

На правах рукописи



ПАШАНОВА Кира Игоревна

**КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d-РЯДА
С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ
О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук»

Научный руководитель: **Пискунов Александр Владимирович,**
доктор химических наук,
профессор РАН,
ФГБУН «Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН»,
заместитель директора по научной работе

Официальные оппоненты: **Вацадзе Сергей Зурабович,**
доктор химических наук,
ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В.Ломоносова»,
профессор кафедры органической химии
химического факультета, профессор РАН

Николаевская Елена Николаевна,
кандидат химических наук,
ФГБУН «Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук»,
научный сотрудник лаборатории аналогов карбенов
и родственных интермедиатов №1

Ведущая организация: ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева Сибирского отделения Российской Академии
Наук»

Защита диссертации состоится « 27 » июня 2019 года в 12:00 на заседании диссертационного
совета Д 999.130.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической
химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к.5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/930> и в библиотеке
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

А.В. Гуцин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время всестороннее изучение комплексов переходных металлов на основе редокс-активных лигандных систем представляет собой востребованную и интенсивно развивающуюся область химического знания благодаря наличию множества интересных аспектов фундаментального и прикладного характера.

Среди наиболее известных и активно исследуемых редокс-активных лигандных платформ особое место занимают органические производные *o*-иминобензохинонового типа. Указанные соединения обладают богатым набором окислительно-восстановительных состояний («нейтральный лиганд» – «анион-радикал» – «дианион»). Благодаря редокс-активному характеру, лиганды *o*-иминобензохинонового типа способны обратимо изменять свою степень окисления, будучи в координационной сфере металла. Как результат, для координационных соединений на их основе становятся возможными реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, лежащие в основе многих каталитических превращений в органической химии, в частности, в циклах процессов кросс-сочетания, представляющих значительную практическую значимость. В данном случае редокс-активный лиганд выполняет функцию электронного резервуара, позволяя осуществлять окисление или восстановление субстрата, координирующегося на металлическом центре. Кроме того, комплексы переходных металлов на основе лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа обеспечивают существенное понимание ряда биологически важных металлоферментных процессов.

Одним из важнейших направлений химии комплексов переходных металлов, основанных на указанных лигандных платформах, выступает развитие представлений о магнитном поведении координационных соединений такого рода. Повышенный интерес к магнитным свойствам последних обусловлен возможностью конструирования гетероспиновых многоцентровых систем, в которых магнитными центрами являются как ионы переходных металлов, так и редокс-активные лиганды в анион-радикальной форме. При этом характер магнитного обменного взаимодействия между свободно-радикальными редокс-активными лигандами и парамагнитным металлическим центром зависит как от природы металлоцентра и его степени окисления, так и от геометрии координационного узла, которая, в свою очередь, во многом обусловлена строением и составом органического лиганда.

Уникальное свойство производных *o*-иминобензохинонового типа заключается в перспективной возможности их функционализации. Новым трендом в данном направлении развития координационной химии является придание редокс-активному лиганду хемилабильной природы посредством внедрения в состав лиганда функциональных групп, способных образовывать дополнительные донорно-акцепторные взаимодействия с атомом комплексообразователя. Свойство хемилабильности редокс-активного лиганда находит широкое применение при дизайне различных каталитических систем. Окислительно-восстановительное и спиновое состояния переходных металлов, предпочитающих высокие

или низкие координационные числа, в соединениях с хемилабильными органическими производными также подлежит контролю посредством изменения свободного объема координационной сферы.

И, наконец, варьирование природы заместителей в *o*-иминобензохиноновых лигандах, обуславливающее как изменение их координационных возможностей, так и создание различной степени стерической загруженности атома комплексообразователя, способно коренным образом повлиять на строение координационного узла и геометрию комплекса в целом. Как следствие, данное обстоятельство в перспективе откроет возможности для управления магнитным поведением указанных металлокомплексных соединений.

В связи с вышесказанным, актуальной задачей представляется развитие химии координационных соединений переходных металлов с лигандными платформами *o*-иминобензохинонового типа, выгодно сочетающими в себе свойства редокс-активности и хемилабильности, с целью установления зависимостей изменения спектральных и магнитных характеристик указанных соединений от структурных модификаций в координационной сфере металлоцентра.

Степень разработанности темы.

К настоящему моменту химия комплексов переходных металлов на основе лигандов *o*-иминобензохинонового типа представляет собой активно развивающуюся область химического знания, и известно немалое число указанных координационных соединений. Одним из приоритетных направлений исследования является изучение взаимосвязи их магнитного поведения и электронной структуры от особенностей молекулярного строения. Однако для формирования и развития более полных представлений об указанной зависимости с перспективой дальнейшего практического применения необходимо получение обширной библиотеки металлокомплексов путем варьирования состава и строения непосредственно редокс-активного лиганда. Ввиду сказанного, актуальной задачей выступает функционализация *o*-иминобензохиноновых лигандных систем заместителями различной природы, в первую очередь пространственно-затрудненными и способствующими приданию свойства хемилабильности.

Целью диссертационной работы явилась разработка синтетических методов и представлений о молекулярном и электронном строении комплексов переходных металлов 3d-ряда с функционализированными *o*-иминобензохиноновыми лигандами.

В рамках выбранной цели в настоящей работе были поставлены следующие **задачи**:

- синтез новых пространственно-затрудненных редокс-активных *o*-аминофенолов, содержащих в N-арильном фрагменте дополнительные функциональные группы различной природы;
- синтез комплексов переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn) на основе функционализированных *o*-аминофенолов, а также изучение окислительно-восстановительных превращений полученных металлокомплексных соединений;
- установление молекулярного строения и электронной структуры синтезированных металлокомплексов, изучение их спектральных особенностей, электрохимического и

магнитного поведения совокупностью инструментальных и теоретических методов исследования.

Объекты и методы исследования. Пространственно-затрудненные *o*-аминофенолы, содержащие функциональные группы различной природы в анилиновом фрагменте, а также комплексы переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn) на основе указанных лигандов.

В ходе проведенной исследовательской работы получена серия *o*-аминофенолов, функционализированных в *орто*- и *мета*-положениях N-арильного фрагмента, в количестве 11 соединений, в том числе 8 редокс-активных органических лигандов было синтезировано и охарактеризовано впервые. На основе вышеупомянутых лигандных систем был осуществлен синтез 21 нового металлокомплексного соединения, каждое из которых охарактеризовано с позиций молекулярного строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА). С целью идентификации и исследования свойств синтезированных в рамках настоящей работы органических лигандов и их металлокомплексов применен ряд физико-химических методов: элементный и рентгеноструктурный анализы, ИК-, ЯМР-, ЭПР- и Мёссбауэровская спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, циклическая вольтамперометрия, а также измерения магнитной восприимчивости. В ряде случаев для ключевых координационных соединений были выполнены квантово-химические расчеты методом функционала плотности.

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

- разработаны удобные синтетические подходы получения функционализированных *o*-аминофенолов с высокими выходами конечного продукта. Для получения группы новых *o*-аминофенолов (4 соединения), а также для 2 ранее опубликованных лигандных систем была впервые применена оригинальная синтетическая процедура сплавления исходных реагентов в присутствии каталитических количеств йода, не требующая применения растворителя;
- на основе синтезированных в рамках настоящего исследования редокс-активных лигандов получен широкий ряд производных переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn). Установлены условия целенаправленного синтеза четырех-, пяти- и шестикоординационных металлокомплексов;
- на примере бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных Cu^{II} и Ni^{II} изучено влияние структурных модификаций на магнитные свойства соединений. В частности, в ряду комплексов Cu^{II} была отмечена тенденция к смене типа магнитного обменного взаимодействия «металл-лиганд» с ферромагнитного на антиферромагнитный по мере искажения плоскоквадратной геометрии комплекса, которое обусловлено различной степенью стерических затруднений металлоцентра, создаваемых дополнительными объемными заместителями в анилиновой части лигандов. В случае производных Ni^{II} с наиболее пространственно-затрудненными $-\text{Ph}$ и $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ группами в составе лигандов обнаружено ослабление внутримолекулярного антиферромагнитного связывания между спинами *o*-иминобензосемихиноновых радикалов, что вызвано изменением взаимного

расположения взаимодействующих магнитных орбиталей металлоцентра и лигандов, а также природой самих функциональных групп;

- в ряду четырех- и пятикоординационных производных трехвалентного кобальта совокупностью инструментальных методов исследования и квантово-химических расчетов установлена реализация среднеспинового состояния металлоцентра ($S_{Co} = 1$), относительно редкого для соединений кобальта с лигандами *o*-иминобензохинонового типа;

- для части металлокомплексных соединений были осуществлены редокс-превращения в реакциях с одноэлектронными окислителями и восстановителями. На примере производных Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{III} и Co^{II} с $-C(O)Ph$ группами установлена хемилабильная природа координирующегося редокс-активного лиганда, и, как следствие, продемонстрирована возможность управления координационным числом металлоцентра в зависимости от заряда комплекса;

- на примере соединений кобальта с *o*-аминофенолом, функционализированным $-C(O)Ph$ группой, впервые обнаружен феномен редокс-индуцированного переноса электрона (RIET) в ряду *o*-иминобензохиноновых соединений данного металла. Вышеуказанное явление реализуется в ходе окислительно-восстановительного превращения, сопровождающегося изменением дентатности редокс-активного лиганда и формированием редкого тригонально-призматического окружения иона кобальта;

- для пятикоординационного комплекса Fe^{III} на основе функционализированного $-OMe$ группой *o*-аминофенола обнаружено явление спин-кроссовера ($S_{Fe} = 5/2 \rightarrow S_{Fe} = 3/2$). Соединение Fe^{III} претерпевает спин-кроссовер уже при $T = 150$ К, и процесс спинового перехода является незавершенным даже при $T = 13$ К. Факт существования спинового перехода установлен при помощи Мёссбауэровской спектроскопии и измерений магнитной восприимчивости и подтвержден методами квантовой химии.

На защиту выносятся следующие положения:

- синтез новых редокс-активных *o*-аминофенолов, содержащих в анилиновой части функциональные группы различной природы;

- получение новых комплексов переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn), включающих функционализированные лиганды *o*-иминобензохинонового типа в различных окислительных состояниях;

- результаты исследования молекулярного строения и электронной структуры, а также спектральных характеристик, особенностей электрохимического и магнитного поведения полученных соединений.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных по теме диссертационной работы, проведение экспериментальной работы по синтезу, выделению и очистке органических и металлокомплексных соединений, регистрация электронных спектров поглощения, а также интерпретация данных всех физико-химических исследований были выполнены лично автором. Постановка задач исследования, обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций были проведены совместно с научным руководителем и соавторами работ. Регистрация ИК-, ЯМР-, ЭПР-, масс-спектров, элементный анализ,

рентгеноструктурные эксперименты выполнены в Аналитическом центре ИМХ РАН. Магнетохимические измерения проведены к.х.н. Богомяковым А.С. (МТЦ СО РАН, Новосибирск), квантово-химические расчеты выполнены д.х.н. Стариковым А.Г. (ЮФУ, Ростов-на-Дону), Мёссбауровские спектры записаны к.ф.-м.н. Кубриным С.П. (ЮФУ, Ростов-на-Дону).

