

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РАН**

На правах рукописи



**Пашанова
Кира Игоревна**

**Комплексы переходных металлов 3d-ряда с
функционализированными *o*-иминобензохиноновыми
лигандами**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

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

**Нижний Новгород
2019**

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d-РЯДА С ЛИГАНДАМИ О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВОГО ТИПА: ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ.....	12
1.1 КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II).....	12
1.2 КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II).....	32
1.3 КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II, III).....	41
1.4 КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II, III).....	61
1.5 КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II-IV).....	74
1.6 ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	78
ГЛАВА II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	80
2.1. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ О-АМИНОФЕНОЛОВ.....	80
2.2. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d-РЯДА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ О-АМИНОФЕНОЛОВ.....	81
2.2.1. Синтез комплексов.....	81
2.2.2. Комплексы меди(II).....	83
2.2.3. Комплексы никеля(II).....	94
2.2.4. Комплексы кобальта(II).....	101
2.2.4.1. Синтез комплексов кобальта(III).....	101
2.2.4.2. Четырехкоординационные комплексы кобальта(III).....	104
2.2.4.3. Пятикоординационные комплексы кобальта(III).....	114
2.2.4.4. Шестикоординационный гетеролигандный комплекс кобальта(III) на основе о-аминофенола, функционализированного –OMe группой.....	118
2.2.5. Комплексы железа(III) и марганца(III).....	119

2.3. РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d-РЯДА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ <i>О</i> - АМИНОФЕНОЛОВ.....	135
2.3.1. Окисление комплекса кобальта(III), функционализированного –C(O)Ph группой.....	136
2.3.2. Окисление комплексов меди(II) и никеля(II) на основе <i>о</i> -аминофенолов, функционализированных –C(O)Ph и –C(O)OMe группами.....	143
2.3.3. Восстановление комплекса никеля(II), функционализированного –C(O)Ph группой.....	147
ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	151
3.1. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ <i>О</i> - АМИНОФЕНОЛОВ.....	160
3.2. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d-РЯДА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ <i>О</i> - АМИНОФЕНОЛОВ.....	168
3.2.1. Синтез комплексов меди(II).....	168
3.2.2. Синтез комплексов никеля(II).....	172
3.2.3. Синтез комплексов кобальта(II, III).....	177
3.2.4. Синтез комплексов железа(III) и марганца(III).....	181
ВЫВОДЫ.....	184
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	185

ВВЕДЕНИЕ

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.

В связи с вышесказанным, целью диссертационной работы явилась: разработка синтетических методов и представлений о молекулярном и электронном строении комплексов переходных металлов 3d-ряда с функционализированными *о*-иминобензохиноновыми лигандами.

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

- ..синтез новых пространственно-затрудненных редокс-активных *о*-аминофенолов, содержащих в *Н*-арильном фрагменте дополнительные функциональные группы различной природы;
- ..синтез комплексов переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn) на основе функционализированных *о*-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 *о*-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 *о*-аминофенолов, функционализированных в *орто*- и *мета*-положениях *Н*-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 и практическая ценность 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 ($S_{\text{Co}} = 1$), 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 $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ 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 $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ 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 ($S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$). Соединение Fe^{III} претерпевает спин-кроссовер уже при $T = 150 \text{ K}$, и процесс спинового перехода является незавершенным даже при $T = 13 \text{ K}$. 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 функциональные группы различной природы в анилиновой части лиганда;
- 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).

Апробация работы. Представление результатов проведенных исследований были осуществлено 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.).

Публикации. Основное содержание настоящего исследования опубликовано в 5 статьях и 11 тезисах докладов.

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.

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

Работа выполнена при поддержке 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).

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d-РЯДА С ЛИГАНДАМИ

О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВОГО ТИПА: ВЗАИМОСВЯЗЬ

МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ.

Исследования в области химии комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами *о*-иминобензохинонового типа интенсивно ведутся в последние годы в целом ряде научных центров всего мира. Исчерпывающий обзор состояния полученных в указанном направлении результатов по 2006 год включительно приведен в работе [1]. Данная глава содержит сведения, опубликованные преимущественно в период с 2007 по 2017 год.

1.1. КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II)

К настоящему моменту значительное число научных работ, описывающих химию комплексов переходных металлов на базе редокс-активных лигандов *о*-иминобензохинонового типа, посвящено производным Cu^{II} . В частности, повышенное внимание исследователей к указанному классу координационных соединений обусловлено наличием множества интересных аспектов с точки зрения их магнетохимических и спектроскопических характеристик. Так, большой интерес в качестве гетероспиновых многоцентровых систем представляют соединения Cu^{II} на базе редокс-активных лигандных платформ *о*-иминобензохинонового типа, находящихся в парамагнитной анион-радикальной форме ($S_{\text{R}} = 1/2$). Указанные металлокомплексы представляют собой удобные модельные объекты для изучения взаимосвязи структурных модификаций и магнитного поведения, поскольку содержат парамагнитные центры различной природы (ион переходного металла и органические радикалы) с одинаковой мультиплетностью ($S = 1/2$). Немаловажным является то обстоятельство, что характер обменного взаимодействия (ферромагнитный/антиферромагнитный)

между магнитными центрами существенно зависит от молекулярной структуры металлокомплекса, обуславливающей симметрию и относительное расположение взаимодействующих молекулярных орбиталей, содержащих неспаренные электроны. На основании анализа широкого многообразия комплексов Cu^{II} можно заключить, что реализация высоких координационных чисел (5 и 6) для таких соединений не предпочтительна. Напротив, в большинстве случаев производные Cu^{II} являются четырехкоординационными, характеризующимися плоскоквадратным, реже тетраэдрическим строением координационного узла.

Посредством детального исследования координационных соединений Cu^{II} наиболее ярко продемонстрирована возможность направленного изменения магнитных свойств в зависимости от структурных модификаций в металлокомплексе в целом, и, следовательно, от качественных преобразований непосредственно в составе редокс-активного лиганда.

Как было отмечено выше, характер магнитного обменного взаимодействия «металл-лиганд» в четырехкоординационных металлокомплексах Cu^{II} существенно зависит от того, является ли соединение плоскоквадратным, либо характеризуется той или иной степенью отклонения координационного полиэдра от планарности, что было показано ранее на примере родственных *o*-бензосемихиноновых производных Cu^{II} [2]. Известно, что плоскоквадратная геометрия комплексов металлов, имеющих электронную конфигурацию d^9 , предполагает наличие единственного неспаренного электрона на $d_{x^2-y^2}$ магнитной орбитали металла независимо от силы поля лиганда. Молекулярная орбиталь *o*-иминобензосемихинонового радикала (π_{SQ}^*), содержащая неспаренный электрон, ортогональна по отношению к $d_{x^2-y^2}$ орбитали металла, что исключает антиферромагнитный характер обменного взаимодействия «металл-лиганд» в соединении с планарным координационным окружением.

К примеру, ранее показано, что плоскоквадратный бис-*o*-иминобензосемихиноновый комплекс Cu^{II} , не содержащий заместителей в анилиновом фрагменте лиганда [3] (схема 1.1, *o*-аминофенол **A1**), характеризуется сильным ферромагнитным обменом «металл-лиганд» (схема 1.1.{1}, (**B**); схема 1.1.{2}, (**A**)) и превалирующим антиферромагнитным обменным взаимодействием между анион-радикальными лигандами ($J_{\text{Cu-R}} = +195 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{R-R}} = -400 \text{ см}^{-1}$). Как результат, в замороженной матрице CH_2Cl_2 ($T = 30 \text{ K}$) данное соединение демонстрирует анизотропный металл-центрированный ЭПР-сигнал ($S = 1/2$), характеризующийся аксиальной симметрией g -тензора с небольшими ромбическими искажениями.

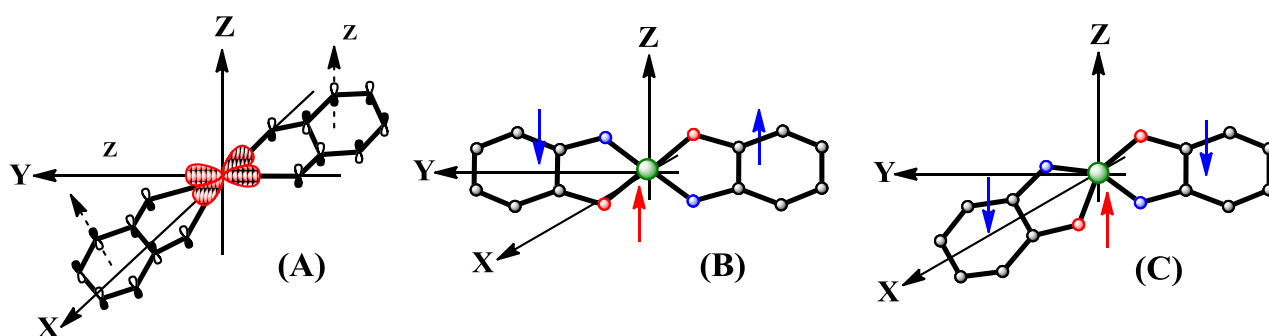


Схема 1.1.{1}

Напротив, отклонение геометрии металлокомплекса от планарности должно способствовать возможности прямого перекрытия магнитных орбиталей металлоцентра ($d_{x^2-y^2}$) и лигандов (π_{SQ}^*) (схема 1.1.{1}, (**A**)), тем самым приводя к значительному возрастанию вклада антиферромагнитной составляющей в обменное взаимодействие «металл-лиганд» и сопутствующему ослаблению антиферромагнитного обмена между анион-радикальными лигандами. Универсальным способом для получения координационных соединений, обладающих искажением плоскоквадратной геометрии, следует считать внедрение в состав лиганда *o*-иминобензохинонового типа заместителей разной природы (в том числе хемилабильных [4-6]) и пространственной затрудненности. К настоящему моменту синтезирован широкий ряд производных Cu^{II} на основе подобных функционализированных лигандных систем с целью

Схема 1.1

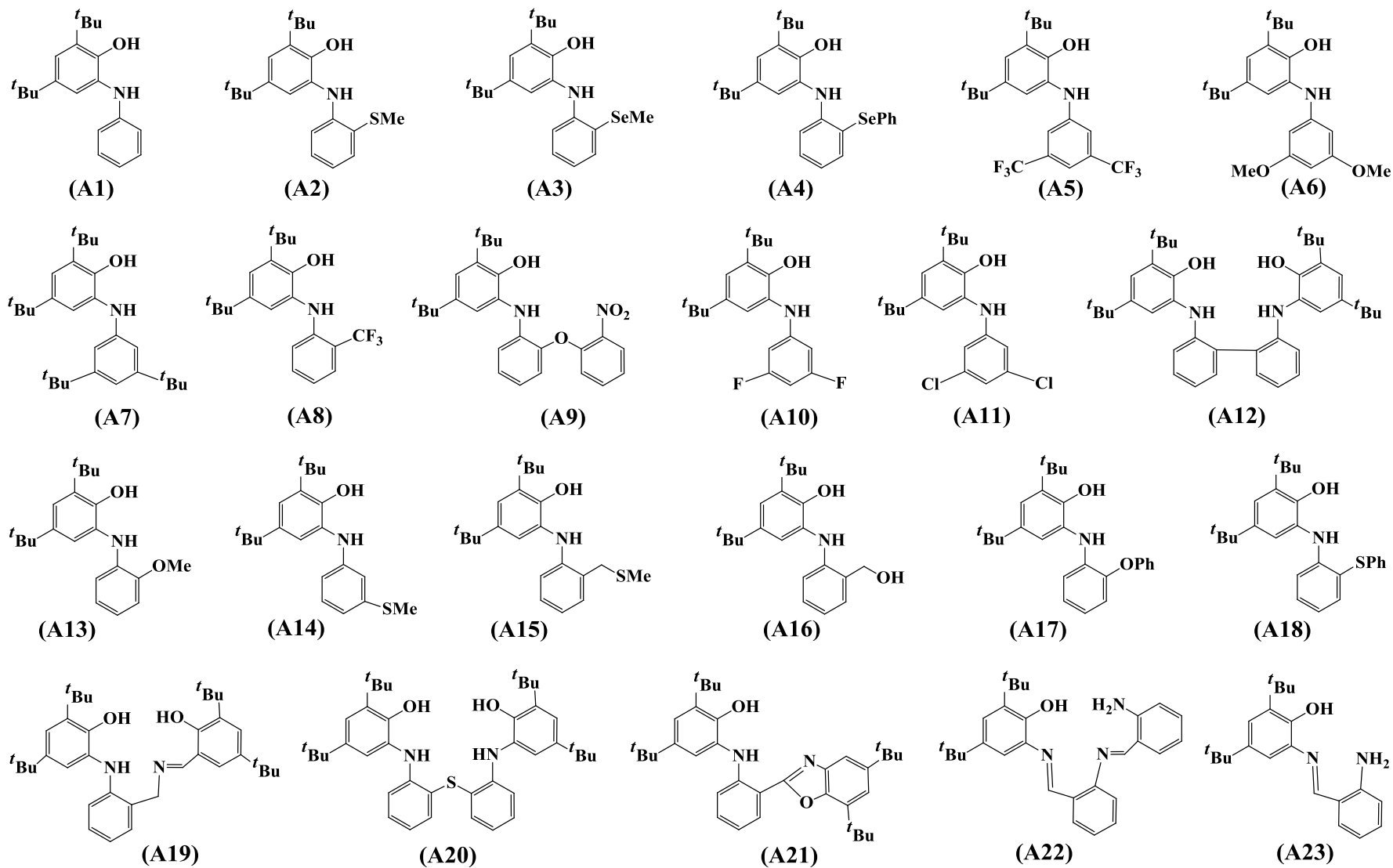
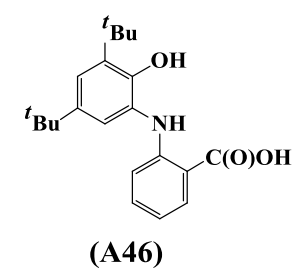
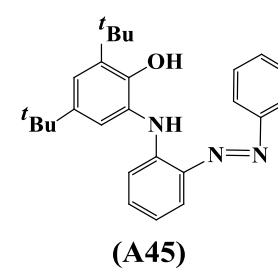
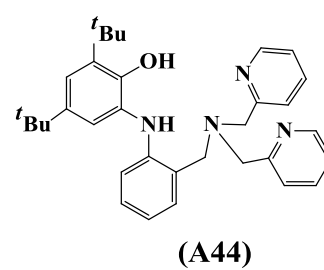
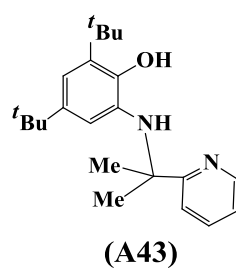
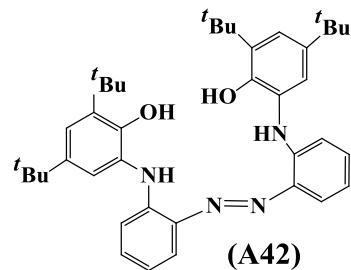
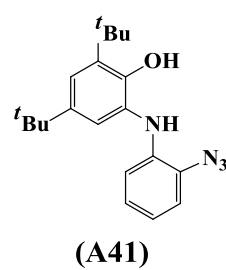
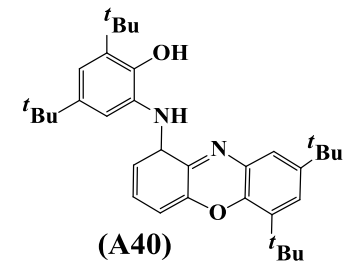
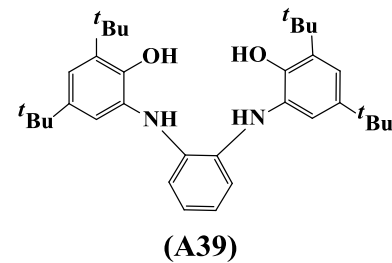
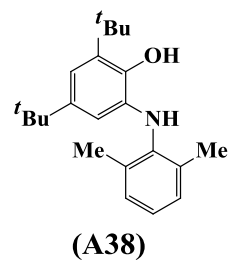
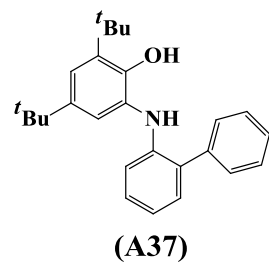
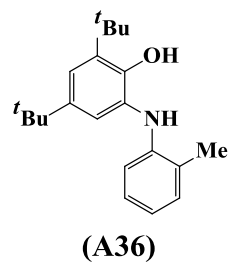
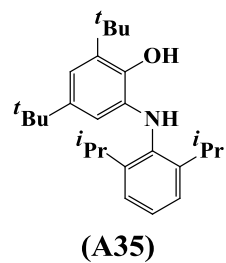
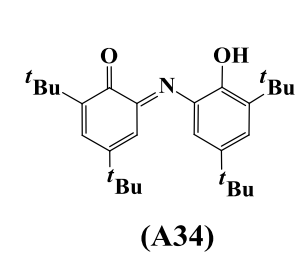
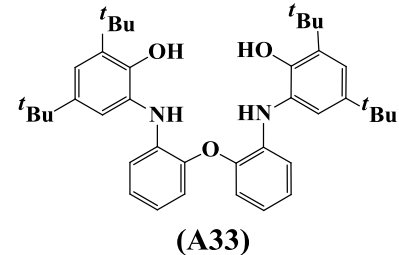
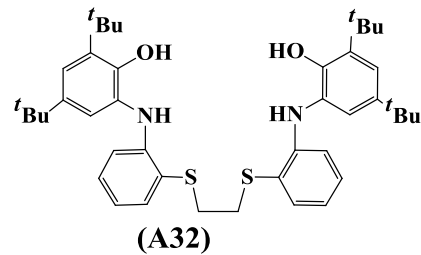
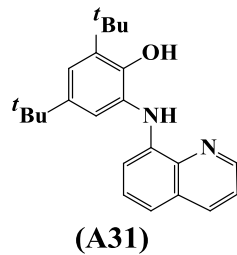
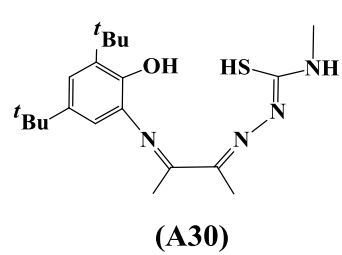
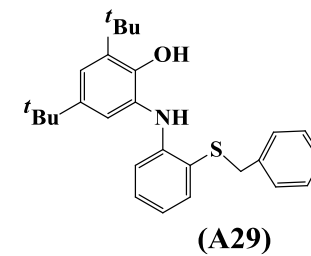
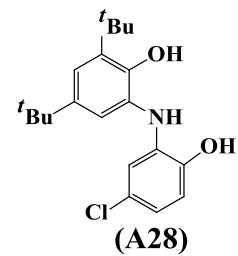
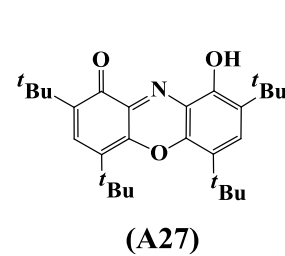
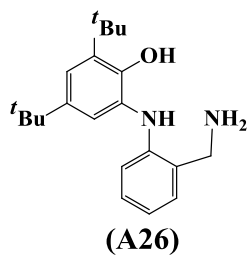
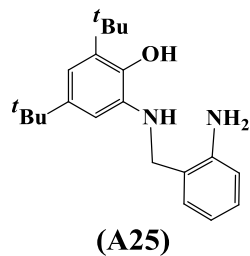
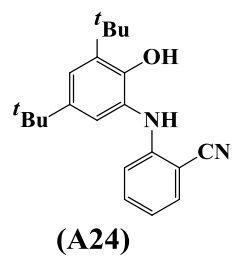


Схема 1.1. Продолжение



изучения зависимости магнитных свойств соединения от структурных модификаций. На примере комплексов Cu^{II} , характеризующихся наличием слабой координации одной из двух дополнительных $-\text{SMe}$ [7] (схема 1.1, *o*-аминофенол **A2**) и $-\text{SeMe}$ [8] (схема 1.1, *o*-аминофенол **A3**), а также обоих $-\text{SePh}$ [9] (схема 1.1, *o*-аминофенол **A4**) групп, показано, что при достаточно больших значениях диэдрального угла (34.99° , 32.95° , и 43.96° , соответственно) между плоскостями *o*-иминобензосемихиноновых лигандов (схема 1.1.{3}, (**A**)) обменные взаимодействия типа «металл-лиганд» имеют антиферромагнитную природу и являются превалирующими (схема 1.1.{1}, (**C**)), определяя дублетное основное спиновое состояние соединений ($S = 1/2$). Как результат, характерной чертой таких производных Cu^{II} является существование анизотропных лиганд-центрированных ЭПР-спектров при низких температурных значениях и отсутствие ЭПР-сигнала при комнатной температуре. Важно отметить, что наблюдаемые для всех трех комплексов спектроскопические параметры сравнимы с таковыми для *o*-семихиноновых производных Cu^{II} [10-12]. Несколько заниженное значение *g*-фактора относительно чисто спиновой величины авторы объясняют наличием лежащих низко по энергии возбужденных состояний с ненулевым орбитальным моментом [13].

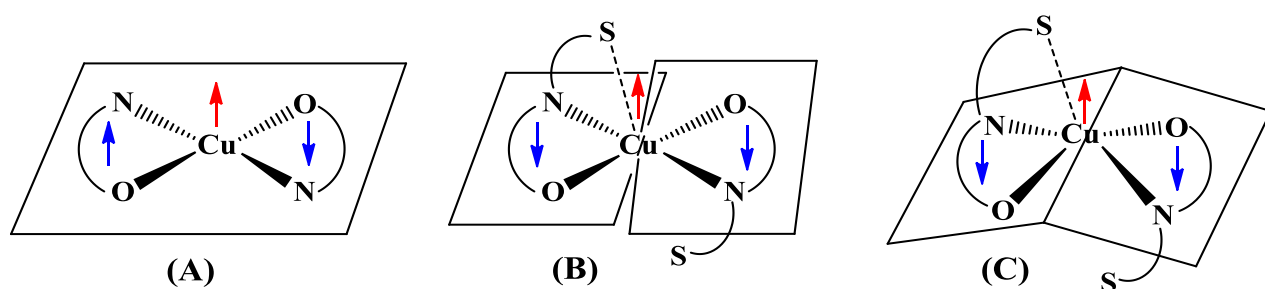


Схема 1.1.{2}

Как правило, в подобных мультиспиновых системах, представленных ионом Cu^{II} ($S_{\text{Cu}} = 1/2$) и двумя органическими радикалами ($S_{\text{R}} = 1/2$), термически обусловленное заселение квадруплетного спинового состояния достижимо полностью или частично уже при $T = \sim 300 \text{ K}$, что свойственно и для поликристаллических образцов металлокомплексов с $-\text{SeMe}$ и $-\text{SePh}$

заместителями. Напротив, в случае производного Cu^{II} с $-\text{SMe}$ величина $\chi_{\text{m}}T = 0.46 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$ ($T = 300 \text{ K}$) существенно занижена по сравнению с теоретически ожидаемой для $S = 3/2$ спинового состояния ($1.125 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$), что однозначно свидетельствует о наличии сильного антиферромагнитного обмена между спинами металлоцентра и анион-радикального лиганда ($J_{\text{Cu-R}} = -414 \text{ см}^{-1}$).

В противоположность описанным выше металлокомплексам, в ряду менее искаженных бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных Cu^{II} на основе *o*-аминофенолов **A5-A8** (схема 1.1), функционализированных в N-арильном фрагменте двумя $-\text{CF}_3$, $-\text{OMe}$, или $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ группами в *мета*-положении, а также одним $-\text{CF}_3$ заместителем в *орто*-положении [14], превалирующим является сильный антиферромагнитный обмен между органическими радикалами: $J_{\text{R-R}} = -340 \text{ см}^{-1}$, -370 см^{-1} , -450 см^{-1} и -390 см^{-1} , соответственно. Как результат, соединения Cu^{II} демонстрируют анизотропные металл-центрированные ЭПР-сигналы со средними величинами *g*-фактора, лежащими в диапазоне 2.08 – 2.1, указывающими на присутствие неспаренного электрона на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали металлоцентра [15]. Примечательно, что, несмотря на присутствие объемных $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ заместителей, отклонения геометрии соединения от планарности не происходит, в то время как функционализация одной или двумя $-\text{CF}_3$ группами способствует значительному тетраэдрическому искажению комплексов: диэдральный угол между плоскостями лигандов равен 30.87° и 32.55° , соответственно. В то же время аналогичные им координационные соединения Cu^{II} с хемилабильными *o*-нитро-феноксильными (рисунок 1.1.{1}, **A**) фрагментами (*o*-аминофенол **A9**, схема 1.1) [16], а также с галоидными группами ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$), находящимися в обоих *мета*-положениях N-арильного фрагмента *o*-иминобензосемихинонов [14] (*o*-аминофенолы **A10** и **A11**, схема 1.1), обладают плоскоквадратным строением координационного полиэдра. Отсутствие искажения планарной геометрии в данных соединениях Cu^{II} авторы [14] объясняют синергетическим эффектом, обусловленным в значительной мере природой дополнительной функциональной группы (электронный фактор), а не

только лишь стерическим экранированием металлоцентра, которому указанная группа может способствовать.

Очевидно, что увеличение дентатности лиганда за счет координации на металлоцентр внедренных в состав лиганда функциональных групп в еще большей мере способно привести к значительным структурным модификациям соединения. Пример тому – существенное искажение планарной геометрии, наблюдаемое для комплекса Cu^{II} (рисунок 1.1.{1}, **B**) на основе тетрадентатного *o*-аминофенола **A12** (схема 1.1): величина диэдрального угла между плоскостями *o*-иминобензосемихинонов (схема 1.1) составляет 42.39° (в статье приведен диэдральный угол 35.5° между плоскостями хелатных циклов, схема 1.1.{3}, (**B**)) [17].

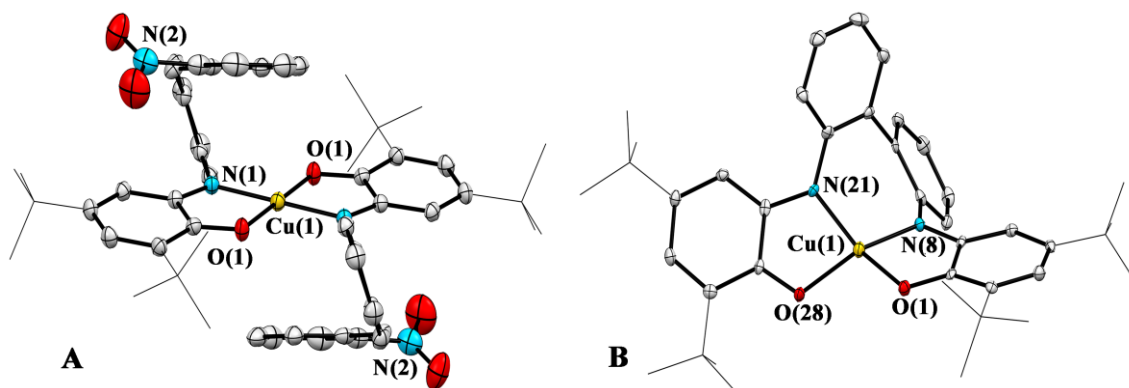


Рисунок 1.1.{1}. Молекулярные структуры комплексов **A** [16] и **B** [17]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 20% (**A**) и 50% (**B**) вероятностью.

Анализ структурных параметров соединения однозначно свидетельствует о хелатировании иона Cu^{II} двумя анион-радикальными фрагментами лиганда с типичным хиноидным искажением замещенных *трет*-бутильными группами фенильных колец. Расстояния «металл-гетероатом» ($\sim 1.925 \text{ \AA}$) указывают на двухвалентное состояние металлоцентра. В случае данного соединения наличие значительного тетраэдрического искажения не приводит к смене преобладающего типа магнитного обменного взаимодействия «лиганд-лиганд», которое свойственно для плоскоквадратных бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных Cu^{II} . В подтверждение вышесказанного, комплекс демонстрирует

металл-центрированный ЭПР-сигнал с ромбической симметрией g-тензора. Характер температурной зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) соединения согласуется с основным дублетным ($S = 1/2$) и термически заселяемым квадруплетным состоянием ($S = 3/2$) для системы с ионом Cu^{II} (d^9 , $S_{\text{Cu}} = 1/2$) и преобладающим антиферромагнитным обменом между двумя анион-радикальными фрагментами лиганда ($J_{\text{R-R}} = -357 \text{ см}^{-1}$).

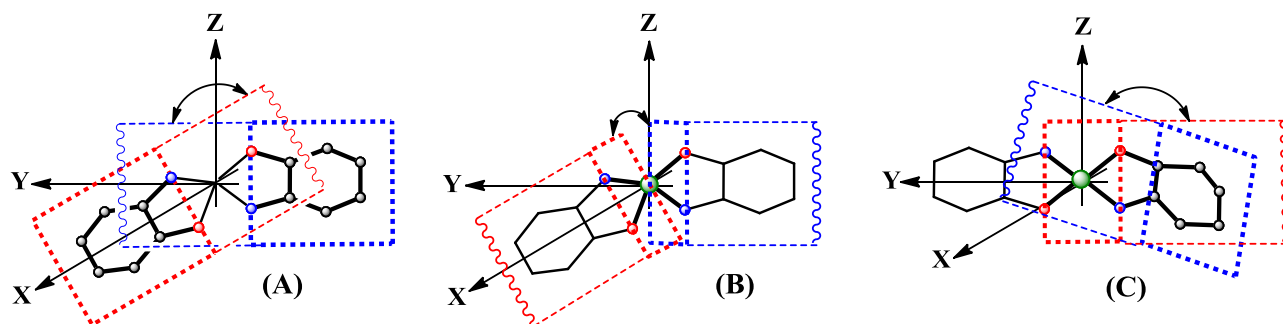


Схема 1.1.{3}

Авторы более поздней публикации [9] соотносят такое поведение комплекса с отсутствием слабого взаимодействия дополнительных функциональных групп с атомом Cu^{II} , наличие которого, по их мнению, оказывает влияние на магнитные свойства соединения даже в большей степени, чем просто отклонение от планарности в окружении металлоцентра. Чтобы подтвердить данный факт, был выполнен сравнительный анализ бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных Cu^{II} с $-\text{OMe}$ и $-\text{SePh}$ (рисунок 1.1.{2}, А) заместителями в *орто*-положении анилинового фрагмента лигандов (*o*-аминофенолы **A13** и **A4**). Первый комплекс характеризуется плоским строением координационного узла ($\tau_4 = 0$ [18, 19]) и отсутствием слабых взаимодействий с металлоцентром обоих хемилабильных групп, как и в случае производного Cu^{II} , содержащего $-\text{SMe}$ заместители в *мета*-положении N-арильной части лиганда **A14** (схема 1.1) [20]. Закономерно, что магнитное поведение данных металлокомплексов определяется сильным антиферромагнитным обменом между неспаренными электронами органических радикалов: $J_{\text{R-R}} = -342 \text{ см}^{-1}$ для производного Cu^{II} с $-\text{OMe}$ заместителями (схема 1.1.{4}, (А)). Как результат, были зарегистрированы металл-центрированные

анизотропные ЭПР-спектры в замороженной матрице смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{толуол}$. Согласно данным измерений магнитной восприимчивости, комплекс с $-\text{OMe}$ заместителями обладает дублетным основным спиновым состоянием ($S = 1/2$) при низких температурных значениях ($\mu_{\text{эфф}}(10 \text{ K}) = 1.82 \mu_{\text{B}}$) и неполностью заселенным квадруплетным ($S = 3/2$) при $T = 300 \text{ K}$ ($\mu_{\text{эфф}}(300 \text{ K}) = 2.06 \mu_{\text{B}}$). Для сравнения, теоретически ожидаемая величина $\mu_{\text{эфф}}$ для системы трех невзаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S = 1/2$ составляет $3 \mu_{\text{B}}$ при $g = 2$.

