср), 881 (ср), 863 (ср), 823 (ср), 794 (с), 775 (сл), 766 (с), 743 (сл), 709 (сл), 676 (ср). ЭПР (120 К, толуол): $|D| = 229$ Э, $|E| = 2$ Э.

imSQ₂GaN₃ (30)

Раствор комплекса imSQ₂GaI (**18**) (0.5 г, 0.528 ммоль) в THF (25 мл) добавили к 0.34 г азидата натрия (5.28 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение пяти суток. Дальнейший синтез аналогичен синтезу комплекса **27**. Комплекс **30** выделен из реакционной смеси в виде зеленого кристаллического порошка. Выход продукта составил 0.20 г (43%).

Вычислено для C₅₂H₇₄GaN₅O₂ (%): C, 71.71; H, 8.56; Ga, 8.01. Найдено (%): C, 71.97; H, 8.58; Ga, 7.97.

EI-MS: m/z 869 (100%), 870 (50.1%), 871 (73.8%), 872 (34.3%), 873 (8.2%) [M⁺].

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 2095 (ос), 1585 (с), 1438 (ос), 1360 (с), 1337 (с), 1322 (с), 1297 (с), 1257 (с), 1221 (сл), 1201 (ср), 1174 (ср), 1109 (ср), 1058 (сл), 1042 (сл), 1028 (ср), 995 (ср), 975 (сл), 935 (сл), 917 (ср), 892 (ср), 881 (сл), 863 (ср), 823 (сл), 800 (с), 778 (сл), 767 (ср), 744 (сл), 728 (сл), 710 (сл), 676 (сл), 665 (сл), 649 (сл), 642 (сл), 614 (сл), 583 (сл). ЭПР (120 К, толуол): $|D| = 226$ Э, $|E| = 2$ Э.

imSQ₂GaOPh (31)

Раствор комплекса imSQ₂GaI (**18**) (0.5 г, 0.528 ммоль) в THF (25 мл) добавили к раствору фенолята натрия (0.06 г, 0.528 ммоль) в том же растворителе (10 мл).

Практически сразу раствор окрасился в темно-зеленый цвет. Реакционную смесь перемешивали при 50°C в течение получаса. THF удалили из реакционной смеси при пониженном давлении, сухой остаток растворили в эфире (25 мл). Реакционную смесь отделили от осадка NaI фильтрацией, после чего сменили растворитель на пентан и выдерживали полученный раствор при -18°C в течение нескольких часов. Комплекс **31** выделен из реакционной смеси в виде темно-зеленых ромбических кристаллов. Выход продукта составил 0.19 г (40%).

Вычислено для $C_{58}H_{79}GaN_2O_3$ (%): C, 75.56; H, 8.64; Ga, 7.56. Найдено (%): C, 75.60; H, 8.69; Ga, 7.51.

EI-MS: m/z 920 (100%), 921 (64.9%), 922 (86.5%) 923 (45.4%), 924 (11.9%) [M+].

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1591 (с), 1493 (с), 1444 (ос), 1433 (ос), 1360 (с), 1334 (ср), 1321 (ср), 1284 (с), 1270 (ср), 1254 (ср), 1199 (ср), 1172 (ср), 1160 (ср), 1110 (ср), 1101 (ср), 1066 (сл), 1057 (сл), 1028 (ср), 998 (ср), 936 (сл), 915 (ср), 892 (сл), 879 (ср), 865 (с), 824 (сл), 796 (ср), 778 (сл), 766 (ср), 755 (ср), 709 (сл), 693 (ср), 675 (сл), 652 (сл), 640 (сл), 611 (сл), 583 (сл), 542 (сл), 526 (сл), 501 (сл), 480 (сл),

Взаимодействие $imSQ_2GaI$ (18**) с $Hg(CF_3)_2$**

Раствор комплекса $imSQ_2GaI$ (**18**) (0.5 г, 0.528 ммоль) в THF (25 мл) добавили к раствору бис(трифторметил)ртути (0.9 г, 2.64 ммоль) в том же растворителе (10 мл). При этом цвет раствора лишь незначительно изменился (стал темно-зеленым). THF удалили из реакционной смеси при пониженном давлении, сухой остаток растворили в гексане (25 мл). Реакционную смесь перемешивали при 50°C

в течение получаса, после чего сменили растворитель на пентан. Реакционную смесь отделили от избытка $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ фильтрацией. При медленном упаривании растворителя сформировались зеленые кристаллы, РСА которых показал, что элементарная ячейка содержит сокристаллизат комплексов $\text{imSQ}_2\text{Ga(I)Hg}(\text{CF}_3)_2$ (**32**) и $\text{imSQ}_2\text{Ga(F)Hg}(\text{CF}_3)_2$ (**33**) в соотношении 7:93.

imSQ_2InMe (34**)**

Свежеприготовленный раствор imSQNa (0.40 г, 1.055 ммоль) в THF (25 мл) добавили к раствору MeInI_2 (0.2 г, 0.528 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционная смесь моментально окрасилась в темно-зеленый цвет. Дальнейший синтез аналогичен синтезу комплекса **17** (метод 3). Зеленый мелкокристаллический продукт **35** был получен при выдерживании раствора при -18°C в течение нескольких часов. Выход 0.36 г(77%).

Вычислено для $\text{C}_{53}\text{H}_{77}\text{InN}_2\text{O}_2$ (%): C, 71.60; H, 8.73; In, 12.92; N, 3.15. Найдено (%): C, 71.64; H, 8.77; In, 12.89; N, 3.13.

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 1589 (с), 1522 (сл), 1437 (ос), 1365 (с), 1354 (с), 1332 (с), 1318 (ср), 1255 (с), 1197 (ср), 1172 (ср), 1122 (с), 1114 (ср), 1100 (ср), 1075 (сл), 1056 (сл), 1042 (сл), 1026 (ср), 993 (ср), 937 (сл), 910 (ср), 874 (ср), 863 (ср), 819 (сл), 799 (с), 777 (сл), 766 (ср), 741 (сл), 708 (сл), 664 (сл), 650 (сл), 628 (сл), 609 (сл), 573 (сл), 537 (сл), 526 (сл), 499 (ср), 477 (сл).

Взаимодействие imSQNa с $\text{In}(\text{Br})\text{CHBr}_2$ (2:1)

Свежеприготовленный раствор imSQNa (0.40 г, 1.055 ммоль) в THF (25 мл) добавили к раствору $\text{In}(\text{Br})\text{CHBr}_2$ (0.26 г, 0.528 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционная смесь моментально окрасилась в темно-зеленый цвет. THF

удалили при пониженном давлении, твердый остаток растворили в гексане (25 мл). Реакционную смесь отделили от осадков NaI и NaBr фильтрацией. При медленном упаривании гексана в фильтрате образовался зеленый кристаллический осадок, РСА которого показал, что в данной реакции образуются сокристаллизат комплексов $\text{imSQ}_2\text{InCHBr}_2$ (**36**), imSQ_2InI (**37**) и imSQ_2InBr (**38**) в процентном соотношении 8: 58: 34.

imSQ_2InBr (38**)**

К раствору комплекса **3** (0.54 г, 0.46 ммоль) в THF (15 мл) добавили навеску HgBr_2 (0.33 г, 0.92 ммоль) в том же растворителе (10 мл), при этом цвет раствора мгновенно изменился с бледно-желтого на темно-зеленый. Реакционную смесь нагрели до 50°C и выдерживали при этой температуре в течение часа, после чего THF удалили из реакционной смеси при пониженном давлении, а сухой остаток растворили в гексане (25 мл). Реакционную смесь отделяли от осадков NaBr и Hg_2Br_2 фильтрацией. При выдерживании фильтрата при температуре -18°C сформировался зеленый мелко-кристаллический порошок **38**. Выход 0.26 г (59%).

Вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{74}\text{BrInN}_2\text{O}_2$ (%): C, 65.48; H, 7.82; In, 12.04; Br, 8.38.
Найдено (%): C, 65.53; H, 7.88; In, 12.01; Br, 8.36.