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях и 11 тезисах докладов. Результаты исследований были представлены на Международной конференции «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (г. Нижний Новгород, 2015 г.), на XX и XXI Нижегородских сессиях молодых ученых (г. Арзамас, 2015 - 2016 гг.), на VI Международном симпозиуме по металлоорганической химии с элементами научной школы в рамках Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016», (пос. Репино, г. С.-Петербург, 2016г.), на I Школе-конференции молодых ученых «Дизайн магнитно-активных соединений» в рамках Объединенной конференции по молекулярному магнетизму (г. Новосибирск, Академгородок, 2016 г.), на IV Школе-конференции для молодых исследователей «Физико-химические методы в координационной химии» в рамках XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Нижний Новгород, 2017 г.), на VIII Всероссийской конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики «MolMag-2018» в рамках Всероссийского кластера конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (г. Астрахань, 2018 г.), на Молодежной конференции-школе «Новые тенденции в неорганической химии» в рамках Всероссийского кластера конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (г. Астрахань, 2018 г.), на Международной конференции «The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018)» (г. Сендай, Япония, 2018 г.)

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 159 наименований. Работа изложена на 208 страницах машинописного текста и включает 7 таблиц, 37 схем и 58 рисунков.

Соответствие диссертации паспорту специальностей. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений, 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений и 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ (№№ 15-33-20628_мол_а_вед, 18-33-00539_мол_а), РНФ (14-03-01296), Президента Российской Федерации (МК-614.2011.3, НШ-271.2014.3, НШ-7916.2016.3) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК П982 от 27.05.2010, ГК 8465).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение раскрывает актуальность темы диссертационной работы, включает обоснование выбора объектов исследования, цель и задачи работы. В Главе 1 (литературный обзор) систематизированы данные о взаимосвязи молекулярного строения и магнитного поведения комплексов переходных металлов 3d-ряда, основанных на функционализированных лигандах *o*-иминобензохинонового типа. Глава 2 содержит описание и обсуждение результатов выполненных исследований. В экспериментальной части приведены методики синтеза новых редокс-активных лигандных систем и металлокомплексов в совокупности с данными ряда физико-химических методов анализа.

1. Синтез функционализированных *o*-аминофенолов

Функционализированные лиганды *o*-иминобензохинонового типа (в количестве 11 соединений) были получены в дважды восстановленной протонированной форме по реакции конденсации 3,5-ди-*tert*-бутил-пирокатехина и соответствующего анилина (схема 1): **A**) в среде гептана в присутствии триэтиламина при комнатной температуре (известный лиганд H_2L^{OMe} (**I**) и новый *o*-аминофенол $H_2L^{Naphthyl}$ (**II**)); **B**) в ходе кислотно-катализируемой реакции при значительном нагревании в *o*-ксилоле в аэробных условиях (новые лиганды $H_2L^{C(O)Ph}$ (**III**), $H_2L^{m-C(O)Me}$ (**IV**) и $H_2L^{o-C(O)Me}$ (**V**)); **C**) согласно оригинальной методике спекания в присутствии каталитических количеств йода (2 - 5 % мольн.) в анаэробных условиях (новые *o*-аминофенолы $H_2L^{C(O)NH_2}$ (**VI**), H_2L^{Ph} (**IX**), H_2L^{Imid} (**X**) и H_2L^{Long} (**XI**), а также известные лиганды $H_2L^{C(O)OMe}$ (**VI**) и $H_2L^{C(O)OH}$ (**VII**), полученные в оригинальных работах по вышеупомянутому первому синтетическому пути).

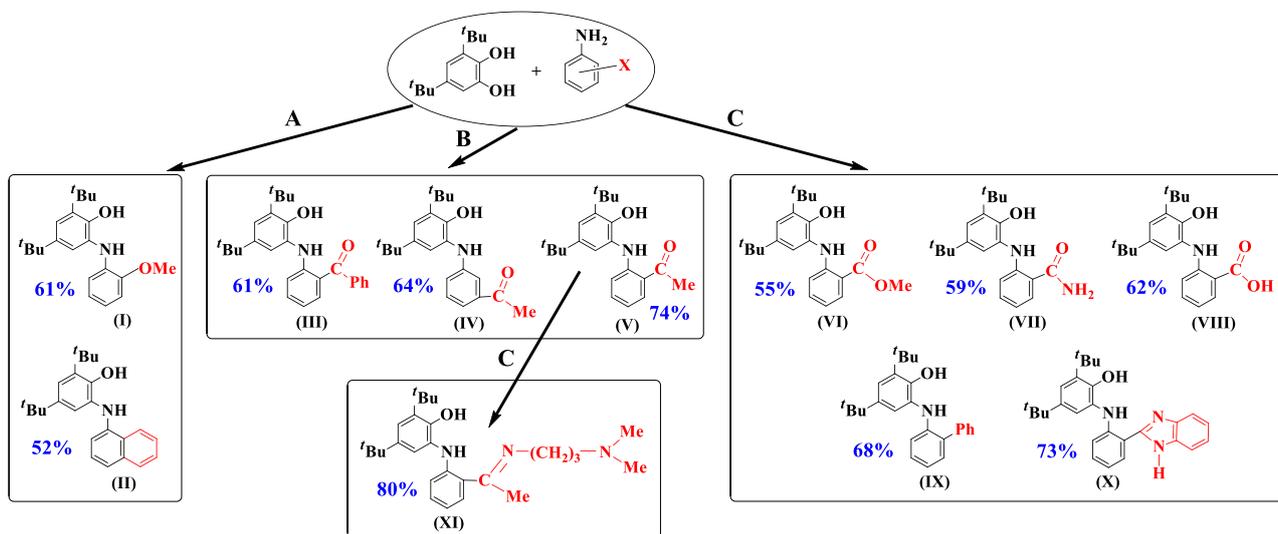


Схема 1

Преимущество последнего синтетического подхода (**C**) заключается в высоких чистоте и выходах конечных продуктов и возможности проведения реакции конденсации непосредственно в расплаве исходных реагентов без использования растворителя.

Металлокомплекс **1** характеризуется слабым взаимодействием фенильных колец обеих $-C(O)Ph$ групп с металлоцентром: расстояния $Cu(1)...C(26) = 3.079 \text{ \AA}$ и $Cu(1)...C(27) = 3.336 \text{ \AA}$ значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов (3.6 \AA). В случае комплекса **2** отмечается наличие слабой координации на металлоцентр $-C=O$ фрагментов $-C(O)OMe$ групп ($Cu(1)...O(2) = 3.007 \text{ \AA}$), а соединение **4** характеризуется слабым взаимодействием одного из $-OMe$ фрагментов с ионом Cu^{II} ($Cu(1)...O(4) = 3.158 \text{ \AA}$), в сравнении с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов для атомов Cu и O (3.4 \AA).

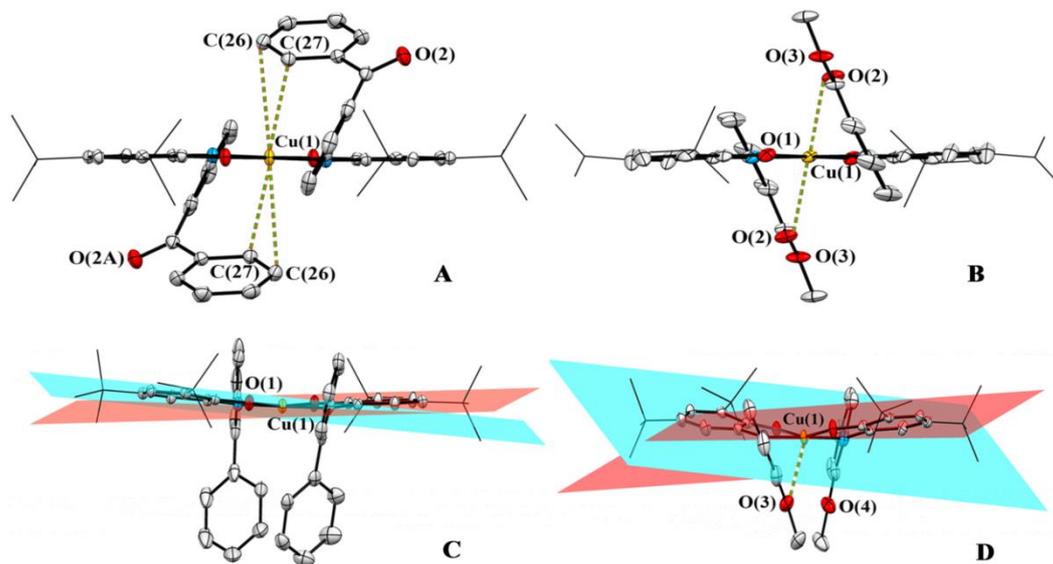


Рисунок 1. Молекулярные структуры комплексов **1** (A), **2** (B), **3** (C) и **4** (D). Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды с 50% вероятностью.

Фенильные кольца, содержащие *трет*-бутильные заместители, демонстрируют хиноидный тип искажения с альтернированием $C - C$ связей (два «коротких» и четыре «длинных» расстояния), типичный для анион-радикальной формы лигандов *o*-иминобензохинонового типа. Средние значения «коротких» расстояний $C - C$ равны: $1.36745(17) \pm 0.00325 \text{ \AA}$ (**1**), $1.3705(3) \pm 0.0135 \text{ \AA}$ (**2**), $1.3695(2) \pm 0.0035 \text{ \AA}$ и $1.370(2) \pm 0.004 \text{ \AA}$ (**3**), $1.37545(19) \pm 0.00695 \text{ \AA}$ и $1.37665(19) \pm 0.00865 \text{ \AA}$ (**4**). Значения расстояний $C - O$: $1.2920(14) \text{ \AA}$ (**1**), $1.293(2) \text{ \AA}$ (**2**), $1.2957(19) \pm 0.0004 \text{ \AA}$ (**3**), $1.2968(16)$ и 0.0012 \AA (**4**), а также $C - N$: $1.3381(15) \text{ \AA}$ (**1**), $1.340(2) \text{ \AA}$ (**2**), $1.335(2) \pm 0.001 \text{ \AA}$ (**3**), $1.3404(17) \pm 0.0045 \text{ \AA}$ (**4**) имеют характер, промежуточный между одинарными и двойными связями, что также указывает на анион-радикальную природу лигандов в соединениях **1** – **4**. Значения расстояний «металл-гетероатом» типичны для комплексов Cu^{II} данного типа: $Cu - O = 1.9191(8) \text{ \AA}$ (**1**), $1.9361(12) \text{ \AA}$ (**2**), $1.9065(11) \pm 0.0019 \text{ \AA}$ (**3**), $1.9310(10) \pm 0.0019 \text{ \AA}$ (**4**); и $C - N = 1.9318(10) \text{ \AA}$ (**1**), $1.9342(13) \text{ \AA}$ (**2**), $1.9288(13) \pm 0.0021 \text{ \AA}$ (**3**), $1.9310(11) \pm 0.0014 \text{ \AA}$ (**4**).