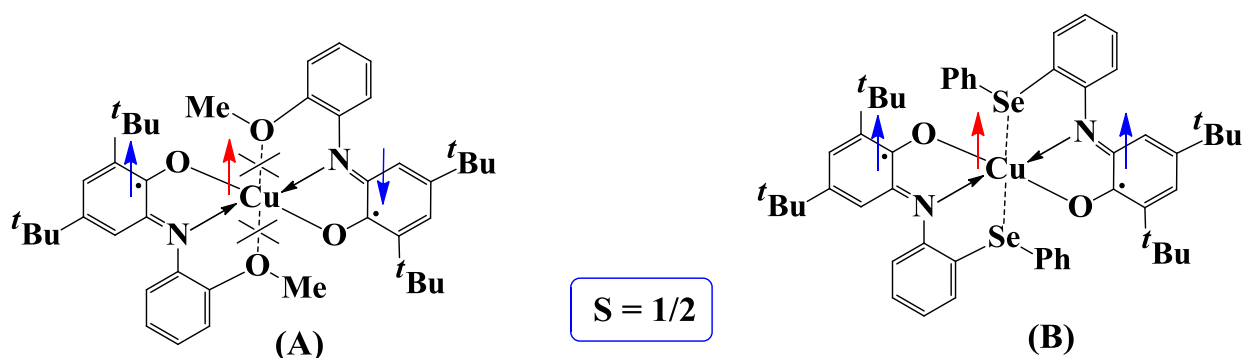


Схема 1.1.{4}

Как было упомянуто выше, в случае производного Cu^{II} с $-\text{SePh}$ заместителями превалирующим является антиферромагнитный обмен «металл-лиганд» ($J_{\text{Cu-R}} = -64 \text{ см}^{-1}$). Изменение режима магнитных обменных взаимодействий авторы связывают в первую очередь с эффектом слабой координации на металлоцентр обеих $-\text{SePh}$ групп (схема 1.1.{4}, (B)). Однако соединение также отличается существенной величиной диэдрального угла между *o*-иминобензосемихинонами, равной 43.96° . В свою очередь, магнитное поведение менее искаженного комплекса Cu^{II} (25.79°), характеризующегося наличием слабого контакта с металлоцентром только одной из двух $-\text{CH}_2\text{SMe}$ (рисунок 1.1.{2}, B) функциональных групп (схема 1.1.{2}, (B)) (*o*-аминофенол A15, схема 1.1) [20], весьма примечательно.

Так, при низких температурных значениях антиферромагнитное связывание «лиганд-лиганд» является превалирующим типом обменных взаимодействий,

доказательством чему служит анизотропный металл-центрированный ЭПР-сигнал при $T = 110\text{ K}$, аналогично планарным производным Cu^{II} . Однако с повышением температуры характер ЭПР-спектра меняется на лиганд-центрированный ($g = 2.004$ при $T = 295\text{ K}$). В связи с этим авторами было выдвинуто предположение, что в случае комплекса с $-\text{CH}_2\text{SMe}$ *орто*-заместителями наблюдаемая смена доминирующего типа антиферромагнитного связывания обусловлена как наличием слабой координации, так и особенностями искажения геометрии, которое помимо вышеуказанной тетраэдрической деформации определено перегибом структуры (схема 1.1.{2}, (C)).

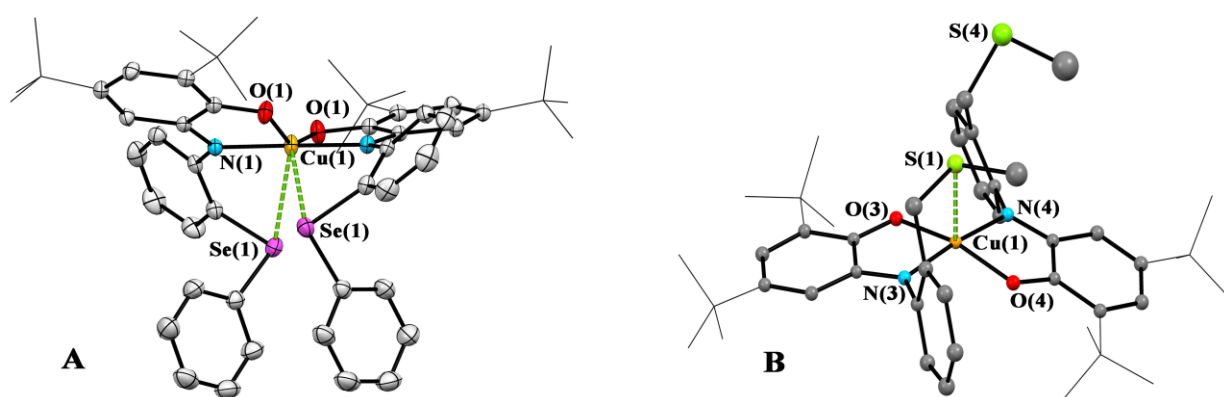


Рисунок 1.1.{2}. Молекулярные структуры комплексов **A** [9] и **B** [20]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 30% (**A**) и 50% (**B**) вероятностью.

Примечательно, что на основе подобного вышеописанному лиганду **A15** *о*-аминофенола **A16** (схема 1.1), функционализированного $-\text{CH}_2\text{OH}$ заместителем, было получено четырехъядерное *о*-иминобензосемихиновое производное Cu^{II} [21]. Согласно данным магнетохимических исследований, состоящий из восьми парамагнитных центров (четыре иона Cu^{II} и четыре органических радикала) комплекс обладает диамагнитной природой вследствие реализации между неспаренными электронами системы сильных антиферромагнитных взаимодействий.

Продолжая исследования зависимости характера магнитного поведения металлокомплексов от наличия слабой координации на металлоцентр хемилабильных групп лиганда, были получены два бис-*о*-

иминобензосемихиноновых производных Cu^{II} , содержащие $-\text{OPh}$ и $-\text{SPh}$ заместители (рисунок 1.1.{3}, **A** и **B**, соответственно) в *орто*-положении N-арильных фрагментов (*o*-аминофенолы **A17** и **A18**, схема 1.1) [22]. Как и в случае родственных соединений с $-\text{OMe}$ и $-\text{SePh}$ функциональными группами [9], ожидаемым результатом была смена типа превалирующего антиферромагнитного взаимодействия «лиганд-лиганд», присущего плоскоквадратному производному с $-\text{OPh}$ фрагментами, на «металл-лиганд», вызванная слабым контактом иона Cu^{II} с более «мягким» донорным атомом $-\text{SPh}$ заместителя. В дополнение, был исключен конкурирующий эффект искажения планарной геометрии данного комплекса ($\tau_4 = 0.08$ [18, 19]), в отличие от существенно искаженного аналога, включающего $-\text{SePh}$ фрагменты [9]. Однако данные ЭПР-спектроскопии и измерений магнитной восприимчивости однозначно свидетельствуют о реализации сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами иона Cu^{II} ($S_{\text{Cu}} = 1/2$) и органических радикалов ($S_{\text{R}} = 1/2$) применительно к обоим металлокомплексам. Так, зарегистрированные в смеси CH_2Cl_2 /толуол при $T = 77$ К анизотропные ЭПР-сигналы с *орто*-ромбической симметрией g-тензора типичны для соединений Cu^{II} , дублетное основное спиновое состояние которых обусловлено локализацией неспаренного электрона на $d_{x^2-y^2}$ магнитной орбитали металлоцентра [15, 23].

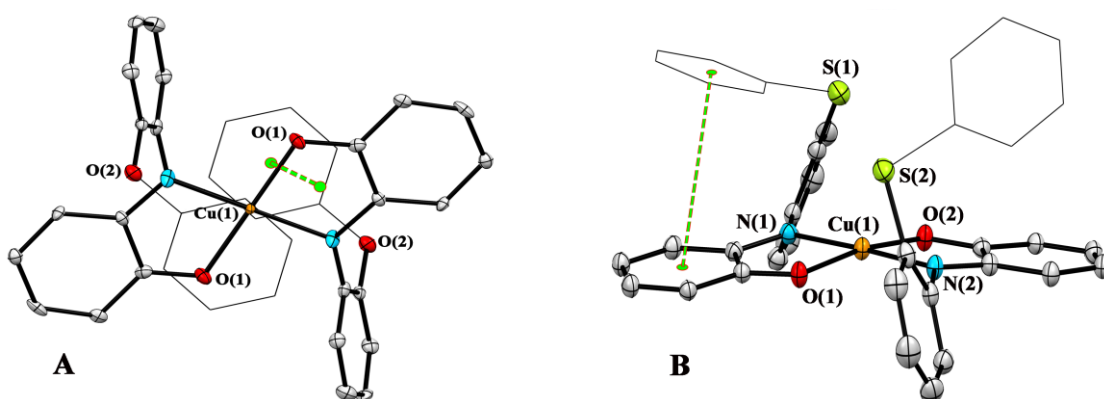


Рисунок 1.1.{3}. Молекулярные структуры комплексов **A** и **B** [22]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 30% (**A** и **B**) вероятностью.

Представленные в работе [24] моно-*o*-иминобензосемихиноновые производные Cu^{II} представляют особый интерес в качестве модельных объектов для изучения зависимости магнитного обмена типа «металл-лиганд» от степени и характера искажения планарной геометрии комплекса. На основе тетрадентатной лигандной платформы **A19** (схема 1.1), сочетающей в своем составе салицилиденовую и редокс-активную *o*-аминофенольную части, был получен четырехкоординационный комплекс Cu^{II} (рисунок 1.1.{4}, **A**), а также продукт его окисления по $-\text{CH}_2-$ группе бензильного фрагмента (рисунок 1.1.{4}, **B**). В обоих случаях соединения представляют собой систему двух парамагнитных центров – неспаренный электрон иона Cu^{II} ($S_{\text{Cu}} = 1/2$) и единственный анион-радикальный фрагмент лиганда ($S_{\text{R}} = 1/2$). Таким образом, преимущество данных координационных соединений заключается в отсутствии конкурирующих эффектов, способных оказать влияние на их магнитное поведение, а именно: слабых взаимодействий функциональных групп с металлоцентром и магнитного обмена «лиганд-лиганд».

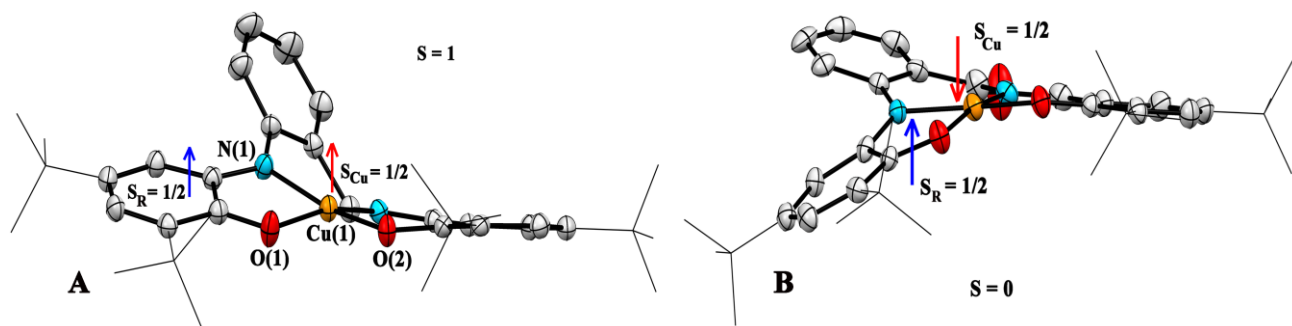


Рисунок 1.1.{4}. Молекулярные структуры комплексов **A** и **B** [24]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 30% (**A** и **B**) вероятностью.

Характер температурной зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ свидетельствует о ферромагнитной природе обменных взаимодействий между неспаренными электронами, находящимися на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали иона Cu^{II} ($S_{\text{Cu}} = 1/2$) и p_z -орбитали *o*-иминобензосемихинонового лиганда: высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}} = 2.52 \mu_{\text{B}}$ ($T = 300 \text{ K}$) монотонно растет при охлаждении поликристаллического образца соединения, достигая величины $\mu_{\text{эфф}} = 2.58 \mu_{\text{B}}$ ($T = 20 \text{ K}$). Продукт окисления,

напротив, демонстрирует диамагнитную природу с незначительным остаточным парамагнетизмом: $\mu_{\text{эфф}} = 0.96 \mu_B$ и $0.08 \mu_B$ при $T = 300 \text{ K}$ и 2 K , соответственно. Экспериментально обнаруженные магнитные свойства находятся в полном соответствии с данными квантово-химических расчетов. Так, структуры «broken symmetry» в триплетном $S = 1$ (для продукта окисления) и синглетном $S = 0$ (применительно к неокисленному комплексу) спиновых состояниях дестабилизированы относительно установленных основных спиновых состояний на 7.77 и 3.77 ккал/моль, соответственно.

Различия в магнитном поведении металлокомплексов [24] невозможно объяснить наблюдаемым тетраэдрическим искажением координационного полиэдра, поскольку в случае последнего производного Cu^{II} угол между плоскостями хелатных циклов («twist angle») существенно меньше такового для неокисленного аналога ($\sim 10^\circ$ против 21°). Как следствие, авторы использовали следующие геометрические характеристики, принимающие несколько большие величины в случае окисленного продукта по сравнению с исходным комплексом: 1) угол между плоскостями фенильных колец *o*-иминобензосемихинонового и салицилиденового фрагментов лиганда («virtual angle»); 2) угол «перегиба» между плоскостью, включающей ион Cu^{II} и атомы координационного узла N_2O_2 , и плоскостью фенильного кольца *o*-иминобензосемихинона («bent angle», схема 1.1.{3}, (C)). Причина более заметного искажения планарной геометрии продукта окисления заключается в изменении гибридизации атома C(13) с sp^3 на sp^2 , способствующем уменьшению гибкости фрагмента $\text{Cu}-\text{N}(1)-\text{C}(7)-\text{C}(12)-\text{C}(13)-\text{N}(2)$. Как следствие, появляется возможность антиферромагнитного обмена между парамагнитными центрами.

Реализация анион-радикального состояния лигандных платформ во всех описанных выше четырехкоординационных бис-лигандных металлокомплексах Cu^{II} не вызывает сомнений, поскольку их метрические параметры типичны для классических *o*-иминобензосемихиноновых радикалов ($\text{C}-\text{O} = 1.29 - 1.33 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{N} = 1.33 - 1.37 \text{ \AA}$ [1, 3, 25-28]; «короткие» расстояния $\text{C}-\text{C} = 1.360 - 1.385 \text{ \AA}$ [1,

25, 29]). Важно отметить, что в недавней публикации [30] была показана целесообразность определения окислительного состояния лигандов (MOS, «metric oxidation state») не на основе отдельных длин связей, а посредством детального совместного рассмотрения метрических характеристик лигандных систем. С этой целью автором была предложена расчетная программа, выведенная на основе структурных данных по имеющемуся массиву координационных соединений с лигандами *o*-иминобензохинонового типа. Согласно данной работе, *o*-амидофенолятной, анион-радикальной и нейтральной *o*-иминобензохиноновой редокс-формам назначены значения MOS = -2, -1 и 0, соответственно. Как правило, в соединениях Cu^{II} *o*-иминобензосемихиноновые лиганды характеризуются значениями MOS в диапазоне от -0.8 до -1, например: -0.92 ± 0.04 и -0.86 ± 0.04 (комплекс с -SMe группами); -0.98 ± 0.07 и -0.89 ± 0.04 (производное с -SeMe заместителями); -0.85 ± 0.04 (соединение с -SePh группами).

Закономерно, что, как и в случае искаженного плоскоквадратного строения координационного узла, для октаэдрических, тетраэдрических и искаженных квадратно-пирамидальных *o*-иминобензосемихиноновых производных Cu^{II} следует ожидать реализацию антиферромагнитных обменных взаимодействий «металл-лиганд» с высокой энергией. Причина тому – существенное отклонение взаимного пространственного расположения $d_{x^2-y^2}$ магнитной орбитали металла и лигандной π -орбитали от ортогональности, обусловленное особенностями молекулярного строения. В частности, подобная ситуация была отмечена для полученного на базе пентадентатного *o*-аминофенола **A20** (схема 1.1) шестикоординационного производного Cu^{II} (рисунок 1.1.{5}, **A**), значительно искаженное октаэдрическое координационное окружение которого дополнено хлорид-ионом [31]. Анализ метрических параметров лигандной системы показал, что два фрагмента *o*-иминобензохинонового типа находятся в разных редокс-формах. Так, часть лиганда соответствует классическому анион-радикальному окислительному состоянию, тогда как вторая половина координирована на ион

Cu^{II} в нейтральном *o*-иминобензохиноновом виде. Хелатные циклы соединения имеют практически ортогональное пространственное расположение, характеризующееся величиной диэдрального угла 85.64° . Помимо этого, *o*-иминобензохиноновую часть лиганда отличает значительное отклонение от планарности. Как результат геометрических особенностей структуры, металлокомплекс диамагнитен в широком интервале температурных значений ($\mu_{\text{эфф}} \approx 0.96 \mu_{\text{В}}$, $T = 2 - 300 \text{ K}$).

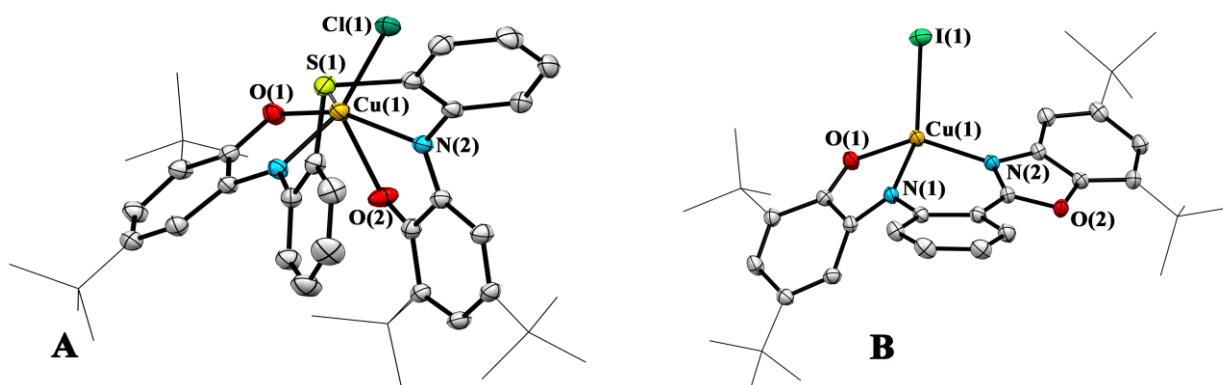


Рисунок 1.1.{5}. Молекулярные структуры комплексов **A** [31] и **B** [32]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 30% (**A** и **B**) вероятностью.

Аналогично, диамагнитной природой вследствие сильного антиферромагнитного связывания «металл-лиганд» обладает ряд моно-*o*-иминобензосемихиноновых производных Cu^{II} на основе тридентатного *o*-аминофенола **A21** (схема 1.1), функционализированного бензоксазольным фрагментом в *орто*-положении N-арильной части [32, 33]. Помимо лигандной системы *o*-иминобензохинонового типа, координационная сфера соединений дополнена монодентатными (N_3^- , I^- (рисунок 1.1.{5}, **B**), Br^- , Cl^-), либо бидентатными OAc^- и NO_3^- лигандами. В первых четырех случаях геометрия металлокомплексов является промежуточной между тетраэдрическим и плоскоквадратным координационными полиэдрами. Пятикоординатные производные, дополненные OAc^- и NO_3^- лигандами, демонстрируют слабо искаженное квадратно-пирамидальное молекулярное строение ($\tau_5 = 0.16$ и 0.281 [34], соответственно). Как следствие сильных антиферромагнитных обменных

взаимодействий между двумя парамагнитными центрами ($S_{Cu} = 1/2$, $S_R = 1/2$), все представленные в публикациях [32, 33] соединения Cu^{II} проявляют хорошо разрешенные ЯМР-сигналы при $T = 298\text{ K}$.

Четырехкоординационный комплекс Cu^{II} саленового типа (рисунок 1.1.{6}, А) [35, 36] был получен из *o*-аминофенолов разного состава (схема 1.1.{5}). Во всех случаях тетрадентатная лигандная платформа **A22** (схема 1.1), координированная на металлоцентр, была генерирована *in situ*. Так, в работе [37] была осуществлена реакция тридентатного *o*-аминофенола **A23** (схема 1.1) с $Cu(OAc)_2 \cdot (H_2O)$ в присутствии пролина и триэтиламина.

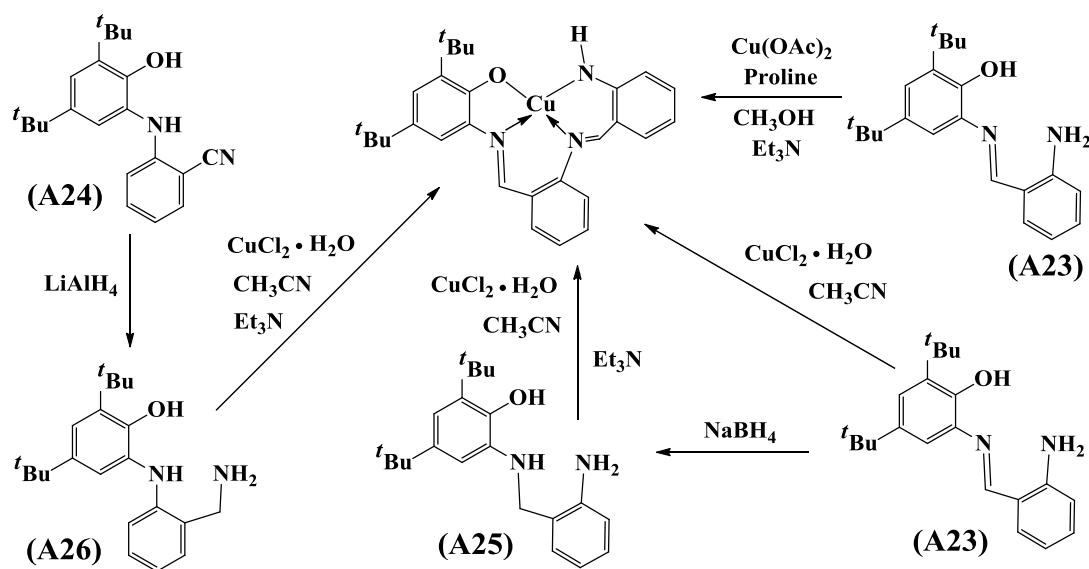


Схема 1.1.{5}

В свою очередь, в публикации [38] показано, что четыре различных лиганда *o*-иминобензохинонового типа могут служить прекурсорами синтеза: *o*-аминофенолы **A23** и **A24** (схема 1.1), включающие салицилиденовый фрагмент и $-CN$ группу, а также их производные, восстановленные посредством применения $NaBH_4$ и $LiAlH_4$, соответственно (лиганды **A25** и **A26**, схема 1.1). Сформированная в результате синтеза лигандная система комплекса является продуктом модификации указанных лигандов в координационной сфере металла и координирована на ион Cu^{II} в виде *o*-иминофенолятного и амидобензилиденового фрагментов. Примечательно, что в последнем случае

отрицательный заряд делокализован по хелатному циклу. Таким образом, металлокомплекс содержит единственный парамагнитный центр – ион Cu^{II} (d^6 , $S_{\text{Cu}} = 1/2$), доказательством чему служит зарегистрированный при комнатной температуре ЭПР-сигнал [38]. Неизменность величины $\mu_{\text{эфф}} = 1.86 \mu_{\text{В}}$ в широком температурном диапазоне 20 – 300 К [37] подтверждает дублетное спиновое состояние ($S = 1/2$) соединения.

Помимо описанного выше октаэдрического комплекса Cu^{II} на базе пентадентатного *o*-аминофенола [31], координационным числом 6 отличаются бис-лигандные производные так называемых «пинцерных» [39] тридентатных систем. Согласно формальному подходу в определении окислительного состояния, координационная сфера металлоцентра в соединении на базе симметричной лигандной платформы **A27** (схема 1.1) [40] сформирована двумя *o*-иминобензохиноновыми лигандами с закрытыми электронными оболочками ($S_{\text{L}} = 0$), каждый из которых имеет дополнительную координацию на ион Cu^{II} атома фенолятного кислорода анилиновой части (рисунок 1.1.{6}, **В**). Соединение демонстрирует дублетное основное спиновое состояние ($S = 1/2$), обусловленное наличием неспаренного электрона на металлоцентре, о чем свидетельствует неизменность эффективного магнитного момента поликристаллического образца $\mu_{\text{эфф}} = 1.75 \mu_{\text{В}}$ в диапазоне $T = 77 - 298 \text{ К}$, а также величина $\mu_{\text{эфф}} = 1.79 \mu_{\text{В}}$ в растворе d^8 -толуола при $T = 298 \text{ К}$. Данные магнетохимических исследований находятся в согласии с ранее опубликованным для данного соединения ЭПР-спектром [41].

Аналогичной электронной структурой, включающей ион Cu^{II} как единственный парамагнитный центр (d_6 , $S_{\text{Cu}} = 1/2$), а также два лиганда *o*-иминобензохинонового типа с закрытыми электронными оболочками ($S_{\text{L}} = 0$), характеризуется металлокомплекс на основе тридентатного *o*-аминофенола **A28** (схема 1.1) [42]. Как результат, высокотемпературное значение магнитной восприимчивости найдено соответствующим системе в дублетном основном состоянии ($S = 1/2$) при $g > 2$ с небольшим содержанием продукта межлигандного

переноса электрона, находящегося в триплетном состоянии ($S = 1$; $S_{\text{Cu}} = 1/2$, $S_{\text{R}} = 1/2$). При низких температурных значениях ($\sim < 50$ K) изомерное соединение демонстрирует антиферромагнитное связывание парамагнитных центров, что обуславливает резкое понижение кривой $\chi_{\text{m}}T(T)$ до величины $\chi_{\text{m}}T = 0.3 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$ ($T = 2$ K). ЭПР-спектр поликристаллического образца комплекса не претерпевает существенных изменений при варьировании температуры в интервале 77 – 298 K и свидетельствует о нахождении неспаренного электрона на $d_{x^2-y^2}$ орбитали иона Cu^{II} [15, 23].

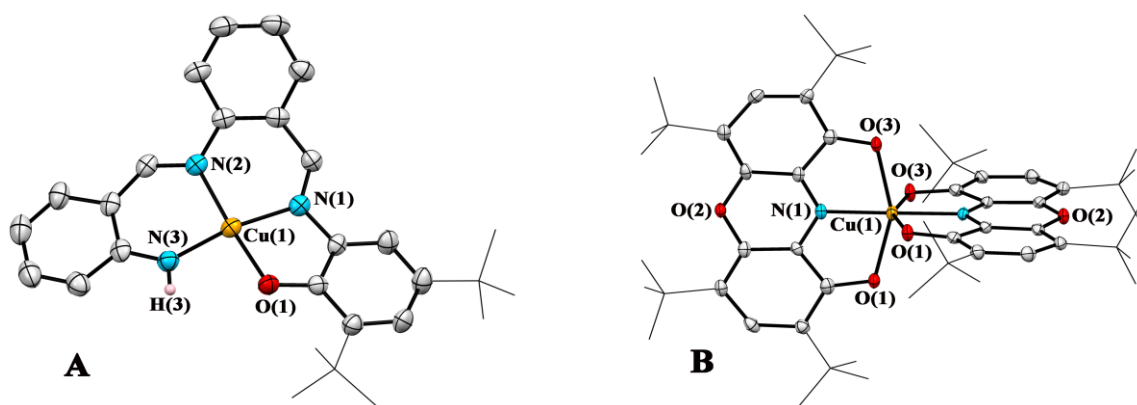


Рисунок 1.1.{6}. Молекулярные структуры комплексов **A** [37] и **B** [40]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 30% (**A**) и 50% (**B**) вероятностью.

Искаженно-октаэдрический комплекс Cu^{II} , координационная сфера которого представлена двумя нейтральными *o*-иминобензохинонами ($S_{\text{L}} = 0$) и двумя бромид-ионами [43], был получен посредством окислительного присоединения молекулярного брома (схема 1.1.{6}) к известному планарному бис-*o*-иминобензосемихиноновому производному Cu^{II} [3] на основе лиганда № 1 (схема № 1.1), не содержащего заместителей в анилиновой части. Указанный процесс является двухэлектронным и в классических примерах [44] сопровождается соответствующим повышением степени окисления металлоцентра. В противоположность этому, в данном случае возможность осуществления окислительного присоединения обеспечивают редокс-активные анион-радикальные лиганды, каждый из которых претерпевает одноэлектронное превращение. Практически неизменный в широком диапазоне температурных

значений ($T = 10 - 290 \text{ K}$) магнитный момент $\mu_{\text{эфф}} = 1.77 \pm 0.01 \mu_B$ и анизотропный ЭПР-сигнал ($T = 30 \text{ K}$), указывающий на локализацию неспаренного электрона на металлоцентре, соответствуют дублетному спиновому состоянию системы, которая содержит ион Cu^{II} ($S_{\text{Cu}} = 1/2$) в качестве единственного парамагнитного центра.

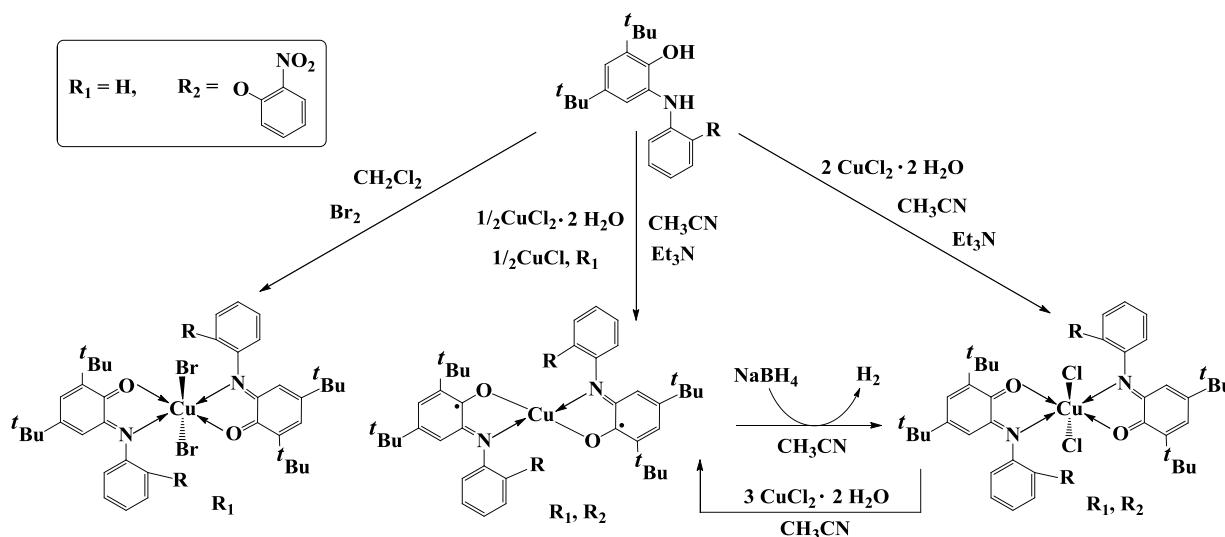


Схема 1.1.{6}

Авторы более позднего исследования [16] установили, что подобные шестикординатные бис-*o*-иминобензохиноновые аналоги могут быть получены напрямую в ходе одностадийного синтеза с применением четырехкратного избытка $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относительно *o*-аминофенолов № 1 и № 9 (схема 1.1.{6}). В дополнение, в работах [45, 46] была продемонстрирована возможность получения пятикоординатного бис-*o*-иминобензохинонового производного Cu^{II} с $-\text{CF}_3$ заместителем в апикальном положении посредством окислительного присоединения различных электрофильных агентов как источников CF_3^+ ионов (например, реактива Умемото) к бис-*o*-иминобензосемихиноновому комплексу Cu^{II} на основе *o*-аминофенола № 1 (схема 1.1). Таким образом, были продемонстрированы нуклеофильные свойства четырехкоординатного производного Cu^{II} .

1.2. КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II)

В ряду производных Ni^{II} (конфигурация d^8), содержащих в своем составе лиганды *o*-иминобензохинонового типа, наиболее часто реализуемым координационным окружением является четырехкоординационное плоскоквадратное либо слабо искаженное планарное. Характерной особенностью магнитного поведения всех мономерных плоскоквадратных комплексов Ni^{II} на основе указанных лигандов является наличие сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий «лиганд-лиганд» в широком интервале температур, что обуславливает диамагнетизм соединения. Реализация планарной геометрии предполагает низкоспиновое основное состояние металлоцентра ($S_{\text{Ni}} = 0$) и наличие вакантной $d_{x^2-y^2}$ орбитали. Следует отметить, что симметрия последней не подходит для взаимодействия с ВЗМО (a_u), представляющей собой комбинацию орбиталей двух анион-радикальных лигандов, содержащих неспаренные электроны. В данном случае антиферромагнитный обмен между двумя *o*-иминобензосемихинонами может осуществляться посредством участия в канале обменного взаимодействия заполненных d_{xz} , d_{yz} и/или вакантных p_z атомных орбиталей металлоцентра, которые могут быть преобразованы теми же операциями симметрии, что и групповая НСМО (b_g) лигандов. Ранее было показано, что подобное магнитное поведение свойственно целому ряду гомолептических производных Ni^{II} , основанных как на незамещенных, так и на функционализированных лигандах *o*-иминобензохинонового типа. Энергия антиферромагнитного обменного взаимодействия «лиганд-лиганд» в данных координационных соединениях настолько велика, что термического заселения триплетного возбужденного уровня не происходит даже при $T = 298 \text{ K}$, доказательством чему служат хорошо разрешенные ЯМР-спектры соединений. На основании вышесказанного, бис-*o*-иминобензосемихиноновые комплексы Ni^{II} , находящиеся в низкоспиновом состоянии ($S_{\text{Ni}} = 0$), могут быть интерпретированы как синглетные бирадикалы.