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 1587 (с), 1430 (ос), 1364 (с), 1355 (с), 1333 (с), 1319 (с), 1253 (с), 1201 (ср), 1170 (ср), 1112 (ср), 1101 (ср), 1074 (сл), 1054 (сл), 1040 (сл), 1029 (ср), 994 (ср), 936 (сл), 913 (ср), 889 (сл), 875 (ср), 861 (ср), 820 (сл), 797 (с), 775 (сл), 767 (ср), 670 (сл), 651 (сл), 632 (сл), 607 (сл), 577 (сл), 541 (сл), 530 (сл), 496 (сл), 483 (сл).

imSQ₂InCl (39)

Раствор комплекса **3** (0.54 г, 0.46 ммоль) в THF (20 мл) добавили к навеске HgCl₂ (0.25 г, 0.92 ммоль), при этом цвет раствора мгновенно изменился с бледно-желтого на зеленый. Реакционную смесь нагрели до 50°C и выдерживали при этой температуре в течение часа, при этом происходило растворение хлорида ртути и выпадение в осадок ртути в виде металлического порошка. THF удалили из реакционной смеси при пониженном давлении, а сухой остаток растворили в гексане (25 мл). Реакционную смесь отделяли от ртути, хлорида натрия и избытка хлорида ртути фильтрацией. При выдерживании фильтрата при температуре -18°C сформировался зеленый мелко-кристаллический порошок **39**. Выход 0.31 г (73%).

Вычислено для C₅₂H₇₄ClInN₂O₂ (%): C, 68.68; H, 8.20; In, 12.63; Cl, 3.90. Найдено (%): C, 68.71; H, 8.22; In, 12.61; Cl, 3.89.

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1587 (ср), 1430 (ос), 1364 (с), 1355 (с), 1333 (с), 1319 (ср), 1253 (с), 1217 (сл), 1201 (ср), 1170 (ср), 1112 (ср), 1101 (ср), 1074 (сл), 1054 (сл), 1040 (сл), 1029 (ср), 994 (ср), 936 (сл), 913 (ср), 886 (сл), 874 (ср), 858 (ср), 820 (сл), 797 (с), 775 (сл), 767 (ср), 670 (сл), 648 (сл), 632 (сл), 607 (сл), 577 (сл), 541 (сл), 530 (сл), 496 (сл), 483 (сл).

imSQ₂In(I)Py (40)

Навеску комплекса imSQ₂InI (**37**) (0.5 г, 0.528 ммоль) растворили в пиридине (15 мл). Полученный раствор нагрели до 50°C и выдерживали при этой температуре в течение часа. Цвет реакционной смеси изменился с темно-зеленого до болотного. Пиридин удалили из реакционной смеси при пониженном

давлении, сухой остаток растворили в гексане (25 мл) и выдерживали полученный раствор при -18°C в течение 20 минут. Комплекс **40** выделен из реакционной смеси в виде зеленого мелкокристаллического порошка. Выход продукта составил 0.54 г (94%).

Вычислено для $\text{C}_{57}\text{H}_{79}\text{InN}_3\text{O}_2$ (%): C, 63.39; H, 7.37; In, 10.63; I, 11.75.
Найдено (%): C, 63.43; H, 7.43; In, 10.60; I, 11.73.

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 1606 (ср), 1587 (ср), 1434 (ос), 1361 (с), 1355 (с), 1331 (с), 1320 (ср), 1251 (с), 1219 (ср), 1197 (ср), 1167 (ср), 1112 (сл), 1101 (сл), 1069 (сл), 1055 (сл), 1039 (ср), 1028 (сл), 1014 (сл), 992 (сл), 935 (сл), 910 (сл), 864 (ср), 820 (сл), 798 (ср), 777 (сл), 766 (сл), 749 (сл), 697 (сл), 665 (сл), 648 (сл), 632 (сл), 626 (сл), 607 (сл), 575 (сл), 539 (сл), 528 (сл), 498 (сл).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что взаимодействие алкилгалогенидов с бис-*o*-амидофенолятными производными галлия(III) и индия(III) включает окислительное присоединение двух молекул RHal к исходным комплексам и сопровождается образованием новых C-C связей.
2. Установлено, что конечными продуктами взаимодействия *o*-амидофенолятных комплексов галлия(III) с различными одноэлектронными окислителями являются устойчивые бис-*o*-иминосемихиноновые производные, образующиеся в результате симметризации неустойчивых промежуточных монадикальных комплексов галлия(III).
3. На примере серии изоструктурных бис-*o*-иминосемихиноновых производных металлов 13 группы imSQ_2MR ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{R} = \text{Me, Et, Cl, Br, I, N}_3, \text{NCS, OPh}$) выявлено существенное влияние природы апикального заместителя R на характер магнитного обмена между спинами органических лигандов: в комплексах с алкильными заместителями имеет место слабое ферромагнитное взаимодействие, а для производных с неорганическими заместителями наблюдается достаточно сильный антиферромагнитный обмен.
4. В пятикоординационных бис-*o*-иминосемихиноновых комплексах алюминия, галлия и индия обнаружен косвенный канал антиферромагнитного обмена, образованный *p*-орбиталями атомов кислорода и азота *o*-иминохиноновых лигандов, а также π -орбиталями гетероатома апикального заместителя R. Данный канал антиферромагнитного обмена может быть нарушен изменением геометрии комплекса с пента- на гексакоординационную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabachnik, M.I. The tautomerism of free radikals “wandering“ valence / M.I. Kabachnik, N.N. Bubnov, A.I. Prokof'ev, S.P. Solodovnikov // Science Rev.(B). - 1981. - V. 3. - № 22. - P. 197-297.
2. Ozarowski, A. Metal(II) Derivatives of 3,5-Di-tert-butyl-1,2-o-benzoquinone. EPR Study of Conformation in Biradicals / A. Ozarowski, B.R. McGarvey, C. Peppe, D.G. Tuck // J. Am. Chem. Soc. - 1991. - V. 113. - № 9. - P. 3288-3293.
3. Пискунов, А.В. Окисление металлов II группы 3,5-ди-трет.-бутил-1,2-бензохиноном / А.В. Пискунов, С.В. Масленников, В.К. Черкасов, И.В. Спирина, В.П. Масленников // Журнал общей химии. - 2002. - Т. 72. - № 6. - С. 997-1003.
4. Березина, Н.В. Окисление цинка 3,5-ди-трет.-бутил-1,2-бензохиноном в апротонных полярных растворителях / Н.В. Березина, В.К. Черкасов, А.В. Кондин, В.П. Масленников // Журнал общей химии. - 1996. - Т. 66. - № 1. - С. 40-43.
5. Масленников, С.В. Окисление магния в присутствии координирующих растворителей / С.В. Масленников, Е.Н. Кириллов, Н.В. Березина, И.В. Спирина, А.В. Кондин // Журнал общей химии. - 1997. - Т. 67. - № 5. - С. 714-718.
6. Fukin, G.K. Bis(μ -3,5-di-tert-butylcatecholato- $O^1:O^1,O^2$) bis [tris(pyridine-N) cadmium (II)] dipyridine solvate / G.K. Fukin, L.N. Zakharov, S.V. Maslennikov, V.K. Cherkasov, A.V. Piskunov // Acta Crystallogr. - 2001. - V. 57. - № 9. - P. 1020-1024.
7. Абакумов, Г.А. Новые катехолатные и о-семихиноновые комплексы свинца(II) / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.В. Пискунов, А.В. Ладос, Г.К. Фукин, Л.Г. Абакумова // Изв. АН. Сер. хим. - 2006. - № 7. - С. 1103-1111.
8. Barnard, G.M. Synthetic routes to lead(II) derivatives of aromatic 1,2-diols and orthoquinones / G.M. Barnard, M.A. Brown, H.E. Mabrouk, B.R. McGarvey, D.G. Tuck // Inorg. Chim. Acta. - 2003. - V. 349. - № 1. - P. 142-148.
9. Maslennikov, S.V. Synthesis of Lead Catecholate by the Direct Oxidation of Metal / S.V. Maslennikov, O.Y. Chekhonina, I.V. Spirina, A.V. Piskunov, V.K. Cherkasov // Main Group Metal Chemistry. - 2001. - V. 24. - № 12. - P. 865-868.