Согласно данным магнетохимических исследований, характер температурных зависимостей эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}$) для комплексов **1** – **4** согласуется с основным дублетным ($S = 1/2$) и термически заселяемым квадруплетным состояниями ($S = 3/2$) для системы с центральным ионом Cu^{II} (d^9) и преобладающими сильными антиферромагнитными обменными взаимодействиями «лиганд-лиганд» (рисунок 2). Металл-

центрированные анизотропные ЭПР-сигналы ($T = 77\text{ K}$) с аксиальной симметрией g -тензора ($g_{\parallel} > g_{\perp}$), зарегистрированные для поликристаллических образцов комплексов **1** – **4**, подтверждают реализацию дублетного основного спинового состояния ($S = 1/2$) соединений.

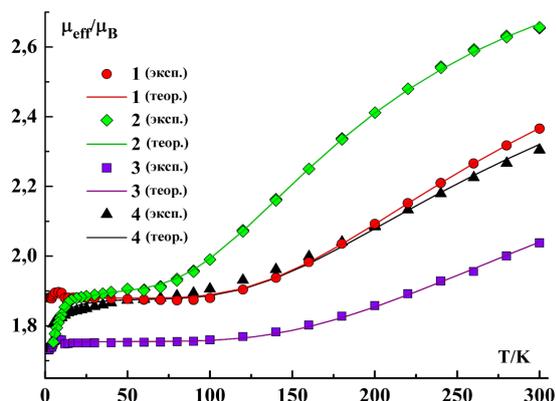


Таблица 1. Значения параметров обменных взаимодействий в комплексах Cu^{II} **1** – **4**.

№	$J_{\text{Cu-R}}, \text{см}^{-1}$	$J_{\text{R1-R2}}, \text{см}^{-1}$
1	+ 8 (± 10)	- 229 (± 7)
2	+ 22 (± 4)	- 224 (± 3)
3	- 162 (± 1)	- 163 (± 1)
4	- 96 (± 37)	- 872 (± 86)

Рисунок 2. Температурные зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллических образцов комплексов **1** – **4**. Точками показаны экспериментальные кривые, линиями – теоретические.

В ряду полученных производных Cu^{II} прослеживается тенденция к смене типа магнитного обменного взаимодействия «металл-лиганд» с ферромагнитного на антиферромагнитный по мере искажения плоскоквадратной геометрии комплекса, что обусловлено изменением взаимного расположения взаимодействующих магнитных орбиталей металлоцентра и лигандов. Металлокомплексы **1** и **2**, обладающие планарной геометрией координационного узла, характеризуются слабым ферромагнитным характером ($J_{\text{Cu-R}}$) обмена между неспаренными электронами металлоцентра и лигандов и сильным антиферромагнитным связыванием между *o*-иминобензосемихинонами ($J_{\text{R1-R2}}$) (таблица 1). В случае соединения **3** незначительное отклонение геометрии комплекса от планарности способствует изменению знака магнитного обменного взаимодействия «металл-лиганд», что обусловлено появившейся в результате структурного искажения возможностью перекрытия $d_{x^2-y^2}$ орбитали металлоцентра, содержащей неспаренный электрон, и π -орбиталей лигандов. Антиферромагнитный обмен между *o*-иминобензосемихинонами сопоставим по силе с магнитным обменным взаимодействием «металл-лиганд» (таблица 1). Характеризующийся значительным тетраэдрическим искажением координационного полиэдра металлокомплекс **4** имеет наибольшее значение параметра обменного взаимодействия «лиганд-лиганд». Однако антиферромагнитный обмен «металл-лиганд» несколько слабее (таблица 1) по сравнению с менее искаженным соединением **3**. Данный факт связан с природой введенных в состав лиганда функциональных групп, равно как и со степенью стерических затруднений металлоцентра.

Вольтамперограммы комплексов **1**, **3** и **4** демонстрируют четыре одноэлектронных редокс-перехода, имеющих обратимую/квазиобратимую природу: по два пика, отвечающих восстановлению и окислению двух *o*-иминобензосемихинонов (схема 3). Электрохимическое поведение соединений **3** и **4** стандартно для аналогичных бис-*o*-иминобензосемихиноновых

производных: функционализация анилиновых частей лигандов –Ph и –OMe группами не сказывается на положении электрохимических потенциалов (таблица 2).

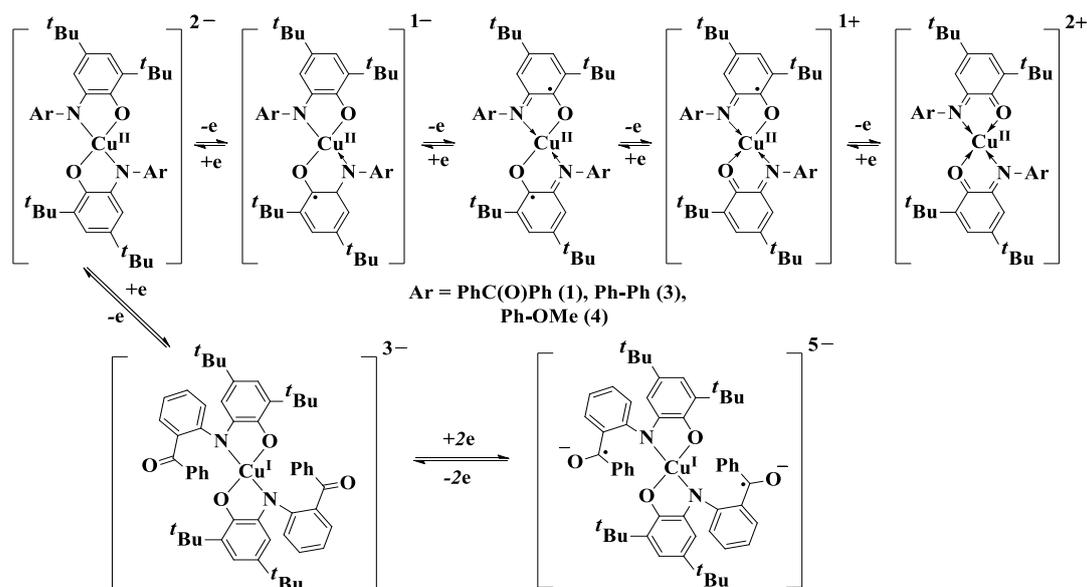


Схема 3

Главное отличие комплекса **1** от ранее изученных соединений переходных металлов с лигандами *o*-иминобензохинонового типа – появление редокс-перехода по бензофеноновому фрагменту ($E^{\text{Red.3}} = -2.34$ В).

Таблица 2. Электрохимические потенциалы комплексов **1**, **3**, **4** (CH_2Cl_2 , $V = 0.2$ В/с, относительно ферроцена, $C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, СУ-электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , аргон).

№	Соединение	$E_{1/2}^{\text{Red.1}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Red.2}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Red.3}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Ox.1}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Ox.2}}$, В	E_{rev} , В
1	$(\text{imSQ}^{\text{C(O)Ph}})_2\text{Cu}$	-0.98	-1.35	-2.34	-0.14	0.39	-0.74
3	$(\text{imSQ}^{\text{Ph}})_2\text{Cu}$	-1.05	-1.45	-	-0.28	0.39	-
4	$(\text{imSQ}^{\text{OMe}})_2\text{Cu}$	-0.96	-1.37	-	-0.22	0.51	-

Другой особенностью соединения **1** является квазиобратимый редокс-переход, характеризующий редокс-пару $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, примеры которого для известных *o*-иминобензохиноновых производных Cu^{II} единичны.

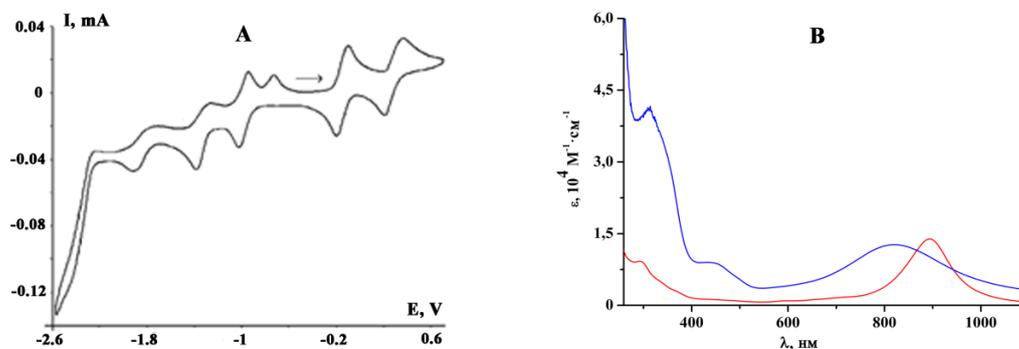


Рисунок 3. (А) Циклическая вольтамперограмма комплекса **1** (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, аргон); (В) Электронные спектры поглощения комплексов **1** (синяя линия) и **3** (красная линия) в CH_2Cl_2 .

Широкие полосы высокой интенсивности в ближней ИК-области электронных спектров поглощения комплексов **1** и **3** ($\lambda = 820$ нм; $\epsilon = 1.27, 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (**1**) и $\lambda = 895$ нм; $\epsilon = 1.39, 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (**3**)) свидетельствуют о реализации процессов переноса заряда и могут быть отнесены к спин- и диполь-разрешенным переходам между обобщенными молекулярными орбиталями лигандов (ВЗМО \rightarrow НСМО).

4. Комплексы никеля(II)

Бис-*o*-иминобензосемихиноновые комплексы Ni^{II} **5**, **6** и **7** (рисунок 4), полученные на основе функционализированных –OMe, –C(O)OMe, и –C(O)Ph группами лигандов, соответственно, centrosимметричны и характеризуются плоскоквдратным строением координационного узла ($\tau_4(\mathbf{5}), \tau_4(\mathbf{6}), \tau_4(\mathbf{7}) = 0$). Незначительное отклонение от планарности ($\tau_4(\mathbf{8}) = 0.04$) демонстрирует комплекс Ni^{II} **8** (рисунок 4), полученный на базе *o*-аминофенола H₂L^{Ph} – диэдральный угол между плоскостями лигандных систем составляет 8.63°.