К настоящему моменту число нейтральных шестикoordинационных соединений Ni^{II} , построенных на лигандах *o*-иминобензохинонового типа, не столь велико по сравнению с четырехкоординационными производными. Указанное повышение координационного числа приводит к октаэдрической геометрии комплекса, предполагающей высокоспиновое состояние иона Ni^{II} (d^8 , $S_{\text{Ni}} = 1$). Как следствие, магнитное поведение шестикoordинационного соединения Ni^{II} , содержащего *o*-иминобензосемихиноновые лигандные системы, может быть обусловлено вкладом обменных взаимодействий обоих типов: «лиганд-лиганд» и «металл-лиганд». Для сравнения, в случае планарных координационных соединений, характеризующихся низкоспиновой конфигурацией металлоцентра, возможна реализация магнитных взаимодействий исключительно между неспаренными электронами анион-радикальных лигандов. В общем случае магнитное поведение нейтральных и ионных *o*-иминобензосемихиноновых комплексов Ni^{II} с октаэдрическим координационным окружением определяется ферромагнитным характером превалирующих сильных обменных взаимодействий «металл-лиганд». Ферромагнитная природа последних обусловлена ортогональностью $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 магнитных орбиталей металлоцентра и π -орбиталей лигандов, содержащих неспаренные электроны.

Продолжая серию диамагнитных ($S = 0$) производных Ni^{II} , планарный бис-лигандный металлокомплекс был синтезирован на основе *o*-аминофенола **A29** (схема 1.1), функционализированного хемилабильными тиобензильными группами в *орто*-положении N-арильного фрагмента [47]. Метрические параметры обоих лигандов однозначно указывают на анион-радикальное окислительное состояние. Расстояния между металлоцентром и атомами серы тиобензильных групп ($\text{Ni}\dots\text{S}$) неравноценны: 3.566(5) и 3.838(4) Å. Сумма вандер-ваальсовых радиусов указанных элементов составляет 3.85 Å [48], что позволяет сделать вывод о наличии слабого взаимодействия обоих функциональных групп с металлоцентром.

Комплекс Ni^{II} на основе тетрадентатного *o*-аминофенола **A12** (схема 1.1) изоструктурен аналогичному производному Cu^{II} (см. раздел 1.1, глава I) и характеризуется существенным отклонением геометрии от планарности: диэдральный угол между плоскостями *o*-иминобензосемихионовых фрагментов лиганда составляет 38.89° [17]. Однако наблюдаемое тетраэдрическое искажение не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на магнитное поведение соединения, которое может быть интерпретировано как синглетный бирадикал [3] ($S = 0$).

Диамagnetными свойствами обладает и комплекс Ni^{II} на базе тетрадентатного лиганда *o*-иминобензохинонового типа **A30** (схема 1.1), включающего тиосемикарбазоновый фрагмент (рисунок 1.2.{1}, **A**) [49]. Примечательно, что авторы не выделяли лиганд в индивидуальном состоянии: синтез металлокомплекса был осуществлен в одну стадию при взаимодействии ацетата Ni^{II} непосредственно с 2-метиламино-4,6-ди-*tert*-бутил-фенолом и диацетил-моно-4-метил-3-тиосемикарбазоном в растворе метанола в присутствии триэтиламина (схема 1.2.{1}).

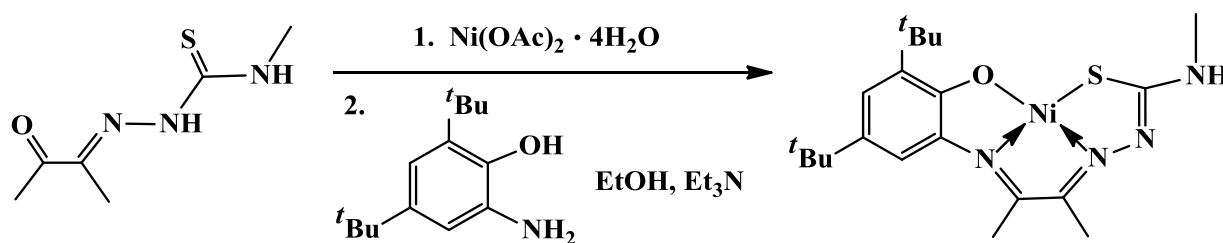


Схема 1.2.{1}

Геометрия координационного узла полученного соединения максимально приближена к планарной с незначительным отклонением иона Ni^{II} от плоскости ONNS. Основываясь на значениях длин связей, авторами сделан вывод об *o*-аминофенолятном способе координации O,N-содержащей части лиганда.

Синтезированный на основе тетрадентатной лигандной платформы **A19** (схема 1.1) комплекс Ni^{II} (рисунок 1.2.{1}, **B**) [50] изоструктурен аналогичному четырехкоординационному производному Cu^{II} (см. раздел 1.1, глава I) [24], и,

более того, претерпевает окисление $-\text{CH}_2-$ группы бензильного фрагмента молекулярным кислородом с образованием соответствующего соединения (схема 1.2.{2}).

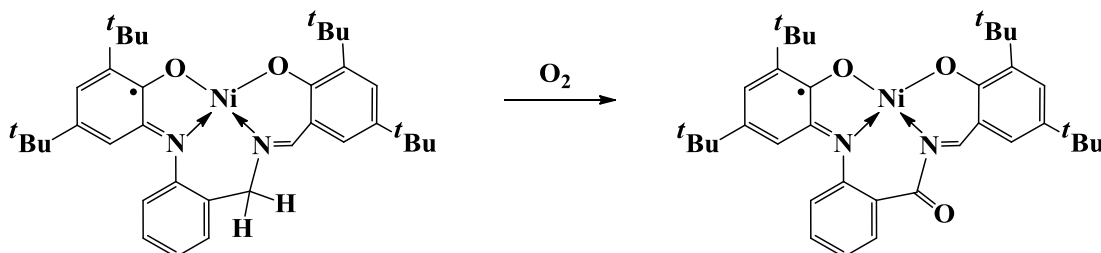


Схема 1.2.{2}

В отличие от описанных выше производных Ni^{II} с координационным числом 4, оба металлокомплекса обладают лиганд-центрированной парамагнитной природой, поскольку содержат единственный органический радикал ($S_{\text{R}} = 1/2$) и низкоспиновый ион Ni^{II} ($S_{\text{Ni}} = 0$). Предложенную электронную структуру соединения подтверждают изотропные ЭПР-сигналы со следующими параметрами: $g = 2.003$ и $g = 2.005$ (для неокисленного металлокомплекса и продукта его окисления, соответственно).

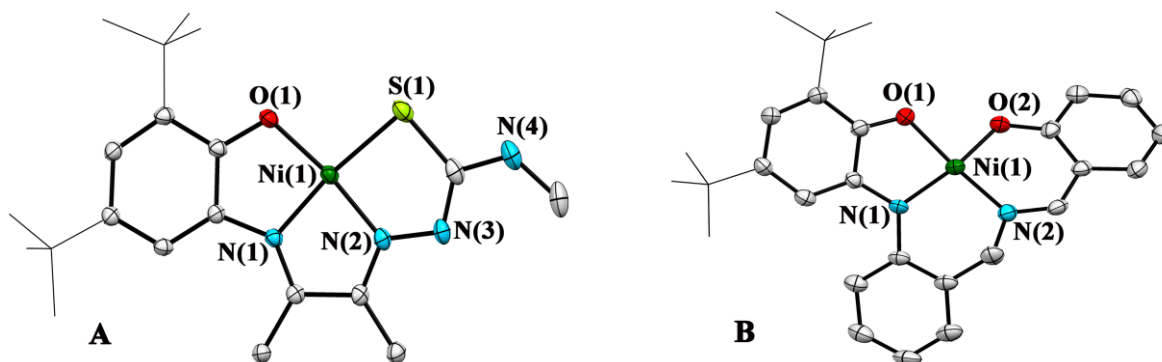


Рисунок 1.2.{1}. Молекулярные структуры комплексов **A** [49] и **B** [50]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 30% (**A** и **B**) вероятностью.

Примечательно, что бис-*o*-иминобензосемихиноновый планарный комплекс Ni^{II} с хемилабильными $-\text{SMe}$ группами (*o*-аминофенол **A2**, схема 1.1) проявляет остаточный парамагнетизм, существование которого установлено посредством ЭПР-спектроскопии и магнетохимическими исследованиями [6]. Характер ^1H ЯМР-спектров, зарегистрированных в температурном интервале 223 – 348 К в

растворе d^8 -толуола, обусловлен как слабым парамагнетизмом, так и динамическими эффектами, вызванными вращением гибких $-SMe$ групп. Так, продемонстрировано, что соединение проявляет незначительно уширенный ЯМР-сигнал в замороженной матрице растворителя при $T = 223\text{ K}$, в то время как повышение температуры до $T = 348\text{ K}$ обуславливает смещение химических сдвигов протонов соответствующих функциональных групп и слияние отдельных пиков в спектре.

С целью установления молекулярного строения данного комплекса были исследованы два вида кристаллов, полученные перекристаллизацией из CH_3CN : в первом случае элементарная ячейка не содержит молекул растворителя, тогда как во втором 0.3 молекулы CH_3CN приходится на одну молекулу соединения. В бессолевой структуре координация $-SMe$ функциональных групп на металлоцентр отсутствует: расстояния $Ni(1)...S(1) = 5.507(1)$ и $Ni(1)...S(2) = 5.767(1)$ значительно превосходят сумму ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов (3.85 Å [48]). Для сравнения, во втором случае наблюдается слабое взаимодействие с ионом Ni^{II} одной из двух $-SMe$ групп ($Ni(1)...S(1) = 3.712(1)$, $Ni(1)...S(2) = 5.066(1)$). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, соответственные длины связей обеих структур имеют различие не более чем в $0.01 - 0.02\text{ Å}$. Анализ метрических характеристик соединения свидетельствует об анион-радикальной природе лигандов, а также о реализации степени окисления $+2$ в отношении центрального иона Ni^{II} .

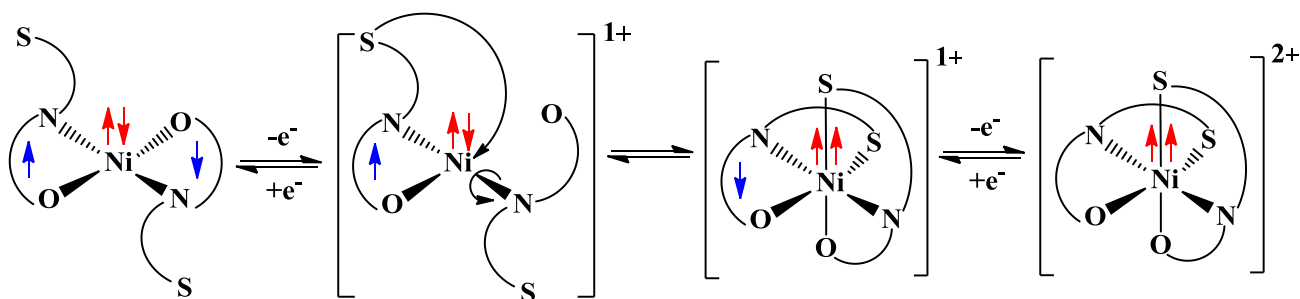


Схема 1.2.{3}

На примере моно- и дикатионного производных данного комплекса продемонстрировано, что функционализация $-SMe$ группами придает лиганду

хемилабильную природу, способствуя тем самым увеличению его дентатности при генерировании положительного заряда соединения (схема 1.2. {3}). Окисление нейтрального четырехкоординационного комплекса солями Ag^{I} (AgPF_6 , AgClO_4) в стехиометрических количествах (1:1, 1:2) продуцировало соответствующие шестикординационные ионные соединения высокоспинового Ni^{II} ($S_{\text{Ni}} = 1$) с искаженным октаэдрическим окружением, образованным двумя тридентатными лигандами. Примечательно, что в катионных производных происходит изменение взаимного расположения атомов кислорода хелатного цикла с *транс*- на *цис*-конфигурацию по сравнению с нейтральным комплексом. Монокатионное производное содержит лиганды в различных окислительных состояниях – как в анион-радикальном ($\text{MOS} = -0.88 \pm 0.05$), так и в виде нейтрального *о*-иминобензохинона ($\text{MOS} = 0.03 \pm 0.02$). В дикатионном комплексе оба скоординированных лиганда находятся в дважды окисленной (по отношению к исходному *о*-аминофенолу) *о*-иминобензохиноновой форме ($\text{MOS} = 0.01 \pm 0.02$ и $\text{MOS} = -0.01 \pm 0.04$). Установленное в ходе магнетохимических исследований высокотемпературное значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(300 \text{ K}) = 4.55 \mu_{\text{В}}$ для монокатионного производного существенно превышает теоретически ожидаемую величину $\mu_{\text{эфф}} = 3.32 \mu_{\text{В}}$, соответствующую квадруплетному основному спиновому состоянию ($S = 3/2$) для системы ферромагнитно взаимодействующих спинов $S_{\text{Ni}} = 1$ (высокоспиновый ион Ni^{II}) и $S_{\text{R}} = 1/2$ (неспаренный электрон *о*-иминобензосемихинонового лиганда) с чисто спиновым значением *g*-фактора ($g = 2$).

Гомолептические комплексы Ni^{II} [40, 42], каждый из которых координирован двумя тридентатными пинцерными лигандами **A27** и **A28** (схема 1.1), обладают тригонально искаженной октаэдрической геометрией координационного узла Ni_2O_4 . Диэдральные углы между плоскостями лигандов составляют 88.15° и 82.85° , соответственно. Исходя из данных рентгеноструктурного анализа, авторы обеих публикаций приписывают лигандам окислительные состояния с закрытой электронной оболочкой ($S_{\text{L}} = 0$), подобно аналогичным производным Cu^{II} (см.

раздел 1.1, глава I). Таким образом, магнитное поведение указанных координационных соединений обусловлено исключительно присутствием парамагнитного иона высокоспинового Ni^{II} ($S_{\text{Ni}} = 1$), что было подтверждено [40] в ходе измерений магнитной восприимчивости как в твердой фазе, так и в растворе d^8 -толуола по методу Эванса [51].

Комплекс Ni^{II} на базе лигандной системы **A28** (схема 1.1) [42] демонстрирует интересное магнитное поведение, обусловленное существованием феномена валентной таутомерии. При температуре окружающей среды магнитная восприимчивость ($\chi_m T$) данного соединения имеет величину $1.20 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$, ожидаемую для высокоспинового иона Ni^{II} ($S_{\text{Ni}} = 1$) при величине $g = 2.2$, и сохраняется практически неизменной до $T = 5 \text{ К}$. Дальнейшее понижение температуры сопровождается резким уменьшением значения $\chi_m T$ до $1.05 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$, что может быть обусловлено как расщеплением энергетических уровней в нулевом поле, так и присутствием в образце малых количеств редокс-изомерного производного Ni^{III} (схема 1.2.{4}, **(B)**), образовавшегося вследствие обратимого переноса электрона с металла на лиганд (MLCT).

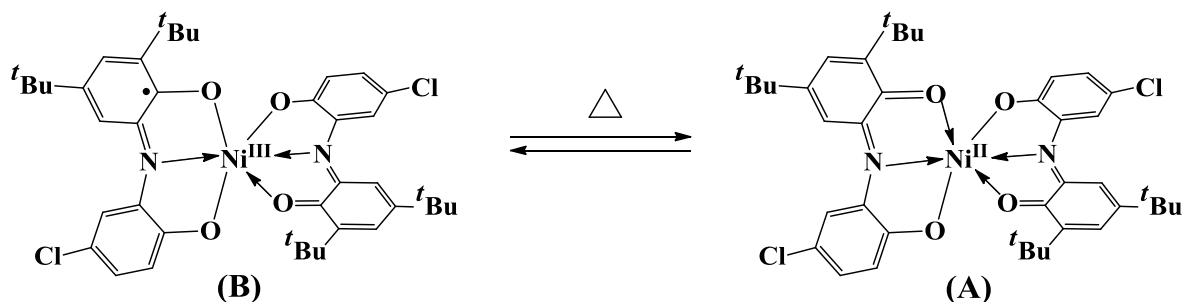


Схема 1.2.{4}

Так, ЭПР-сигналы слабой интенсивности, зарегистрированные для металлокомплекса в твердой фазе и в смеси растворителей ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{толуол}$) при температурах 77 и 298K, указывают на присутствие вышеупомянутой редокс-изомерной формы (схема 1.2.{4}, **(B)**) основного соединения Ni^{II} (схема 1.2.{4}, **(A)**), включающей парамагнитную форму одного из лигандов ($g = 2.004$) и ион Ni^{III} с неспаренным электроном на d_z -орбитали ($g_{\perp} = 2.29$, $g_{\parallel} \approx 2.000$).

В отличие от предыдущих примеров, комплекс Ni^{II} с искаженно-октаэдрическим координационным окружением (рисунок 1.2.{2}, **A**) образован двумя тридентатными лигандами (*o*-аминофенол **A31**, схема 1.1), каждый из которых имеет открытую электронную оболочку ($S_R = 1/2$) [52]. Анион-радикальная природа лигандных систем установлена в ходе детального анализа рентгеноструктурных данных соединения.

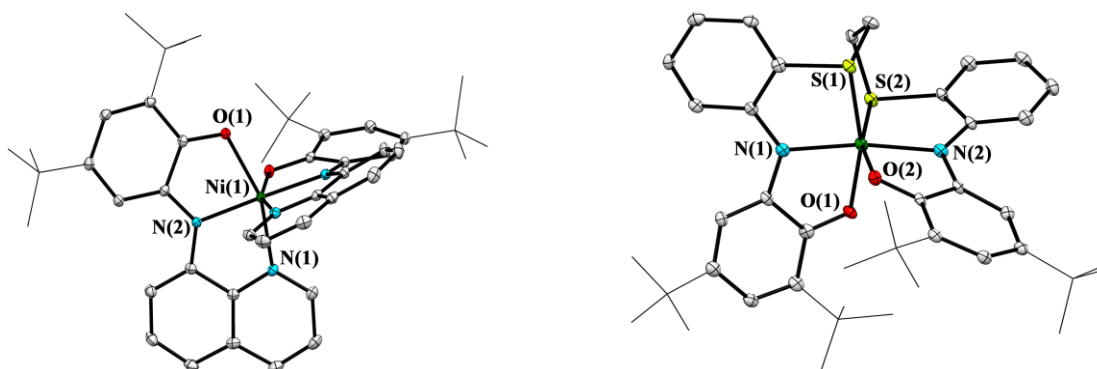


Рисунок 1.2.{2}. Молекулярные структуры комплексов **A** [52] и **B** [53]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% (**A**) и 30% (**B**) вероятностью.

Превалирующие ферромагнитные обменные взаимодействия между высокоспиновым ионом Ni^{II} ($S_{\text{Ni}} = 1$) и неспаренными электронами анион-радикальных лигандов ($S_R = 1/2$) определяют магнитное поведение комплекса. Высокотемпературное значение магнитной восприимчивости $\chi_m T(300 \text{ K}) = 2.29 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$ несколько превышает теоретически рассчитанную величину ($\chi_m T = 1.78 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$) для квинтиплетного основного спинового состояния ($S = 2$) при $g_{\text{Ni}} = 2.03$ и $g_R = 2.00$. С понижением температуры происходит постепенный рост значений магнитной восприимчивости с выходом на плато $\chi_m T(130 \text{ K}) = 2.54 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$, после чего происходит резкое падение до величины $\chi_m T(2 \text{ K}) \approx 0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$. Наблюдаемая зависимость $\chi_m T(T)$ хорошо описывается следующими параметрами: 1) ферромагнитным обменом «металл – лиганд» ($J_1 = +90 \text{ см}^{-1}$); 2) очень слабым антиферромагнитным взаимодействием «лиганд-лиганд» ($J_2 = -0.8 \text{ см}^{-1}$); 3) антиферромагнитным межмолекулярным обменом ($zJ' = -1$); 4) вкладом 5% примеси с триплетным основным состоянием ($S = 1$). Последние две компоненты приняты в расчет с целью объяснения низкотемпературных значений

$\chi_m T$. Примечательно, что величина преобладающих в комплексе ферромагнитных обменных взаимодействий, рассчитанная в рамках квантово-химического исследования, превышает экспериментально определенную почти в три раза ($J_1 = +239 \text{ см}^{-1}$).

Подобную тенденцию магнитного поведения демонстрирует нейтральный комплекс Ni^{II} (рисунок 1.2.{2}, **B**; схема 1.2.{5}, **(A)**) на основе гексадентатного *o*-аминофенола **A32** (схема 1.1), равно как и его монокатионное производное (схема 1.2.{5}, **(B)**) [53]. Соединения имеют геометрию искаженного октаэдра с $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ координационным окружением. Характер температурной зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для комплексов **(A)** и **(B)** свидетельствует о наличии превалирующих ферромагнитных обменных взаимодействий (схема 1.2.{5}) для системы, состоящей из трех/двух парамагнитных центров: высокоспинового иона Ni^{II} ($S_{\text{Ni}} = 1$) и двух/одного *o*-иминобензосемихиноновых фрагментов лиганда ($S_{\text{R}} = 1/2$), соответственно.

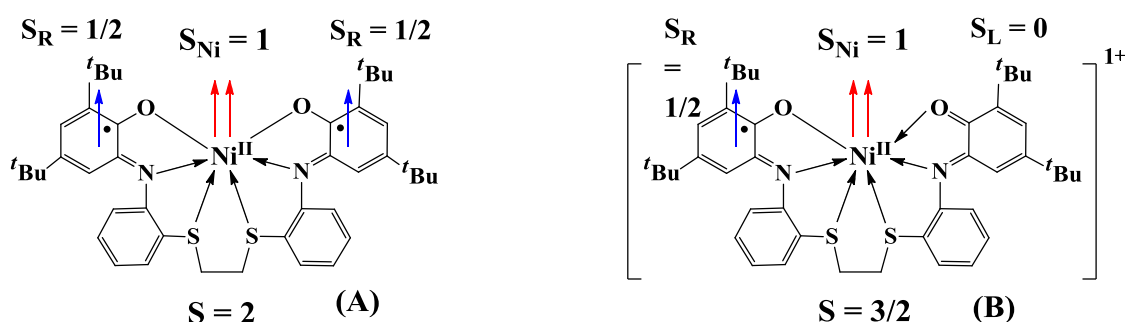


Схема 1.2.{5}

Для анализа экспериментальных зависимостей был использован Гамильтониан, принимающий в расчет следующие факторы: 1) ферромагнитный обмен «металл-лиганд» ($J_{\text{Ni-R}}$); 2) расщепление энергетических уровней иона Ni^{II} в нулевом поле (D_{Ni}); 3) обменное взаимодействие «лиганд-лиганд» ($J_{\text{R-R}}$) (в случае комплекса **(A)**); 4) межмолекулярное π - π взаимодействие между радикальными фрагментами (в случае комплекса **(A)**), которое было учтено в виде $T - \theta$ (где T – абсолютная температура, θ – константа Вейсса). Авторы показали невозможность однозначного определения величины и знака магнитных обменных

взаимодействий между π -радикальными электронами лигандов комплекса (A) вследствие незначительного влияния параметров $J_{\text{Ni-R}}$ и θ на характер наблюдаемой экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$. Важно отметить, что при низких температурах значение эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) соединения (A) стремится к нулю вследствие межмолекулярных антиферромагнитных обменных взаимодействий π -радикальных фрагментов соседних молекул, приводящих к диамагнетизму поликристаллического образца.

Оптимальные значения g_{Ni} и параметров $J_{\text{Ni-R}}$, D_{Ni} для монокатионного производного (B) весьма близки аналогичным для нейтрального комплекса (A) (2.18(1), +305(4) cm^{-1} , 18.3(3) cm^{-1}) и равны: 2.18(1), +310(6) cm^{-1} , 18.3(3) cm^{-1} , соответственно, при $g_{\text{R}} = 2.0$ (фиксирован). Показано, что ввиду больших величин параметра $J_{\text{Ni-R}}$, заселение квинтиплетного ($S = 2$) и квадруплетного ($S = 3/2$) основных спиновых состояний соответственно для нейтрального и ионного комплексов происходит при комнатной температуре.

1.3. КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II, III)

Производные кобальта на основе лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа представляют особый интерес благодаря демонстрируемому разнообразию координационных чисел (4, 5, 6) и реализуемых спиновых состояний металлоцентра, способного быть двух- и трехвалентным (электронные конфигурации d^7 и d^6 , соответственно). Указанные особенности кобальта в сочетании с богатым набором редокс-форм, а также широкими координационными возможностями *o*-иминобензохиноновых лигандов позволяют получать соединения, обладающие перспективными свойствами. Прежде всего, это явление валентной таутомерии и спин-кроссовера. Кроме того, функционализация редокс-активных лигандов органическими фрагментами различной природы и пространственной затрудненности открывает уникальные возможности по модификации координационной сферы кобальта. В частности, это обстоятельство позволяет стабилизировать координационно ненасыщенные

соединения кобальта, а также производные с достаточно редкими для данных систем спиновыми состояниями металлоцентра, в частности, четырехкоординационные комплексы среднеспинового Co^{III} ($S_{\text{Co}} = 1$).

В целом, комплексы кобальта на основе указанных лигандов, являясь мультиспиновыми объектами, несомненно, привлекают заслуженное внимание исследователей с точки зрения реализующихся в подобном соединении магнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами различной природы: анион-радикальным органическим лигандом и ионом переходного металла. Повышенный интерес к магнитному поведению данных координационных соединений обусловлен тем фактом, что ион Co^{II} способен принимать низко- и высокоспиновые состояния (d^7 , $S_{\text{Co}} = 1/2$ и $3/2$, соответственно), а также демонстрировать низко-, средне- и высокоспиновые конфигурации ($S_{\text{Co}} = 0, 1$ и 2 , соответственно) в трехвалентном d^6 состоянии. В дополнение, среди производных кобальта на основе лигандных платформ *o*-иминобензохинонового типа достаточно нередки примеры металлокомплексов, содержащих лиганды в разных окислительных состояниях, что вносит определенные модификации в каналы возможных магнитных взаимодействий.

Комплексы кобальта на основе *o*-иминобензохиноновых лигандов наиболее часто характеризуются координационным числом 6, причем во всех известных случаях строение координационного узла может быть описано как октаэдрическое/искаженно-октаэдрическое [40, 42, 54-61]. В то же время примеры производных кобальта с лигандами *o*-иминобензохинонового типа, обладающих тригонально-призматическим полиэдром, на данный момент отсутствуют. Такое доминирование октаэдрической геометрии можно объяснить особенностью взаимного расположения лигандов, которое сводит к минимуму их отталкивание вследствие возможности оптимального пространственного разделения атомов, образующих координационную среду, по сравнению с тригональной призмой (ТП). Действительно, деформация октаэдра вокруг оси третьего порядка на

величину $\phi = 54,73^\circ$ (где ϕ - угол поворота Балиара («Baliar twist angle») [62]), приводящая к ТП, вызывает уменьшение вышеупомянутого разделения атомов координационного полиэдра на величину $\sqrt{2}/3$ относительно октаэдрической геометрии (схема 1.3.{1}) [63]. Кроме того, оказывается, что энергия стабилизации кристаллическим полем лигандов (ЭСКП), зависящая от значения ϕ , также больше для октаэдрических комплексов [62, 63]. Следует отметить, что для большинства шестикординатных октаэдрических комплексов кобальта на основе *o*-иминобензохиноновых лигандов отмечается трехвалентное состояние металлоцентра (d^6) в синглетной спиновой конфигурации ($S_{Co} = 0$). Причина этого заключается во взаимосвязи электронного и спинового состояния металлоцентра и геометрии его координационного окружения. Так, ранее было показано, что в случае низкоспиновых d^6 ионов переходных металлов ожидается строгое предпочтение октаэдрической геометрии относительно тригонально-призматического координационного полиэдра вследствие значительного различия в величине ЭСКП [63]. Аналогичная тенденция характерна и для ионов с электронной конфигурацией d^8 , что объясняет преобладание октаэдрической геометрии координационного узла в случае шестикординатных производных Ni^{II} (см. раздел 1.2, глава I).

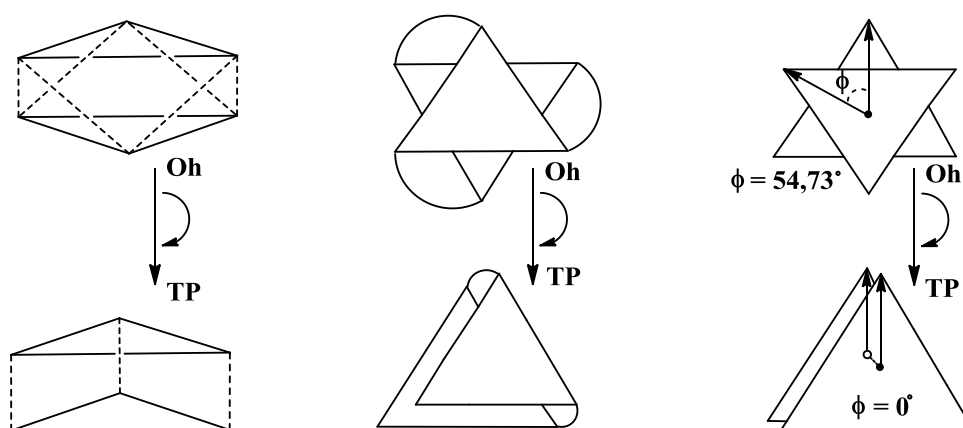


Схема 1.3.{1}

Серия октаэдрических трис-лигандных комплексов Co^{III} на основе *o*-аминофенолов **A5-A10** (схема 1.1), содержащих в *meta*-положениях анилинового фрагмента заместители различной природы и пространственной затрудненности

[60], продолжает исследование магнитных взаимодействий в соединениях, которые объединяют в своем составе диамагнитный металлоцентр и парамагнитные органические радикалы. Как и в случае бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных Ni^{II} (d^8 , $S_{\text{Ni}} = 0$, $S_{\text{R}} = 1/2$), подобные комплексы низкоспинового Co^{III} (d^6 , $S_{\text{Co}} = 0$, $S_{\text{R}} = 1/2$) представляют большой интерес с точки зрения зависимости магнитного обмена «лиганд-лиганд» от стерических затруднений металлоцентра, созданных введенными в лиганд функциональными группами, а также от степени донорности/акцепторности указанных заместителей. При этом присутствие диамагнитного металлоцентра исключает конкурирующее обменное взаимодействие между спинами иона переходного металла и органического радикала. Так, на примере упомянутых выше соединений Co^{III} (d^6 , $S_{\text{Co}} = 0$, $S_{\text{R}} = 1/2$) было показано, что характер магнитного обмена между неспаренными электронами *o*-иминобензосемихинонов варьируется от ферромагнитного до антиферромагнитного. Данные изменения в магнитном поведении объяснены авторами преобладающим воздействием либо электронного, либо стерического факторов, обусловленных присутствием дополнительных функциональных групп в лигандных системах. В частности, ферромагнитный обмен между *o*-иминобензосемихиноновыми радикалами присущ комплексам Co^{III} с пространственно-затрудненными $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ или $-\text{CF}_3$ (рисунок 1.3.{1}, А) группами, аналогично опубликованному ранее трис-лигандному производному Co^{III} на основе *o*-аминофенола **A1** (схема 1.1), не имеющего заместителей в анилиновой части [3, 59]. При этом указанные функциональные группы обладают противоположным индуктивным эффектом ($+I$ и $-I$, соответственно), следовательно, решающее значение играют различия в геометрии комплексов. Следует отметить, что авторами указана целесообразность применения модели тримера (гамильтониан $H = -2J(S_1S_2 + S_2S_3) - 2J_{13}S_1S_3$), предполагающей использование не одного (как в случае аналогичных производных Ga^{II}), а двух обменных параметров J и J_{13} для оптимального теоретического описания экспериментально наблюдаемых кривых $\mu_{\text{эфф}}(T)$.