10. Perekhodtsev, G.D. Exchange interactins in biradical complexes of metals(II) with o-semiquinones. PM3 calculation / G.D. Perekhodtsev, Y.S. Lebedev // Zh. Strukt. Khim. - 1997. - V. 38. - № 1. - P. 41-46.
11. Пискунов, А.В. Синтез катехолатных и о-семихиноновых комплексов магния окислением металла 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном / А.В. Пискунов, А.В. Ладю, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, О.В. Кузнецова, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов // Изв. АН. Сер. хим. - 2007. - № 1. - С. 92-98.
12. Пискунов, А.В. Комплексы цинка и кадмия на основе 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона / А.В. Пискунов, А.В. Малеева, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, Г.К. Фукин, А.С. Богомяков // Коорд. Хим. - 2011. - Т. 37. - № 4. - С. 243-255.
13. Piskunov, A.V. Pentacoordinated bis-o-benzosemiquinonato zinc complexes with different N-ligands: Structure and magnetic properties / A.V. Piskunov, A.V. Maleeva, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, A.S. Bogomyakov // Inorg. Chim. Acta. - 2017. - V. 455. - P. 213-220.
14. Ilyakina, E.V. The interaction of N,N'-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-ylidene with o-benzosemiquinonato zinc(II) and indium(III) complexes / E.V. Ilyakina, A.I. Poddel'sky, A.V. Piskunov, G.K. Fukin, A.S. Bogomyakov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // New J. Chem. - 2012. - V. 36. - P. 1944-1948.
15. 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. - V. 33. - P. 1276-1283.
16. Piskunov, A.V. Structure and magnetic properties of bis-o-benzosemiquinonato zinc complexes / A.V. Piskunov, A.V. Maleeva, A.S. Bogomyakov, A.G. Starikov, G.K. Fukin // Polyhedron. - 2015. - V. 102. - P. 715-721.
17. Bellan, E.V. Bis-o-semiquinonato cadmium(II) complexes with o-quinonato and N-heterocyclic carbene neutral ligands / E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky, N.A. Protasenko, A. V. Cherkasov, A.S. Bogomyakov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Inorg. Chem. Commun. - 2014. - V. 50. - P. 1-3.

18. Абакумов, Г.А. Взаимодействие тетраэтилсвинца с 3,5- и 3,6-ди-трет-бутил-бензохиноном-1,2 / Г.А. Абакумов, В.И. Неводчиков, В.К. Черкасов, Г.А. Разуваев // Доклады Академии наук СССР. - 1978. - Т. 242. - № 3. - С. 609-612.
19. Прокофьев, А.И. Взаимодействие олова с ортохинонами. Свободные радикалы с четырех- и шестикоординированными атомами олова. / А.И. Прокофьев, Т.И. Прокофьева, Н.Н. Бубнов, С.П. Солодовников, И.С. Белостоцкая, В.В. Ершов, М.И. Кабачник // Доклады Академии наук СССР. - 1979. - Т. 245. - № 6. - С. 1393-1397.
20. Березина, Н.В. Окисление металлического олова 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохиноном в диполярных апротонных растворителях. / Н.В. Березина, В.К. Черкасов, В.П. Масленников // Журнал общей химии. - 1996. - Т. 66. - № 9. - С. 1488-1492.
21. Batsanov, A.S. Molecular structure of diphenylbis(9,10-phenanthrenesemiquinonate)tin(IV), an organometallic diradical complex / A.S. Batsanov, J.A.K. Howard, M.A. Brown, B.R. McGarvey, D.G. Tuck // Chem. Comm. - 1997. - № 7. - P. 699-700.
22. Brown, M.A. Studies of organotin(IV)-orthoquinone systems / M.A. Brown, B.R. McGarvey, A. Ozarowski, D.G. Tuck // J. Organomet. Chem. - 1998. - V. 550. - P. 165-172.
23. Ладó, А.В. Окисление олова 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном / А.В. Ладó, А.В. Пискунов, О.В. Кузнецова, М.И. Тимошенков, М.С. Пискунова, С.В. Масленников // Коорд. Хим. - 2008. - Т. 34. - № 5. - С. 337-341.
24. Ilyakina, E.V. New bis-o-benzosemiquinonato tin(IV) complexes / E.V. Ilyakina, A.I. Poddel'sky, A.V. Piskunov, N.V. Somov, G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov // Inorg. Chim. Acta. - 2013. - V. 394. - P. 282-288.
25. Perekhodtsev, G.D. Exchange and magnetic dipole-dipole interactions in bi-and triradical complexes of Al(III), Ga(III), In(III), and Sn(IV) with o-semiquinones. PM3 calculation / G.D. Perekhodtsev, Y.S. Lebedev // J. Struct. Chem. - 1997. - V. 38. - № 6. - P. 884-889.

26. El-Hadad, A.A. The reactions of elemental germanium with 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone / A.A. El-Hadad, B.R. McGarvey, B. Merzougui, R.G.W. Sung, A.K. Trikha, D.G. Tuck // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 2001. - P. 1046-1052.
27. Annan, T.A. One-Electron Transfer Processes in the Reaction of Indium(I) Halides with Substituted o-Quinones / T.A. Annan, R.K. Chadha, P. Doan, D.H. McConville, B.R. McGarvey, A. Ozarowski, D.G. Tuck // *Inorg. Chem.* - 1990. - V. 29. - № 20. - P. 3936-3943.
28. Brown, M.A. Comparative studies of electron transfer in orthoquinone derivatives of gallium, indium and thallium / M.A. Brown, A.A. El-Hadad, B.R. McGarvey, R.C.W. Sung, A.K. Trikha, D.G. Tuck // *Inorg. Chim. Acta.* - 2000. - V. 300-302. - P. 613-621.
29. Пискунов, А.В. Окислительно-восстановительные реакции с участием катехолатных комплексов индия(III) / А.В. Пискунов, А.В. Малеева, И.Н. Мещерякова, Г.К. Фукин // *Коорд. Хим.* - 2013. - Т. 39. - № 3. - С. 147-159.
30. Прокофьев, А.И. Взаимодействие 3,6-ди-трет-бутилортохинона с элементами IIIA группы. Трирадикалы в квадруплетном состоянии / А.И. Прокофьев, Н.Н. Бубнов, С.П. Солодовников, М.И. Кабачник // *Доклады Академии наук СССР.* - 1979. - Т. 245. - № 5. - С. 1123-1126.
31. Piskunov, A.V. The Reduction of Sterically Hindered o-Quinone and o-Iminoquinone with Gallium and "GaI" / A.V. Piskunov, A.V. Maleeva, I.N. Mescheryakova, G.K. Fukin // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2012. - V. 2012. - № 27. - P. 4318-4326.
32. Piskunov, A.V. Synthesis and molecular structure of indium complexes based on 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone. Looking for indium(I) o-semiquinolates / A.V. Piskunov, A.V. Maleeva, G.K. Fukin, E.V. Baranov, A.S. Bogomyakov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Dalton Trans.* - 2011. - V. 40. - P. 718-725.
33. Пискунов, А.В. о-Хиноновые комплексы алюминия. Синтез и строение / А.В. Пискунов, А.В. Малеева, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов, О.В. Кузнецова // *Коорд. Хим.* - 2010. - Т. 36. - № 3. - С. 163-171.

34. Ozarowski, A. X-ray Structure, EPR, and Magnetic Susceptibility of Gallium(III) Tris(3,5-di-tert-butyl-1,2-semibenzoquinonate), a Main Group Triradical Complex / A. Ozarowski, B.R. McGarvey, A. El-Hadad, Z. Tian, D.G. Tuck, D.J. Krovicb, G.C. DeFotis // *Inorg. Chem.* - 1993. - V. 32. - № 6. - P. 841-847.
35. Adams, D.M. Superexchange through Orthogonal Magnetic Orbitals in n-Type Organic Triradicals: Quartet Ground State in Ga(3,5-dtbsq) / D.M. Adams, A.L. Rheingold, A. Dei, D.N. Hendrickson // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1993. - V. 32. - № 3. - P. 391-392.
36. Shanmugam, M. Structural and Magnetic Properties of Semiquinone based Al(III) and Ga(III) complexes / M. Shanmugam, C. Das, P. Shukla, L. Sorace // *Dalton Trans.* - 2016. - V. 46 - P. 1439-1448.
37. Piskunov, A.V. Structures and Magnetic Properties of Group 13 Metal Tris-o-benzosemiquinonato Complexes / A.V. Piskunov, I.N. Meshcheryakova, A.V. Maleeva, A.S. Bogomyakov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2014. - V. 2014 - №. 20 - P. 3252-3258.
38. Clopath, P. Metal Complexes of Free Radicals. Part III: Triplet State ESR of Magnesium(glyoxal-bis-N-t-butylimine)₂ / P. Clopath, A.V. Zelewsky // *Helv. Chim. Acta.* - 1973. - V. 56. - № 3. - P. 980-983.
39. Corvaja, C. Hyperfine splitting in the ESR-spectra of random oriented alkali earth biradical chelates / C. Corvaja, L. Pasimeni // *Chem. Phys. Lett.* - 1976. - V. 39. - № 2. - P. 261-264.
40. Cardiner, M.G. Paramagnetic Bis(1,4-di-tert-butyl-1,4-diazabutadiene) Adducts of Lithium, Magnesium, and Zinc / M.G. Cardiner, G.R. Hanson, M.J. Henderson, F.C. Lee, C.L. Raston // *Inorg. Chem.* - 1994. - V. 33. - № 11. - P. 2456-2461.
41. Thiele, K.-H. [Be(dad)₂]: Synthesis and Structure of a Diazabutadieneberyllium Complex / K.-H. Thiele, V. Lorenz, G. Thiele, P. Zonnchen, J. Scholz // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1994. - V. 33. - № 13. - P. 1372-1373.
42. Yang, P. Zinc compounds with or without Zn–Zn bond: Alkali metal reduction of LZnCl₂ (L = α-diimine ligands) / P. Yang, X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, C. Zhang, Y.-H. Dengc, B. Wu // *Dalton Trans.* - 2009. - № 29. - P. 5773-5779.