Наблюдаемые слабые контакты –OMe и –C(O)OMe заместителей с металлоцентром в комплексах **5** и **6** реализованы посредством атомов кислорода метоксильного (**5**) и карбонильного фрагментов (**6**): расстояния Ni(1)...O(2) = 3.423 Å (**5**) и Ni(1)...O(2) = 3.194 Å (**6**) несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов (3.5 Å). Металлокомплекс **7** отличается слабой координацией фенильных колец бензоильных групп на металлоцентр, о чем свидетельствуют расстояния Ni(1)...C(22) = 3.639 Å, Ni(1)...C(23) = 3.216 Å и Ni(1)...C(24) = 3.500 Å, меньшие по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов для атомов Ni и C (3.7 Å).

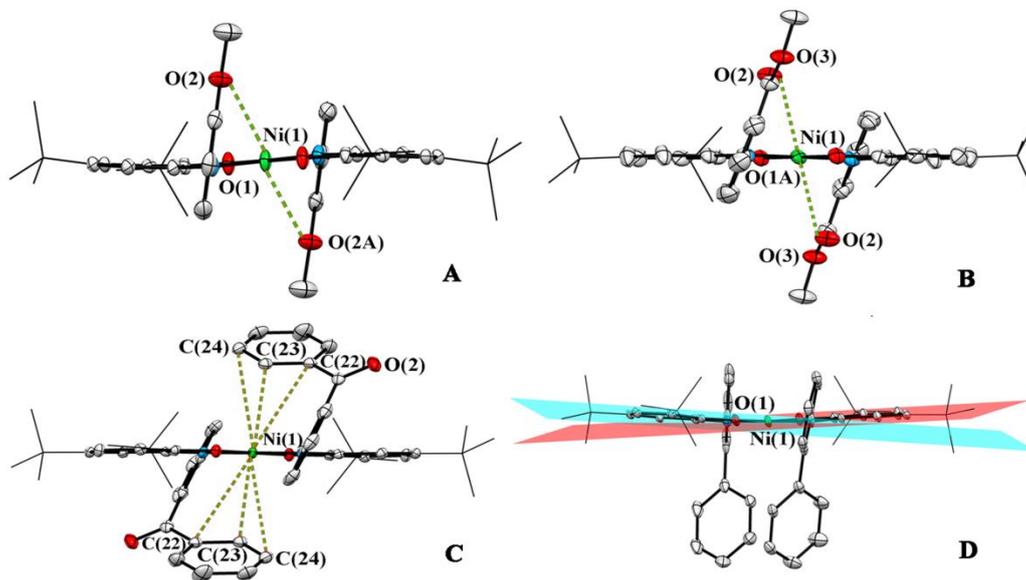


Рисунок 4. Молекулярные структуры комплексов **5** (A), **6** (B), **7** (C) и **8** (D). Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды с 50% вероятностью.

Лигандные системы в координационных соединениях **5** – **8** демонстрируют анион-радикальную природу. Так, средние значения «коротких» расстояний C – C равны: $1.383(2) \pm 0.002$ Å (**5**), $1.3765(2) \pm 0.0035$ Å (**6**), $1.380(3) \pm 0.006$ Å (**7**), $1.380(3) \pm 0.005$ Å и $1.376(3)$ Å (**8**). Величины расстояний C – O составляют $1.314(2)$ Å (**5**), $1.3129(14)$ Å (**6**), $1.316(2)$ Å (**7**) и

1.3155(3) ± 0.0025 Å (**8**), а значения длин связей С – N являются равными 1.362(2) Å (**5**), 1.3513(16) Å (**6**), 1.358(2) Å (**7**) и 1.352(3) ± 0.002 Å (**8**), что указывает на промежуточное состояние между одинарными и двойными С – О и С – N длинами связей. Расстояния Ni – О и Ni – N типичны для соединений Ni^{II} с сильным антиферромагнитным связыванием «лиганд-лиганд»: Ni – О = 1.8330(11) Å (**5**), 1.8392(8) Å (**6**), 1.8392(12) Å (**7**) и 1.8335 ± 0.0032 Å (**8**), Ni – N = 1.8457(14) Å (**5**), 1.8343(10) Å (**6**), 1.8441(13) Å (**7**) и 1.8456 ± 0.0046 Å (**8**).

Комплексы **5** и **6** демонстрируют хорошо разрешенные ¹H ЯМР-спектры при T = 293 К вследствие сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия между двумя анион-радикальными лигандами, определяющего синглетное основное спиновое состояние (S = 1/2) соединений. Напротив, для металлокомплексов **7** и **8** в ходе магнетохимических измерений было установлено наличие высокого остаточного парамагнетизма (μ_{эфф} = 0.33 μ_B (**7**) и 0.48 μ_B (**8**), T = 300 К), причина которого заключается в неполном антиферромагнитном связывании неспаренных электронов *o*-иминобензосемихиноновых радикалов на орбиталях никеля. Данное обстоятельство обусловлено наличием слабой координации на металлоцентр фенильных колец бензоильных фрагментов в производном **7**, а также искажением плоскоквадратной геометрии в случае комплекса **8**.

Согласно данным циклической вольтамперометрии, окисление соединений **7** и **8** является двухэлектронным редокс-процессом (таблица 3). Примечательно, что за первым переносом электрона потенциально может следовать химическая стадия. Электрохимическое восстановление металлокомплексов **7** и **8** протекает в две последовательные квазиобратимые стадии, подразумевающие редокс-превращения двух *o*-иминобензосемихиноновых лигандов (таблица 3). Аналогично комплексу Cu^{II} **1** (см. раздел 3), координационное соединение **7** демонстрирует редокс-превращение бензоильных фрагментов ($E^{\text{Red.3}} = -2.35$ В).

Таблица 3. Электрохимические потенциалы комплексов **7** и **8** (CH₂Cl₂, V = 0.2 В/с, относительно ферроцена, C = 2·10⁻³ моль/л, СУ-электрод, 0.1 М Bu₄NClO₄, аргон).

№	Соединение	$E_{1/2}^{\text{Red.1}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Red.2}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Red.3}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Ox.1}}$, В
7	(imSQ ^{C(O)Ph}) ₂ Ni	-1.02	-1.61	-2.35	0.04
8	(imSQ ^{Ph}) ₂ Ni	-1.06	-1.77	-	0.05

Электронные спектры комплексов **7** и **8** содержат интенсивные полосы поглощения в ближней ИК-области: λ = 926 нм; ε = 3.60, 10⁴ М⁻¹·см⁻¹ (**7**) и λ = 895 нм; ε = 2.78, 10⁴ М⁻¹·см⁻¹ (**8**). По данным квантово-химических расчетов, выполненных для комплекса **7**, указанные сигналы соответствуют спин- и диполь-разрешенным переходам между молекулярными π-орбиталями лигандов βВЗМО → βНСМО, осложненным вкладом d-орбиталей иона Ni^{II}.

5. Синтез комплексов кобальта(III)

Варьирование степени стерической загруженности функционализированного *o*-аминофенола, а также пространственной затрудненности заместителя в кобальт-содержащем реагенте позволяет генерировать в рамках примененной синтетической методики (см. раздел

2) производные Co^{III} с различным координационным числом (4, 5 и 6) (схема № 4). Так, были апробированы синтетические подходы к получению комплексов Co^{III} на *o*-аминофенолов, содержащих в *N*-арильном фрагменте $-\text{OMe}$, $-\text{Ph}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ заместители.

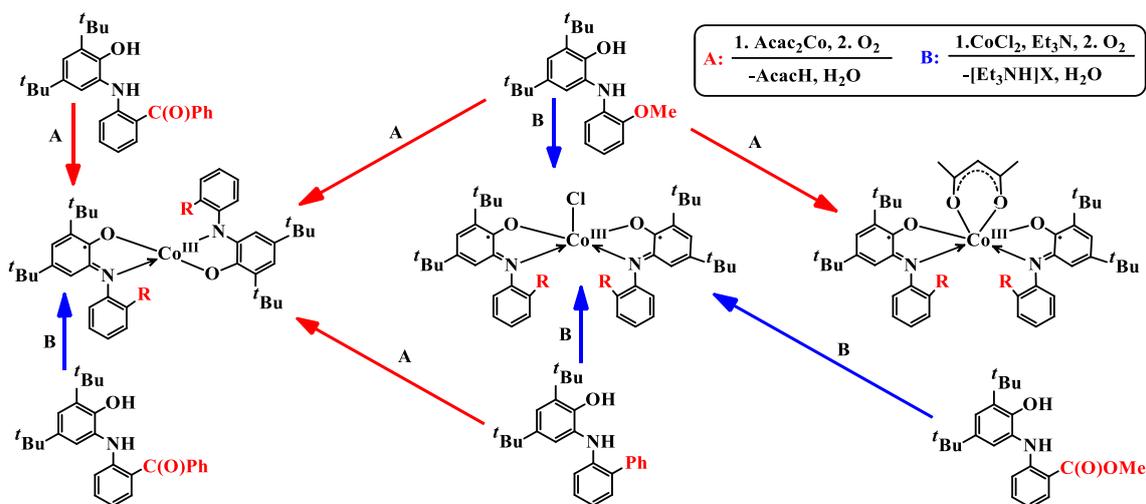


Схема 4

Результатом реакции с применением лиганда $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}(\text{O})\text{Ph}}$ и хлорида Co^{II} стал четырехкоординационный комплекс Co^{III} **9**, образующийся независимо от соотношения исходных реагентов (2:1 или 1:1, $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}(\text{O})\text{Ph}}/\text{CoCl}_2$). Однако взаимодействие *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$ с хлоридом Co^{II} привело к смеси бис-лигандного четырехкоординационного продукта Co^{III} **10** и пятикоординационного производного Co^{III} **11**, содержащего в своем составе галоидный заместитель, помимо двух *o*-иминобензосемихинонов. Замена хлорида Co^{II} на ацетилацетонат Co^{II} способствовала получению комплекса Co^{III} **10** как единственного продукта реакции. В свою очередь, взаимодействие лигандных систем $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ и $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}(\text{O})\text{OMe}}$ с хлоридом Co^{II} привело к получению исключительно пятикоординационных соединений **12** и **13**, соответственно. Примечательно, что замена хлорида Co^{II} на ацетилацетонат Co^{II} в случае менее стерически загруженного (по сравнению с лигандом $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$) *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ привела к образованию смеси четырехкоординационного продукта **12a** и шестикоординационного гетеролигандного производного Co^{III} **14** с ацетилацетонатным заместителем (минорный продукт). В случае использования наиболее пространственно-затрудненного лиганда $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}(\text{O})\text{Ph}}$ четырехкоординационный комплекс Co^{III} **9** является единственным наблюдаемым продуктом, независимо от выбранного исходного кобальт-содержащего соединения.