Основанием для этого служит несимметричное пространственное расположение парамагнитных центров – существенное отклонение одного из трех двугранных углов между плоскостями хелатных циклов лигандов от ортогональности (схема 1.3.{2}) способствует привнесению заметного антиферромагнитного вклада в канал обменных взаимодействий в соединениях. Как результат, были найдены следующие значения параметров магнитного обмена: $J = +9.1 \text{ см}^{-1}$, $J_{13} = +59.5 \text{ см}^{-1}$ (для комплекса с незамещенными лигандами); $J = +49 \text{ см}^{-1}$, $J_{13} = +28.7 \text{ см}^{-1}$ (для комплекса с $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ группами); $J = +35.6 \text{ см}^{-1}$, $J_{13} = -4.8 \text{ см}^{-1}$ (для комплекса с $-\text{CF}_3$ заместителями).

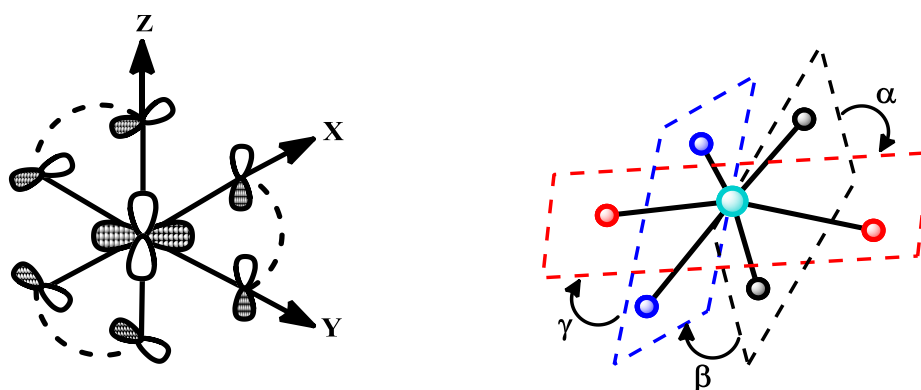


Схема 1.3.{2}

Однако пространственно-затрудненное производное Co^{III} , содержащее фторид-ионы в N-арильном фрагменте лигандов (рисунок 1.3.{1}, **B**), демонстрирует дублетное основное спиновое состояние ($S = 1/2$, $J = -99 \text{ см}^{-1}$, $J_{13} = +3.4 \text{ см}^{-1}$) в противоположность квадруплетному ($S = 3/2$), установленному для комплекса Co^{III} на базе незамещенного *o*-аминофенола. В данном случае индуктивный эффект *мета*-заместителей ($-I$) оказывает ключевое воздействие на особенности магнитного поведения всего соединения. В свою очередь, для металлокомплекса Co^{III} с $-\text{OMe}$ группами равноправное влияние на обменное взаимодействие «лиганд-лиганд» оказывают как электронный, так и стерический факторы. Как результат, соединение обладает практически неизменным эффективным моментом $\mu_{\text{эфф}} = \sim 3.01 \mu_{\text{B}}$ в широком интервале температур (50 – 290 K), что свойственно системе трех невзаимодействующих спинов [64].

Дальнейшее понижение температуры способствует резкому понижению кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ до значения $\mu_{\text{эфф}} = \sim 1.67 \mu_B$ ($T = 2 \text{ K}$). Характер температурной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ указывает на доминирование слабого антиферромагнитного связывания ($J = +11 \text{ см}^{-1}$ и $J_{13} = -14 \text{ см}^{-1}$) между спинами *o*-иминобензосемихиноновых радикалов (с вовлечением в канал магнитного обмена заполненных $3d\pi$ -орбиталей низкоспинового Co^{III} , d_6 , $S_{\text{Co}} = 0$).

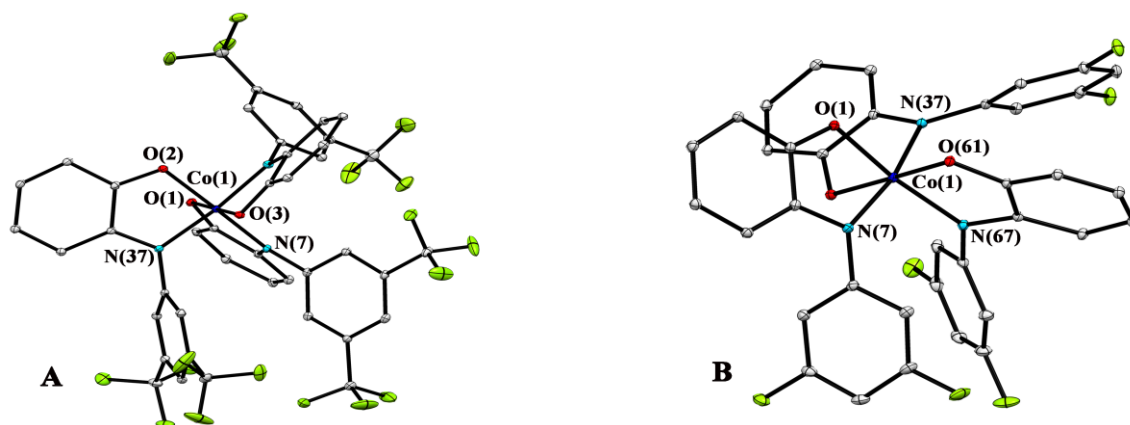


Рисунок 1.3.{1}. Молекулярные структуры комплексов **A** и **B** [60]. Атомы водорода и *трет*-бутильные группы не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 20% (**A** и **B**) вероятностью.

Другой тип октаэдрических координационных соединений Co^{II} и Co^{III} представлен производными пинцерных тридентатных лигандов *o*-иминобензохинонового типа. Металлокомплекс Co^{III} (рисунок 1.3.{2}, **A**), полученный на основе *o*-аминофенола **A28** (схема 1.1), изоструктурен аналогичным соединениям Cu^{II} и Ni^{II} (см. разделы 1.1 и 1.2, глава I), но, в отличие от них, являет собой пример производных, содержащих лигандные системы в разных окислительных состояниях – анион-радикальном и анионном с закрытой электронной оболочкой ($S_L = 0$) [42]. Высокотемпературное значение магнитной восприимчивости ($\chi_m T$) данного комплекса составляет $0.6 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$ ($T = 300 \text{ K}$), а затем монотонно уменьшается до величины $\sim 0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$ при низких температурных значениях ($< 5 \text{ K}$). Поликристаллический образец комплекса демонстрирует изотропный лиганд-центрированный ЭПР-сигнал при $T = 298 \text{ K}$ ($g = 1.997$), и два сигнала при $T = 77 \text{ K}$, один из которых был отнесен к *o*-

иминобензосемихиновому радикалу ($g = 1.997$, $\Delta H = 13.1$ Гс). Небольшие величины констант сверхтонкого взаимодействия ЭПР-спектра *орто*-ромбической симметрии, зарегистрированного в смеси CH_2Cl_2 /толуол, подразумевают локализацию электронной плотности на лиганде. Таким образом, соединение демонстрирует дублетное основное состояние ($S = 1/2$), обусловленное присутствием органического радикала, и, в отличие от производного Ni^{II} (см. раздел 1.2, глава I), не претерпевает редокс-изомерного превращения в широком интервале температур, что находится в согласии с результатами рентгеноструктурных экспериментов, выполненных при $T = 150$ и 293 К.

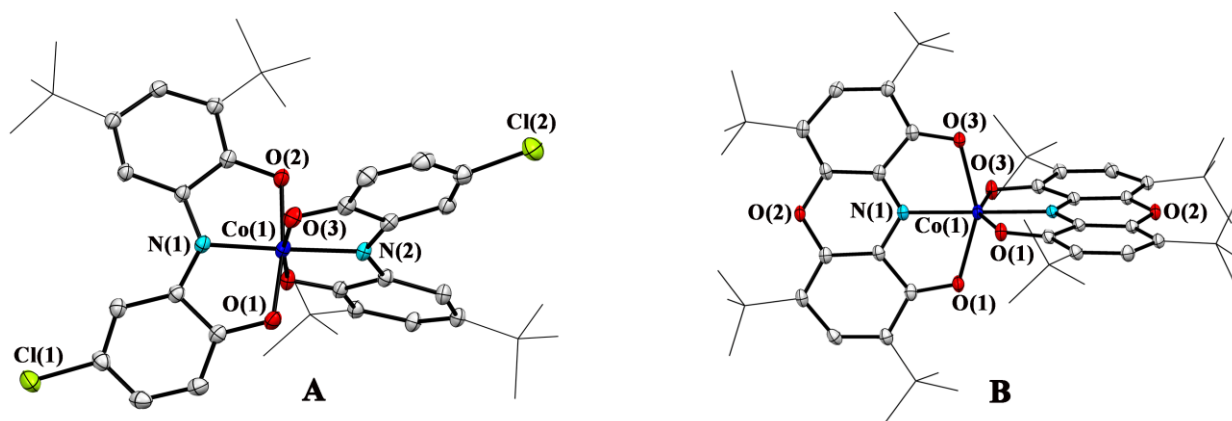


Рисунок 1.3.{2}. Молекулярные структуры комплексов **A** [42] и **B** [40]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 20% (**A**) и 50% (**B**) вероятностью.

Интересен комплекс Co^{II} [61], полученный согласно стандартной синтетической процедуре взаимодействия кобальт-содержащих солей (шестиводных перхлората или хлорида Co^{II}) с потенциально тетрадентатным *o*-аминофенолом **A33** (схема 1.1) в присутствии триэтиламина. Вопреки ожиданиям, в качестве продукта реакции было получено октаэдрическое соединение Co^{II} , содержащее два тридентатных лиганда, отличных от первоначально использованной лигандной системы (схема 1.3.{3}). Авторы предположили, что слабое взаимодействие между металлоцентром и мостиковым атомом кислорода во время комплексообразования способствует образованию связи $\text{Co} - \text{O}$ посредством гомолитического разрыва фенольной связи $\text{C} - \text{O}$. Отмечена

нецелесообразность рассуждений о степени окисления металлоцентра и редокс-состояний лигандов на основании метрических параметров вследствие недостаточно высокого качества структуры соединения, полученной в ходе рентгеноструктурного эксперимента.

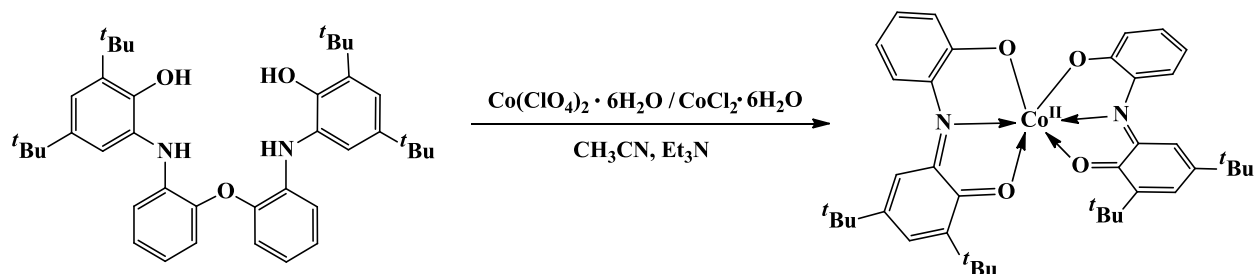


Схема 1.3.{3}

С целью исследования эффекта растворителя как одного из факторов, влияющих на возможность реализации редокс-изомерного перехода [65, 66], а также на температуру T_c (где T_c - критическая температура перехода, при которой разница свободных энергий Гиббса (ΔG) редокс-изомерных форм соединения равна нулю), в данной работе была произведена модификация состава твердой фазы соединения за счет варьирования содержания молекул различных растворителей в кристаллической решетке. Так, показано, что поликристаллические образцы соединения, содержащие по данным элементного анализа 0.3 молекулы CHCl_3 и 0.8 молекулы CH_3CN на молекулу основного соединения, претерпевают валентно-таутомерное превращение (схема 1.3.{4}) в узком температурном диапазоне ($T = 118 - 125 \text{ K}$) и характеризуются значениями $T_c = 122 \text{ K}$ и $\sim 126.4 \text{ K}$, соответственно. Как следствие, существенное снижение интенсивности линий ЭПР-спектра, соответствующего *o*-иминобензосемихиноновому радикалу ($S = 1/2$), наблюдается при повышении температуры (диапазон $77 - 295 \text{ K}$) в случае первого образца. В дополнение, образец соединения, включающий 0.3 молекулы CHCl_3 , претерпевает редокс-изомерное превращение в смеси растворителей CH_2Cl_2 /толуол: наблюдается полное исчезновение лиганд-центрированного ($S = 1/2$) ЭПР-сигнала с аксиальной симметрией и сверхтонкой структурой при достижении $T = 295 \text{ K}$. Напротив,

явление валентной таутомерии не обнаружено в случае образца комплекса, не содержащего сольватных молекул в кристаллической решетке благодаря перекристаллизации из толуола: практически неизменное в интервале $T = 50 - 300$ К значение $\chi_m T \approx 2.4 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ отвечает присутствию исключительно **(B)** формы соединения (схема 1.3.{4}). Понижение кривой $\chi_m T(T)$ до $\sim 1.4 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ ($T = 5$ К) вызвано расщеплением энергетических уровней в нулевом поле ($D = 13.4 \text{ см}^{-1}$), что обусловлено спин-орбитальными взаимодействиями электронов высокоспинового иона Co^{II} . Полученные результаты закономерны и связаны с кооперативным эффектом [65, 66]: наличие сольватных молекул растворителя увеличивает объем кристаллической решетки и тем самым делает возможной реализацию структурных модификаций в ходе редокс-изомерного превращения.

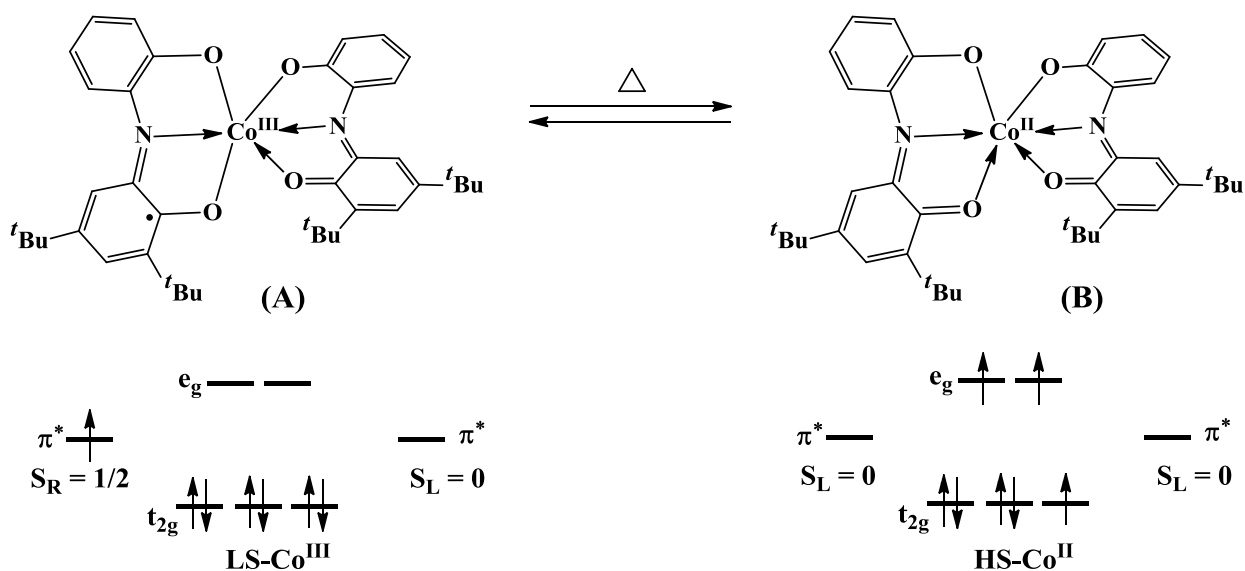


Схема 1.3.{4}

Немаловажен тот факт, что существование валентной таутомерии находится в зависимости от структурных особенностей непосредственно лигандной системы. В частности, шестикординатное производное высокоспинового иона Co^{II} ($S_{\text{Co}} = 3/2$) на базе *o*-аминофенола **A34** (схема 1.1), в котором оба лиганда имеют закрытые электронные оболочки ($S_L = 0$), демонстрирует редокс-изомерное превращение, заключающееся в процессе переноса заряда с металла на лиганд (MLCT) при понижении температуры [67]. Таким образом,

низкотемпературный таутомер включает низкоспиновый ион Co^{III} (d^6 , $S_{\text{Co}} = 0$) и один из лигандов в анион-радикальной форме. Реализация указанного перехода была установлена в соответствии с данными электронной спектроскопии поглощения и измерений магнитной восприимчивости соединения в растворе d^8 -толуола по методу Эванса [51]. В дополнение, для данного комплекса характерна реализация термически-индуцированного электронного перехода «лиганд-лиганд» (LLCT). Следует отметить, что координационным соединениям переходных металлов на основе данной лигандной системы, обладающей богатым набором окислительных состояний, посвящено множество публикаций [67-80], поскольку эти металлокомплексы представляют большой интерес с точки зрения процессов внутримолекулярного переноса электрона (IET).

В противоположность этому, комплекс Co^{II} (рисунок 1.3.{2}, **B**) [40] на базе родственного *o*-аминофенола **A27** (схема 1.1) [41] не претерпевает редокс-изомерного перехода в широком температурном интервале. На присутствие иона Co^{II} (d^7 , $S_{\text{Co}} = 3/2$) указывает рассчитанная локализация на нем значительной части спиновой плотности ($q_s = 2.8$), а также существенное удлинение расстояний $\text{Co} - \text{O} = \sim 2.13 \text{ \AA}$ по сравнению с таковыми, типичными для производных низкоспинового Co^{II} и Co^{III} ($1.8 - 1.9 \text{ \AA}$) [56, 81]. Таким образом, наличие в лиганде жесткого феноксазинонового каркаса препятствует сокращению длин связей «кобальт-гетероатом» в ходе потенциальных таутомерных превращений до величин, характерных для низкоспиновых структур, что подтверждено результатами проведенных ранее квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности [82]. Более того, найденный на дублетной поверхности потенциальной энергии электромер низкоспинового иона Co^{II} (d^7 , $S_{\text{Co}} = 1/2$) энергетически дестабилизирован по отношению к высокоспиновой структуре на 13.4 КДж/моль , что исключает возможность реализации в комплексе не только явления валентной таутомерии, но и спин-кроссовера.

Интересны с точки зрения спинового состояния металлоцентра и окислительных уровней лигандов координационно ненасыщенные бис-лигандные

четырёхкоординационные производные кобальта. Несмотря на тот факт, что к настоящему моменту известно достаточно большое количество указанных металлокомплексов [1, 25, 26, 83, 84], существуют различные интерпретации их электронной структуры. Согласно одной точке зрения, такие соединения следует рассматривать как бис-*o*-иминобензосемихиноновые производные иона Co^{II} , находящегося в низкоспиновом состоянии (d^7 , $S_{\text{Co}} = 1/2$) вследствие реализации планарной/искаженно-плоскоквадратной геометрии (схема 1.3.{5}, (A)).

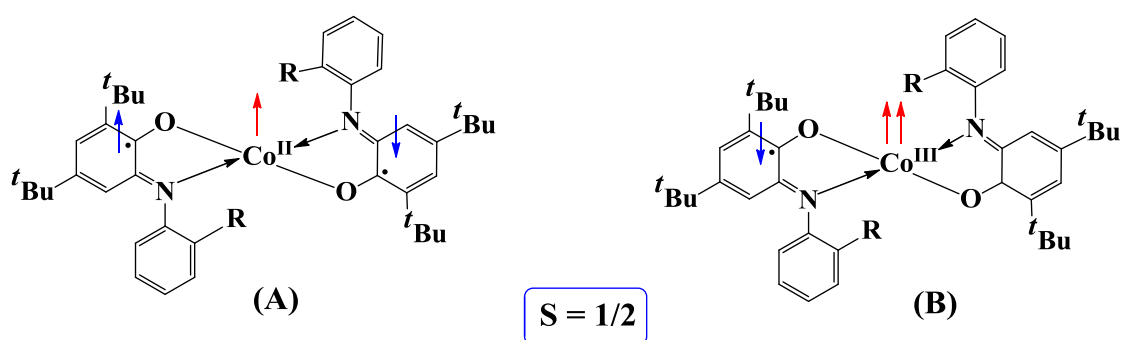


Схема 1.3.{5}

В частности, планарный металлокомплекс (рисунок 1.3.{3}, A), полученный на основе *o*-аминофенола **A35** (схема 1.1), интерпретируется авторами именно таким образом [83]. При этом было отмечено, что значения внутрилигандных длин связей соединения близки к верхней границе диапазона типичных для *o*-иминобензосемихиноновых лигандов расстояний [25, 29]. Обнаруженные метрические параметры лигандных систем отождествляются с таковыми для производных Ni^{II} [3, 25], Pt^{II} [28] и Pd^{II} [3, 85], обусловленными наличием сильных антиферромагнитных взаимодействий между спинами анион-радикальных лигандов. Примечательно, что расчет MOS [30] для данного производного Co^{II} свидетельствует о промежуточном типе координации лигандов между *o*-иминобензосемихиноновой (–1) и дианионной (–2) редокс-формами: $\text{MOS} = -1.35 \pm 0.05$ и $\text{MOS} = -1.36 \pm 0.07$. Анизотропный ЭПР-спектр ($T = 130 \text{ K}$) поликристаллического образца комплекса с аксиальной симметрией g -тензора ($g_{\parallel} = 2.544$, $g_{\perp} = 2.028$) и сверхтонкой структурой вследствие расщепления сигнала на ядрах ^{59}Co , $I = 7/2$ ($A_{\parallel} = 53.0 \text{ Гс}$, $A_{\perp} = 21.1 \text{ Гс}$) указывает на локализацию

неспаренного электрона на металлоцентре. Незначительно зависящее от температурных изменений значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(20 \text{ K}) = 1.78 \mu_{\text{B}}$ и $\mu_{\text{эфф}}(300 \text{ K}) = 1.84 \mu_{\text{B}}$ согласуется с основным дублетным состоянием ($S = 1/2$) комплекса. Реализация последнего, по мнению авторов, возможна благодаря сильным антиферромагнитным взаимодействиям между неспаренными электронами π -молекулярных орбиталей двух *o*-иминобензосемихинонов с вовлечением в канал обменного взаимодействия $3d_{\pi}$ и $4p_z$ -орбиталей иона Co^{II} .

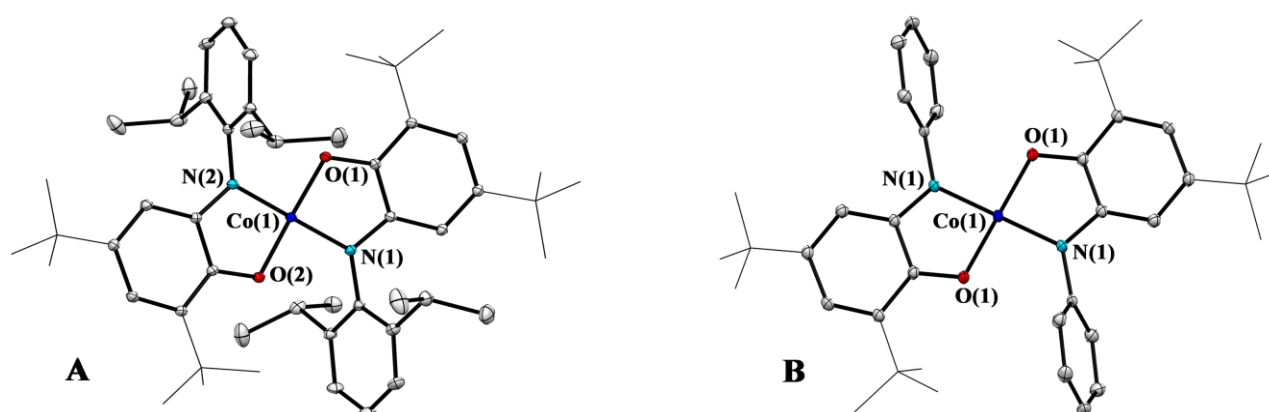


Рисунок 1.3.{3}. Молекулярные структуры комплексов **A** [83] и **B** [84]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 20% (**A**) и 30% (**B**) вероятностью.

Согласно альтернативной интерпретации электронной структуры аналогичных соединений кобальта, металлоцентр является трехвалентным (d^6), а лиганды находятся в различных окислительных состояниях – анион-радикальном и депротонированном *o*-амидофенолятном, что и является основной причиной удлинения внутрилигандных длин связей (схема 1.3.{5}, (**B**)). В частности, подобным образом авторы более поздней публикации [84] описывают электронное строение вышеупомянутого соединения Co^{II} [83], а также четырехкоординационного планарного производного Co^{III} (рисунок 1.3.{3}, **B**) на основе *o*-аминофенола **A1** (схема 1.1), не имеющего заместителей в анилиновом фрагменте. Величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} = 2.18 \mu_{\text{B}}$, измеренного в растворе ТГФ при $T = 25^\circ\text{C}$ для последнего металлокомплекса, близка к таковой для аналогичного производного Co^{III} [25]. Важно отметить, что метрические параметры обоих соединений Co^{III} различаются незначительно.

Рассуждая об особенностях электронной структуры полученных соединений, авторы [84] основываются на более раннем исследовании сходного по геометрическим параметрам координационного соединения Co^{III} на базе *o*-аминофенола **A1** (схема 1.1), имеющего $-\text{CF}_3$ заместитель в *орто*-положении N-арильного фрагмента (рисунок 1.3.{4}, **A**) [25]. Комплекс характеризуется хиноидным искажением примыкающих к хелатным циклам фенильных колец, однако метрические параметры принимают промежуточные значения между типичными для анион-радикальной и дианионной редокс-формами лигандов. Величина эффективного магнитного момента, неизменная в широком интервале температур ($T = 80 - 298 \text{ K}$), согласуется с дублетным основным спиновым состоянием ($S = 1/2$), равно как и металл-центрированный анизотропный *орто*-ромбический ЭПР-сигнал, зарегистрированный в замороженной матрице CH_2Cl_2 при $T = 90 \text{ K}$. Как результат, наблюдаемое магнитное поведение, метрические и спектроскопические параметры соединения могут быть наилучшим образом объяснены антиферромагнитным обменом между спином органического радикала и ионом Co^{III} , находящимся в среднеспиновом состоянии ($S_{\text{Co}} = 1$). В пользу предложенной электронной структуры выступает наличие в электронном спектре поглощения комплекса широкой малоинтенсивной полосы с максимумом при $\lambda = 1600 \text{ нм}$, что является отличительной чертой соединений, содержащих редокс-активные лиганды в различных окислительных состояниях [1].

Следует отметить, что авторы вышеупомянутых публикаций придерживаются разных точек зрения относительно локализации неспаренных электронов среднеспинового иона Co^{III} ($S_{\text{Co}} = 1$). Так, в работах [1, 83] предполагается, что неспаренные электроны будут занимать молекулярные орбитали, образованные $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 -орбиталями металлоцентра, что исключает антиферромагнитное взаимодействие с π -молекулярными орбиталями лигандов вследствие несоответствия симметрии. Однако квантово-химические расчеты для координационных соединений кобальта на базе родственных *o*-иминобензохиноновым лигандам *o*-фенилендиаминовых систем свидетельствуют

о нахождении неспаренных электронов на орбиталях b_{2g} и b_{3g} симметрии, которые в основном образованы d_{xz} и d_{yz} -орбиталями иона Co^{III} (d^6 , $S_{\text{Co}} = 1$) [25, 84].

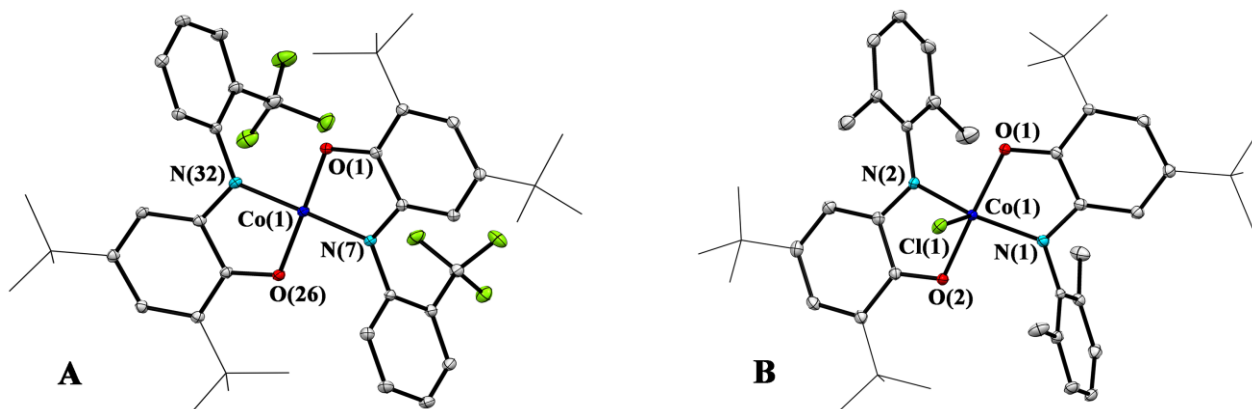


Рисунок 1.3.{4}. Молекулярные структуры комплексов **A** [25] и **B** [83]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 20% (**A**) и 30% (**B**) вероятностью.

Синтез с применением описанных ранее в литературе *o*-аминофенолов **A36** и **A37** (схема 1.1) привел к образованию четырехкоординационных металлокомплексов, электронная структура которых также интерпретируется как производное Co^{III} с разноразряженными лигандами (см. выше) [26]. Примечательно, что, по мнению авторов, неспаренные электроны среднеспинового иона Co^{III} (d^6 , $S_{\text{Co}} = 1$) локализованы на d_{xy} и d_z^2 -орбиталях. Предполагается, что дублетное основное состояние металлокомплекса ($S = 1/2$), обусловленное присутствием неспаренного электрона на d_{xy} -орбитали металлоцентра, реализуется посредством антиферромагнитных обменных взаимодействий между d_z^2 -орбиталью иона Co^{III} и лигандной p_z -орбиталью.

Четырехкоординационные производные кобальта, являясь координационно ненасыщенными соединениями, часто служат в качестве стартовых реагентов для получения соответствующих пятикоординационных соединений при взаимодействии с радикальными и электрофильными агентами. Так, металлокомплекс на основе *o*-аминофенола **A38** (схема 1.1), характеризуемый авторами как бис-*o*-иминобензосемихиноновое соединение Co^{II} , реагирует с CH_2Cl_2 в среде гексана при облучении солнечным светом, продуцируя бис-*o*-иминобензосемихиноновый пятикоординационный комплекс Co^{III} с хлорид-ионом

в апикальном положении (рисунок 1.3.{4}, **В**) [83]. Примечательно, что родственное четырехкоординационное соединение Co^{II} на базе лиганда, содержащего изопропильные заместители в обоих *орто*-положениях анилинового фрагмента (*о*-аминофенол **A35**, схема 1.1), проявляет инертность по отношению к CH_2Cl_2 в аналогичных синтетических условиях [83].

Детальное исследование реакции образования связи $\text{Co} - \text{X}$ (где X – алкил, алкилгалогенид, галогенид), начатое на примере нейтральных и моноанионного планарных производных Co^{III} в работе [84], было подробно описано в публикации [86]. Так, продемонстрирована способность нейтрального комплекса Co^{III} на основе *о*-аминофенолов **A1** и **A35** (схема 1.1) образовывать пятикоординационные бис-*о*-иминобензосемихиноновые квадратно-пирамидальные производные Co^{III} , содержащие галоидный заместитель (Cl^-), при взаимодействии как с CCl_4 и *N*-хлоросукцинимидом в среде ТГФ, так и в ходе реакции с CH_2Cl_2 при облучении [84]. Предполагаемые продукты синтетических превращений установлены в соответствии с данными электронной спектроскопии поглощения. Примечательно, что образование связи $\text{Co} - \text{Cl}$, требующее одноэлектронного восстановления радикального агента $\text{Cl}^\bullet$, сопровождается одноэлектронным окислением комплекса за счет перехода *о*-амидофенолятного лиганда в *о*-иминобензосемихиноновую редокс-форму. Таким образом, образование новой связи $\text{Co} - \text{Cl}$ протекает без изменения степени окисления металлоцентра.