43. Абакумов, Г.А. Активирующее комплексообразование в системе диазабутadiен-галогенид цинка / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.В. Пискунов, О.Ю. Трофимова, Г.В. Романенко // Доклады Академии наук. - 2010. - Т. 434. - № 3. - С. 344-347.
44. Lorenz, V. Synthese, Eigenschaften und Kristallstrukturen von Magnesium-Diazadien-Komplexen / V. Lorenz, K.-H. Thiele, R. Neumuller // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1994. - V. 620. - № 4. - P. 691-696.
45. Федюшкин, И.Л. Комплексы магния и кальция с двумя анионнорадикальными дииминовыми лигандами. Молекулярная структура комплекса Ca с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном / И.Л. Федюшкин, А.А. Скатова, В.А. Чудакова, В.К. Черкасов, С. Дехерт, Г. Шуман // Изв. АН. Сер. хим. - 2004. - № 10. - С. 2051-2055.
46. Федюшкин, И.Л. Синтез и строение комплексов магния, кальция, европия, галлия и цинка с аценафтендииминовыми лигандами / И.Л. Федюшкин, А.А. Скатова, Н.Л. Базякина, В.А. Чудакова, Н.М. Хвойнова, А.С. Никипелов, О.В. Еременко, А.В. Пискунов, Г.К. Фукин, К.А. Лысенко // Изв. АН. Сер. хим. - 2013. - № 8. - С. 1815-1828.
47. Zarkesh, R.A. Voltage clustering in redox-active ligand complexes: mitigating electronic communication through choice of metal ion / R.A. Zarkesh, A.S. Ichimura, T.C. Monson, N.C. Tomson, M.R. Anstey // Dalton Trans. - 2016. - V. 45 - P. 9962-9969.
48. Baker, R.J. Synthesis and characterisation of the first carbene and diazabutadiene-indium(II) complexes / R.J. Baker, R.D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D.M. Murphy // Chem. Commun. - 2002. - P. 1196-1197.
49. Baker, R.J. The reactivity of diazabutadienes toward low oxidation state Group 13 iodides and the synthesis of a new gallium(I) carbene analogue / R.J. Baker, R.D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D.M. Murphy // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 2002. - P. 3844-3850.

50. Baker, R.J. An EPR and ENDOR Investigation of a Series of Diazabutadiene–Group 13 Complexes / R.J. Baker, R.D. Farley, C. Jones, D.P. Mills, M. Kloth, D.M. Murphy // *Chem. Eur. J.* - 2005. - V. 11. - P. 2972-2982.
51. Liu, Y. Synthesis and Structure of a Zinc-Zinc-Bonded Compound with a Monoanionic α -Diimine Ligand, $[LZn-ZnL]$ ($L=[(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})]^{2-}$) / Y. Liu, S. Li, X.-J. Yang, P. Yang, J. Gao, Y. Xia, B. Wu // *Organometallics*. - 2009. - V. 28. - № 17. - P. 5270-5272.
52. Tuononen, H.M. Theoretical investigation of paramagnetic group 13 diazabutadiene radicals: insights into the prediction and interpretation of EPR spectroscopy parameters / H.M. Tuononen, A.F. Armstrong // *Dalton Trans.* - 2006. - P. 1885-1894.
53. Antcliff, K.L. Reactions of a Gallium(II)–Diazabutadiene Dimer, $[\{[(\text{H})\text{C}(\text{But})\text{N}]_2\}\text{GaI}]_2$, with $[\text{Me}(\text{SiMe}_3)_2](\text{M})$ Li or Na; E= N, P, or As): Structural, EPR, and ENDOR Characterization of Paramagnetic Gallium(III) Pnictide Complexes / K.L. Antcliff, R.J. Baker, C. Jones, D.M. Murphy, R.P. Rose // *Inorg. Chem.* - 2005. - V. 44. - P. 2098-2105.
54. Fedushkin, I.L. $[(\text{dpp-bian})\text{Zn-Zn}(\text{dpp-bian})]$: A Zinc–Zinc-Bonded Compound Supported by Radical-Anionic Ligands / I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, S.Y. Ketkov, O.V. Eremenko, A.V. Piskunov, G.K. Fukin // *Angew. Chem.* - 2007. - V. 119. - P. 4380-4383.
55. Wertz, J.E. Electron Spin Resonance. Elementary Theory and Practical Applications / J.E. Wertz, J.R. Bolton - New York: McGraw-Hill Book Company, 1972.
56. Fedushkin, I.L. Digallane with Redox-Active Diimine Ligand: Dualism of Electron-Transfer Reactions / I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Dodonov, V.A. Chudakova, N.L. Bazyakina, A.V. Piskunov, S.V. Demeshko, G.K. Fukin // *Inorg. Chem.* - 2014. - V. 53. - P. 5159-5170.
57. Федюшкин, И.Л. Восстановление ароматических кетонов комплексом $(\text{dpppBIAN})\text{Al}(\text{Et}_2\text{O})$ / И.Л. Федюшкин, А.Н. Лукоянов, Г.К. Фукин, М. Хуммерт, Г. Шуманб // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2006. - № 7. - С. 1-7.

58. Uhl, W. 1,4-Di(isopropyl)-1,4-diazabutadien als Abfangreagenz für monomere Bruchstücke des Tetragalliumclusters $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ Bildung eines ungesättigten GaN_2C_2 -Heterocyclus und eines Oxidationsprodukts mit Ga-O-O-Ga-Gruppe / W. Uhl, S. Melle, M. Proett // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2005. - V. 631. - P. 1377-1382.
59. Fedushkin, I.L. Binuclear Zinc Complexes with Radical-Anionic Diimine Ligands / I.L. Fedushkin, O.V. Eremenko, A.A. Skatova, A.V. Piskunov, G.K. Fukin, S.Y. Ketkov // *Organometallics*. - 2009. - V. 28. - № 13. - P. 3863-3868.
60. Grirrane, A. Synthesis and structural characterization of dizincocenes $\text{Zn}_2(\text{gapta}^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ and $\text{Zn}_2(\text{gapta}^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2$ / A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona // *Coord. Chem. Rev.* - 2008. - V. 252. - P. 1532-1539.
61. Bailey, P.J. Complexation of dimethylmagnesium with α -diimines; structural and EPR characterization of single electron and alkyl transfer products / P.J. Bailey, C.M. Dick, S. Fabre, S. Parsons, L.J. Yellowlees // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 2006. - № 13. - P. 1602-1610.
62. Федюшкин, И.Л. Реакции комплекса $(\text{dpppBIAN})\text{Mg}(\text{thf})_3$ (dpp-BIAN — 1,2-бис{(2,6-диизопропилфенил)имино}аценафтен) с галогенсодержащими реагентами / И.Л. Федюшкин, А.А. Скатова, А.Н. Лукоянов, В.А. Чудакова, С. Дехерт, М. Хуммерт, Г. Шуманб // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2004. - № 12. - С. 2641-2651.
63. Fedushkin, I.L. Reduction of Benzophenone and 9(10H)-Anthracenone with the Magnesium Complex $[(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3]$ / I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.K. Cherkasov, V.A. Chudakova, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann // *Chem. Eur. J.* - 2003. - V. 9. - P. 5778-5783.
64. Fedushkin, I.L. Dialane with a Redox-Active Bis-amido Ligand: Unique Reactivity towards Alkynes / I.L. Fedushkin, M.V. Moskalev, A.N. Lukoyanov, A.N. Tishkina, E.V. Baranov, G. Abakumov // *Chem. Eur. J.* - 2012. - V. 18. - №. - P. 11264-11276.
65. Baker, R.J. The reactivity of gallium-(I), -(II) and -(III) heterocycles towards Group 15 substrates: attempts to prepare gallium-terminal pnictinidene complexes / R.J.