6. Четырехкоординационные комплексы кобальта(III)

Металлокомплекс **9** на основе *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}(\text{O})\text{Ph}}$ centrosymmetric (рисунк 5), имеет планарное ($\tau_4(\mathbf{9}) = 0$) координационное окружение N_2O_2 и характеризуется слабым взаимодействием фенильных колец бензоильных групп с металлоцентром: расстояния $\text{Co}(1)\dots\text{C}(22) = 3.619 \text{ \AA}$, $\text{Co}(1)\dots\text{C}(23) = 3.228 \text{ \AA}$ и $\text{Co}(1)\dots\text{C}(24) = 3.500 \text{ \AA}$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для атомов Co и C (3.7 \AA). Для соединения **10** наблюдается слабое искажение плоскоквадратной геометрии координационного полиэдра ($\tau_4(\mathbf{10}) = 0.05$) с *cis*-

ориентацией фенильных колец относительно друг друга (рисунок 5) с наименьшим отклонением от планарности в сравнении с соединениями Cu^{II} **3** и Ni^{II} **8** (см. разделы 3 и 4): диэдральный угол между плоскостями лигандов равен 7.07° .

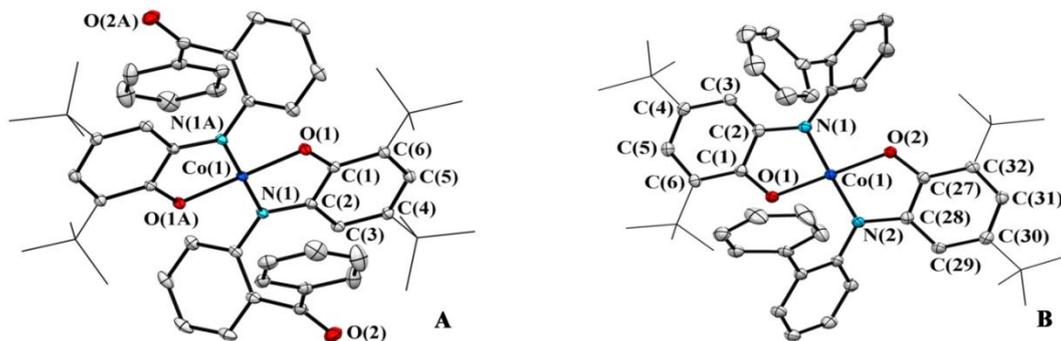


Рисунок 5. Молекулярные структуры комплексов **9** (A) и **10** (B). Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды с 50% вероятностью.

Анализ структурных параметров соединений **9** и **10** свидетельствует о наличии координированных на ион Co^{III} лигандов в разных окислительных состояниях – как в *o*-иминобензосемихиноновом (–1), так и в *o*-амидофенолятном (–2). Так, средние значения «коротких» длин связей, равные: $1.3870(15) \pm 0.033 \text{ \AA}$ (**9**), $1.3895(2) \pm 0.035 \text{ \AA}$ и $1.3875(2) \pm 0.035 \text{ \AA}$ (**10**), несколько превосходят типичное метрическое распределение ($\sim 1.360 - 1.385 \text{ \AA}$) для аналогичных связей в *o*-иминобензосемихинонах. Расстояния $\text{C}(1) - \text{O}(1) = 1.3265(12) \text{ \AA}$ (**9**), $\text{C} - \text{O} = 1.3291(18) \pm 0.0034 \text{ \AA}$ (**10**) и $\text{C}(2) - \text{N}(1) = 1.3714(13) \text{ \AA}$ (**9**), $\text{C} - \text{N} = 1.374(2) \pm 0.001 \text{ \AA}$ (**10**) имеют промежуточные величины между таковыми, характерными для анион-радикальной ($\text{C} - \text{O} = 1.30 \text{ \AA}$, $\text{C} - \text{N} = 1.35 \text{ \AA}$) и депротонированной *o*-амидофенолятной ($\text{C} - \text{O} = 1.35 \text{ \AA}$, $\text{C} - \text{N} = 1.38 \text{ \AA}$) редокс-форм. Значения длин связей $\text{Co} - \text{O}$ и $\text{Co} - \text{N}$ сравнимы с таковыми в известных планарных комплексах Co^{III} : $\text{Co}(1) - \text{O}(1) = 1.8265(8) \text{ \AA}$, $\text{Co}(1) - \text{N}(1) = 1.8403(9) \text{ \AA}$ (**9**); $\text{Co} - \text{O} = 1.82325(11) \pm 0.00335 \text{ \AA}$, $\text{Co} - \text{N} = 1.8388(13) \pm 0.0068 \text{ \AA}$ (**10**).

Предложенную электронную структуру металлокомплексов с реализацией среднеспинового состояния металлоцентра ($S_{\text{Co}} = 1$), достаточно редкого для соединений кобальта на основе лигандов *o*-иминобензохинонового типа, а также дублетное основное спиновое состояние соединений **9** и **10** подтверждают анизотропные ($T = 150 \text{ K}$) металл-центрированные ЭПР-сигналы. Характер температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(T)$ поликристаллических образцов соединений свидетельствует о наличии сильных ($J < \sim -300 \text{ см}^{-1}$) антиферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами среднеспинового иона Co^{III} ($S_{\text{Co}} = 1$) и *o*-иминобензосемихиноновым радикалом ($S_{\text{R}} = 1/2$). В соответствии с данными квантово-химических расчетов (метод функционала плотности, базис B3LYP*/6-311++G(d,p)), распределение спиновой плотности в совокупности с рассчитанными геометрическими характеристиками структуры позволяет однозначно описать найденный изомер, являющийся минимумом на квартетной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), описанным выше образом ($\text{AP} - {}_{\text{IS}}\text{Co}^{\text{III}} - \text{imSQ}$, где *imSQ* – *o*-иминобензосемихиноновая, *AP* – *o*-амидофенолятная редокс-формы лиганда, *IS* – среднеспиновое состояние иона Co^{III}).

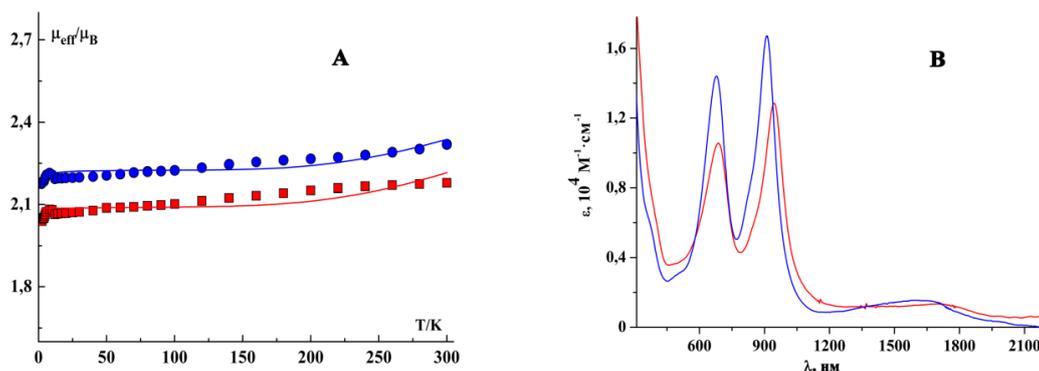


Рисунок 6. (А) Температурные зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллических образцов комплексов **9** (синий цвет) и **10** (красный цвет). Точками показаны экспериментальные кривые, линией – теоретические зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$; (В) Электронные спектры поглощения комплексов **9** (красная линия) и **10** (синяя линия) в толуоле.

Примечательно присутствие в электронных спектрах поглощения металлокомплексов **9** и **10** малоинтенсивного и сильно уширенного сигнала, наблюдаемого в областях 1200 – 2200 нм (**9**) и 1150 – 2100 нм (**10**) с максимумами при $\lambda \sim 1710$ нм (**9**) и $\lambda \sim 1686$ нм (**10**), что является отличительной чертой спектрального поведения координационных соединений переходных металлов, содержащих в своем составе редокс-активные лиганды в нескольких окислительных состояниях.

7. Пятикоординационные комплексы кобальта(III)

Пятикоординационные комплексы Co^{III} , полученные на основе $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$, $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ и $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}^{(O)\text{OMe}}}$ *o*-аминофенолов (соединения **11**, **12** и **13**, соответственно), характеризуются слабо искаженным тетрагонально-пирамидальным координационным полиэдром ($\tau_5(\mathbf{11}) = 0.02$, $\tau_5(\mathbf{12}) = 0.13$ и $\tau_5(\mathbf{13}) = 0.04$).

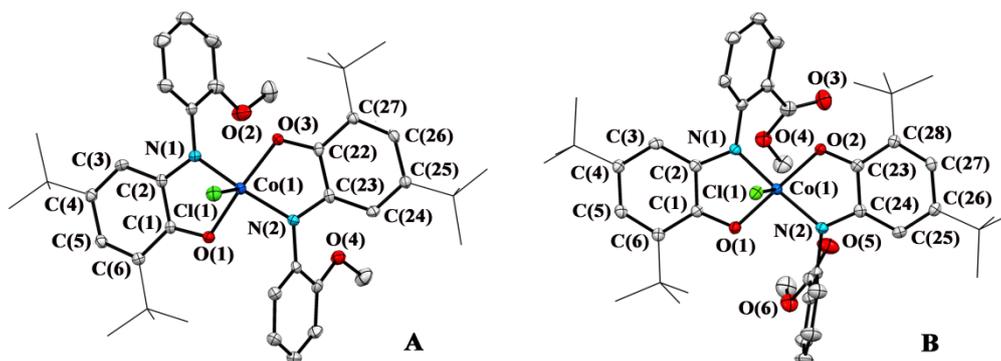


Рисунок 7. Молекулярные структуры комплексов **12** (А) и **13** (В). Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды с 50% вероятностью.

Для соединения **12** характерно существование слабой координации на металлоцентр лишь одной из двух $-\text{OMe}$ групп: расстояние $\text{Co}(1) - \text{O}(2) = 3.5 \text{ \AA}$ соответствует сумме ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов (3.5 \AA), тогда как $\text{Co}(1) - \text{O}(4) = 4.094 \text{ \AA}$ значительно превосходит указанную величину. В случае металлокомплекса **13** слабые взаимодействия между ионом Co^{III} и карбметокси-фрагментами отсутствуют. Во всех трех рассматриваемых пятикоординационных соединениях органические лиганды находятся в

анион-радикальной редокс-форме, а металлоцентр – в трехвалентном состоянии (Co^{III} , d^6), в соответствии с детальным анализом полученных в ходе рентгеноструктурного эксперимента метрических параметров.

Металлокомплексы **12** и **13** характеризуются лишь незначительным остаточным парамагнетизмом при $T = 300 \text{ K}$, как было установлено в ходе измерений магнитной восприимчивости поликристаллических образцов соединений. Более того, для производного Co^{III} **12** был зарегистрирован ^1H ЯМР-сигнал при $T = 293 \text{ K}$, позволяющий идентифицировать все присутствующие в соединении функциональные группы. Подобное магнитное поведение обоих координационных соединений может быть объяснено наличием высоких по энергии антиферромагнитных обменных взаимодействий, обуславливающих реализацию синглетного основного состояния ($S = 0$) даже при температуре окружающей среды.