Особое внимание авторы уделили моноанионному бис-*о*-амидофенолятному производному Co^{III} (на базе незамещенного *о*-аминофенола **A1**, схема 1.1), обладающему сильными нуклеофильными свойствами [86]. Соединение протестировано на возможность взаимодействия с различными субстратами, способными генерировать электрофильные агенты: CH_2Cl_2 (схема 1.3.{6}), CD_2Cl_2 , CH_2ClBr , CH_3I , $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, PhCH_2Br и PhCH_2Cl . Как результат, была выявлена прямая зависимость скорости реакций от пространственной затрудненности как уходящей анионной группы субстрата, так и от стерической загруженности электрофильной частицы и металлоцентра, на

основании чего для процесса был предложен механизм нуклеофильного присоединения S_N2 -типа. Как и в случае нейтральных металлокомплексов, двухэлектронное окисление X^+ до X^- (где X^+ - электрофильный агент) реализуется за счет двух *o*-амидофенольных лигандов, претерпевающих одноэлектронные превращения до анион-радикального состояния.

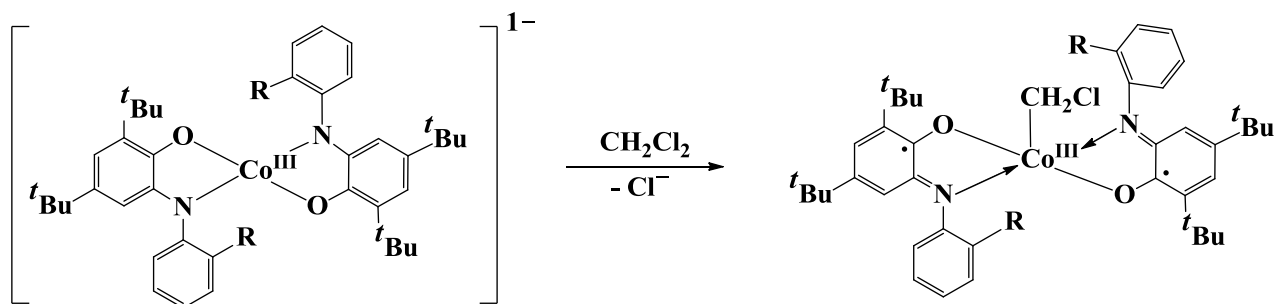


Схема 1.3.{6}

В заключение, отмечена возможность образования как четырех-, так и пятикоординационных производных Co^{III} в ходе взаимодействия указанных *o*-аминофенолов **A36** и **A37** (схема 1.1) с кобальт-содержащими соединениями в зависимости от их природы.

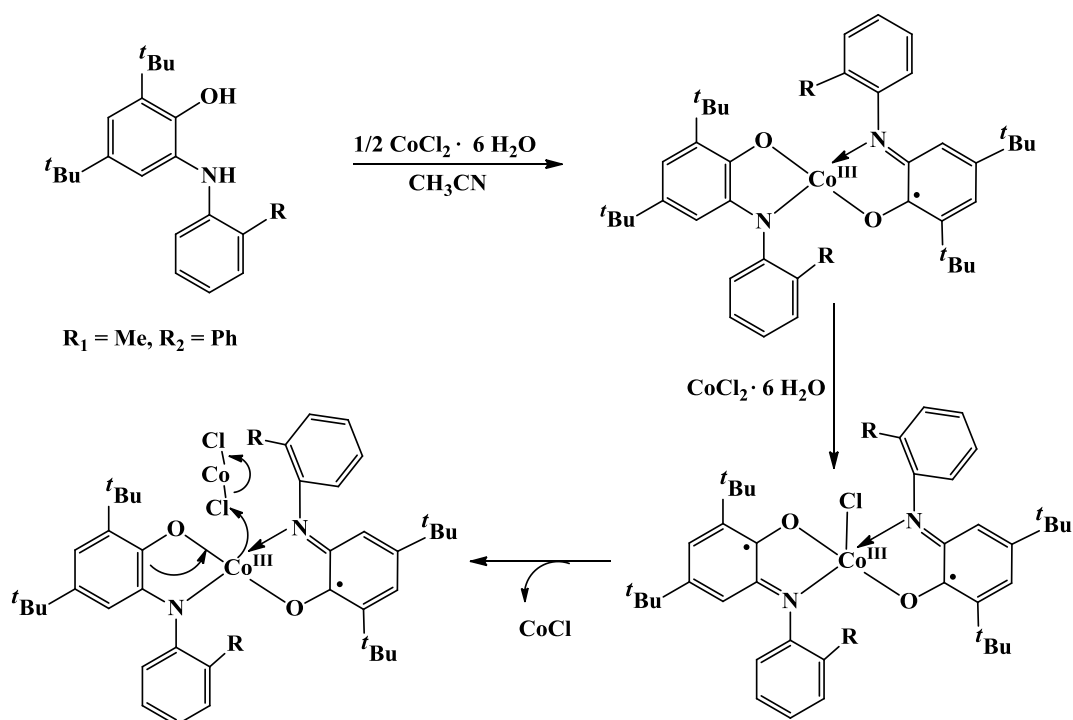


Схема 1.3.{7}

В частности, синтез с применением $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ генерирует планарные комплексы Co^{III} (к.ч. = 4), тогда как использование $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ способствует образованию пятикоординационных соединений Co^{III} с хлорид-ионом в соответствии с предполагаемым механизмом внутримолекулярного переноса электрона (схема 1.3.{7}). Очевидно, возможность осуществления подобного процесса находится в непосредственной зависимости от пространственной затрудненности уходящего анионного фрагмента, а также от стерической загруженности металлоцентра. Таким образом, варьируя природу исходных реагентов, становится возможным целенаправленно получать соединения кобальта с определенным координационным числом, например, пятикоординационные комплексы Co^{III} с различными апикальными заместителями [87].

В подтверждение сказанного, был синтезирован ряд бис-лигандных квадратно-пирамидальных производных кобальта, содержащих в своем составе Cl^- , SCN^- , N_3^- , NO_2^- , и I_3^- ионы, на основе *o*-аминофенола **A18** (схема 1.1) с $-\text{SPh}$ группой в анилиновом фрагменте. Детальный анализ метрических параметров для металлокомплекса с хлорид-ионом, полученных в ходе рентгеноструктурного эксперимента при $T = 100$ и 296 К, на наш взгляд, не дает оснований для вывода о существовании предположенного авторами редокс-изомерного превращения (схема 1.3.{8}), поскольку расстояния «углерод-гетероатом» изменяются в узких пределах в данном температурном диапазоне и являются типичными для анион-радикальной формы лигандов.

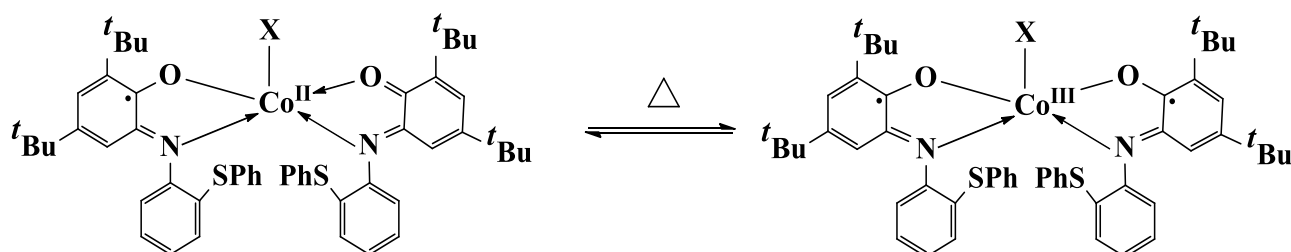


Схема 1.3.{8}

Кроме того, в противоположность предложенному редокс-изомерному переходу, для известных координационных соединений кобальта, демонстрирующих явление валентной таутомерии, характерно существование при низких температурных значениях электромеров с трехвалентным состоянием металлоцентра (d^6) по сравнению с высокотемпературной редокс-изомерной формой Co^{II} (d^7).

В последнее время в химии переходных металлов с лигандами *o*-иминобензохинонового типа все большее развитие приобретает направление, связанное с использованием мультидентатных лигандных систем, способных претерпевать модификации строения и состава в координационной сфере металлоцентра. В частности, возможность указанных изменений обусловлена наличием в лиганде фрагментов, содержащих лабильные связи. Так, на базе *o*-аминофенола **A32** (схема 1.1) было генерировано пятикоординационное производное Co^{III} , содержащее два различных *o*-иминобензосемихиноновых лиганда [88]. Один координирован на металлоцентр тридентатным способом за счет дополнительного взаимодействия атома серы S(2). Особый интерес представляет вторая бидентатная лигандная платформа, *орто*-заместитель анилиновой части которой является стабильным винильным радикалом (схема 1.3.{9}, рисунок 1.3.{5}, A).

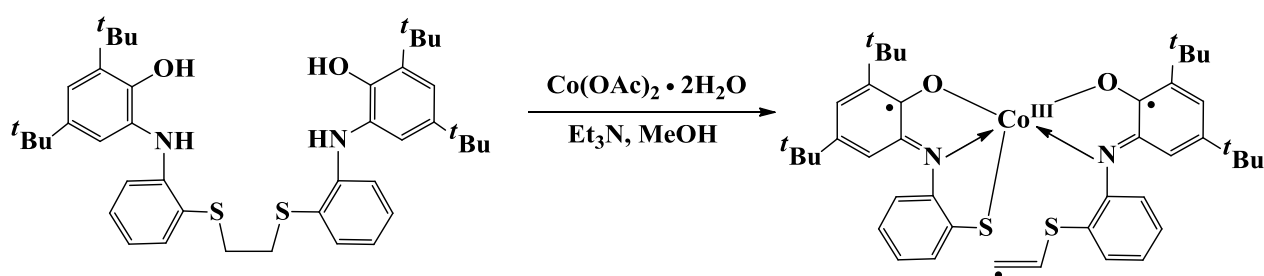


Схема 1.3.{9}

Таким образом, электронная структура металлокомплекса характеризуется наличием диамагнитного иона Co^{III} ($S_{Co} = 0$) и трех органических радикалов ($S_R = 1/2$). Между неспаренными электронами *o*-иминобензосемихиноновых лигандов реализуются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия, и

результатирующее дублетное спиновое состояние соединения ($S = 1/2$) определено присутствием винильного радикала. Данный факт подтвержден ЭПР-спектром комплекса, зарегистрированным при комнатной температуре в среде CHCl_3 , а также величиной $\mu_{\text{эфф}} = 1.733 \mu_{\text{В}}$, неизменной в температурном диапазоне 110 – 300 К. Примечательно, что при взаимодействии данного *o*-аминофенола с ацетатом Ni^{II} модификации лиганда не происходит, и в результате реакции образуется шестикоординационный комплекс Ni^{II} [53] (см. раздел 1.2, глава I).

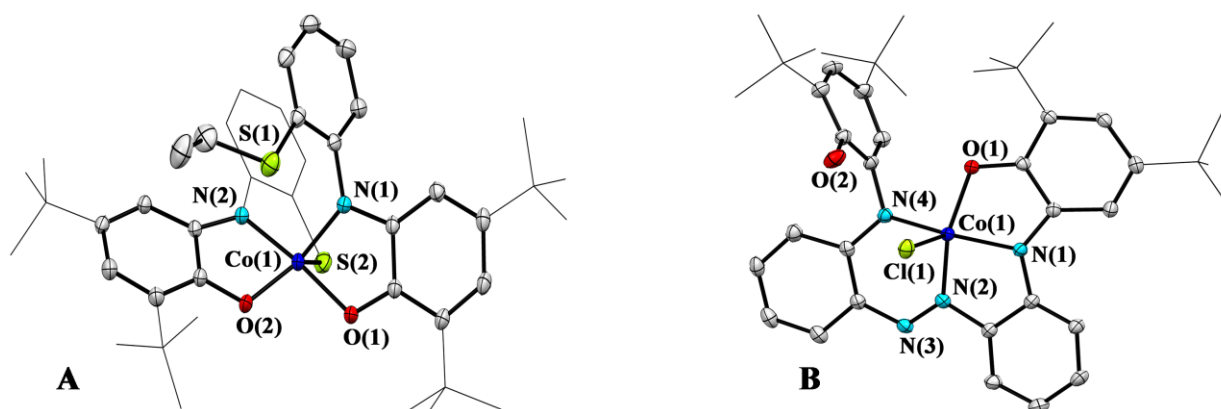


Рисунок 1.3.{5}. Молекулярные структуры комплексов **A** [88] и **B** [29]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 20% (**A** и **B**) вероятностью.

Не менее примечательную модификацию обнаруживает симметричный тетрадентатный *o*-аминофенол **A39** (схема 1.1) при взаимодействии с безводным CoCl_2 , формируя искаженно-октаэдрическое координационное соединение Co^{III} (рисунок 1.3.{6}, **A**) с двумя тридентатными лигандными системами **A40** (схема 1.1) [89]. На основании средних значений соответственных длин связей «металлоцентр – гетероатом» авторы предположили существование в комплексе низкоспинового иона Co^{III} . Выполненные с целью установления электронной структуры соединения квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности подтверждают спиновое состояние металлоцентра и свидетельствуют о нахождении лигандов в разных редокс-формах. Комплекс обладает парамагнитной природой ввиду дублетного основного спинового состояния ($S = 1/2$), обусловленного наличием феноксазинильного радикала

(схема 1.3.{10}), что находится в соответствии с данными ЭПР-спектроскопии ($g = 2$).

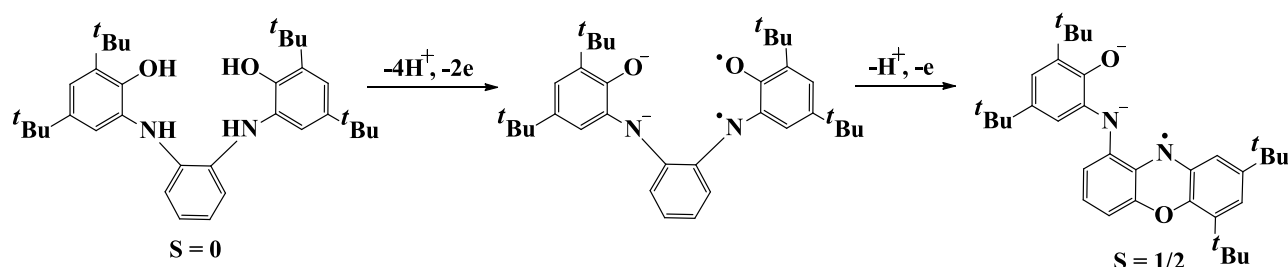


Схема 1.3.{10}

Для сравнения, взаимодействие данного лиганда с железо- и марганец-содержащими солями не приводит к его трансформации (рисунок 1.3.{6}, **В**).

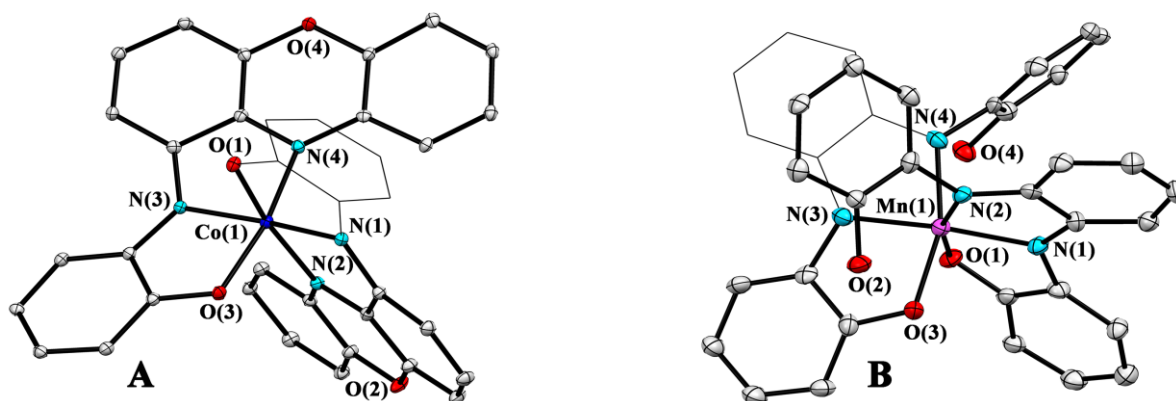


Рисунок 1.3.{6}. Молекулярные структуры комплексов **A** и **B** [89]. Атомы водорода и *трет*-бутильные группы не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 20% (**A**) и 50% (**B**) вероятностью.

Другим типом модификаций лиганда в ходе синтеза металлокомплексов является формирование лигандной системы большей дентатности за счет заместителей N-арильного фрагмента, способных образовывать новые связи. В частности, на базе потенциально тридентатного *о*-аминофенола **A41** (схема 1.1), включающего азидную группу в *орто*-положении анилиновой части, был получен пятикоординационный комплекс Co^{II} (рисунок 1.3.{5}, **В**), квадратно-пирамидальное окружение которого представлено характеризующейся наличием азо-фрагмента ($-\text{N}=\text{N}-$) тетрадентатной бирадикальной лигандной платформой **A42** (схема 1.3.{11}) [29].

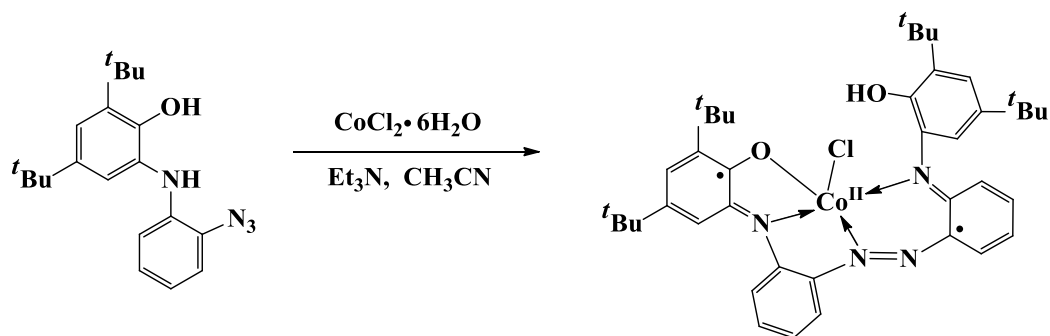


Схема 1.3.{11}

Низкотемпературное значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(T)$ поликристаллического образца комплекса соответствует системе с дублетным основным спиновым состоянием ($S = 1/2$, $\mu_{\text{эфф}}(15 \text{ K}) = 1.99 \mu_B$), включающей три антиферромагнитно связанных парамагнитных центра – высокоспиновый ион Co^{II} ($S_{\text{Co}} = 3/2$) и два органических радикала ($S_R = 1/2$) ($g_{\text{Co}} = 2.19$, $g_R = 2.00$; $J_{\text{Co-R1}} = J_{\text{Co-R2}} = -73 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{R1-R2}} = -10 \text{ cm}^{-1}$). Результирующий спин соединения $S = 1/2$ локализован на металлоцентре, доказательством чему служит анизотропный металл-центрированный ЭПР-сигнал.

1.4. КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II, III)

Подобно комплексам кобальта на основе лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа, аналогичные производные железа характеризуются широким набором координационных чисел (4, 5 и 6), а также валентных состояний металлоцентра (II, III). Как следствие, в зависимости от геометрии координационного узла и природы координационного окружения металлоцентры в вышеуказанных соединениях демонстрируют полный спектр возможных спиновых конфигураций: низко-, средне- и высокоспиновую. Так, обозначенные состояния для иона Fe^{II} (конфигурация d^6) представлены значениями спинов $S_{\text{Fe}} = 0, 1$ и 2 , а в случае иона Fe^{III} (конфигурация d^5) это величины $S_{\text{Fe}} = 1/2, 3/2$ и $5/2$, соответственно.

Ввиду вышесказанного, координационные соединения железа с лигандами *o*-иминобензохинонового типа, аналогично производным кобальта, являются

одними из наиболее часто используемых классических металлокомплексных систем, исследуемых с позиций возможности реализации валентно-таутомерных превращений в результате процессов переноса электрона. Осуществление последних становится возможным благодаря комбинации в комплексе иона переходного металла, который может демонстрировать разные степени окисления, и редокс-активного лиганда, способного к обратимому переходу из одного окислительного состояния в другое. Кроме того, соединения железа на основе лигандных платформ *o*-иминобензохинонового типа представляют собой важнейшие объекты для изучения явления спин-кроссовера, поскольку в данном случае становится возможным применение Мёссбауэровской спектроскопии как мощного экспериментального инструмента, позволяющего определить спиновую конфигурацию металлоцентра, а также относительное содержание в образце ионов, которые находятся в разных спиновых состояниях.

В отличие от соединений кобальта, координированных лигандными системами *o*-иминобензохинонового типа, для аналогичных комплексов железа координационное число 4 не характерно. Среди известных примеров таких координационно ненасыщенных соединений – бис-*o*-иминобензосемихиноновые производные Fe^{II} на основе лигандов **A35** и **A38** (схема 1.1) [90], которые впоследствии послужили стартовыми реагентами для получения пятикоординационных комплексов Fe^{II} в результате взаимодействия с монооксидом азота (схема 1.4.{1}).

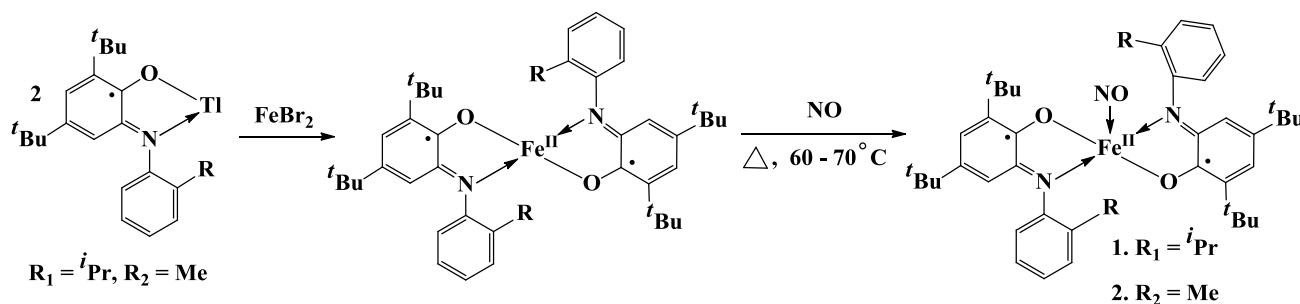


Схема 1.4.{1}

Вывод о составе и электронной структуре металлокомплексов был сделан в соответствии с данными элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии поглощения, однако их молекулярное строение не было установлено. Анион-радикальную природу лигандов в соединениях подтверждает наличие типичных полос колебаний в области $1600 - 700 \text{ см}^{-1}$, а также характеристических полос, соответствующих C – O и C – N длинам связей ($\sim 1360 - 1470 \text{ см}^{-1}$). В свою очередь, позиции колебаний NO лигандов для соединений Fe^{II} (1730 см^{-1} $R_1 = {}^i\text{Pr}$; 1715 см^{-1} , $R_2 = \text{Me}$) схожи с таковыми для аналогичных производных, включающих нитрозильный радикал [91, 92], и смещены в высокочастотную область по сравнению с аналогичными координационными соединениями Co^{III} , содержащими в апикальной позиции нитрозильный анион с изогнутой геометрией ($1620 - 1680 \text{ см}^{-1}$) [91]. Дублет, наблюдаемый в мёссбауэровском спектре пятикоординационного комплекса с $-{}^i\text{Pr}$ заместителями при $T = 80 \text{ K}$, характеризуется изомерным сдвигом $\delta = 0.343 \text{ мм/с}$ и квадрупольным расщеплением $\Delta = 1.327 \text{ мм/с}$, что находится в хорошем согласии с аналогичными данными для гетеролигандного пятикоординационного производного низкоспинового Fe^{II} (конфигурация d^6 , $S_{\text{Fe}} = 0$) на основе тетрафенилпорфирина и NO лиганда [93]. Интенсивность линий ЭПР-спектра соединения ($g = 1.995$, $\Delta H = 15.7 \text{ Гс}$), зарегистрированного в толуоле при $T = 220 \text{ K}$, падает с повышением температуры, приводя к значительно уширенному малоинтенсивному сигналу ($\Delta H = 50 \text{ Гс}$) при $T = 280 \text{ K}$. Подводя итог, спектральное поведение комплекса указывает на антиферромагнитную природу связывания спинов двух анион-радикальных лигандов с вовлечением в канал магнитного обмена орбиталей металлоцентра, аналогично бис-*o*-иминобензосемихиноновым производным Co^{III} и Fe^{III} с квадратно-пирамидальным координационным полиэдром [94, 95].

Следует отметить, что пятикоординационное окружение металлоцентра – достаточно часто встречающаяся ситуация для координационных соединений Fe^{II} и Fe^{III} , базирующихся на лигандных платформах *o*-иминобензохинонового типа [17, 80, 90, 96-99]. Склонность иона Fe^{II} и, в еще большей степени, иона Fe^{III}

образовывать соединения с высокими координационными числами (5 и 6) позволяет использовать мультидентатные лигандные системы, содержащие разнообразные по природе и пространственной затрудненности заместители в N-арильной части. К примеру, на основе тридентатного *o*-аминофенола **A43** (схема 1.1) [100] в условии отрицательной температуры (схема 1.4.{2}) был синтезирован пятикоординационный комплекс Fe^{III} (рисунок 1.4.{1}, **A**) с двумя хлорид-ионами [96], геометрия координационного узла которого является переходной между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной ($\tau_5 = 0.52$ [34]).

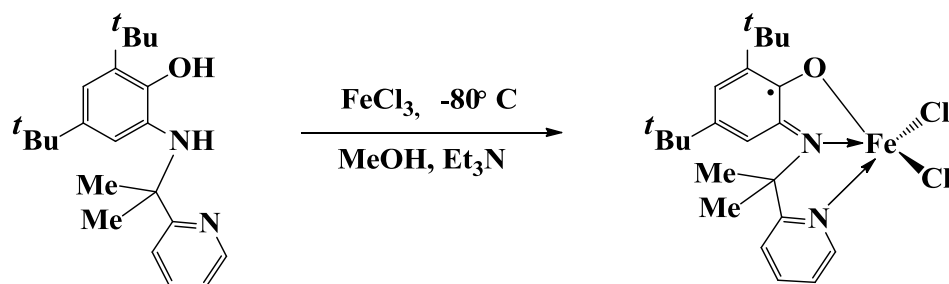


Схема 1.4.{2}

Анион-радикальное окислительное состояние лиганда установлено в соответствии с характерными метрическими параметрами. Согласно данным Мёссбауэровской спектроскопии ($\delta = 0.42$ мм/с, $\Delta = 0.85$ мм/с, $T = 80$ К), ион Fe^{III} находится в высокоспиновом состоянии ($S_{Fe} = 5/2$), которому соответствуют величины длин связей Fe(1) – O(1) = 1.9572(10) и Fe(1) – N(1) = 2.0136(12) Å. Квинтиплетное основное состояние комплекса ($S = 2$), обусловленное антиферромагнитным характером обменных взаимодействий «металл-лиганд», подтверждено совокупностью данных распределения электронной плотности и результатов измерений магнитной восприимчивости как твердофазного образца ($\mu_{эфф} \approx 5.44 \mu_B$, $T \approx 20 - 220$ К), так и раствора соединения в соответствии с методом Эванса [51] ($\mu_{эфф} = 4.90 \mu_B$, $T = 298$ К). В дополнение, проведенный анализ спиновой плотности в соответствии с работой [101] показал, что результирующий спин металлоцентра эквивалентен четырем неспаренным электронам ($S = 2$). Проведенное квантово-химическое исследование комплекса в рамках теории функционала плотности (базисы B3LYP, def2-TZVP)

продемонстрировало, что структура «broken symmetry» (BS) с антиферромагнитным связыванием неспаренных электронов иона Fe^{III} ($S_{\text{Fe}} = 5/2$) и *o*-иминобензосемихинонового радикала ($S_{\text{R}} = 1/2$) энергетически выгоднее электромера BS с параллельной ориентацией спинов ($S = 3$) на величину 5.3 ккал/моль.

В продолжение тенденции использования мультидентатных лигандных платформ, был получен квадратно-пирамидальный комплекс Fe^{III} (рисунок 1.4.{1}, **B**) с хлорид-ионом в апикальной координационной позиции на основе тетрадентатного *o*-аминофенола **A12** (схема 1.1) [17].

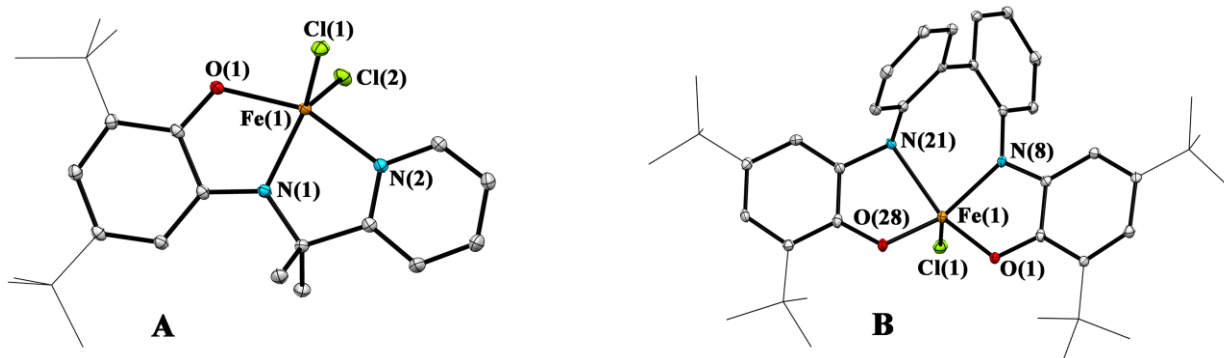


Рисунок 1.4.{1}. Молекулярные структуры комплексов **A** [96] и **B** [17]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 30% (**A** и **B**) вероятностью.

Примечательно, что, в отличие от аналогичных соединений, в которых ионы Cu^{II} и Ni^{II} хелатированы двумя *o*-иминобензосемихиноновыми фрагментами (см. разделы 1.1 и 1.2, глава I), в производном Fe^{III} одна часть лиганда, включающая фенильное кольцо C(2) – C(7), находится в анион-радикальном окислительном состоянии, в то время как вторая часть представляет собой *o*-аминофенолятный моноанион. Протонированный атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации, о чем свидетельствует слабо искаженная тетраэдрическая геометрия его координационного окружения. Значения длин связей $\text{Fe} - \text{O} = 1.924(2) \pm 0.019 \text{ \AA}$, $\text{Fe} - \text{N} = 2.125 \pm 0.081 \text{ \AA}$ и параметры мёссбауэровского спектра ($\delta = 0.44 \text{ мм/с}$, $\Delta = 1.54 \text{ мм/с}$) соединения типичны для высокоспинового иона Fe^{III} (конфигурация d^5 , $S_{\text{Fe}} = 5/2$), находящегося в квадратно-пирамидальном

координационном окружении. Практически неизменная в широком температурном интервале 10 – 290 К величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} = 4.85 \pm 0.10 \mu_{\text{В}}$ близка теоретически ожидаемому значению $4.90 \mu_{\text{В}}$ для системы, имеющей квинтиплетное основное спиновое состояние ($S = 2$) вследствие сильных антиферромагнитных взаимодействий между неспаренными электронами *o*-иминобензосемихинонового радикала ($S_{\text{R}} = 1/2$) и высокоспинового иона Fe^{III} ($S_{\text{Fe}} = 5/2$).

Использование пентадентатного *o*-аминофенола **A44** (схема 1.1) позволило получить в присутствии следовых количеств кислорода монолигандное ионное *o*-амидофенолятное производное Fe^{III} , предположительно имеющее координационное число 5 (схема 1.4.{3}) [102].