- Baker, C. Jones, D.P. Mills, D.M. Murphy, E. Hey-Hawkins, R. Wolf // Dalton Trans. - 2006. - P. 64-72.
66. Allan, C.J. Non-Innocent Ligand Effects on Low-Oxidation-State Indium Complexes / C.J. Allan, B.F.T. Cooper, H.J. Cowley, J.M. Rawson, C.L.B. Macdonald // Chem. Eur. J. - 2013. - V. 19. - № 43. - P. 14470-14483.
67. Ketterer, N.A. π - π Bonding Interactions Generated by Halogen Oxidation of Zirconium(IV) Redox-Active Ligand Complexes / N.A. Ketterer, H. Fan, K.J. Blackmore, X. Yang, J.W. Ziller, M.-H. Baik, A.F. Heyduk // J. Am. Chem. Soc. - 2008. - V. 130. - P. 4364-4374.
68. Kaes, C. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units / C. Kaes, A. Katz, M.W. Hosseini // Chem. Rev. - 2000. - V. 100. - P. 3553-3590.
69. Herzog, S. Neutralkomplexe des 2,2'-Dipyridyls Teil I Darstellung und Eigenschaften / S. Herzog, R. Taube // Z. Chem. - 1962. - V. 2. - № 6-7. - P. 208-214.
70. Coates, G.E. Beryllium complexes with bipyridyl and other chelate donor groups: evidence for the bipyridyl anion as donor / G.E. Coates, S.I.E. Green // J. Chem. Soc. - 1962. - P. 3340-3348.
71. Wulf, E. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einiger Elementdipyridyle / E. Wulf, S. Herzog // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1972. - V. 387. - № 1. - P. 81-90.
72. Hara, K.-i. Magnetic Interaction in the So-Called Zerovalent Beryllium Complex of 2,2'-Dipyridyl, $[\text{Be}(\text{dipy})_2]$ / K.-i. Hara, M. Inoue, M. Kubo // Chem. Lett. - 1972. - V. 1. - № 10. - P. 839-842.
73. Herzog, S. Über neue Alkaliverbindungen von Elementdipyridylen des Cers, Titans, Berylliums und Magnesiums sowie über das Tris (2, 2-dipyridyl)-magnesium, MgDipy_3 / S. Herzog, U. Grimm // Z. Chem. - 1968. - V. 8. - № 5. - P. 186-187.
74. Horiba, T. Magnetic Susceptibility of Magnesium 2,2'-Dipyridylide in its THF Adducts / T. Horiba, K.-i. Hara, M. Inoue, M. Kubo // Bulletin of the chemical society of Japan. - 1974. - V. 47. - № 7. - P. 1624-1626.

75. Herzog, S. A Neutral Complex of Aluminum with 2,2'-Bipyridyl / S. Herzog, K. Geisler, H. Praker // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1963. - V. 2. - P. 47-48.
76. Inoue, M. Magnetic Susceptibility of the So-Called Zero-Valent Aluminium Complex of 2,2'-Bipyridine, $[\text{Al}(\text{bpy})_3]^{0.1/2}\text{THF}$ / M. Inoue, T. Horiba, K.-i. Hara // *Bulletin of the chemical society of Japan.* - 1978. - V. 51. - № 10. - P. 3073-3074.
77. England, J. Electronic Structures of the Electron Transfer Series $[\text{M}(\text{bpy})_3]^n$, $[\text{M}(\text{tpy})_2]^n$, and $[\text{Fe}(\text{tbpy})_3]^n$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $n = 3+, 2+, 1+, 0, 1-$): A Mössbauer Spectroscopic and DFT Study / J. England, C.C. Scarborough, T. Weyhermüller, S. Sproules, K. Wieghardt // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2012. - V. 2012. - № 29. - P. 4605-4621.
78. Bowman, A.C. Electronic Structures of Homoleptic $[\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridine})\text{M}]^n$ Complexes of the Early Transition Metals ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $n = 1+, 0, 1-, 2-, 3-$): An Experimental and Density Functional Theoretical Study / A.C. Bowman, J. England, S. Sproules, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - № 4. - P. 2242-2256.
79. Herzog, S. Über elektronenreiche Komplexe des Yttriums mit 2,2'-Dipyridyl / S. Herzog, K. Gustav // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1966. - V. 346. - № 3-4. - P. 150-161.
80. DeCarlo, S. Synthesis, Structure, and Properties of $\text{Al}(\text{R}^{\text{bpy}})_3$ Complexes ($\text{R} = \text{t-Bu}, \text{Me}$): Homoleptic Main-Group Tris-bipyridyl Compounds / S. DeCarlo, D.H. Mayo, W. Tomlinson, J. Hu, J. Hooper, P. Zavalij, K. Bowen, H. Schnöckel, B. Eichhorn // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55. - P. 4344-4353.
81. Quirk, J. Convenient syntheses of zero valent 2,2'-bipyridine and related complexes of transition metals / J. Quirk, G. Wilkinson // *Polyhedron.* - 1982. - V. 1. - № 2. - P. 209-211.
82. Lu, C.C. Neutral Bis(alfa-iminopyridine)metal Complexes of the First-Row Transition Ions ($\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) and Their Monocationic Analogues: Mixed Valency Involving a Redox Noninnocent Ligand System / C.C. Lu, E. Bill, T. Weyhermueller, E. Bothe, K. Wieghardt // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. - V. 130. - P. 3181-3197.

83. Gastel, M.V. Electron Paramagnetic Resonance and Electron Nuclear Double Resonance Investigation of the Diradical Bis(r-iminopyridinato)zinc Complex / M.V. Gastel, C.C. Lu, K. Wieghardt, W. Lubitz // *Inorg. Chem.* - 2009. - V. 48. - № 6. - P. 2626-2632.
84. Lu, C.C. Accessing the Different Redox States of r-Iminopyridines within Cobalt Complexes / C.C. Lu, T. Weyhermueller, E. Bill, K. Wieghardt // *Inorg. Chem.* - 2009. - V. 48. - № 13. - P. 6055-6064.
85. Myers, T.W. Countercations Direct One- or Two-Electron Oxidation of an Al(III) Complex and Al(III)-Oxo Intermediates Activate C-H Bonds / T.W. Myers, L.A. Berben // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133. - P. 11865-11867.
86. Myers, T.W. A Redox Series of Aluminum Complexes: Characterization of Four Oxidation States Including a Ligand Biradical State Stabilized via Exchange Coupling / T.W. Myers, N. Kazem, S. Stoll, R.D. Britt, M. Shanmugam, L.A. Berben // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133. - P. 8662-8672.
87. Cates, C.D. (IP)₂Ga^{III} Complexes Facilitate Net Two-Electron Redox Transformations (IP = α -Iminopyridine) / C.D. Cates, T.W. Myers, L.A. Berben // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. - P. 11891-11897.
88. Kowolik, K. A redox series of gallium(III) complexes: ligand-based two-electron oxidation affords a gallium–thiolate complex / K. Kowolik, M. Shanmugam, T.W. Myers, C.D. Cates, L.A. Berben // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41. - P. 7969-7976.
89. Myers, T.W. Redox Routes to Substitution of Aluminum(III): Synthesis and Characterization of (IP⁻)₂AlX (IP = α -iminopyridine, X = Cl, Me, SMe, S₂CNMe₂, C $\equiv$ CPh, N₃, SPh, NHPH) / T.W. Myers, A.L. Holmes, L.A. Berben // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. - P. 8997-9004.
90. Myers, T.W. Redox-Induced Carbon–Carbon Bond Formation by Using Noninnocent Ligands / T.W. Myers, G.M. Yee, L.A. Berben // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2013. - V. 2013 - №. 22-23 - P. 3831-3835.
91. Berben, L.A. Catalysis by Aluminum(III) Complexes of Non-Innocent Ligands / L.A. Berben // *Chem. Eur. J.* - 2015. - V. 21. - P. 2734-2742.