8. Комплексы железа(III) и марганца(III)

На основе *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ получены пятикоординационные бис-*o*-иминобензосемихиноновые производные Fe^{III} **15** и Mn^{III} **16**, содержащие также в своем составе галоидный заместитель. Соединения являются структурными аналогами рассмотренному ранее металлокомплексу Co^{III} **12** (см. раздел 7). Расстояния между металлоцентром и атомами кислорода –OMe фрагментов в обоих соединениях неравноценны и превосходят сумму ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов (3.5 \AA): $\text{Mn}(1) - \text{O}(2) = 3.577 \text{ \AA}$, $\text{Mn}(1) - \text{O}(4) = 4.179 \text{ \AA}$; $\text{Fe}(1) - \text{O}(2) = 3.666 \text{ \AA}$, $\text{Fe}(1) - \text{O}(4) = 4.222 \text{ \AA}$.

Средние значения «коротких» длин связей $\text{C} - \text{C}$ ($1.371(5) \pm 0.009 \text{ \AA}$ и $1.3705(5) \pm 0.0015 \text{ \AA}$ (**15**); $1.3755(4) \pm 0.0015 \text{ \AA}$ и $1.3715(4) \pm 0.0055 \text{ \AA}$ (**16**)), а также величины расстояний $\text{C} - \text{O}$ и $\text{C} - \text{N}$ ($\text{C} - \text{O} = 1.2945(4) \pm 0.0015 \text{ \AA}$, $\text{C} - \text{N} = 1.3505(4) \pm 0.0095 \text{ \AA}$ (**15**); $\text{C} - \text{O} = 1.310(3) \pm 0.004 \text{ \AA}$, $\text{C} - \text{N} = 1.3515(4) \pm 0.0055 \text{ \AA}$ (**16**)) являются типичными для *o*-иминобензосемихиноновой формы лигандов.

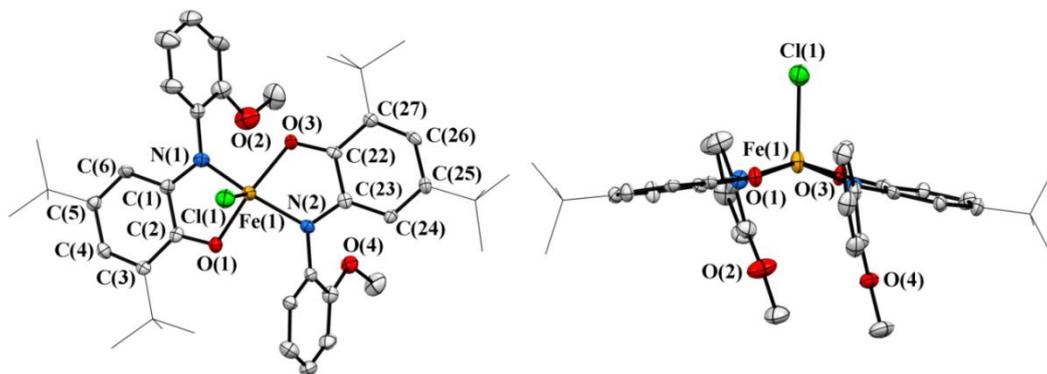


Рисунок 8. Молекулярная структура комплекса **15**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды с 50% вероятностью.

Длины связей $\text{Fe} - \text{O} = 1.9385(2) \pm 0.0085 \text{ \AA}$ и $\text{Fe} - \text{N} = 1.950(3) \pm 0.001 \text{ \AA}$ в комплексе Fe^{III} **15** имеют промежуточное состояние между таковыми, характерными для *o*-иминобензосемихиноновых производных высокоспинового ($\text{Fe} - \text{O} = 1.963(1) \pm 0.001 \text{ \AA}$; $\text{Fe} - \text{N} = 2.0415(2) \pm 0.0005 \text{ \AA}$) и среднеспинового состояний Fe^{III} ионов ($\text{Fe} - \text{O} = 1.875(1) \pm 0.006 \text{ \AA}$; $\text{Fe} - \text{N} = 1.885(2) \text{ \AA}$), а также лежат в интервале значений, определенных для высоко- и

среднеспиновой структур посредством квантово-химических расчетов. Согласно данным Мёссбауэровской спектроскопии ($T = 13 - 300$ K), данная структурная особенность вызвана смешанным спиновым состоянием иона Fe^{III} ($S_{\text{Fe}} = 5/2$ и $S_{\text{Fe}} = 3/2$) вследствие реализуемого в комплексе **15** спин-кроссовера ($S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$). При $T = 175 - 300$ K мёссбауэровские спектры представляют собой ассиметричные дублеты $D_{(\text{h.s. Fe}(\text{Cl}))}$, характеризующиеся большими величинами изомерного сдвига ($\delta = 0.34 - 0.38$ мм/с) и отвечающие содержанию исключительно высокоспиновых ионов Fe^{III} . При $T < 175$ K наблюдается возникновение второго парамагнитного дублета $D_{(\text{i.s. Fe})}$, соответствующего фракции ионов среднеспинового Fe^{III} ($\delta = 0.38$ мм/с). Зарегистрированный при $T = 13$ K мёссбауэровский спектр указывает на преобладание доли среднеспиновых ионов Fe^{III} (74%) в комплексе **15**.

Высокотемпературное значение эффективного магнитного момента комплекса Fe^{III} **15** (рисунок 9) $\mu_{\text{эфф}}(300 \text{ K}) = 3.8 \mu_{\text{B}}$ соответствует квадруплетному основному спиновому состоянию ($S = 3/2$) системы с превалирующими антиферромагнитными обменными взаимодействиями между неспаренными электронами двух анион-радикальных лигандов ($S_{\text{R}} = 1/2$) и высокоспинового иона Fe^{III} ($S_{\text{Fe}} = 5/2$). Монотонное понижение кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ до значения $\mu_{\text{эфф}}(5 \text{ K}) = 2.2 \mu_{\text{B}}$ обусловлено явлением спин-кроссовера ($S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$). Низкотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ приближается к величине $1.73 \mu_{\text{B}}$, ожидаемой для дублетного основного спинового состояния ($S = 1/2$) в соединении среднеспинового Fe^{III} ($S_{\text{Fe}} = 3/2$) с сильным антиферромагнитным связыванием «металл-лиганд».

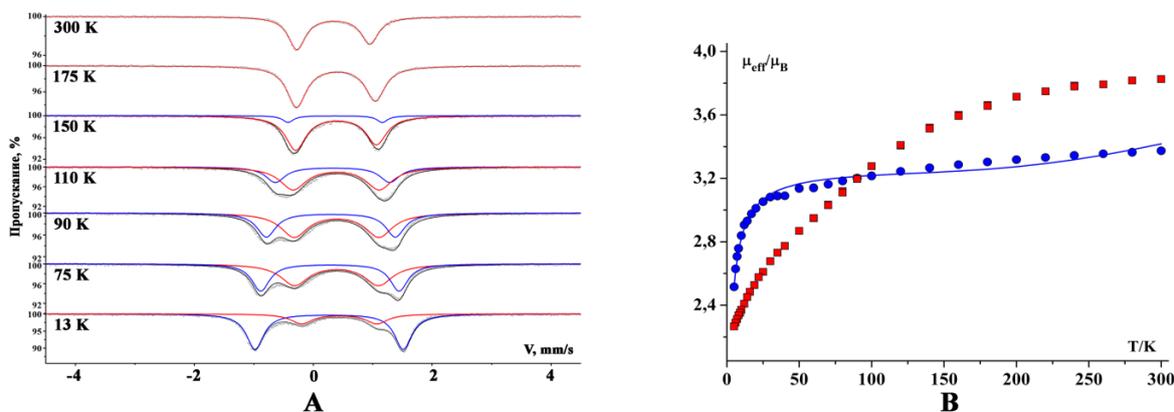


Рисунок 9. (А) Мёссбауэровские спектры нулевого поля для комплекса **15** ($T = 13 - 300$ K). Состояния металлоцентра с высоким и промежуточным спином представлены красной и синей линиями соответственно; (В) Температурные зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллических образцов комплексов **15** (красный цвет) и **16** (синий цвет). Точками показаны экспериментальные кривые, линией – теоретическая зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для комплекса **16**.

Расстояния $\text{Mn} - \text{O} = 1.8902(19) \pm 0.0019 \text{ \AA}$ и $\text{Mn} - \text{N} = 1.936(2) \pm 0.002 \text{ \AA}$ (для **16**) незначительно отличаются от аналогичных длин связей в известных производных Mn^{III} ($\text{Mn} - \text{O} = \sim 1.874 \text{ \AA}$ и $\text{Mn} - \text{N} = \sim 1.947 \text{ \AA}$). Характер экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для соединения Mn^{III} **16** согласуется с триплетным основным спиновым состоянием ($S = 1$), которое, согласно проведенным квантово-химическим расчетам (метод функционала плотности, базис B3LYP*/6-311++G(d,p)), обусловлено превалированием сильного антиферромагнитного связывания между *o*-иминобензосемихиноновыми радикалами и

неспаренными электронами высокоспинового иона Mn^{III} (d^4 , $S_{\text{Mn}} = 2$). Дестабилизация структуры $i.s.\text{Mn}^{\text{III}}$ (23.9 ккал/моль), включающей среднеспиновый ион Mn^{III} (d^4 , $S_{\text{Mn}} = 1$), относительно наиболее энергетически выгодного электромера $h.s.\text{Mn}^{\text{III}}$ (BS, $\beta 2\beta$) исключает существование явления спин-кроссовера в комплексе Mn^{III} **16**.

Примечательно протекающее в две стадии электрохимическое окисление координационного соединения Fe^{III} **15**. Первая стадия представляет собой квазиобратимый одноэлектронный редокс-процесс с участием *o*-иминобензосемихинонового лиганда, причем за переносом электрона в системе протекает химическая стадия. Потенциал восстановления электрогенерируемого дикатиона смещен в катодную область, что может быть обусловлено дополнительной координацией метокси-группы на металлоцентр (схема 5). Для сравнения, электрохимическое поведение производного Mn^{III} **16** не предполагает протекание аналогичной химической стадии после процесса переноса электрона.

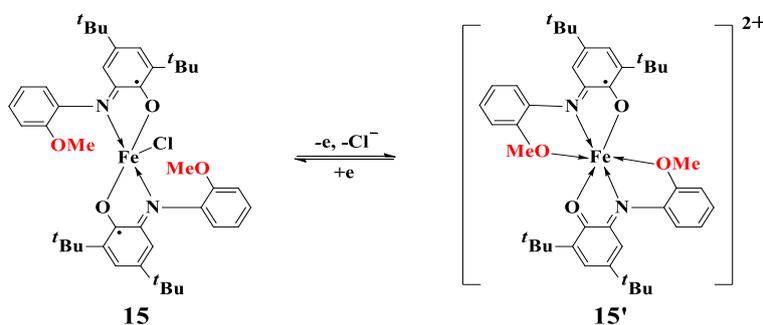


Схема 5

Подводя итог, на примере рассмотренных координационных соединений Fe^{III} и Mn^{III} показана значительная роль природы металлоцентра, определяющая возможность реализации спин-кроссовера в комплексе, а также проявления хемилабильных свойств редокс-активным лигандом *o*-иминобензохинонового типа.