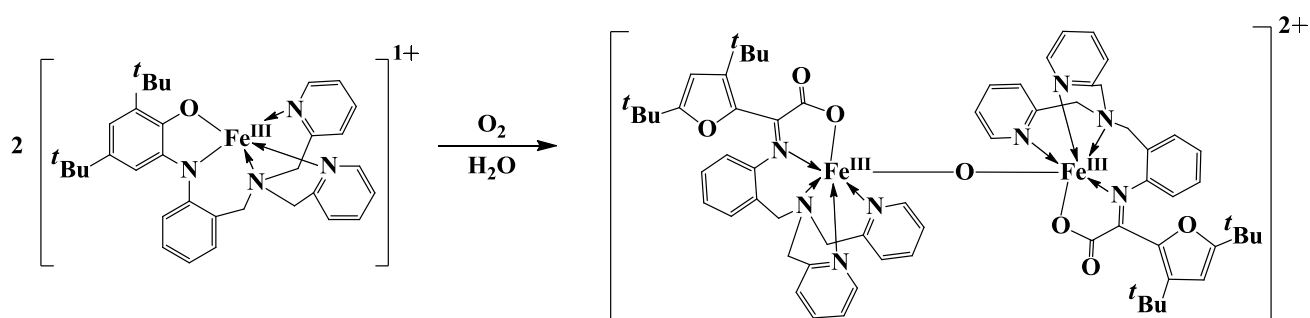


Схема 1.4.{3}

Соединение не было охарактеризовано с точки зрения молекулярного строения, однако его качественный и количественный состав был установлен посредством масс-спектрометрического анализа. Примечательно, что, в отличие от описанных выше пятикоординационных производных высокоспинового иона Fe^{III} [17, 96], в данном координационном соединении металлоцентр находится в низкоспиновом состоянии ($S_{\text{Fe}} = 1/2$), на реализацию которого указывает *орто*-ромбический ЭПР-сигнал с параметрами, близкими к таковым для ранее опубликованных комплексов низкоспинового иона Fe^{III} [103-105]. Как следствие, органический лиганд находится в *o*-амидофенолятной форме с закрытой электронной оболочкой ($S_{\text{L}} = 0$). Следует отметить, что проведение синтеза на основе данного лиганда в аэробных условиях генерирует дикатионный биядерный

комплекс, в котором ионы Fe^{III} связаны друг с другом посредством μ_2 -оксостика и координированы пентадентатными фурановыми производными исходной лигандной платформы (схема 1.4.{3}). Обнаруженная модификация лиганда обусловлена расщеплением связи C – C в замещенном *трет*-бутильными группами фенильном кольце в результате взаимодействия первоначально образующегося *о*-амидофенолятного комплекса Fe^{III} с молекулярным кислородом.

Ряд шестикординационных производных Fe^{II} и Fe^{III} на базе лигандных платформ *о*-иминобензохинонового типа является наиболее многочисленным по сравнению с аналогичными соединениями Fe^{II} и Fe^{III} , характеризующимися меньшим координационным числом. В большинстве случаев это производные с октаэдрической/искаженно-октаэдрической геометрией координационного окружения металлоцентра, которое сформировано двумя тридентатными редокс-активными пинцерными лигандами с меридиональным пространственным расположением, как в случае комплекса Fe^{II} на основе *о*-аминофенола **A28** (схема 1.1), изоструктурного аналогичным производным Ni^{II} и Co^{III} (см. разделы 1.2 и 1.3, глава I) [42]. Структура комплекса, полученная в результате рентгеноструктурного эксперимента при $T = 293 \text{ K}$, содержит ион Fe^{II} в высокоспиновом состоянии ($S_{\text{Fe}} = 2$), хелатированный двумя анионными лигандами *о*-иминобензохинонового типа с закрытой электронной оболочкой ($S_{\text{L}} = 0$) (схема 1.4.{4}, (**A**)). Соединение с подобным электронным строением не должно проявлять ЭПР-сигнал, однако для поликристаллического образца комплекса при $T = 77$ и 298 K были зарегистрированы ЭПР-спектры, включающие узкую полосу с $g \approx 2$, соответствующую триплетному состоянию ($S = 1$), и очень слабый сигнал с $g \approx 4.3$. На основании наблюдаемого для соединения спектрального поведения авторами был сделан вывод о существовании валентно-таутомерного превращения вследствие термически индуцированного процесса переноса электрона с металла на лиганд (MLCT) при понижении температуры с образованием небольшого количества редокс-изомера (схема 1.4.{4}, (**B**)), включающего ион низкоспинового Fe^{III} ($S_{\text{Fe}} = 1/2$) и один из лигандов в анион-

радикальной редокс-форме ($S_R = 1/2$). Таким образом, сигнал с $g \approx 4.3$ соотносится с $\Delta M_s = \pm 2$ запрещенными переходами, свидетельствующими о ферромагнитном характере связывания двух парамагнитных центров низкотемпературного таутомера. Характер температурной зависимости $\chi_m T(T)$ служит однозначным доказательством реализации в металлокомплексе указанного редокс-изомерного перехода. Так, высокотемпературное значение ($T = 300$ K) магнитной восприимчивости поликристаллического образца $\chi_m T = 3.05$ см³·K/моль находится в хорошем соответствии квинтиплетному основному состоянию системы ($S = 2$). Напротив, при понижении температуры кривая $\chi_m T(T)$ снижается до величины $\chi_m T = 1.1$ см³·K/моль, что близко к ожидаемому значению для триплетного состояния комплекса ($S = 1$).

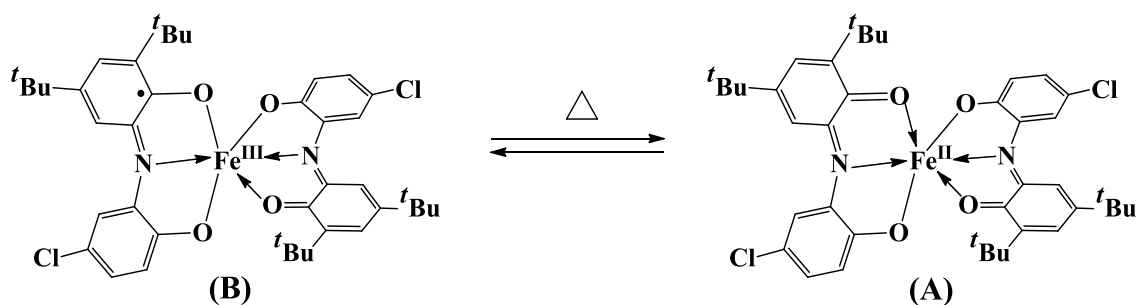


Схема 1.4.{4}

В противоположность описанному выше координационному соединению, комплекс высокоспинового Fe^{II} (рисунок 1.4.{2}, A) на основе тридентатного пинцерного лиганда *o*-иминобензохинонового типа **A27** (схема 1.1), имеющего феноксазиноновый фрагмент, не проявляет редокс-изомерных превращений в широком температурном интервале, как и в случае аналогичных производных Ni^{II} и Co^{II} (см. разделы 1.2 и 1.3, глава I) [40]. Причиной тому служит наличие жесткого феноксазинонового каркаса лигандной системы, не позволяющего межатомным расстояниям претерпевать деформации, неизбежные в случае валентно-таутомерных переходов. В дополнение, показано, что шестикординатное соединение Fe^{II} на основе родственного тридентатного лиганда **A34** (схема 1.1), обладающего менее жесткой геометрией, не проявляет редокс-изомерного перехода в широком температурном интервале ($T \approx 200 - 360$

К) [67]. Однако соединение демонстрирует термически-индуцированный процесс переноса электрона с лиганда на лиганд (LLCT), как и аналогичное производное кобальта.

Не демонстрирует явления валентной таутомерии в широком интервале температур и комплекс Fe^{III} (рисунок 1.4.{2}, **В**) на основе тридентатного *о*-аминофенола **A45** (схема 1.1), содержащего в своем составе азо-группу [106]. Мёссбауэровские спектры соединения, зарегистрированные при разных температурных значениях, имеют вид симметричных квадрупольных дублетов, параметры которых однозначно свидетельствуют о низкоспиновом состоянии иона Fe^{III} (d^5 , $S_{\text{Fe}} = 1/2$) [107, 108]. Степень окисления металлоцентра подтверждают величины расстояний $\text{Fe} - \text{O} = 1.956(3) \pm 0.001 \text{ \AA}$ и $\text{Fe} - \text{N} = 1.891(4) \pm 0.005 \text{ \AA}$ (рентгеноструктурный эксперимент выполнен при $T = 100 \text{ K}$). Исходя из данных Мёссбауэровской спектроскопии и диамагнитной природы соединения, демонстрирующего хорошо разрешенный ^1H ЯМР-спектр в CDCl_3 , логично предположить существование лигандных систем в разных окислительных состояниях со спинами $S = 0$ и $1/2$, тем не менее, их метрические параметры не однозначны. В частности, близкие для обоих лигандов средние значения длин связей $\text{C} - \text{O} = 1.311(6) \pm 0.004 \text{ \AA}$ соответствуют анион-радикальному редокс-состоянию, в то время как величина $\text{C}(39) - \text{N}(4) = 1.364(6) \text{ \AA}$ промежуточна между таковыми для *о*-иминобензосемихиноновой и *о*-амидофенолятной форм [3, 25, 26], а расстояние $\text{C}(13) - \text{N}(1) = 1.402(6) \text{ \AA}$ даже незначительно ($\sim 0.01 \text{ \AA}$) превосходит типичные значения для дианионного окислительного состояния. Помимо этого, для обоих лигандов наблюдается частичное усреднение «коротких» расстояний $\text{C} - \text{C}$ в замещенных *трет*-бутильными группами фенильных кольцах $(1.3995(7) \pm 0.0085 \text{ \AA}$ и $1.382(8) \pm 0.001 \text{ \AA}$). Посредством квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности было показано, что наблюдаемое искажение метрических характеристик вызвано делокализацией неспаренного электрона по лигандной системе. В дополнение, для найденной структуры «broken symmetry» была

установлена антиферромагнитная природа обменных взаимодействий между двумя парамагнитными центрами – низкоспиновым ионом Fe^{III} (d^5 , $S_{\text{Fe}} = 1/2$) и анион-радикальным лигандом ($S_{\text{R}} = 1/2$), что обуславливает синглетное основное состояние соединения ($S = 0$).

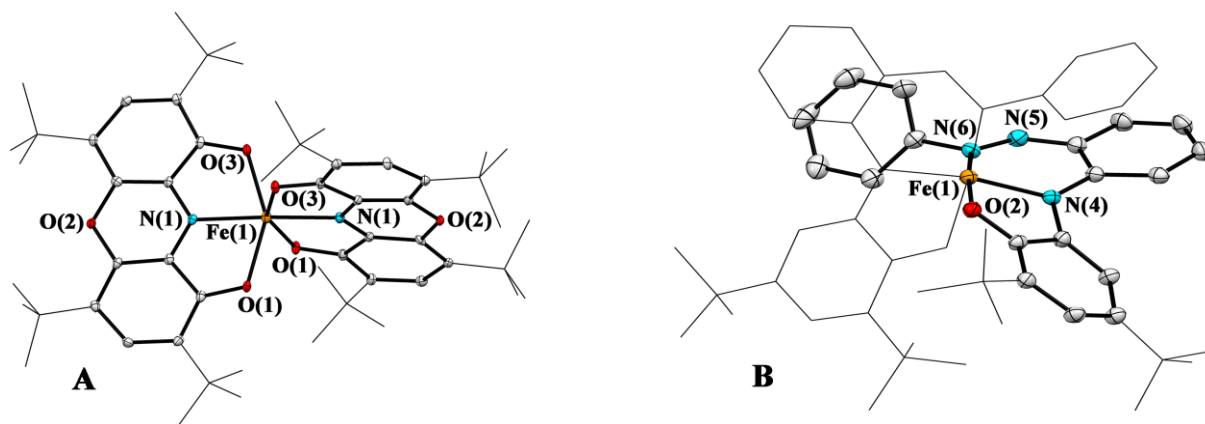


Рисунок 1.4.{2}. Молекулярные структуры комплексов **A** [40] и **B** [106]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 20% (**A** и **B**) вероятностью.

Следует отметить, что, в отличие от нейтрального комплекса, его монокатионное (схема 1.4.{5}) и моноанионное производные претерпевают редокс-изомерный переход в интервале температур $\sim 80 - 300$ К. К примеру, мёссбауэровский спектр продукта одноэлектронного окисления при $T = 80$ К представляет собой суперпозицию двух симметричных дублетов – интенсивного квадрупольного сигнала, соответствующего ионам низкоспинового Fe^{III} (d^5 , $S_{\text{Fe}} = 1/2$), и минорного дублета, обусловленного присутствием фракции ионов низкоспинового Fe^{II} (d^6 , $S_{\text{Fe}} = 0$). ЭПР-спектры соединения, зарегистрированные при $T = 77$ К в застеклованной матрице CH_2Cl_2 ($g = 2.002$), а также в смеси его с толуолом ($g_x = g_y = 2.003$, $g_z = 1.98$), обладают лиганд-центрированным характером ($S = 1/2$), что является следствием сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий «металл-лиганд» в низкотемпературном таутомере, представляющем собой бис-*o*-иминобензосемихиноновое производное Fe^{III} (схема 1.4.{5}, (**A**)). Примечательно, что молекулярная структура монокатионного комплекса, установленная посредством рентгеноструктурного эксперимента при $T = 100$ К, отличается отклонением ряда метрических параметров от таковых для

классических анион-радикальных систем [1, 26]: наблюдается как небольшое удлинение расстояний ($C - N = 1.367(9) \pm 0.001 \text{ \AA}$), так и значительное укорочение ($C(46) - C(47) = 1.338(10) \text{ \AA}$). Указанное несоответствие объяснено авторами как следствие эффекта делокализации граничных орбиталей металлоцентра и лигандных платформ, аналогично соединениям рутения [109-111]. Кроме того, логично предположить, что неоднозначность метрических характеристик может быть вызвана не завершившимся при $T = 100 \text{ K}$ процессом редокс-изомерного превращения.

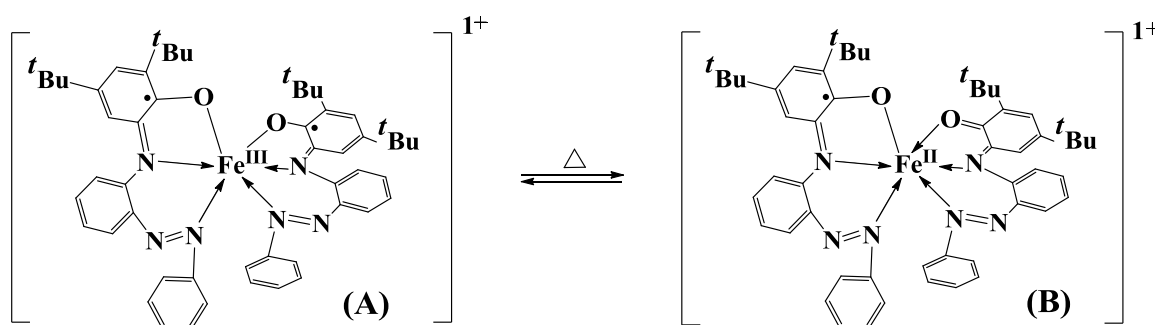


Схема 1.4.{5}

Заслуживает внимания химия пентадентатного *o*-аминофенола **A20** (схема 1.1) с мостиковым дифенилдисульфидным фрагментом при взаимодействии с различными железо-содержащими соединениями: авторами была показана возможность получения производных Fe^{III} , имеющих различия как в режиме координации лиганда, так и в степени заполненности координационной сферы металлоцентра (схема 1.4.{6}) [97]. Так, в ходе трехстадийной синтетической процедуры с использованием $FeCl_3$ был получен шестикоординационный комплекс Fe^{III} (рисунок 1.4.{3}, A) с искаженно-октаэдрическим окружением, дополненным хлорид-ионом. Лигандная система координирована на ион Fe^{III} двумя *o*-иминобензосемихиноновыми фрагментами с типичными метрическими параметрами. Длины связей $Fe - O = 1.99045(9) \pm 0.01205 \text{ \AA}$ и $Fe - N = 2.1200(11) \pm 0.0174 \text{ \AA}$ отвечают трехвалентному состоянию металлоцентра. В дополнение, расстояние $Fe(1) - Cl(1) = 2.2753(4) \text{ \AA}$ найдено соответствующим таковому для производных Fe^{III} с координационным числом 6 [112]. Длина связи $Fe(1) - S(1) =$

2.6561(4) Å близка к аналогичным параметрам в других комплексах Fe^{III} , включающих тиоэфирные фрагменты [113, 114]. Замена хлорида Fe^{III} на $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ привела к образованию пятикоординационного производного Fe^{III} (рисунок 1.4.{3}, **B**), содержащего видоизмененный вследствие расщепления связи C – S пентадентатный лиганд (схема 1.4.{6}).

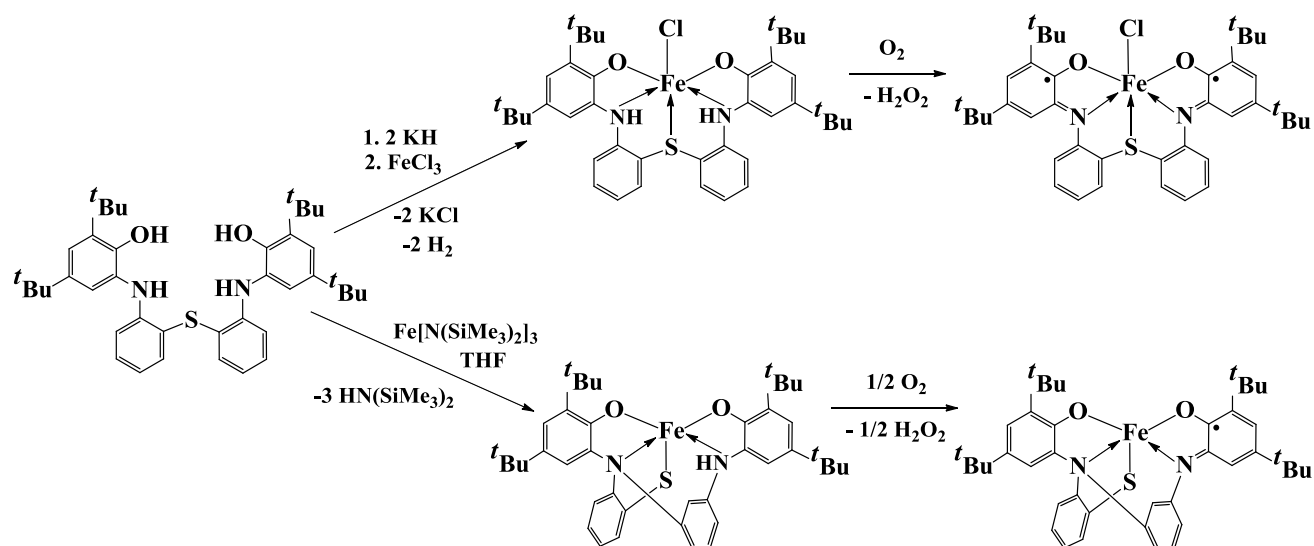


Схема 1.4.{6}

Геометрия координационного узла комплекса является промежуточной между квадратно-пирамидальным и тригонально-бипирамидальным полиэдрами ($\tau_5 = 0.53$ [34]). Координация на металлоцентр в виде фенолят-аниона и sp^3 -гибридизация атома азота N(2), находящегося в слабо искаженном тетраэдрическом окружении ($\text{Fe}(1) - \text{N}(2) = 2.2077(11)$ Å), присуща той части лигандной системы, которая дополнена тиофенильной группой. Хиноидное искажение фенильного кольца с *трет*-бутильными заместителями свидетельствует об анион-радикальном окислительном состоянии другой части лиганда. Аналогично описанному выше шестикоординационному производному, в данном соединении металлоцентр трехвалентен ($\text{Fe} - \text{O} = 1.9112(9) \pm 0.0183$ Å, $\text{Fe} - \text{N} = 2.117(12) \pm 0.0907$ Å). Длина связи $\text{Fe}(1) - \text{S}(1)$, составляющая 2.2683(4) Å, существенно короче таковой для шестикоординационного комплекса и близка к аналогичным величинам для пятикоординационных соединений [115, 116].

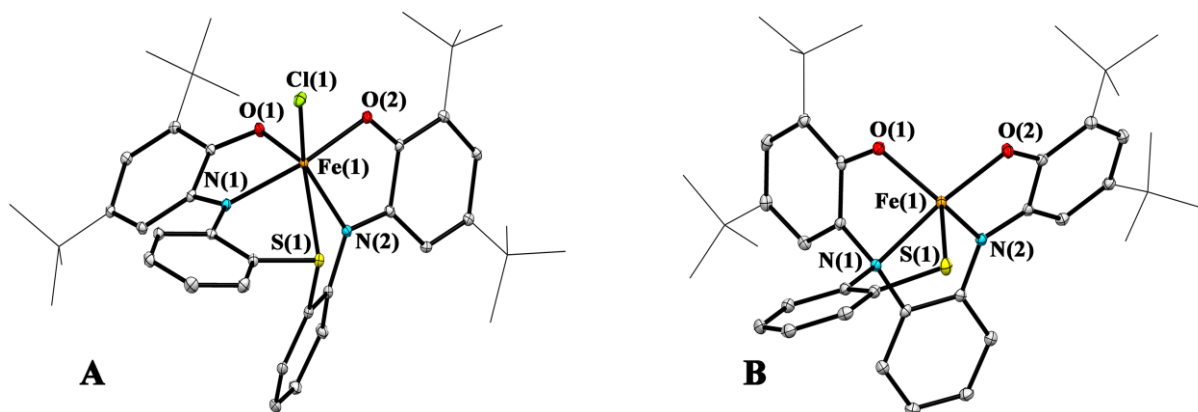


Рисунок 1.4.{3}. Молекулярные структуры комплексов **A** и **B** [97]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 30% (**A** и **B**) вероятностью.

Примечательно, что авторам работы удалось выделить в индивидуальном состоянии промежуточные формы обоих описанных выше комплексов, включающие лигандные системы, координированные на металлоцентр в протонированной *o*-аминофенолятной форме. Молекулярное строение интермедиатов установлено не было, но на присутствие –NH фрагментов однозначно указывают ИК-спектры соединений, содержащие характеристические полосы колебаний для данных групп в районе $3300 - 3400 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что все представленные в данной работе координационные соединения являются производными иона Fe^{III} в спиновом состоянии $S_{\text{Fe}} = 5/2$, в соответствии с их спектральным поведением. В частности, мёссбауэровские спектры описанных выше металлокомплексов имеют вид квадрупольных дублетных сигналов при $T = 80 \text{ K}$, параметры которых типичны для высокоспиновой конфигурации иона Fe^{III} ($S_{\text{Fe}} = 5/2$) [98, 99, 103, 117]: $\delta = 0.51 \text{ мм/с}$ и $\Delta = 1.16 \text{ мм/с}$ (в случае шестикоординационного соединения); $\delta = 0.50 \text{ мм/с}$ и $\Delta = 1.68 \text{ мм/с}$ (для шестикоординационного интермедиата); $\delta = 0.52 \text{ мм/с}$ и $\Delta = 0.89 \text{ мм/с}$ (применительно к пятикоординационному производному). ЭПР-спектры промежуточных комплексов с –NH группами, зарегистрированные в замороженной матрице ТГФ при $T = 77 \text{ K}$, отличаются близкими значениями *g*-фактора (4.26 и 4.23), свойственными для соединений высокоспинового иона Fe^{III} с ромбической симметрией поля лигандов.

1.5. КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II-IV)

Число координационных соединений марганца, полученных на основе лигандных платформ *o*-иминобензохинонового типа, не столь многочисленно в сравнении с аналогичными производными других металлов 3d-ряда, в первую очередь таких, как медь и кобальт. Несмотря на данный факт, именно комплексы марганца отличаются наибольшим разнообразием валентных и спиновых состояний металлоцентра. Так, известны производные Mn^{II} , Mn^{III} и Mn^{IV} (конфигурации d^5 , d^4 и d^3 , соответственно) причем нередко ситуация, когда *o*-иминобензохиноновые лиганды входят в состав одного и того же металлокомплекса, будучи в различных окислительных состояниях.

Примечательно, что комплексы марганца, координированные лигандами *o*-иминобензохинонового типа, не демонстрируют разнообразия координационных чисел, в отличие аналогичных соединений кобальта и железа. Ион марганца в подавляющем большинстве случаев обладает шестикордиационным окружением, в то время как примеры соединений, характеризующихся координационными числами 4 и 5, единичны. В дополнение, велико число полиядерных *o*-иминобензохиноновых комплексов марганца.

Благодаря способности иона марганца принимать различные спиновые и валентные состояния, весьма актуальны для подобных соединений исследования их магнитного поведения (особенно при наличии парамагнитных редокс-форм лигандов), а также возможностей реализации валентно-таутомерных превращений.

Доказательство невозможности реализации редокс-изомерного перехода в широком температурном диапазоне в комплексах металлов 3d-ряда, основанных на тридентатной пинцерной лигандной платформе *o*-иминобензохинонового типа **A27** (схема 1.1) с жесткой геометрией феноксазинонового каркаса, продолжено на примере искаженно-октаэдрического бис-лигандного производного Mn^{II} [40].

Геометрия соединения и метрические параметры лигандов подобны таковым для металлокомплексов Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} и Fe^{II} на базе указанного *o*-аминофенола, описанных в разделах 1.1 – 1.4 главы I (рентгеноструктурные эксперименты для всех соединений были выполнены при $T = 100 \text{ K}$). Кроме того, электронную структуру и магнитное поведение производного Mn^{II} также обуславливают наличие высокоспиновой конфигурации металлоцентра (d^5 , $S_{\text{Mn}} = 5/2$) и присутствие лигандов с закрытыми электронными оболочками ($S_{\text{L}} = 0$). Как следствие, металлокомплекс обладает не зависящим от температурных изменений магнитным моментом, находясь как в твердой фазе ($\mu_{\text{эфф}} = 5.88 \mu_{\text{B}}$, $T = 77 - 298 \text{ K}$), так и в растворе d^8 -толуола ($\mu_{\text{эфф}} = 6.07 \mu_{\text{B}}$, $T = 298 \text{ K}$, метод Эванса [51]). Экспериментально определенные значения $\mu_{\text{эфф}}$ близки к чисто спиновой величине $\mu_{\text{эфф}} = 5.92 \mu_{\text{B}}$ ($g = 2$), теоретически ожидаемой для системы, содержащей единственный парамагнитный центр со спином $S = 5/2$. Соответствующий предложенной электронной структуре высокоспиновый электромер ($S_{\text{Mn}} = 5/2$, $S_{\text{L}} = 0$) со значительной локализацией спиновой плотности на металлоцентре ($q_{\text{s}} = 4.8$) был найден на секстетной поверхности потенциальной энергии в ходе оптимизации геометрии комплекса.

Как и в случае аналогичного производного Co^{III} (см. раздел 1.3, глава I) на основе тридентатного *o*-аминофенола **A28** (схема 1.1), искаженно-октаэдрическое координационное окружение в соединении Mn^{III} [42] образовано разнозаряженными лигандными системами (рентгеноструктурные эксперименты были проведены при $T = 293 \text{ K}$). Одна из них парамагнитна ($S_{\text{R}} = 1/2$), а другая представляет собой анионную редокс-форму с закрытой электронной оболочкой ($S_{\text{L}} = 0$) с дополнительной координацией на металлоцентр фенолятного кислорода N-арильного фрагмента (схема 1.5.{1}, (**A**)). Следует отметить, что отличительной чертой комплекса Mn^{III} является наличие почти полной идентичности соответственных метрических параметров обоих органических лигандов (расхождение не превышает $0.01 - 0.015 \text{ \AA}$), а также усреднение длин связей C – O ($1.3135 \pm 0.0025 \text{ \AA}$; $1.3125 \pm 0.0035 \text{ \AA}$) хелатных циклов в пределах каждой

лигандной системы. Подобная тенденция прослеживается и для расстояний Mn – O.

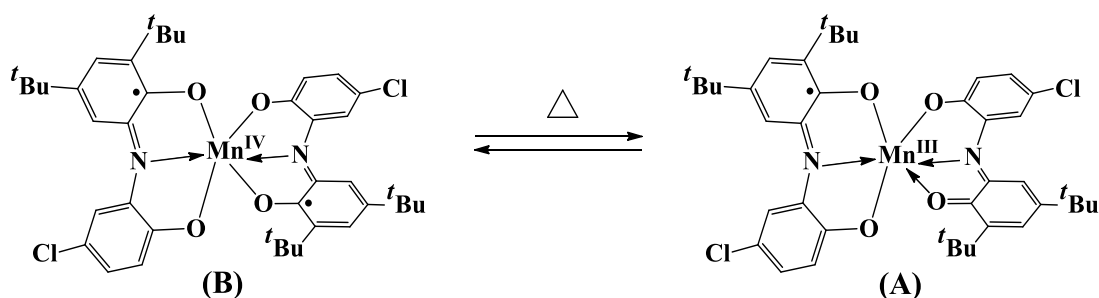


Схема 1.5.{1}

Интересно соединение с точки зрения магнитного поведения, определяемого реализацией валентно-таутомерного превращения (схема 1.5.{1}). Высокотемпературное значение магнитной восприимчивости поликристаллического образца комплекса $\chi_m T = 0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ ($T = 300 \text{ К}$), а также его изотропный металл-центрированный ЭПР-спектр ($g = 2.038$, $\Delta H = 105 \text{ Гс}$), зарегистрированный при $T = 298 \text{ К}$, указывают на дублетное основное состояние ($S = 1/2$). Последнее является следствием сильного антиферромагнитного связывания между ионом Mn^{III} (d^4 , $S_{\text{Mn}} = 1$) и органическим радикалом ($S_R = 1/2$). При низких температурных значениях соединение также демонстрирует дублетное основное состояние. Так, при $T = 2 \text{ К}$ значение $\chi_m T$ составляет $0.38 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ вследствие линейного характера понижения кривой $\chi_m T(T)$, свидетельствующего, что комплекс является парамагнетиком с независимым от температурных изменений парамагнитным вкладом ($260 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$). Наблюдаемое магнитное поведение является следствием термически-индуцированного переноса электрона с металла на лиганд (MLCT) при охлаждении образца соединения. Ромбический ЭПР-сигнал комплекса, полученный при $T = 77 \text{ К}$ в замороженной матрице смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{толуол}$ (60:40 об.), указывает на нахождение неспаренного электрона на металлоцентре. Таким образом, низкотемпературный редокс-изомер соединения представляет собой производное Mn^{IV} (d^3), содержащее в своем составе два парамагнитных лиганда ($S_R = 1/2$) (схема 1.5.{1}, (B)), однако информация о

спиновой конфигурации металлоцентра отсутствует. Следует отметить, что реализация дублетного спинового состояния ($S = 1/2$) данного таутомера возможна двумя путями: в результате сильного антиферромагнитного взаимодействия либо между неспаренными электронами лигандов ($S_R = 1/2$) и наличия высокоспинового иона Mn^{IV} ($S_{Mn} = 3/2$), либо между органическими радикалами ($S_R = 1/2$) при условии низкоспиновой конфигурации металлоцентра ($S_{Mn} = 1/2$).

Еще один представитель ряда шестикoordинационных соединений марганца являет собой ионное производное Mn^{IV} на базе тридентатного *o*-аминофенола **A46** (схема 1.1) [118]. Несущественно искаженное октаэдрическое окружение металлоцентра в моноанионной части представлено разными редокс-формами лигандных систем: одна находится в трианионном состоянии, тогда как другая хелатирует ион Mn^{IV} в виде анион-радикала с дополнительной координацией карбоксилатного атома кислорода (рисунок 1.5.{1}).

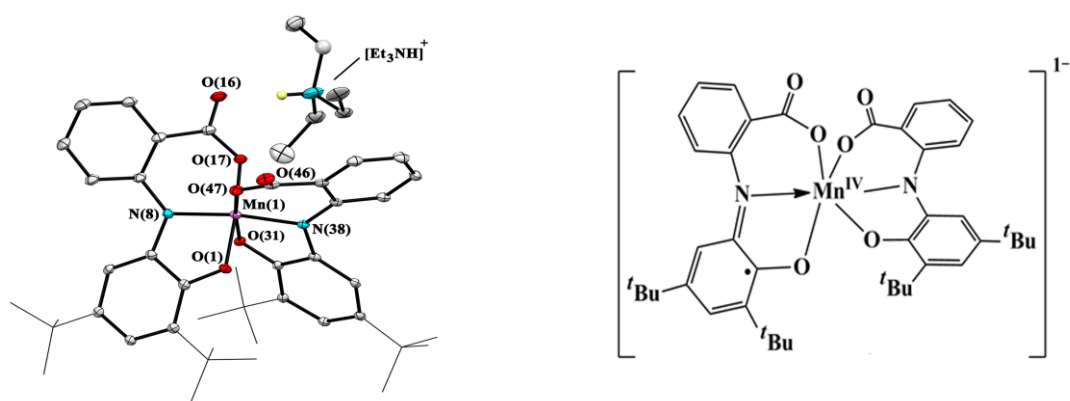


Рисунок 1.5.{1}. Молекулярная структура комплекса [118]. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 30% вероятностью.