92. Addison, A.W. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate / A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.v. Rijn, G.C. Verschoor // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1984. - № 7. - P. 1349-1356.
93. Бацанов, С.С Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // ЖХХ. - 1991. - Т. 36. - № 12. - С. 3015-3037.
94. Barclay, T.M. Verdazyl Radicals as Oligopyridine Mimics: Structures and Magnetic Properties of M(II) Complexes of 1,5-Dimethyl-3-(2,2'-bipyridin-6-yl)-6-oxoverdazyl (M)Mn, Ni, Cu, Zn) / T.M. Barclay, R.G. Hicks, M.T. Lemaire, L.K. Thompson // Inorg. Chem. - 2003. - V. 42. - № 7. - P. 2261-2267.
95. Anderson, K.J. Redox properties of zinc complexes of verdazyl radicals and diradicals / K.J. Anderson, J.B. Gilroy, B.O. Patrick, R. McDonald, M.J. Ferguson, R.G. Hicks // Inorg. Chim. Acta. - 2011. - V. 374. - P. 480-488.
96. Chang, M.-C. The Formazanate Ligand as an Electron Reservoir: Bis(Formazanate) Zinc Complexes Isolated in Three Redox States / M.-C. Chang, T. Dann, D.P. Day, M. Lutz, G.G. Wildgoose, E. Otten // Angew. Chem. Int. Ed. - 2014. - V. 53. - P. 4118-4122.
97. Protasenko, N.A. Heteroligand o-Semiquinonato-Formazanato Cobalt Complexes / N.A. Protasenko, A.I. Poddel'sky, A.S. Bogomyakov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov // Inorg. Chem. - 2015. - V. 54. - № 13. - P. 6078-6080.
98. Verani, C.N. [Tris(o-iminosemiquinone)cobalt(III)]—a radical complex with an $S_t = 3/2$ ground state / C.N. Verani, S. Gallert, E. Bill, T. Weyhermueller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri // Chem. Commun. - 1999. - P. 1747-1748.
99. Chaudhuri, P. Electronic Structure of Bis(o-iminobenzosemiquinonato)metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands / P. Chaudhuri, C.N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermueller, K. Wieghardt // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - V. 123. - № 10. - P. 2213-2223.

100. Chaudhuri, P. Effect of the substituents on the spin coupling between iminosemiquinone π -radicals mediated by diamagnetic metal ions: l.s. Co(III) vs Ga(III) / P. Chaudhuri, R. Wagner, U. Pieper, B. Biswas, T. Weyhermueller // Dalton Trans. - 2008. - P. 1286-1288.
101. Herebian, D. Cobalt(II)/(III) Complexes Containing o-Iminothiobenzosemiquinonato(1-) and o-Iminobenzosemiquinonato(1-) π -Radical Ligands / D. Herebian, P. Ghosh, H. Chun, E. Bothe, T. Weyhermueller, K. Wieghardt // Eur. J. Inorg. Chem. - 2002. - P. 1957-1967.
102. Poddel'sky, A.I. New four- and five-coordinated complexes of cobalt with sterically hindered o-iminobenzoquinone ligands: synthesis and structure / A.I. Poddel'sky, V.K. Cherkasov, G.K. Fukin, M.P. Bubnov, L.G. Abakumova, G.A. Abakumov // Inorg. Chim. Acta. - 2004. - V. 357. - P. 3632-3640.
103. Абакумов, Г.А. Синтез и строение пятикоординационных бис-о-иминобензосемихиноновых комплексов $M(\text{ISQ}-R)_2X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $M = \text{Co}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}$) / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, М.П. Бубнов, Л.Г. Абакумова, В.Н. Икорский, Г.В. Романенко, А.И. Поддельский // Изв. АН. Сер. хим. - 2006. - № 1. - С. 43-51.
104. Poddel'sky, A.I. New Nitrosyl Bis-o-iminobenzosemiquinonato Complexes of $M(\text{ISQ})_2(\text{NO})$ Type / A.I. Poddel'sky, M.P. Bubnov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2008. - V. 634. - P. 1205-1209.
105. Piskunov, A.V. Novel indium(III) complexes with sterically hindered o-iminobenzoquinone / A.V. Piskunov, I.N. Mescheryakova, A.S. Bogomyakov, G.V. Romanenko, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Inorg. Chem. Commun. - 2009. - V. 12. - P. 1067-1070.
106. Poddel'sky, A.I. Diradical Bis-o-iminosemiquinonato Zinc Complex: Spectroscopy, Magneto- and Electrochemistry / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, A.A. Skatova, A.N. Lukoyanov, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2008. - V. 634. - P. 1154-1160.
107. Ivakhnenko, E.P. A biradical chelate Zn(II) complex with phenoxazin-1-one ligands / E.P. Ivakhnenko, A.G. Starikov, K.A. Lyssenko, V.I. Ovcharenko, A.

- Bogomyakov, S.L. Veber, V.I. Minkin // *Inorg. Chim. Acta.* - 2014. - V. 410. - P. 144-149.
108. Blackmore, K.J. "Oxidative Addition" to a Zirconium(IV) Redox-Active Ligand Complex / K.J. Blackmore, J.W. Ziller, A.F. Heyduk // *Inorg. Chem.* . - 2005. - V. 44. - № 16. - P. 5559-5561.
109. Blackmore, K.J. Group IV Imino-Semiquinone Complexes Obtained by Oxidative Addition of Halogens / K.J. Blackmore, M.B. Sly, M.R. Haneline, J.W. Ziller, A.F. Heyduk // *Inorg. Chem.* - 2008. - V. 47. - № 22. - P. 10522-10532.
110. Lado, A.V. Oxidative addition of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone and 4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-di-iso-propylphenyl)-o-iminobenzoquinone to SnCl_2 / A.V. Lado, A.I. Poddel'sky, A.V. Piskunov, G.K. Fukin, E.V. Baranov, V.N. Ikorskii, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Inorg. Chim. Acta.* - 2005. - V. 358. - P. 4443-4450.
111. Piskunov, A.V. Oxidation by Oxygen and Sulfur of Tin(IV) Derivatives Containing a Redox-Active o-Amidophenolate Ligand / A.V. Piskunov, I.N. Mescheryakova, G.K. Fukin, E.V. Baranov, M. Hummert, A.S. Shavyrin, V.K. Cherkasov, G. Abakumov // *Chem. Eur. J.* - 2008. - V. 14. - P. 10085-10093.
112. Piskunov, A.V. New Tin(IV) Complexes with Sterically Hindered o-Iminobenzoquinone Ligand: Synthesis and Structure / A.V. Piskunov, I.N. Mescheryakova, G.K. Fukin, A.S. Bogomyakov, G.V. Romanenko, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Heteroat. Chem* -2009. - V. 20. - № 6. - P. 332-340.
113. Пискунов, А.В. Новые о-иминосемихиноновые комплексы олова(IV) / А.В. Пискунов, И.Н. Мещерякова, Е.В. Баранов, Г.К. Фукин, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2010. - № 2. - С. 354-363.
114. Ilyakina, E.V. The Features of Interaction of Bis(4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-diisopropylphenyl)-o-amidophenolato)tin(IV) with Bromine and Iodine / E.V. Ilyakina, A.I. Poddel'sky, A.V. Piskunov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2012. - V. 638. - № 9. - P. 1323-1327.
115. Romanenko, G.V. Sn(IV) complexes with bi- and tridentate phenoxazin-1-one ligands: synthesis, structure and magnetic properties / G.V. Romanenko, E.P.

Ivakhnenko, V.I. Minkin, A.G. Starikov, A.S. Bogomyakov, S.L. Veber // *Inorg. Chim. Acta.* - 2014. - V. 418. - P. 66-72.

116. Bruni, S. Ferromagnetic Coupling between Semiquinone Type Tridentate Radical Ligands Mediated by Metal Ions / S. Bruni, A. Caneschi, F. Cariati, C. Delfs, A. Dei, D. Gatteschi // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994. - V. 116. - P. 1388-1394.

117. Bencini, A. Density Functional Description of the Ferromagnetic Exchange Interactions between Semiquinonato Radicals Mediated by Diamagnetic Metal Ions / A. Bencini, I. Ciofini, E. Giannasi // *Inorg. Chem.* - 1998. - V. 37. - P. 3719-3725.

118. McGarvey, B.R. Tin and lead derivatives of a Schiff base - bis(orthoquinone) ligand / B.R. McGarvey, A. Ozarowski, Z. Tian, D.G. Tuck // *Can. J. Chem.* - 1995. - V. 73. - P. 1213-1222.

119. Chaudhuri, P. Ligand-Based Redox Isomers of $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{NO}_2)_2]$: Molecular and Electronic Structures of a Diamagnetic Green and a Paramagnetic Red Form / P. Chaudhuri, M. Hess, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // *Inorg. Chem.* - 1999. - V. 38. - P. 2781-2790.