9. Редокс-превращения нейтральных металлокомплексов

Металлокомплекс **17** представляет собой ионное соединение, включающее монокатионную форму нейтрального производного Co^{III} **9** (см. раздел 6), а также трифторметансульфонат-анион (схема 6). Катионная часть соединения характеризуется слабо искаженным тригонально-призматическим координационным полиэдром ($\varphi = 1.91^\circ$, 3.55° , 5.40° и $h = 2.57 \text{ \AA}$), сформированным двумя тридентатными анион-радикальными лигандами (рисунок 10). Таким образом, включение бензоильных фрагментов в состав редокс-активного лиганда придает ему свойство хемилабильности: увеличение дентатности реализуется посредством координации на металлоцентр $-\text{C}=\text{O}$ групп бензоильных фрагментов (расстояния $\text{Co}(1) - \text{O}(2) = 2.119(3) \text{ \AA}$ и $\text{Co}(1) - \text{O}(4) = 2.142(3) \text{ \AA}$ незначительно превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих элементов (1.97 \AA)). Важно отметить, что комплекс **17** являет собой первый пример производных кобальта с указанными лигандными платформами, обладающих тригонально-призматическим координационным окружением металлоцентра.

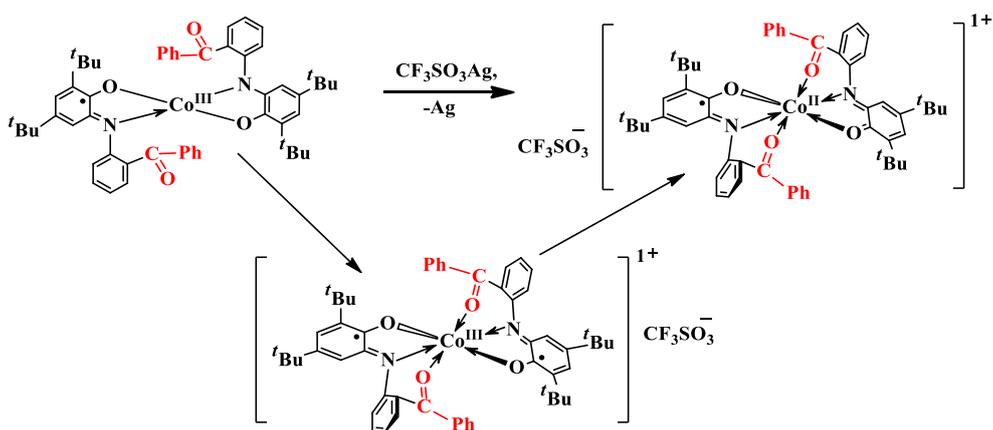


Схема 6

Ионное соединение **17** является продуктом одноэлектронного окисления нейтрального производного Co^{III} **9** (см. раздел 6), включающего анион-радикальную и *o*-амидофенолятную формы лиганда $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$. Следуя формальному подходу в определении электронной структуры монокатионного интермедиата, катионная часть металлокомплекса **17** должна представлять собой бис-*o*-иминобензосемихиноновое производное Co^{II} .

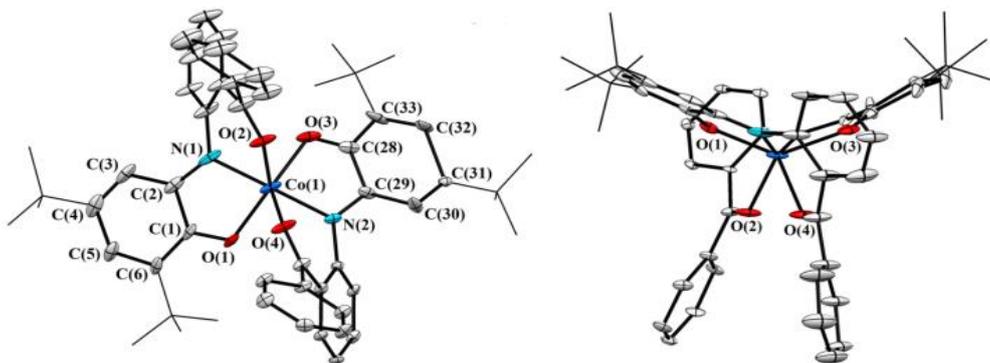


Рисунок 10. Молекулярная структура комплекса **17**. Атомы водорода и трифторметансульфонат-анион не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды с 50% вероятностью.

Однако, согласно детальному анализу метрических параметров, соединение **17** включает редокс-активные лигандные системы в двух окислительных состояниях – один имеет анион-радикальную природу ($\text{C}(3) - \text{C}(4) = 1.342(8) \text{ \AA}$, $\text{C}(5) - \text{C}(6) = 1.367(6) \text{ \AA}$), а другой находится в *o*-иминобензохиноновой форме ($\text{C}(30) - \text{C}(31) = 1.392(7) \text{ \AA}$, $\text{C}(32) - \text{C}(33) = 1.375(9) \text{ \AA}$). В дополнение, длины связей $\text{C} - \text{N} = 1.335(7) \pm 0.004 \text{ \AA}$, и тем более $\text{C} - \text{O} = 1.2715(6) \pm 0.0085 \text{ \AA}$ в производном **17** находятся в согласии с таковыми для металлокомплексов, содержащих аналогичные разнозаряженные лиганды. Существенное удлинение расстояний «кобальт-гетероатом» в комплексе **17** относительно соединения Co^{III} **9** ($\text{Co} - \text{O} = 2.033(4) \pm 0.029 \text{ \AA}$ и $\text{Co} - \text{N} = 2.028(4) \pm 0.017 \text{ \AA}$) указывает на двухвалентное состояние иона кобальта, находящегося в тригонально-призматическом координационном окружении. Как результат, производное Co^{II} **17** представляет собой новый пример соединений, демонстрирующих явление редокс-индуцированного переноса электрона (RIET), обусловленного редокс-активной природой лигандов, и первый случай его наблюдения среди производных кобальта на основе лигандных систем *o*-

иминобензохинонового типа. В данном случае *o*-иминобензосемихиноновый лиганд, окислившись одноэлектронно в координационной сфере металла (схема 6), привел к соответствующему восстановлению металлоцентра ($\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$).

Характер температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(T)$ комплекса **17** соответствует системе в триплетном основном спиновом состоянии, являющимся результатом достаточно сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий ($J_{\text{Co-R}} = -161 (\pm 4) \text{ см}^{-1}$) между органическим радикалом и неспаренными электронами высокоспинового иона Co^{III} (d^7 , $S_{\text{Co}} = 3/2$). Предложенную электронную структуру соединения подтверждают данные квантово-химических расчетов: распределение спиновой плотности свидетельствует о присутствии трех неспаренных электронов на металлоцентре (Co^{II}), а также о наличии еще одного электрона, делокализованного по лигандной системе.

Наличие в электронном спектре широкой полосы поглощения с максимумом $\lambda = 1416$ нм является отличительной чертой анионных соединений, содержащих лиганды *o*-иминобензохинонового типа в разных редокс-состояниях.

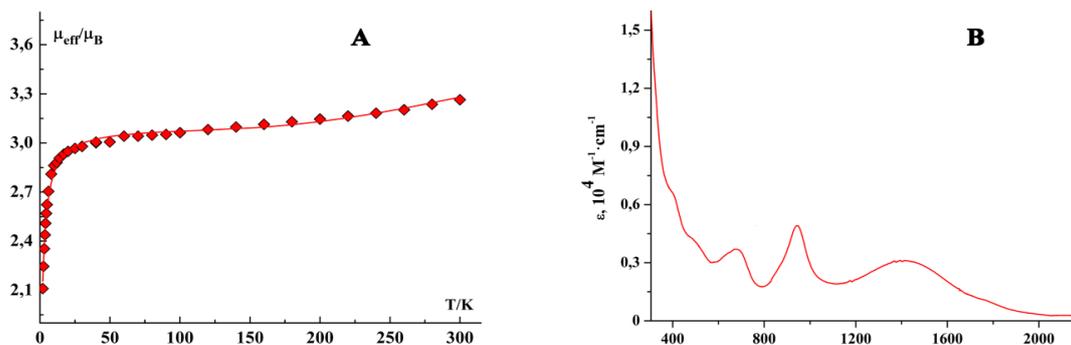


Рисунок 11. (А) Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) температурные зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллического образца комплекса **17**; (В) Электронный спектр поглощения комплекса **17** в ТГФ.

Ионные соединения Cu^{II} **18**, Ni^{II} **19** (рисунок 12) на основе лиганда $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$ и Ni^{II} **20** на базе *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)OMe}}$ являются дикатионными формами нейтральных комплексов Cu^{II} **1**, Ni^{II} **6** и **7** (см. разделы 3 и 4), соответственно, содержащими в качестве противоионов по два трифторметансульфонат-аниона. В структурах комплексов **18** – **20** открывшиеся за счет изменения заряда вакантные места (апикальные позиции) в координационной сфере металла заняли молекулы воды. Очевидно, соединения весьма чувствительны к следовым количествам влаги, присутствующим в трифторметансульфонате Ag^{I} . Экваториальная плоскость октаэдрического полиэдра в соединениях **18** – **20** включает гетероатомы (O и N) хелатных циклов обоих *o*-иминобензохинонов, имеющих *транс*-конфигурацию относительно металлоцентра.

Анализ метрических параметров лигандных систем в комплексах **18** – **20** подтверждает координацию их на металлоцентр в виде нейтральных *o*-иминобензохиноновых редокс-форм исходных *o*-аминофенолов. Важно отметить, что примеры подобных бис-*o*-иминобензохиноновых производных в ряду комплексов Ni^{II} и Cu^{II} немногочисленны.

Магнитное поведение ионного соединения Ni^{II} **19** (рисунок 12) отвечает триплетному основному состоянию ($S = 1$) системы, обусловленному присутствием парамагнитного высокоспинового иона Ni^{II} (d^8 , $S_{\text{Ni}} = 1$).