В отличие от описанных выше координационных соединений, содержащих разноразряженные лигандные платформы, усреднения метрических характеристик между лигандами не происходит, и найденные параметры соответствуют предложенным для лигандов окислительным состояниям. Исключение составляет расстояние C(5) – C(6) трианионной формы, характеризующееся меньшим значением (1.372(5) Å) по сравнению с ожидаемой величиной (1.39 ± 0.01 Å) для

o-амидофенолятного режима координации. Незменность эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} = 2.81 \pm 0.03 \mu_B$ поликристаллического образца соединения в интервале 20 – 290 К находится с хорошим соответствием дублетному основному состоянию системы, определяемому наличием сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий ($J_{\text{Mn-R}} > 200 \text{ см}^{-1}$) между неспаренными электронами высокоспинового иона Mn^{IV} (d^3 , $S_{\text{Mn}} = 3/2$, $g_{\text{Mn}} = 1.985$) и органического радикала ($S_R = 1/2$). Понижение кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ при низких температурных значениях ($T = 2 - 20 \text{ К}$) до величины $\mu_{\text{эфф}} = 1.59 \mu_B$ вызвано расщеплением энергетических уровней иона Mn^{IV} в нулевом поле ($D = 16.31 \text{ см}^{-1}$).

1.6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная глава была посвящена координационным соединениям переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) на основе лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа, характеризующихся наличием в своем составе функциональных групп разнообразной природы. Именно присутствие последних обуславливает различия металлокомплексов указанного класса в молекулярном строении, а также в степени экранирования металлоцентра, что, в свою очередь, находит отражение во взаимном расположении взаимодействующих магнитных орбиталей и вносит определенные изменения в каналы магнитных обменных взаимодействий в соединении. В связи с вышесказанным, объектом детального рассмотрения явились: взаимосвязь между структурными модификациями и магнитным поведением упомянутых металлокомплексов, а также влияние указанных трансформаций на степень окисления и спиновое состояние центрального иона переходного металла. Расширение знаний в этой области представляет собой важную и актуальную задачу, открывающую возможность прогнозирования химических и физико-химических свойств координационных соединений переходных металлов с лигандами *o*-иминобензохинонового типа, что предопределил их практическое приложение, в частности, в качестве возможных

строительных блоков для построения магнитоактивных материалов, а также как перспективных компонентов каталитических систем.

Необходимо отметить, что в литературе к настоящему моменту уже известно достаточное количество примеров успешного практического использования металлокомплексов указанного класса. Так, *o*-иминобензосемихиноновые производные меди обеспечивают существенное понимание ряда металлоферментных процессов [119]. В частности, будучи структурными и функциональными моделями металлофермента галактозы оксидазы [120-122], данные соединения являются платформой для изучения роли радикального лиганда в катализе процессов окисления широкого круга первичных спиртов [14, 17, 32, 33, 37]. Интерес с точки зрения перспектив применения в каталитических процессах представляют координационно ненасыщенные соединения кобальта благодаря способности обратимо присоединять различные субстраты, тем самым обеспечивая эффективность циклов реакций кросс-сочетания [86]. Примечателен и каталитический синтез азот-содержащих гетероциклов посредством направленного C-N аминирования в присутствии устойчивых на воздухе *o*-иминобензосемихиноновых производных палладия и железа [96].

Обобщая вышесказанное, комплексы переходных металлов на основе функционализированных редокс-активных лигандных платформ *o*-иминобензохинонового типа составляют уникальный класс соединений, характеризующихся рядом важных аспектов фундаментального характера и большими перспективами практического применения.

ГЛАВА II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ *o*-АМИНОФЕНОЛОВ

Согласно литературным данным, методика, использованная для синтеза *N*-арилзамещенных *o*-иминобензохинонов, содержащих метильные и изопропильные заместители в 2, 6-положениях *N*-арильного фрагмента, позволяет получать лиганды непосредственно в нейтральной *o*-иминобензохиноновой форме [123]. Однако анализ накопленной к настоящему моменту библиотеки лигандов *o*-иминобензохинонового типа позволяет заключить, что подавляющее большинство лигандных систем данного класса получено и выделено в индивидуальном состоянии в *o*-аминофенолятной форме (схема 1.1, раздел 1.1, глава I). Объяснением этому факту служит, прежде всего, неустойчивость лигандов в *o*-иминобензохиноновом состоянии.

Представленные в настоящей работе функционализированные лиганды *o*-иминобензохинонового типа (в количестве 11 соединений) также были получены в дважды восстановленной протонированной форме по реакции конденсации 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина и соответствующего анилина с использованием трех синтетических подходов (схема 2.1.{1}). Первый, достаточно часто встречающийся в литературе метод, заключается во взаимодействии исходных реагентов в среде гептана в присутствии триэтиламина при комнатной температуре (схема 2.1.{1} А). В соответствии с данным синтетическим путем был получен ранее опубликованный лиганд H_2L^{OMe} (I) [124] и новый *o*-аминофенол $H_2L^{Naphtyl}$ (II). Другой подход предполагает кислотно-катализируемую реакцию при значительном нагревании в *o*-ксилоле в аэробных условиях (схема 2.1.{1} В), согласно которому были впервые синтезированы лиганды $H_2L^{C(O)Ph}$ (III) [125], $H_2L^{m-C(O)Me}$ (IV) и $H_2L^{o-C(O)Me}$ (V). Самая большая группа новых функционализированных *o*-аминофенолов – $H_2L^{C(O)NH_2}$ (VII), H_2L^{Ph} (IX) [125], H_2L^{Imid} (X) и H_2L^{Long} (XI) – получена по предложенной нами методике

сплавления исходных реагентов в присутствии каталитических количеств йода (2 – 5 % мольн.) в инертных условиях (схема 2.1.{1} C). Для синтеза известных лигандных систем $H_2L^{C(O)OMe}$ (VI) [126] и $H_2L^{C(O)OH}$ (VII) [118], полученных в оригинальных работах по вышеупомянутому первому синтетическому пути, в настоящей работе также был применен третий рассмотренный метод. Преимущество последнего заключается в высоких чистоте и выходах конечных продуктов и возможности проведения реакции конденсации непосредственно в расплаве исходных реагентов без использования растворителя.

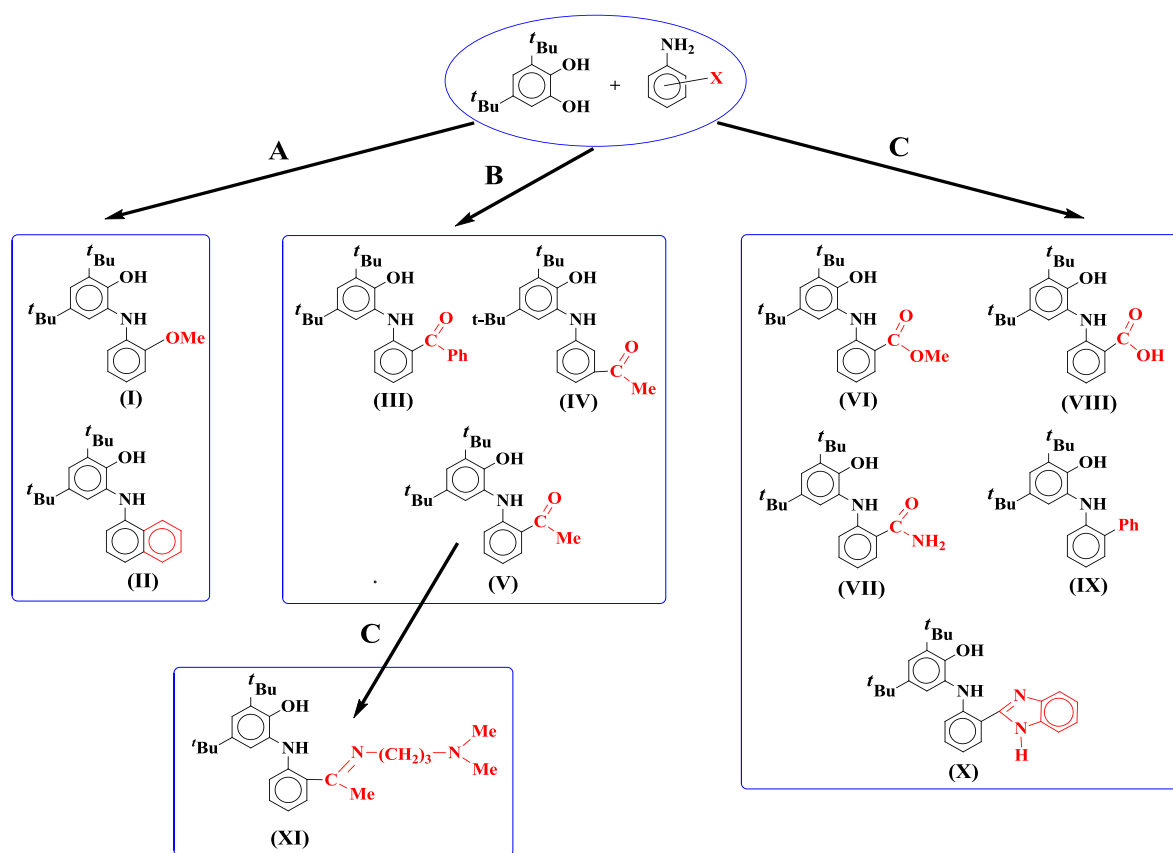


Схема 2.1.{1}

2.2. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d-РЯДА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ О-АМИНОФЕНОЛОВ

2.2.1. Синтез комплексов

Основываясь на литературных данных о получении координационных соединений переходных металлов на базе лигандных систем *o*-

иминобензохинонового типа, можно сделать вывод о существовании трех основных синтетических методов (схема 2.2.1.{1}, в качестве примера приведена схема синтеза четырехкоординационного бис-*o*-иминобензосемихинонового производного). Применимость их находится в зависимости от окислительного состояния исходного лиганда.

Первый способ состоит в реакции обмена с участием дигалогенидов переходного металла и *o*-иминобензосемихиноновых производных щелочных металлов. Второй путь заключается в окислительном замещении *o*-иминобензохиноном СО лигандов в карбонилах переходного металла. Однако оба подхода предполагают наличие лиганда в *o*-иминобензохиноновой форме, тогда как все использованные в данной работе лиганды устойчивы лишь в протонированной *o*-амидофенолятной форме.

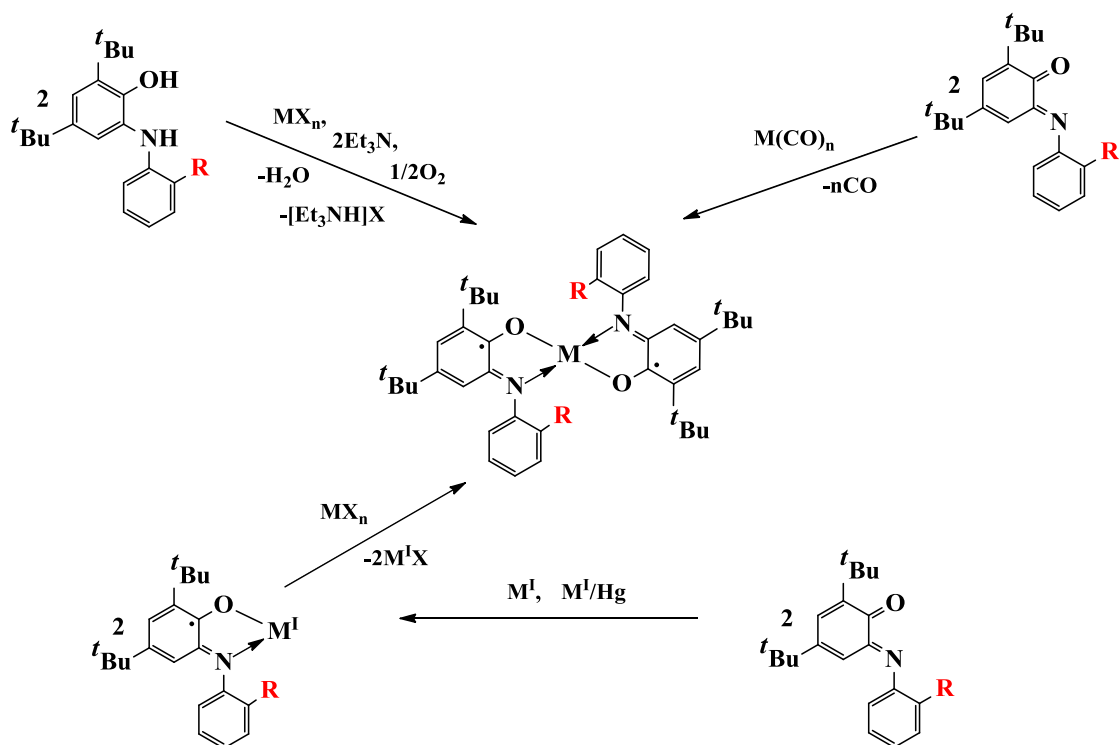


Схема 2.2.1.{1}

В связи с вышесказанным, в настоящей работе с целью получения координационных соединений на основе функционализированных *o*-аминофенолов была применена следующая двухстадийная синтетическая

процедура (схема 2.2.1.{1}). Первая стадия, проводимая в анаэробных условиях, подразумевает взаимодействие лиганда и соединения переходного металла (галоидная соль либо ацетилацетонатное производное) в присутствии органического основания (в настоящем исследовании был использован триэтиламин). На второй стадии окисление полученной реакционной смеси кислородом воздуха приводит к образованию соответствующих металлокомплексных производных **1** - **16**. Следует отметить, что данный синтез можно проводить и в одну стадию в аэробных условиях, однако отмечено, что постадийная синтетическая процедура способствует существенному повышению чистоты и увеличению выхода конечного продукта [127].

2.2.2. Комплексы меди(II)[125, 128]

В рамках данной исследовательской работы на примере бис-*o*-иминобензосемихиноновых координационных соединений Cu^{II} на основе *o*-аминофенолов, функционализированных $-\text{OMe}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $-\text{Ph}$ и $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ фрагментами, было продолжено изучение зависимости магнитных характеристик комплекса от структурных модификаций. В частности, отслежено влияние искажения планарной геометрии соединения, а также наличия слабых взаимодействий вышеуказанных заместителей с металлоцентром на магнитный обмен «металл-лиганд»: тенденция перехода от ферромагнитного к антиферромагнитному характеру.

Гомолептические бис-*o*-иминобензосемихиноновые производные Cu^{II} , содержащие в *орто*-положении N-арильного фрагмента лигандов $-\text{Ph}$ группы, а также потенциально хемилабильные $-\text{OMe}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, и $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ заместители, характеризуются разной степенью искажения планарной геометрии комплекса.

Так, производные Cu^{II} **1** и **2** (рисунок 2.2.2.{1}) на основе *o*-аминофенолов с $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ и $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ заместителями, соответственно, centrosymmetricны и обладают плоскоквадратным строением координационного полиэдра ($\tau_4(\mathbf{1})$, $\tau_4(\mathbf{2}) =$

0 [18, 19]). По данным рентгеноструктурного анализа, металлокомплекс **1** характеризуется слабым взаимодействием фенильных колец обеих $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ групп с металлоцентром: расстояния $\text{Cu}(1)\dots\text{C}(26)$ ($3.079 \text{ \AA}$) и $\text{Cu}(1)\dots\text{C}(27)$ ($3.336 \text{ \AA}$) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов ($3.6 \text{ \AA}$ [48]). В свою очередь, в случае комплекса **2** отмечается наличие слабой координации на металлоцентр $-\text{C}=\text{O}$ фрагментов карбметокси-групп: расстояния $\text{Cu}(1)\dots\text{O}(2)$ ($3.007 \text{ \AA}$) почти на $0.4 \text{ \AA}$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для атомов Cu и O ($3.4 \text{ \AA}$ [48]). Следует отметить, что координации атомов кислорода $-\text{C}=\text{O}$ фрагментов на металлоцентр в соединении **1** не наблюдается, доказательством чему служит значительное превышение суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ($3.4 \text{ \AA}$ [48]) в случае расстояний $\text{Cu}(1)\dots\text{O}(2)$ ($5.411 \text{ \AA}$).

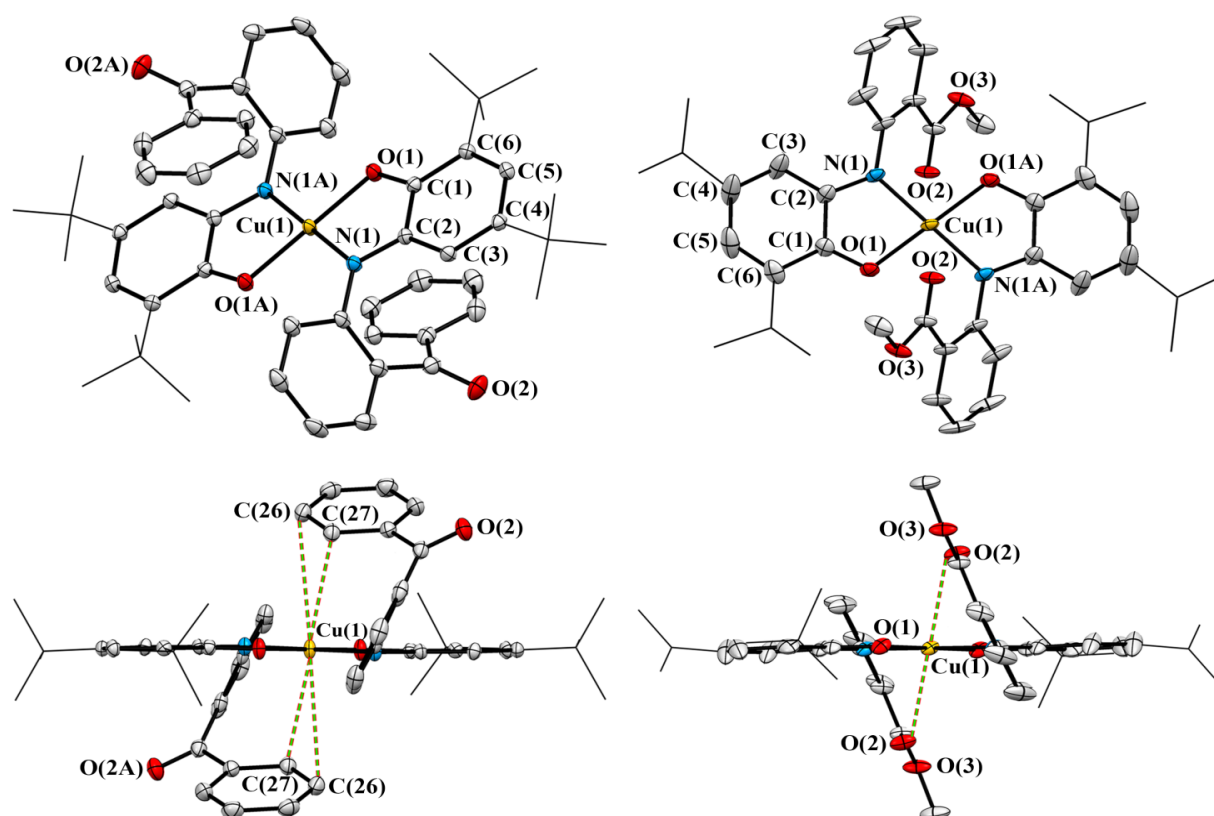


Рисунок 2.2.2.{1}. Молекулярные структуры комплексов **1** (слева) и **2** (справа). Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

В противоположность плоскоквдратным соединениям **1** и **2**, комплексы Cu^{II} **3** и **4**, содержащие фенильные и метокси-группы в анилиновой части лигандов

(рисунок 2.2.2.{2}), отличаются слабо искаженной планарной геометрией ($\tau_4(\mathbf{3}) = 0.06$, $\tau_4(\mathbf{4}) = 0.12$ [18, 19]) с *цис*-ориентацией указанных функциональных групп относительно друг друга. Величины диэдрального угла между плоскостями лигандов составляют 9.71° в случае соединения **3** и 22.7° в металлокомплексе **4**. Примечательно, что элементарная ячейка соединения **3** содержит два хиральных изомера, характеризующихся слабым π - π взаимодействием между бифенильными фрагментами, наиболее короткий контакт C(23)...C(25) составляет 3.593 Å (рисунок 2.2.2.{3}).

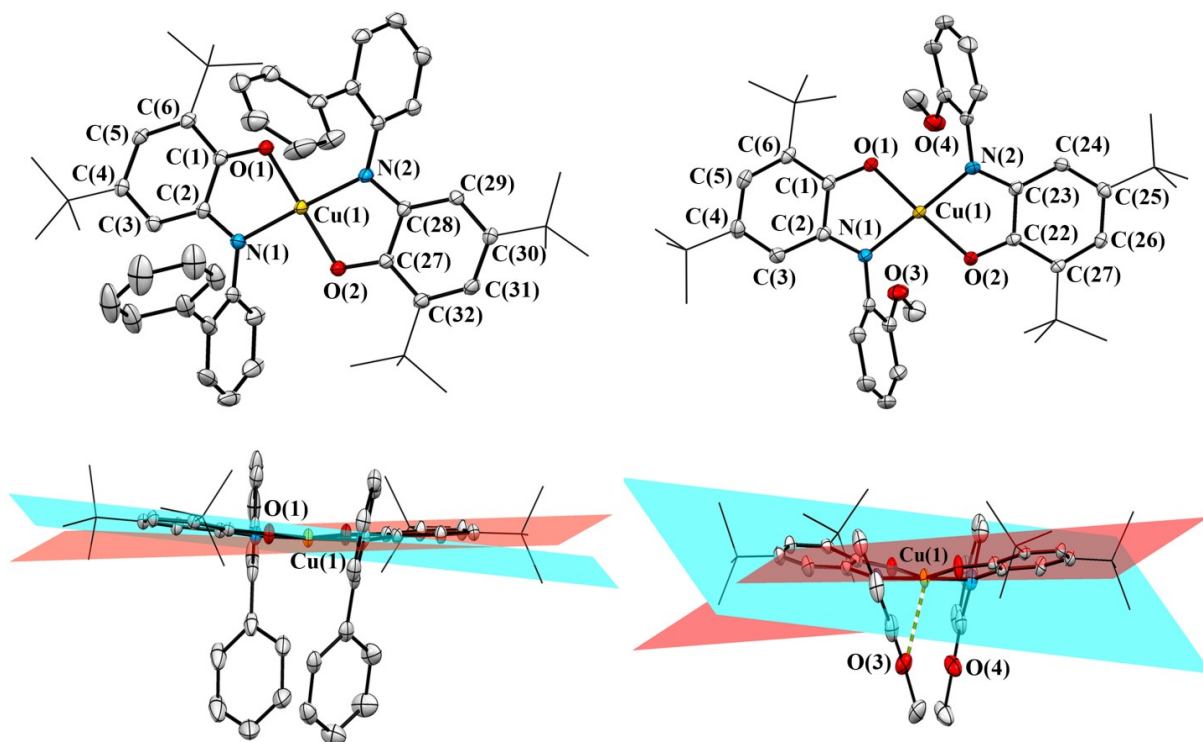


Рисунок 2.2.2.{2}. Молекулярные структуры комплексов **3** (слева) и **4** (справа). Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

В комплексе **4** расстояния между атомами кислорода метокси-групп и металлоцентром неравноценны: Cu(1)...O(3) = 3.416 Å и Cu(1)...O(4) = 3.158 Å, на основании чего можно сделать вывод о наличии слабой координации на центральный ион Cu^{II} лишь одного из –OMe фрагментов. Для сравнения, структура плоскоквадратного centrosymmetric производного Cu^{II} на основе аналогичного *o*-аминофенола, полученная ранее из другой системы растворителей (CH₂Cl₂/CH₃CN, объемное соотношение 5:2), характеризуется отсутствием

взаимодействия между –ОМе группами и металлоцентром ($\text{Cu(1)}\dots\text{O(2)} = 3.513 \text{ \AA}$ [48]).

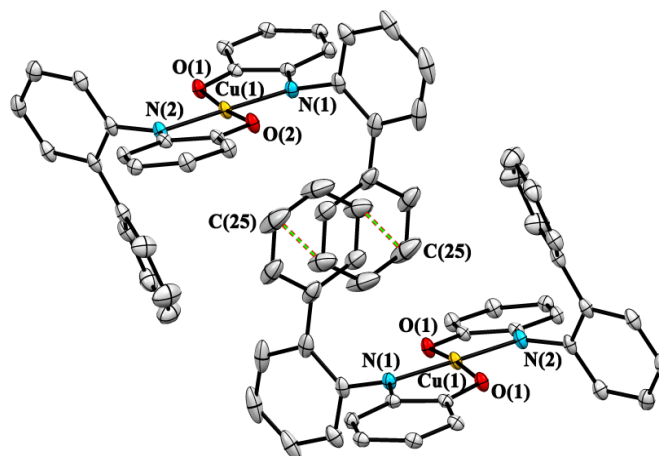


Рисунок 2.2.2. {3}. Фрагмент молекулярной ячейки комплекса **3**. Атомы водорода и *трет*-бутильные группы не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Для фенильных колец, содержащих *трет*-бутильные заместители, свойственен хиноидный тип искажения, проявляющийся в альтернировании С – С связей (два «коротких» и четыре «длинных» расстояния). Значения «длинных» С – С связей лежат в диапазоне $1.4176(16) - 1.4477(16) \text{ \AA}$ (для **1**), $1.425(3) - 1.447(3) \text{ \AA}$ (для **2**), $1.417(2) - 1.443(2) \text{ \AA}$ и $1.418(2) - 1.444(2) \text{ \AA}$ (для **3**), $1.4222(18) - 1.4491(18) \text{ \AA}$ и $1.4213(19) - 1.4517(18) \text{ \AA}$ (для **4**). Средние значения «коротких» расстояний С – С типичны для анион-радикальной формы лигандов *о*-иминобензохинонового типа: $1.36745(17) \pm 0.00325 \text{ \AA}$ (для **1**); $1.3705(3) \pm 0.0135 \text{ \AA}$ (для **2**); $1.3695(2) \pm 0.0035 \text{ \AA}$ и $1.370(2) \pm 0.004 \text{ \AA}$ (для **3**); $1.37545(19) \pm 0.00695 \text{ \AA}$ и $1.37665(19) \pm 0.00865 \text{ \AA}$ (для **4**).

Вычисленные значения $\text{MOS(1)} = -0.86 \pm 0.04$; $\text{MOS(2)} = -0.82 \pm 0.06$; $\text{MOS(3)} = -0.91 \pm 0.06$ и -0.92 ± 0.07 ; $\text{MOS(4)} = -0.86 \pm 0.05$ и -0.92 ± 0.04 являются одними из наиболее часто встречающихся среди координационных соединений Cu^{II} , содержащих *о*-иминобензосемихиноновые лиганды. Значения длин связей С – О: $1.2920(14) \text{ \AA}$ (для **1**); $1.293(2) \text{ \AA}$ (для **2**); $1.2957(19) \pm 0.0004 \text{ \AA}$ (для **3**); $1.2968(16)$ и $0.0012 \text{ \AA}$ (для **4**), а также расстояния С – N: $1.3381(15) \text{ \AA}$ (для **1**); $1.340(2) \text{ \AA}$ (для **2**); $1.335(2) \pm 0.001 \text{ \AA}$ (для **3**); $1.3404(17) \pm 0.0045 \text{ \AA}$ (для **4**)

являются промежуточными величинами между таковыми, присущими для соответствующих одинарных и двойных связей, что также указывает на анион-радикальную природу лигандов в соединениях **1** – **4**. Двухвалентное состояние металлоцентра подтверждают типичные для комплексов данного типа значения расстояний Cu – O, составляющие 1.9191(8) Å (для **1**); 1.9361(12) Å (для **2**); 1.9065(11) ± 0.0019 Å (для **3**); 1.9310(10) ± 0.0019 Å (для **4**), и длины связей C – N: 1.9318(10) Å (для **1**); 1.9342(13) Å (для **2**); 1.9288(13) ± 0.0021 Å (для **3**); 1.9310(11) ± 0.0014 Å (для **4**) [14, 17].

Согласно данным магнетохимических исследований, характер температурных зависимостей эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) 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} (конфигурация d^9) и преобладающими сильными антиферромагнитными обменными взаимодействиями «лиганд-лиганд» (рисунок 2.2.2.{4}). Следует отметить, что высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ ($T = 300$ K) для исследуемых соединений несколько ниже теоретически рассчитанной величины 3 μ_B , ожидаемой для полностью заселенного квадруплетного состояния при $g = 2$: $\mu_{\text{эфф}} = 2.37 \mu_B$ (для **1**), 2.65 μ_B (для **2**), 2.04 μ_B (для **3**) и 2.31 μ_B (для **4**). Подобное магнитное поведение можно объяснить тем фактом, что состояние $S = 3/2$, очевидно, характеризуется энергией, достижимой при более высоких температурных значениях, и при $T = 300$ K заселение его происходит неполностью.

Низкотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ ($T = 12$ K) для соединений **1** – **4** незначительно превосходит теоретическое (1.73 μ_B) для системы, содержащей один электрон на металлоцентре вследствие сильного антиферромагнитного обмена между двумя *o*-иминобензосемихиноновыми радикалами: $\mu_{\text{эфф}} = 1.88 \mu_B$ (для **1**), 1.85 μ_B (для **2**), 1.75 μ_B (для **3**) и 1.83 μ_B (для **4**). Наблюдаемое в области низких температур превышение величин $\mu_{\text{эфф}}$ обусловлено более высокими значениями g -фактора (2.170 ± 0.001 ; 2.215 ± 0.002 ; 2.080 ± 0.003 и 2.177 ± 0.005

для комплексов **1**, **2**, **3** и **4**, соответственно) по сравнению с чисто спиновой величиной ($g = 2$), что характерно для координационных соединений, содержащих неспаренный электрон на ионе Cu^{II} (конфигурация d^9) (см. раздел 1.1, глава I).

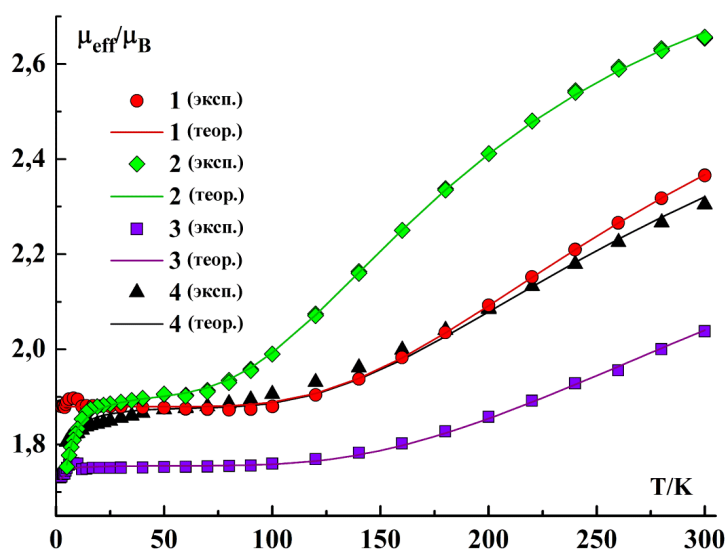


Рисунок 2.2.2.{4}. Температурные зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллических образцов комплексов **1** – **4**. Точками показаны экспериментальные кривые, линиями – теоретические.

Данные ЭПР-спектроскопии подтверждают реализацию в комплексах **1** – **4** дублетного основного спинового состояния ($S = 1/2$) при низких температурах: поликристаллические образцы соединений демонстрируют металл-центрированные анизотропные ЭПР-сигналы с аксиальной симметрией g -тензора ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) при $T = 77$ К. Параллельная компонента зарегистрированных ЭПР-спектров является плохо разрешенной, ввиду чего для соединений **1** – **4** не были определены значения $A_{\parallel}({}^{63,65}\text{Cu})$, а также величины $g_{\parallel}$ в случае производных **2** и **4**. Найденные параметры ЭПР-спектров составляют: $g_{\parallel} = 2.20$ и $g_{\perp} = 2.06$ (для **1** и **3**); $g_{\perp} = 2.051$ (для **2**) и $g_{\perp} = 2.061$ (для **4**).

Экспериментально наблюдаемый характер магнитного поведения комплексов **1** – **4** хорошо согласуется с моделью тримера (гамильтониан $\hat{H} = -2J(S_{R1}S_{Cu} + S_{Cu}S_{R2}) - 2J'S_{R1}S_{R2}$). В ряду полученных координационных соединений 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 схожими параметрами обменных взаимодействий: слабым ферромагнитным характером ($J_{\text{Cu-R}} = +8 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ и $+22 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ для **1** и **2**, соответственно) магнитного обмена между неспаренными электронами металлоцентра и лигандов и сильным антиферромагнитным взаимодействием между *o*-иминобензосемихинонами ($J_{\text{R1-R2}} = -229 \pm 7 \text{ см}^{-1}$ и $-224 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ для **1** и **2**, соответственно).