120. Starikov, A.G. A Quantum Chemical Study of Bis-(iminoquinonephenolate) Zn(II) Complexes / A.G. Starikov, V.I. Minkin, R.M. Minyaev, V.V. Koval // *J. Phys. Chem. A.* - 2010. - V. 114. - P. 7780-7785.

121. Piskunov, A.V. The new amidophenolate gallium(III) complex and its reactivity towards dioxygen / A.V. Piskunov, I.N. Mescheryakova, I.V. Ershova, G.K. Fukin // *Inorg. Chem. Commun.* - 2012. - V. 24. - P. 227-230.

122. Piskunov, A.V. Addition of allyl halides to the new bis-o-amidophenolate gallium(III) complex / A.V. Piskunov, I.V. Ershova, G.K. Fukin, A.S. Shavyrin // *Inorg. Chem. Commun.* - 2013. - V. 38. - P. 127-130.

123. Мещерякова И.Н. Комплексы металлов 12-14 групп с редокс-активным о-иминобензохиноновым лигандом: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.08 / Мещерякова Ирина Николаевна. - Нижний Новгород, 2011. - 176 С.

124. Пискунов, А.В. Взаимодействие оловоорганических хлоридов R_2SnCl_2 ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^t, \text{Ph}$) с 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-ди-изо-пропилфенил)-о-амидофенолятом

- лития. Синтез и строение о-иминохиноновых комплексов олова(IV). / А.В. Пискунов, И.А. Айвазян, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, О.В. Кузнецова, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов // Изв. АН. Сер. хим. - 2007. - № 2. - С. 253-258.
125. Poddel'sky, A.I. Transition metal complexes with bulky 4,6-di-tert-butyl-N-aryl(alkyl)-o-iminobenzoquinonato ligands: Structure, EPR and magnetism / A.I. Poddel'sky, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Coord. Chem. Rev. - 2009. - V. 253. - № 3-4. - P. 291-324.
126. Piskunov, A.V. Indium(III) complexes with o-iminobenzoquinone in different redox states / A.V. Piskunov, I.N. Mescheryakova, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // New J. Chem. - 2010. - V. 34. - P. 1746-1750.
127. Beletskaya, I.P. Transition-Metal-Catalyzed C–S, C–Se, and C–Te Bond Formation via Cross-Coupling and Atom-Economic Addition Reactions / I.P. Beletskaya, V.P. Ananikov // Chem. Rev. - 2011. - V. 111. - № 3. - P. 1596-1636.
128. Jana, R. Advances in Transition Metal (Pd,Ni,Fe)-Catalyzed Cross-Coupling Reactions Using Alkyl-organometallics as Reaction Partners / R. Jana, T.P. Pathak, M.S. Sigman // Chem. Rev. - 2011. - V. 111. - № 3. - P. 1417-1492.
129. Diederich, F. Metal-catalyzed cross-coupling reactions / F. Diederich, P.J. Stang - Weinheim: WILEY-VCH, 1998.
130. Smith, A.L. Redox-active ligand-mediated Co–Cl bond-forming reactions at reducing square planar cobalt(III) centers / A.L. Smith, L.A. Clapp, K.I. Hardcastle, J.D. Soper // Polyhedron. - 2010. - V. 29. - № 1. - P. 164-169.
131. Smith, A.L. Redox-Active Ligand-Mediated Oxidative Addition and Reductive Elimination at Square Planar Cobalt(III): Multielectron Reactions for Cross-Coupling / A.L. Smith, K.I. Hardcastle, J.D. Soper // J. Am. Chem. Soc. - 2010. - V. 132. - № 41. - P. 14358-14360.
132. Пискунов, А.В. Окислительные превращения амидофенолятных комплексов галлия(III) / А.В. Пискунов, И.В. Ершова, Г.К. Фукин // Изв. АН. Сер. хим. - 2014. - № 4. - С. 916-922.

133. Annan, T.A. One-electron transfer processes in the reaction of elemental gallium, indium, and tin with tetrahalogeno-ortho-benzoquinones / T.A. Annan, D.G. Tuck // *Can. J. Chem.* - 1989. - V. 67. - № 11. - P. 1807-1814.
134. Mabrouk, H.E. The direct electrochemical synthesis of tin(II) derivatives of aromatic 1,2-diols, and a study of their oxidative addition reactions / H.E. Mabrouk, D.G. Tuck // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1988. - P. 2539-2543.
135. Ладó А.В. Фиксация свободных радикалов дифенилкатехолатными комплексами олова(IV) / А.В. Ладó, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, Г.К. Фукин, Г.А. Абакумов // *Координационная химия.* - 2006. - Т. 32. - С. 181-187.
136. Piskunov, A.V. New organobimetallic compounds containing catecholate and o-semiquinolate ligands / A.V. Piskunov, A.V. Lado, E.V. Ilyakina, G.K. Fukin, E.V. Baranov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *J. Organomet. Chem.* - 2008. - V. 693. - № 1. - P. 128-134.
137. Ilyakina, E.V. Mono-o-semiquinonato mixed-halogenato tin(IV) complexes: EPR spectroscopic and X-ray investigations / E.V. Ilyakina, A.I. Poddel'sky, A.V. Piskunov, N.V. Somov // *Inorg. Chim. Acta.* - 2012. - V. 380. - P. 57-64.
138. Абакумов Г.А. Некоторые закономерности в превращениях о-семихинолятов IVБ группы / Г.А. Абакумов, В.А. Царяпкин, Л.В. Горбунова, В.К. Черкасов, Г.А. Разуваев // *Изв. АН. Сер. хим.* - 1981. - Т. 30. - С. 178-182.
139. Разуваев Г.А. О механизме гомолиза связи М-С в элементоорганических о-семихинонах IVБ группы / Г.А. Разуваев, Г.А. Абакумов, П.Я. Баюшкин, В.А. Царяпкин, В.К. Черкасов // *Изв. АН. Сер. хим.* - 1984. - Т. 33. - С. 2089-2105.
140. Emsley, J. *The Elements.* / J. Emsley. - Oxford: Clarendon Press, 1991.
141. Carrington, A. *Introduction to Magnetic Resonance, with Applications to Chemistry and Chemical Physics.* / A. Carrington, A.D. McLachlan. - New-York-London: Harper and Row, 1967.
142. Chaudhuri, P. Radical-Ligand-Derived C-N Coupling, Ga(III)-Radical vs Low-Spin Co(III)-Radical Reactivity / P. Chaudhuri, E. Bill, R. Wagner, U. Pieper, B. Biswas, T. Weyhermueller // *Inorg. Chem.* - 2008. - V. 47. - № 13. - P. 5549-5551.

143. Piskunov, A.V. New bis-o-iminosemiquinonate aluminium(III) complexes / A.V. Piskunov, I.V. Ershova, A.S. Bogomyakov, G.K. Fukin // *Inorg. Chem. Commun.* - 2016. - V. 66. - P. 94-97.
144. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 5th ed. / K. Nakamoto. - New York: Wiley, 1997.
145. Brown, S.N. Metrical Oxidation States of 2-Amidophenoxide and Catecholate Ligands: Structural Signatures of Metal–Ligand π Bonding in Potentially Noninnocent Ligands / S.N. Brown // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. - P. 1251-1260.
146. Cordero, B. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez // *Dalton Trans.* - 2008. - P. 2832-2838.
147. Pierpont, C.G. Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ3 series / C.G. Pierpont // *Coord. Chem. Rev.* - 2001. - V. 219-221. - P. 415-433.
148. Piskunov, A.V. Indirect Magnetic Exchange between o - Iminosemiquinonate Ligands Controlled by Apical Substituent in Pentacoordinated Gallium(III) Complexes / A.V. Piskunov, I.V. Ershova, A.S. Bogomyakov, A.G. Starikov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov // *Inorg. Chem.* - 2015. - V. 54. - P. 6090-6099.
149. Piskunov, A.V. The reactivity of o-amidophenolate indium(III) complexes towards different oxidants / A.V. Piskunov, I.N. Meshcheryakova, I.V. Ershova, A.S. Bogomyakov, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin // *RSC Adv.* - 2014. - V. 4. - P. 42494-42505.
150. Panthou, F.L.d. Spin-Transition and Ferromagnetic Interactions in Copper(II) Complexes of a 3-Pyridyl-Substituted Imino Nitroxide. Dependence of the Magnetic Properties upon Crystal Packing / F.L.d. Panthou, D. Luneau, R. Musin, L. Öhrström, A. Grand, P. Turek, P. Rey // *Inorg. Chem.* - 1996. - V. 35. - № 12. - P. 3484-3491.
151. Hostettler, M. Challenges in Engineering Spin Crossover: Structures and Magnetic Properties of Six Alcohol Solvates of Iron(II) Tris(2-picolyamine) Dichloride / M. Hostettler, K.W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, H.-B. Bürgi // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2004. - V. 43. - № 35. - P. 4589-4594.