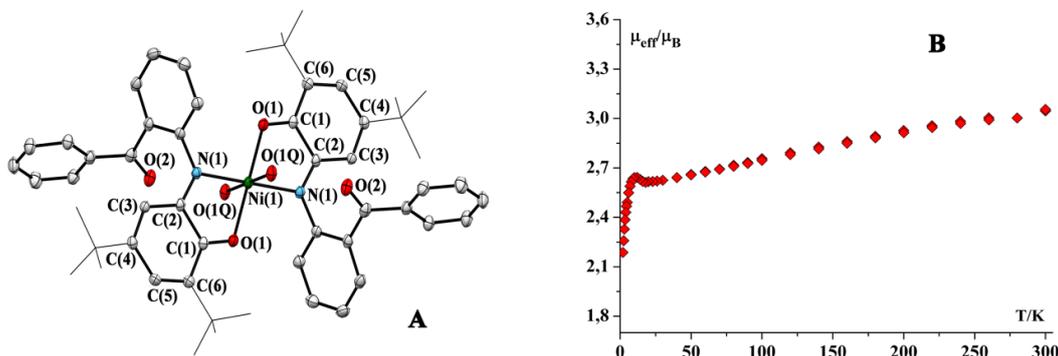


Рисунок 12. (А) Молекулярная структура комплекса **19**. Атомы водорода и два трифторметансульфонат-аниона не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды с 50% вероятностью; (В) Экспериментально определенная температурная зависимость эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллического образца комплекса **19**.

Продуктом одноэлектронного восстановления кобальтоценом комплекса Ni^{II} **7** (см. раздел 4) является ионное соединение Ni^{II} **21**. Моноанионное производное **21** обладает слабым тетраэдрическим искажением плоскоквадратной геометрии координационного полиэдра ($\tau_4(\mathbf{21}) = 0.05$), однако характеризуется значительным отклонением лигандных систем от планарности: диэдральный угол между плоскостями лигандов равен 17.91° (рисунок 13). Отмечено сохранение слабой координации на ион Ni^{II} только одной из двух бензоильных групп, в отличие от исходного нейтрального производного Ni^{II} **7**.

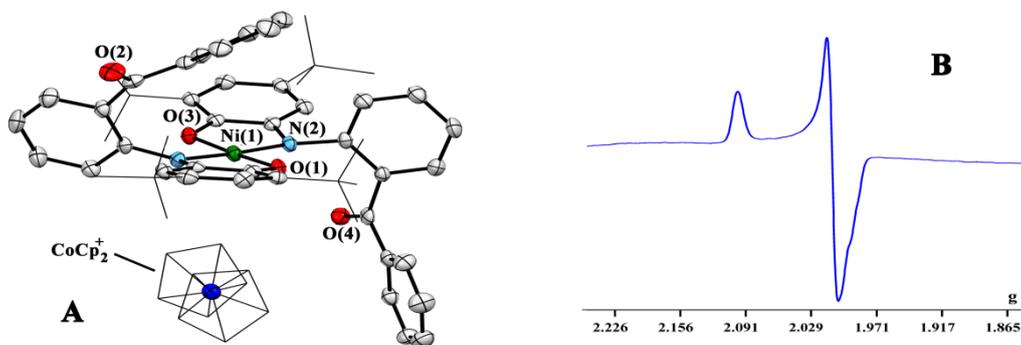


Рисунок 13. (А) Молекулярная структура комплекса **21**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды с 50% вероятностью; (В) Анизотропный ЭПР-спектр ($g_1 = 2.000$, $g_2 = 2.011$, $g_3 = 2.099$) поликристаллического образца комплекса **21** ($T = 150$ К).

Комплекс представляет собой производное Ni^{II} с разнозаряженными лигандами – один в анион-радикальной, а другой в дианионной форме. Анизотропный ромбический ЭПР-сигнал (рисунок 13) соединения **21** ($T = 150$ К) в целом отвечает наличию неспаренного электрона на органическом лиганде. Наблюдаемая сильная анизотропия обусловлена вкладом d -орбиталей иона Ni^{II} в ВЗМО, образованную π -электронной плотностью лигандов.

Выводы

- Разработаны удобные синтетические подходы получения функционализированных *o*-аминофенолов с высокими выходами конечного продукта. Установлены условия целенаправленного синтеза 4, 5, 6-координационных соединений кобальта на основе функционализированных *o*-аминофенолов;
- Синтезирован широкий ряд функционализированных *o*-аминофенолов (в количестве 11, из них 8 получено впервые) и координационных соединений на их основе (в количестве 21). Молекулярное строение всех металлокомплексов определено в результате РСА;
- На примере производных Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} и Co^{III} с $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ группами показана возможность управления дентатностью лиганда в зависимости от заряда комплекса, демонстрирующая хемилабильную природу редокс-активного лиганда. Полученный в ходе редокс-превращений шестикоординационный комплекс Co^{II} являет собой первый случай наблюдения феномена редокс-индуцированного переноса электрона и первый пример тригонально-призматического координационного окружения среди производных кобальта с лигандами *o*-иминобензохинонового типа;
- Для комплекса Fe^{III} на основе *o*-аминофенола с $-\text{OMe}$ группами найдено явление спин-кроссовера ($S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$). Показана возможность координации $-\text{OMe}$ заместителей на металлоцентр, которая может быть достигнута путем электрохимического окисления;
- На примере комплексов Cu^{II} и Ni^{II} изучено влияние искажения плоскочватратной геометрии, а также наличия слабых взаимодействий функциональных групп с металлоцентром на их магнитное поведение.

Список публикаций по теме диссертации

1. Пискунов, А.В. Влияние дополнительной функциональной группы на строение и свойства *o*-иминохиноновых комплексов меди(II) и никеля(II) / А. В. Пискунов, И. В. Ершова, М. В. Гуленова, **К. И. Пашанова**, А. С. Богомяков, И. В. Смолянинов, Г. К. Фукин, В. К. Черкасов // Известия Академии наук. Серия химическая - 2015. - V. 3. - P. 642-642.
2. Piskunov, A.V. Copper(II) complexes bearing *o*-iminosemiquinonate ligands with augmented aromatic substituents / A. V. Piskunov, **K. I. Pashanova**, A. S. Bogomyakov, I. V. Smolyaninov, N. T. Berberova, G. K. Fukin // Polyhedron - 2016. - V. 119. - P. 286-292.
3. Piskunov, A.V. Pentacoordinated chloro-bis-*o*-iminosemiquinonato Mn^{III} and Fe^{III} complexes / A. V. Piskunov, **K. I. Pashanova**, I. V. Ershova, A. S. Bogomyakov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov, S. P. Kubrin, G. K. Fukin // Journal of Molecular Structure - 2018. - V. 1165. - P. 51-61.
4. Piskunov, A.V. Cobalt complexes with hemilabile *o*-iminobenzoquinonate ligands: a novel example of redox-induced electron transfer / A. V. Piskunov, **K. I. Pashanova**, A. S. Bogomyakov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov, G. K. Fukin // Dalton Transactions - 2018. - V. 47. - P. 15049-15060.
5. Пискунов, А.В. Синтез четырех-, пяти- и шестикоординационных бис-*o*-иминобензосемихиноновых комплексов кобальта(III) / А. В. Пискунов, **К. И. Пашанова**, И. В. Ершова, А. С. Богомяков, А. Г. Стариков, А. В. Черкасов // Известия Академии наук. Серия химическая - 2019. - V. 4. - P. 757-769.
6. **Пашанова, К.И.** Новые потенциально тридентатные лиганды *o*-иминохинонового типа и комплексы переходных металлов на их основе / **К.И. Пашанова**, А.В. Пискунов // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов / Отв. за вып. Зверева И. А. – Княгинино : НГИЭУ. – 2015. – С.95-96.
7. **Pashanova, K.I.** The complexes of transition metals based on new functionalized *o*-iminobenzoquinone ligands / **K.I. Pashanova**, A.V. Piskunov // Book of Abstracts of International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges.” September 18-23, 2015, N. Novgorod, Russia, P86.
8. Piskunov, A.V. 3D-metal complexes of functionalized *o*-iminoquinones / A.V. Piskunov, **K.I. Pashanova** // Book of Abstracts of International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges.” September 18-23, 2015, N. Novgorod, Russia, P87.
9. **Пашанова, К.И.** Комплексы переходных металлов (Cu, Ni, Co) на основе новых функционализированных *o*-аминофенолов. Синтез, строение и физико-химические свойства. / **К.И. Пашанова**, А.В. Пискунов // XXI Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов / Отв. за вып. Зверева И. А. – Княгинино : НГИЭУ. – 2016. – С.50-51.
10. **Пашанова, К.И.** Синтез, строение и свойства комплексов переходных металлов (Cu, Ni, Co) на основе новых функционализированных *o*-аминофенолов / **К.И. Пашанова**, А.В. Пискунов // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016». Санкт-Петербург (пос. Репино). 27 июля – 1 июля 2016 г. – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – С.798.

11. **Pashanova, K.I.** The complexes of transition metals based on new functionalized *o*-aminophenols. The synthesis, properties and magnetism / **K.I. Pashanova**, A.V. Piskunov // Book of Abstracts of I Scientific school for young scientists "Design of magnetoactive compounds " (VII International conference "High-spin molecules and molecular magnets "MolMag-2016"), September 19-23, 2016, Novosibirsk, Russia, P-19, p.109.

12. **Pashanova, K.I.** The influence of structural modifications in bis-*o*-iminosemiquinonato transition metal (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) complexes on spectral peculiarities and magnetism / **K.I. Pashanova**, I.V. Ershova, A.V. Piskunov // Book of Abstracts of "4th Young Conference School "Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds" ("27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry"), October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia, Y33.

13. **Pashanova, K.I.** The influence of structural modifications in transition metal complexes (Cu, Ni, Co) based on functionalized *o*-aminophenol on spectral peculiarities and magnetic behavior / **K.I. Pashanova**, A.V. Piskunov // Book of Abstracts of the 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018), July 30 - August 4, 2018, Sendai, Japan, S10-3O-A01918-KP.

14. **Ershova, I.** Synthesis, molecular structure and properties of Fe^{III} and Mn^{III} complexes based on *o*-aminophenol augmented by –OMe-groups / I. Ershova, **K. Pashanova**, A. Piskunov // Book of Abstracts of VIII International conference "High spin molecules and molecular magnets "MolMag-2018" ("The Russian Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry "InorgChem-2018"), September 17-21, 2018, Astrakhan, Russia, p. 166-167.

15. **Meshcheryakova I.** Complexes of Cu^{II} and Ni^{II} on the base of *o*-aminophenol featuring –Ph groups: dependence of magnetic behavior on the distortion of square planar molecular geometry / I. Meshcheryakova, **K. Pashanova**, A. Piskunov // Book of Abstracts of VIII International conference "High spin molecules and molecular magnets "MolMag-2018" ("The Russian Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry "InorgChem-2018"), September 17-21, 2018, Astrakhan, Russia, p. 175-176.

16. **Tsys K.** Co^{III} complexes on the base of various functionalized *o*-aminophenols: magnetic behavior and dependence of coordination number on the steric hindrances of initial reagents / K. Tsys, **K. Pashanova**, A. Piskunov // Book of Abstracts of the School-Conference for Young Scientists "Novel Trends in Inorganic Chemistry" ("The Russian Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry "InorgChem-2018"), September 17-21, 2018, Astrakhan, Russia, p. 297-298.