152. Ovcharenko, V.I. Thermally Induced Magnetic Anomalies in Solvates of the Bis(hexafluoroacetylacetonate)copper(II) Complex with Pyrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide / V.I. Ovcharenko, G.V. Romanenko, K.Y. Maryunina, A.S. Bogomyakov, E.V. Gorelik // *Inorg. Chem.* - 2008. - V. 47. - № 20. - P. 9537-9552.
153. Romanenko, G.V. Relationship between the Thermally Induced Reorientations of Aromatic Solvate Molecules in Cu(hfac)₂-Nitroxide Breathing Crystals and the Character of the Magnetic Anomaly / G.V. Romanenko, K.Y. Maryunina, A.S. Bogomyakov, R.Z. Sagdeev, V.I. Ovcharenko // *Inorg. Chem.* - 2011. - V. 50. - № 14. - P. 6597-6609.
154. Louis, N. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers / N. Louis // *J. Chem. Phys.* - 1981. - V. 74. - P. 5737-5743.
155. Ruiz, E. Structural Modeling and Magneto Structural Correlations for Hydroxo-Bridged Copper(II) Binuclear Complexes / E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano // *Inorg. Chem.* - 1997. - V. 36. - № 17. - P. 3683-3688.
156. Pierpont C.G. Spin Coupling interactions in transition metal complexes containing radical o-semiquinone ligands. A Review / C.G. Pierpont, A.S. Attia // *Collect. Czech. Chem. Commun.* - 2001. - V. 66. - P. 33-51.
157. Bachler, V. Theoretical Evidence for the Singlet Diradical Character of Square Planar Nickel Complexes Containing Two o-Semiquinonato Type Ligands / V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt // *Inorg. Chem.* - 2002. - V. 41. - P. 4179-4193.
158. Herebian, D. Analysis and Interpretation of Metal-Radical Coupling in a Series of Square Planar Nickel Complexes: Correlated Ab Initio and Density Functional Investigation of [Ni(LISQ)₂](LISQ)=3,5-di-tert-butyl-o-diiminobenzosemiquinonate(1-)) / D. Herebian, K.E. Wieghard, F. Neese // *J. Am. Chem. Soc.* - 2003. - V. 125. - P. 10997-11005.
159. Ciofini, I. DFT calculations of molecular magnetic properties of coordination compounds / I. Ciofini, C.A. Daul // *Coord. Chem. Rev.* - 2003. - V. 238-239. - P. 187-209.
160. Гордон, А. Спутник химика. / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир, 1976.

161. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии. / К. Райхардт. - М.: Мир, 1991. - 763.
162. Руководство по неорганическому синтезу, в 6-ти томах, под ред. Г. Брауэра. Т. 3. - М.: Мир, 1985. - 392.
163. Green, M.L.H. New synthetic pathways into the organometallic chemistry of gallium / M.L.H. Green, P. Mountford, G.J. Smout, S.R. Speel // *Polyhedron*. - 1990. - V. 9. - № 22. - P. 2763-2765.
164. Tuck, D.G. Coordination compounds of indium. XIV. The insertion of indium(I) iodide into carbon-iodine bonds / D.G. Tuck, J.S. Poland // *J. Organomet. Chem.* - 1972. - V. 42. - P. 315-323.
165. Carvalho, A.B.d. Coordination Chemistry of $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$: Coordination at the Metal Center / A.B.d. Carvalho, M.A.M.A.d. Maurera, J.A. Nobrega, C.eppe // *Organometallics*. - 1999. - V. 18. - № 1. - P. 99-105.
166. Frisch, M.J. Gaussian 03, Revision E.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople // Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
167. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* - 1993. - V. 98. - P. 5648-5652.

168. Yamaguchi, K. Comparison between spin restricted and unrestricted post-Hartree-Fock calculations of effective exchange integrals in Ising and Heisenberg models / K. Yamaguchi, M. Okumura, W. Mori // Chem. Phys. Lett. - 1993. - V. 210. - № 1-3. - P. 201-210.
169. Kizashi, Y. Ab Initio MO Calculations of Effective Exchange Integrals between Transition-Metal Ions via Oxygen Dianions: Nature of the Copper-Oxygen Bonds and Superconductivity / Y. Kizashi, T. Yoichi, F. Takayuki, N. Keiichiro // Jpn. J. Appl. Phys. - 1987. - V. 26. - № 8. - P. L1362-L1364.

НУМЕРАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ

№	Аббревиатура	№	Аббревиатура
1	[APGaMe] ₂	17	imSQ ₂ GaMe
1a	imSQGa(Me)I	18	imSQ ₂ GaI
1b	imSQGa(Me)Br	19	imSQ ₂ GaBr
1c	imSQGa(Me)Cl	20	imSQ ₂ GaCl
1d	imSQGa(Me)SS	21	imSQGaCl ₂
2	[AP ₂ Ga]Na·2THF	22	imSQGaBr ₂
3	[AP ₂ In] ⁺ [Na(DME) ₃] ⁻	23	MeGaSS ₂
4	[APGaI] ₂	24	IGaSS ₂
4a	imSQGaI ₂	25	imSQ ₂ AlI
4b	imSQGa(I)Br	26	imSQ ₂ AlNCS
4c	imSQGa(I)Cl	27	imSQ ₂ AlN ₃
4d	imSQGa(I)SS	28	imSQ ₂ GaEt
5	^{Me} L ₂ InI	29	imSQ ₂ GaNCS
6	^{Et} L ₂ InI	30	imSQ ₂ GaN ₃
7	^{i-Pr} L ₂ InI	31	imSQ ₂ GaOPh
8	^{Me} L ₂ GaI	32	imSQ ₂ Ga(I)Hg(CF ₃) ₂
9	^{All} L ₂ GaCl	33	imSQ ₂ Ga(F)Hg(CF ₃) ₂
10	^{All} L ₂ GaBr	34	imSQ ₂ InMe
11	^{All} L ₂ GaI	35	imSQ ₂ InEt
12	^{All} L ₂ InCl	36	imSQ ₂ InCHBr ₂
13	^{All} L ₂ InI	37	imSQ ₂ InI
14	^{Phall} L ₂ GaBr	38	imSQ ₂ InBr
15	^{Phall} L ₂ InBr	39	imSQ ₂ InCl
16	(imSQGaO) ₂	40	imSQ ₂ In(I)Py

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

bipy	α, α' -дипиридил
DABCO	диазабициклооктан
DFT	теория функционала плотности
DME	диметоксиэтан
hexane	гексан
MePhen	2,9-диметил-1,10-фенантролин
Me-THF	2-метилтетрагидрофуран
pentane	пентан
Phen	1,10-фенантролин
PQ	9,10-фенантренхинон
Pu	пиридин
SOMO	частично занятая молекулярная орбиталь
THF	тетрагидрофуран
TMED	тетраметилэтилендиамин
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
НСМО	низшая свободная молекулярная орбиталь
РСА	рентгеноструктурный анализ
ТМУДС	тетраметилтиурамдисульфид
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

Благодарности

В заключение, хочу выразить благодарность моему научному руководителю **Александру Владимировичу Пискунову**.

Выражаю благодарность за помощь в проведении эксперимента:

Магнетохимические измерения	Богомяков А.С. (МТЦ РАН)
Квантово-химические расчеты	Стариков А.Г. (ЮНЦ РАН)
РСА	Фукин Г.К. (ИМХ РАН)
	Черкасов А.В. (ИМХ РАН)
	Баранов Е.В. (ИМХ РАН)
	Самсонов М.А. (ИМХ РАН)
ИК-спектроскопия	Кузнецова О.В. (ИМХ РАН)
	Хамалетдинова Н.М. (ИМХ РАН)
Регистрация масс-спектров	Ковылина Т.А. (ИМХ РАН)
Элементный анализ	Новикова О.В. (ИМХ РАН)
	Чулкова Т.И. (ИМХ РАН)

Благодарю за огромную моральную помощь лабораторию ХЭОС и всех, кто меня поддерживал.

СПАСИБО!