В случае соединения **3** незначительное отклонение геометрии комплекса от планарности способствует изменению знака магнитного обменного взаимодействия «металл-лиганд» ($J_{\text{Cu-R}} = -162 \pm 1 \text{ см}^{-1}$), что обусловлено появившейся в результате указанного структурного искажения возможностью перекрывания $d_{x^2-y^2}$ орбитали металлоцентра, содержащей неспаренный электрон, и π -орбиталей лигандов. Антиферромагнитный обмен между *o*-иминобензосемихинонами сопоставим по силе с магнитным обменным взаимодействием «металл-лиганд» и составляет $J_{\text{R1-R2}} = -163 \pm 1 \text{ см}^{-1}$.

Характеризующийся значительным тетраэдрическим искажением координационного полиэдра металлокомплекс **4** имеет наибольшее значение параметра обменного взаимодействия «лиганд-лиганд»: $J_{\text{R1-R2}} = -872 \pm 86 \text{ см}^{-1}$. Однако антиферромагнитный обмен «металл-лиганд», вопреки ожиданиям, оказался несколько слабее ($J_{\text{Cu-R}} = -96 \pm 37 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с соединением **3**, обладающим менее искаженной планарной геометрией. Данный факт, по-видимому, связан с природой введенных в состав лиганда функциональных групп, равно как и со степенью стерических затруднений металлоцентра.

В дополнение следует отметить, что межмолекулярные обменные взаимодействия между радикальными фрагментами лигандов пренебрежимо малы

($zJ' = 0.0 \text{ см}^{-1}$, $-1.11 \pm 0.03 \text{ см}^{-1}$, $+0.13 \pm 0.04 \text{ см}^{-1}$ и $-0.98 \pm 0.10 \text{ см}^{-1}$, для соединений **1**, **2**, **3** и **4**, соответственно) и не оказывают заметного влияния на общий вид температурной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$.

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) было исследовано электрохимическое поведение комплексов **1**, **3** и **4** (рисунок 2.2.2.{5}). Предполагаемые электрохимические трансформации данных соединений представлены на схеме 2.2.2.{1}.

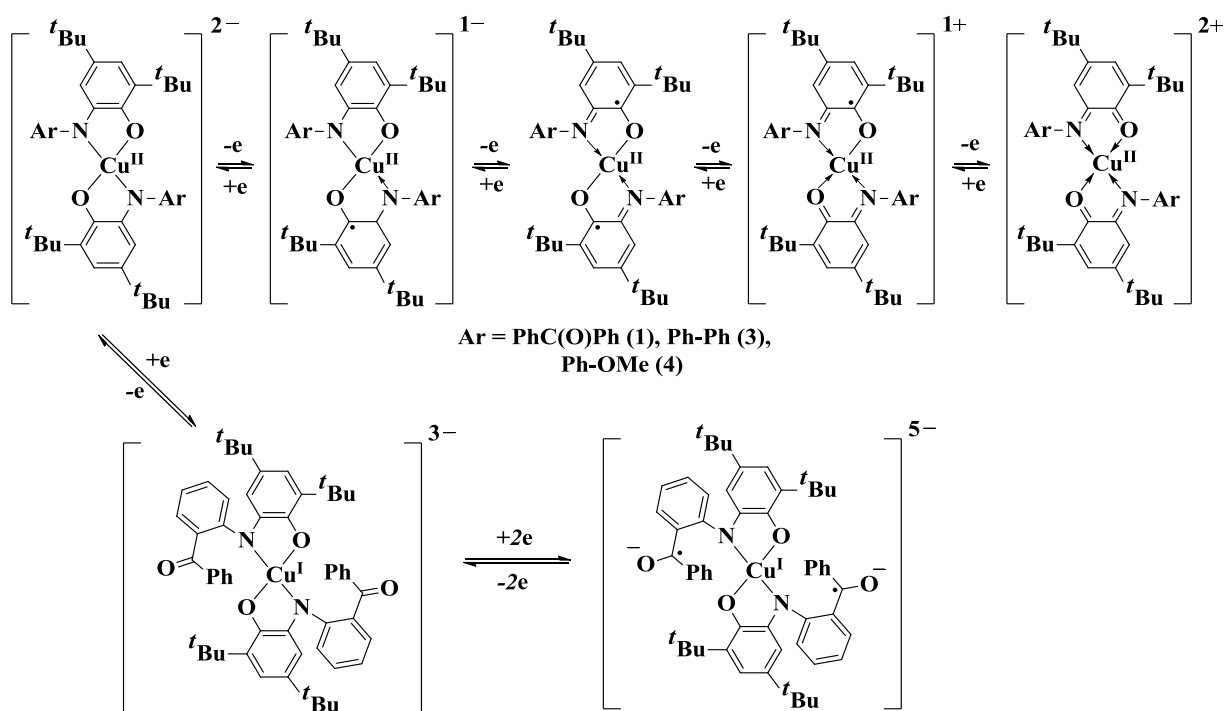


Схема 2.2.2.{1}

Вольтамперограммы для указанных соединений демонстрируют четыре одноэлектронных редокс-перехода, обусловленных электрохимическими превращениями лигандов: по два пика, отвечающих восстановлению и окислению двух *o*-иминобензосемихинонов, содержащихся в металлокомплексах.

Следует отметить, что для всех трех координационных соединений значения электрохимических потенциалов весьма близки (таблица 2.2.2.{1}), причем наблюдается сдвиг потенциалов первой анодной волны в область отрицательных потенциалов. Все редокс-переходы имеют обратимую/квазиобратимую природу, что указывает на относительную стабильность образующихся промежуточных

комплексов. В целом электрохимическое поведение металлокомплексов **3** и **4** вполне стандартно для аналогичных бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных: функционализация анилиновых частей лигандов –Ph и –OMe группами не сказывается на положении электрохимических потенциалов (таблица 2.2.2.{1}).

Таблица 2.2.2.{1}. Электрохимические потенциалы комплексов исследуемых комплексов **1**, **3**, **4** (CH₂Cl₂, V = 0.2 В/с, относительно ферроцена, C = 2·10⁻³ моль/л, СУ-электрод, 0.1 М Bu₄NClO₄, аргон). Сравнение с литературными данными.

№	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	(imSQ ^{C(O)Ph}) ₂ Cu	-0.98	-1.35	-2.34	-0.14	0.39	-0.74
3	(imSQ ^{Ph}) ₂ Cu	-1.05	-1.45	-	-0.28	0.39	-
4	(imSQ ^{OMe}) ₂ Cu	-0.96	-1.37	-	-0.22	0.51	-
[3]	(imSQ ^H) ₂ Cu	-1.02	-1.32	-	-0.26	0.37	-

Главное отличие металлокомплекса **1** от всех ранее изученных соединений переходных металлов с лигандами *o*-иминобензохинонового типа – появление в катодной области редокс-перехода по бензофеноновому фрагменту при высоких катодных потенциалах ($E^{\text{Red.3}} = -2.34$ В), что было подтверждено дополнительными исследованиями с применением метода квадратно-волновой вольтамперометрии ($E = -2.33$ В). Данное значение весьма близко к значению потенциала восстановления свободного бензофенона (-2.38 В). Другой особенностью комплекса Cu^{II} с бензоильными группами выступает квазиобратимый редокс-переход, который характеризует редокс-пару Cu^{II}/Cu^I. В литературе примеры подобного редокс-перехода для уже известных *o*-иминобензохиноновых производных Cu^{II} единичны [16]. На обратной ветви циклической вольтамперограммы соединения **1** зафиксирован пик при $E_{\text{rev}} = -0,74$ В, появляющийся в ходе второго катодного процесса. Появление данного пика может быть объяснено высокой основностью генерируемого дианионного

комплекса, что при наличии следовых количеств влаги в растворителе может приводить к частичному протонированию *o*-амидофенолятного лиганда.

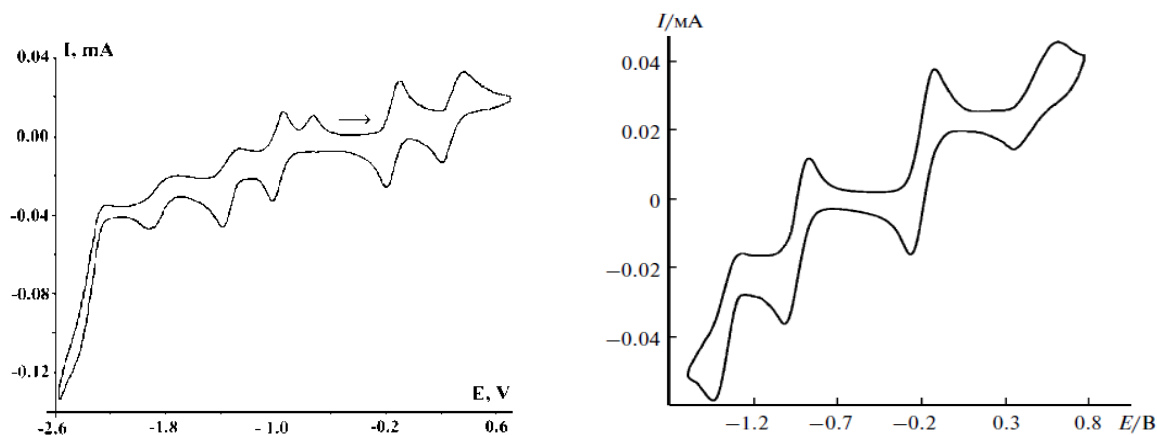


Рисунок 2.2.2.{5}. Циклические вольтамперограммы комплексов **1** (слева) и **4** (справа) (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, аргон).

Следует также отметить, что отличительной чертой второго анодного процесса для металлокомплексов **1** и **3** выступает значительная разница величин $\Delta = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ (140 мВ для **1**; 190 мВ для **3**), большая по сравнению с таковой ($\sim 60 - 80$ мВ) для производного $(\text{imSQ}^{\text{H}})_2\text{Cu}$ (таблица 2.2.2.{1}) на основе *o*-аминофенола, не содержащего заместителей в анилиновой части [3]. Данный факт свидетельствует в пользу изменения молекулярной геометрии при переходе от моно- к дикатионным электрохимически генерированным формам соединений **1** и **3**. Примечательно, что значения электрохимических потенциалов первой волны окисления и восстановления комплекса **1** характеризуются сдвигом в анодную область относительно ранее опубликованного комплекса $(\text{imSQ}^{\text{H}})_2\text{Cu}$ (таблица 2.2.1.{1}). Подобная особенность электрохимического поведения может быть объяснена электроно-акцепторными свойствами бензоильных групп. Кроме того, для металлокомплекса **1** отмечается сближение граничных орбиталей на 0.07 эВ и 0.11 эВ по сравнению с соединениями **3** и $(\text{imSQ}^{\text{H}})_2\text{Cu}$, что может быть оценено как разность $\Delta E = E_{1/2}^{\text{Ox.1}} - E_{1/2}^{\text{Red.1}}$.

Таким образом, на примере комплекса **1** продемонстрировано, что присутствие в составе лиганда редокс-активных функциональных групп в

перспективе может способствовать увеличению числа окислительных состояний соединения.

Электронные спектры поглощения для комплексов **1** и **3**, зарегистрированные в среде CH_2Cl_2 , обладают схожим характером и проявляют три полосы поглощения в видимой, ближней ИК- и УФ-областях (рисунок 2.2.2.{6}). Наблюдаемые в ближней ультрафиолетовой области пики с максимумами $\lambda = 314$ нм ($\epsilon = 4.17, 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) и $\lambda = 291$ нм ($\epsilon = 0.92, 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) для координационных соединений **1** и **3**, соответственно, обычно интерпретируются в литературных источниках как переходы типа «лиганд-металл» (LMCT). Отвечающие внутрилигандным $\pi\text{-}\pi^*$ переходам полосы поглощения, зафиксированные в видимой области спектров, имеют следующие характеристики: $\lambda = 448$ нм; $\epsilon = 0.89, 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (для **1**) и $\lambda = \sim 440$ нм; $\epsilon = 0.12, 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (для **3**). Полосы высокой интенсивности, зарегистрированные в ближней ИК-области: $\lambda = 820$ нм; $\epsilon = 1.27, 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (для **1**) и $\lambda = 895$ нм; $\epsilon = 1.39, 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (для **3**), свидетельствуют о реализации в исследуемых соединениях процессов переноса заряда и могут быть отнесены к спин- и диполь-разрешенным переходам между обобщенными молекулярными орбиталями лигандов ($\text{B3MO} \rightarrow \text{H3MO}$).

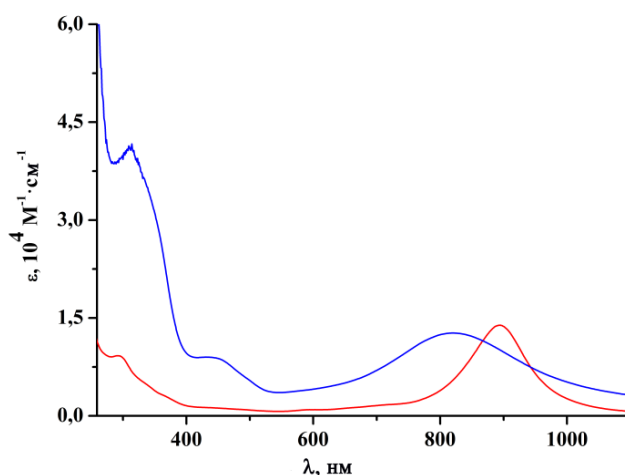


Рисунок 2.2.2.{6}. Электронные спектры поглощения комплексов **1** (синяя линия) и **3** (красная линия) в CH_2Cl_2 .

2.2.3. Комплексы никеля(II)[128]

Представленные в настоящей работе гомолептические бис-*o*-иминобензосемихиноновые комплексы Ni^{II} на основе *o*-аминофенолов, функционализированных $-\text{OMe}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $-\text{Ph}$ и $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ фрагментами, в целом соответствуют указанным в разделе 1.2 главы I закономерностям молекулярного строения и магнитного поведения, однако проявляют и ряд особенностей. Как и в случае производных Cu^{II} с аналогичными лигандами (см. раздел 2.2.2, глава II), было установлено влияние искажения планарной геометрии соединения, природы функциональных групп в анилиновой части лигандов, а также пространственных затруднений металлоцентра, создаваемых указанными фрагментами, на магнитное поведение комплексов.

Бис-*o*-иминобензосемихиноновые комплексы Ni^{II} , полученные на основе функционализированных $-\text{OMe}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, и $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ группами *o*-аминофенолов – соединения **5**, **6** (рисунок 2.2.3.{1}) и **7** (рисунок 2.2.3.{2}), соответственно – centrosymmetric и характеризуются плоскоквадратным строением координационного узла ($\tau_4(\mathbf{5}), \tau_4(\mathbf{6}), \tau_4(\mathbf{7}) = 0$ [18, 19]). Незначительное отклонение от планарности ($\tau_4(\mathbf{8}) = 0.04$ [18, 19]) демонстрирует комплекс Ni^{II} **8** (рисунок 2.2.3.{2}), два *o*-иминобензосемихиноновых лиганда которого содержат $-\text{Ph}$ группы в анилиновой части. Диэдральный угол между плоскостями лигандных систем в соединении **8** составляет 8.63° , что несколько меньше по сравнению с медным аналогом (см. раздел 2.2.2, глава II).

Наличие слабой координации потенциально хемилабильных $-\text{OMe}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, и $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ групп на ион Ni^{II} наблюдается в комплексах **5** – **7**. Следует отметить, что слабые контакты с металлоцентром реализованы посредством атомов кислорода метоксильного (в соединении **5**) и карбонильного фрагментов (в комплексе **6**): расстояния $\text{Ni}(1)\dots\text{O}(2) = 3.423 \text{ \AA}$ (для **5**) и $\text{Ni}(1)\dots\text{O}(2) = 3.194 \text{ \AA}$

(для **6**) несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов (3.5 Å [48]).

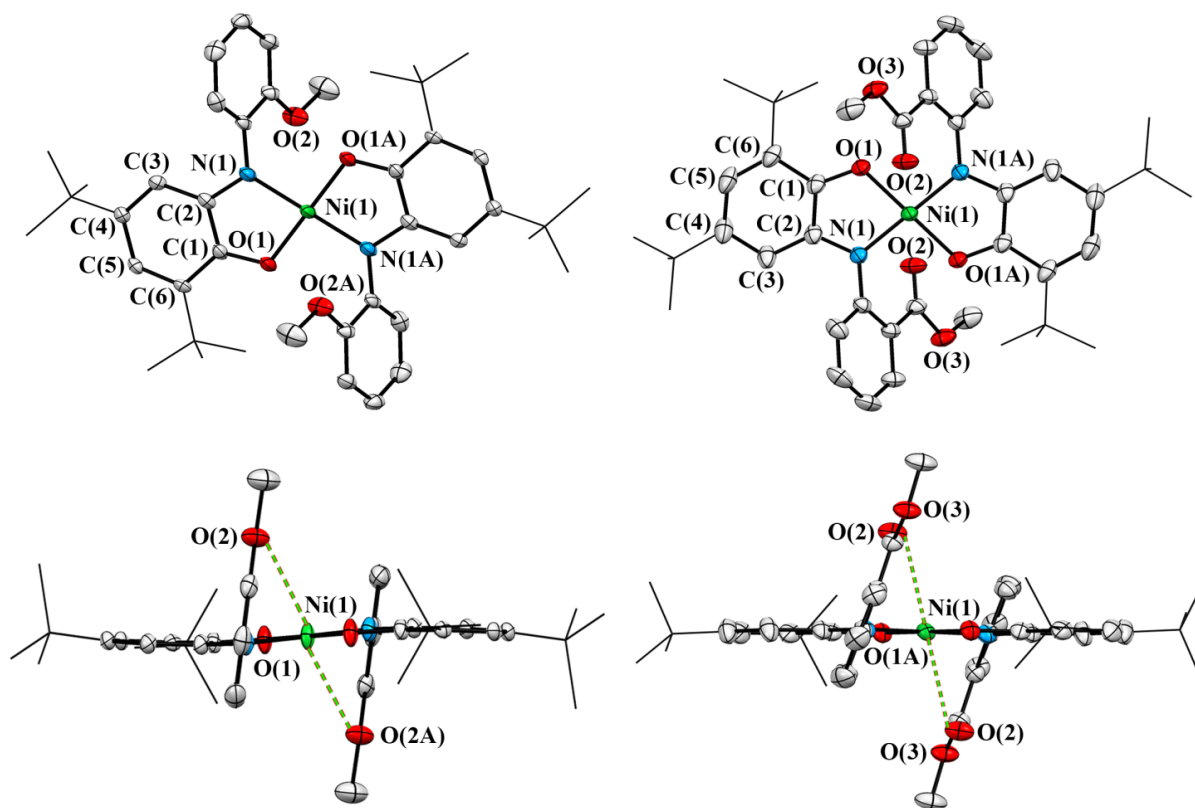


Рисунок 2.2.3.{1}. Молекулярные структуры комплексов **5** (слева) и **6** (справа). Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Металлокомплекс **7** отличается слабой координацией фенильных колец бензоильных групп на никелевый центр, 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 [48]). Примечательно, что потенциально координирующий –C=O фрагмент в соединении **7** не проявляет какого-либо взаимодействия с металлоцентром: расстояния Ni(1)...O(2) = 5.342 Å значительно превосходят сумму ван-дер-ваальсовых радиусов, соответствующую данным атомам. Подобно медному аналогу **3** (см. раздел 2.2.2, глава II), элементарная ячейка металлокомплекса **8** представлена двумя хиральными изомерами со слабым π - π взаимодействием между бифенильными фрагментами, значение наиболее короткого контакта C(23)...C(25) найдено равным 3.554 Å (рисунок 2.2.3.{3}).

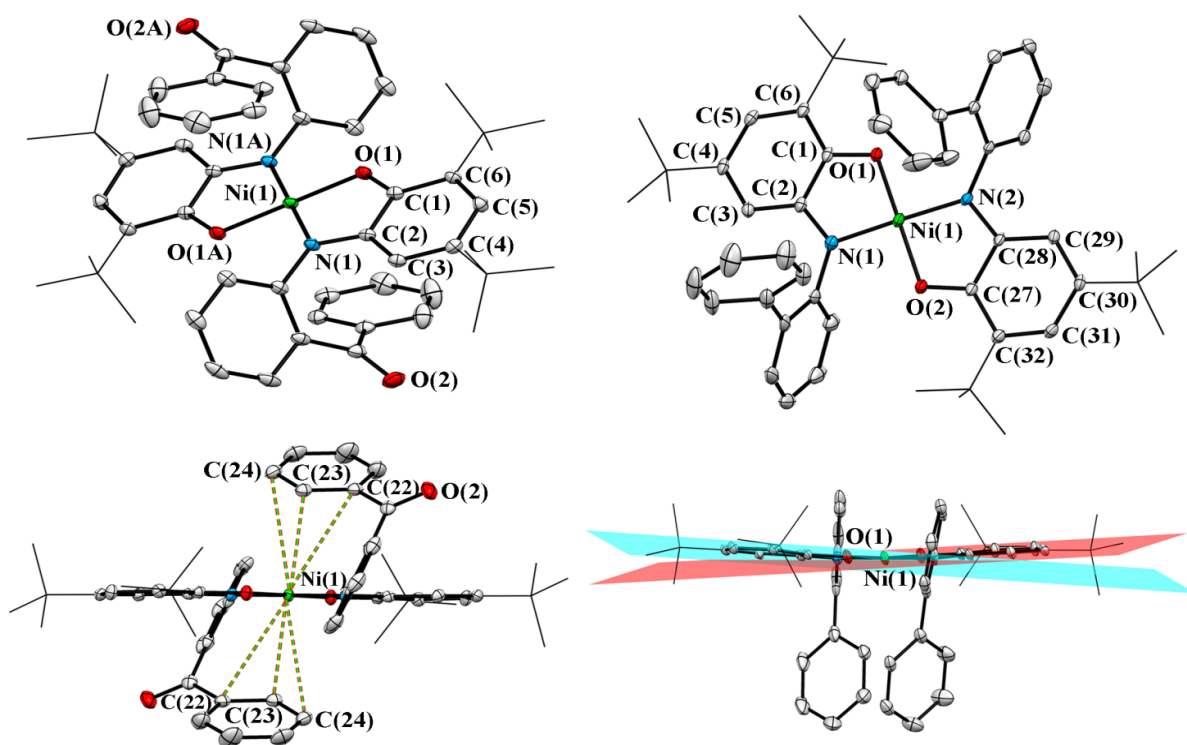


Рисунок 2.2.3.{2}. Молекулярные структуры комплексов **7** (слева) и **8** (справа). Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Сопряжение в фенильных кольцах анилиновых частей лигандов (в соединениях **5** – **8**), равно как и бензоильных фрагментов (в металлокомплексе **7**), сохраняется. Хиноидное альтернирование длин связей С – С с чередованием «коротких» и «длинных» расстояний, типичное для анион-радикальной формы лигандов *o*-иминобензохинонового типа, наблюдается для замещенных *трет*-бутильными группами фенильных колец в координационных соединениях **5** – **8**. Средние значения «коротких» расстояний С – С равны: $1.383(2) \pm 0.002$ Å (для **5**), $1.3765(2) \pm 0.0035$ Å (для **6**), $1.380(3) \pm 0.006$ Å (для **7**), $1.380(3) \pm 0.005$ Å и $1.376(3)$ Å (для **8**). В дополнение, анион-радикальную природу скоординированных на металлоцентр лигандов однозначно подтверждают рассчитанные значения их окислительных состояний [30]: $MOS(\mathbf{5}) = -1.16 \pm 0.05$; $MOS(\mathbf{6}) = -1.10 \pm 0.06$; $MOS(\mathbf{7}) = -1.15 \pm 0.04$; $MOS(\mathbf{8}) = -1.18 \pm 0.05$ и -1.15 ± 0.05 . Диапазон «длинных» связей С – С составляет $1.413(2) - 1.434(2)$ Å (для **5**), $1.4198(17) - 1.430(2)$ Å (для **6**), $1.416(2) - 1.434(2)$ Å (для **7**), $1.416(3) - 1.434(3)$ Å

и 1.417(3) – 1.429(3) (для **8**), что на 0.004 – 0.039 Å меньше по сравнению с производными Cu^{II} (см. раздел 2.2.2, глава II) на основе аналогичных лигандов.

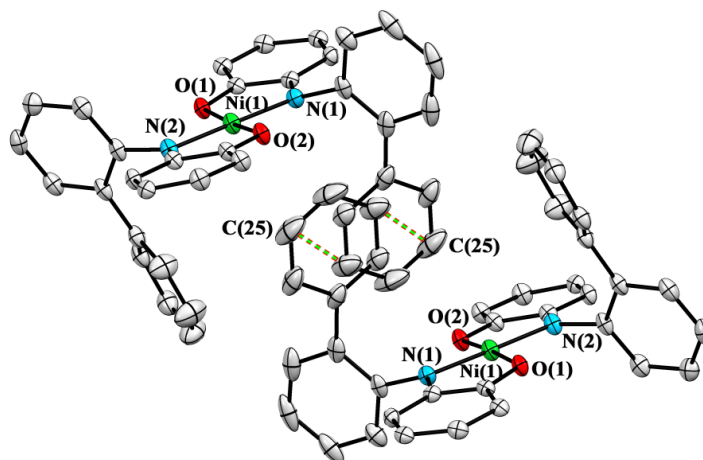


Рисунок 2.2.3. {3}. Фрагмент молекулярной ячейки комплекса **8**. Атомы водорода и *tert*-бутильные группы не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Данное обстоятельство может быть объяснено сильными антиферромагнитными обменными взаимодействиями между анион-радикальными лигандами, на что также указывает некоторое удлинение расстояний C – O и C – N (на ~ 0.01 – 0.02 Å) по сравнению со значениями аналогичных длин связей, характерных для большинства комплексов переходных металлов с лигандами *o*-иминобензохинонового типа. Величины расстояний C – O составляют 1.314(2) Å (для **5**), 1.3129(14) Å (для **6**), 1.316(2) Å (для **7**) и 1.3155(3) ± 0.0025 Å (для **8**), а значения длин связей C – N являются равными 1.362(2) Å (для **5**), 1.3513(16) Å (для **6**), 1.358(2) Å (для **7**) и 1.352(3) ± 0.002 Å (для **8**), что указывает на промежуточное состояние между одинарными и двойными C – O и C – N длинами связей. Расстояния Ni – O и Ni – N, типичные для бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных переходных металлов с сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием «лиганд-лиганд», принимают следующие значения: Ni – O = 1.8330(11) Å (для **5**), 1.8392(8) Å (для **6**), 1.8392(12) Å (для **7**) и 1.8335 ± 0.0032 Å (для **8**), Ni – N = 1.8457(14) Å (для **5**), 1.8343(10) Å (для **6**), 1.8441(13) Å (для **7**) и 1.8456 ± 0.0046 Å (для **8**). Указанные величины отвечают двухвалентному состоянию центрального иона Ni^{II}.

Комплексы **5** и **6** демонстрируют хорошо разрешенные ^1H ЯМР-спектры без смещения пиков и уширения сигнала даже при $T = 293\text{ K}$ (см. раздел 3.2.2, глава III), что является доказательством наличия сильного антиферромагнитного связывания между двумя анион-радикальными лигандами. Как результат, синглетное основное спиновое состояние ($S = 1/2$) реализуется в указанных соединениях.

Напротив, для металлокомплексов **7** и **8** оказалось невозможным выделить и охарактеризовать отдельные пики присутствующих в соединении групп вследствие значительного уширения ^1H ЯМР-сигналов. Наличие остаточного парамагнетизма установлено и в ходе магнетохимических измерений. Высокотемпературное значение ($T = 300\text{ K}$) эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) составляет $0.33\text{ }\mu_{\text{B}}$ (для **7**) и $0.48\text{ }\mu_{\text{B}}$ (для **8**). Уменьшение температуры приводит к монотонному понижению магнетохимической кривой до $\mu_{\text{эфф}}(6\text{ K}) = 0.07\text{ }\mu_{\text{B}}$ в случае соединения **7**, в то время как эффективный магнитный момент комплекса **8** слабо зависит от температуры: $\mu_{\text{эфф}}(6\text{ K}) = 0.4\text{ }\mu_{\text{B}}$. Причина существования высокого остаточного парамагнетизма, проявляемого координационными соединениями **7** и **8**, 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 комплексе **7**, а также искажением плоскоквадратной геометрии в случае комплекса **8**. Таким образом, показано, что природа функциональных групп, введенных в состав лигандов *o*-иминобензохинонового типа, и структурные модификации, которые они вызывают, способны внести существенные изменения в типичные закономерности магнитного поведения бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных Ni^{II} .

Методом циклической вольтамперометрии были исследованы особенности электрохимического поведения металлокомплексов **7** (рисунок 2.2.3. {4}) и **8**.

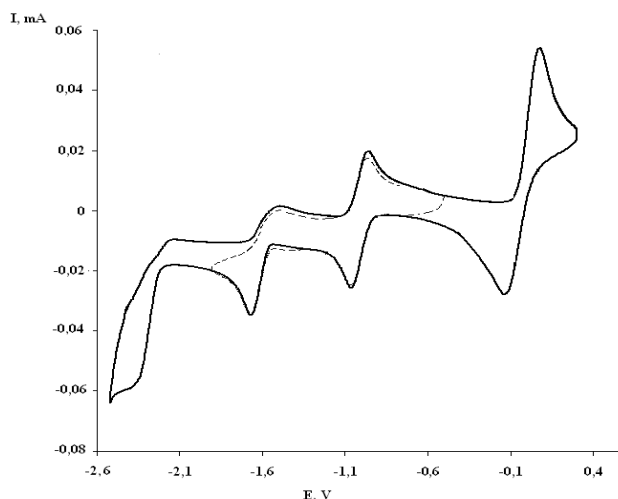


Рисунок 2.2.3.{4}. Циклическая вольтамперограмма комплекса **7** (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 0.1 M Bu_4NClO_4 , $C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, аргон).

Сравнивая зарегистрированные вольтамперограммы с теми, что были получены для медных аналогов (см. раздел 2.2.2, глава II), следует отметить, что окисление производных Ni^{II} **7** и **8** протекает не в две одноэлектронные стадии, а является двухэлектронным редокс-процессом (таблица 2.2.3.{1}). В данном случае это не просто обратимый двухэлектронный процесс, поскольку за первым переносом электрона потенциально может следовать химическая стадия.

Таблица 2.2.3.{1}. Электрохимические потенциалы комплексов исследуемых комплексов **7** и **8** (CH_2Cl_2 , $V = 0.2$ В/с, относительно ферроцена, $C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, СУ-электрод, 0.1 M 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
7	$(\text{imSQ}^{\text{C(O)Ph}})_2\text{Ni}$	-1.02	-1.61	-2.35	0.04
8	$(\text{imSQ}^{\text{Ph}})_2\text{Ni}$	-1.06	-1.77	-	0.05

Электрохимическое восстановление металлокомплексов **7** и **8** протекает в две последовательные квазиобратимые стадии, подразумевающие редокс-превращения двух *o*-иминобензосемихиноновых лигандов с изменением их окислительного состояния (таблица 2.2.3.{1}). Наблюдается сдвиг значений потенциалов полуволны для процессов восстановления в катодную область по сравнению с производными Cu^{II} **1** и **3** (см. раздел 2.2.2, глава II). Аналогично

комплексу Cu^{II} **1** на основе *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$, координационное соединение **7** демонстрирует редокс-превращение бензоильных фрагментов в области высоких катодных потенциалов ($E^{\text{Red.3}} = -2.35 \text{ V}$).

Электронные спектры поглощения металлокомплексов **7** и **8** были зарегистрированы в диапазоне длин волн 250 – 1100 нм в среде CH_2Cl_2 (рисунок 2.2.3.{5}). В обоих случаях наблюдаются интенсивные полосы поглощения в ближней ИК-области, которые следует интерпретировать как спин- и диполь-разрешенные переходы между молекулярными π -орбиталями ($\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НСМО}$) *o*-иминобензосемихиноновых лигандов (LLCT): $\lambda = 926 \text{ нм}$; $\epsilon = 3.60 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (для **7**) и $\lambda = 895 \text{ нм}$; $\epsilon = 2.78 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (для **8**).

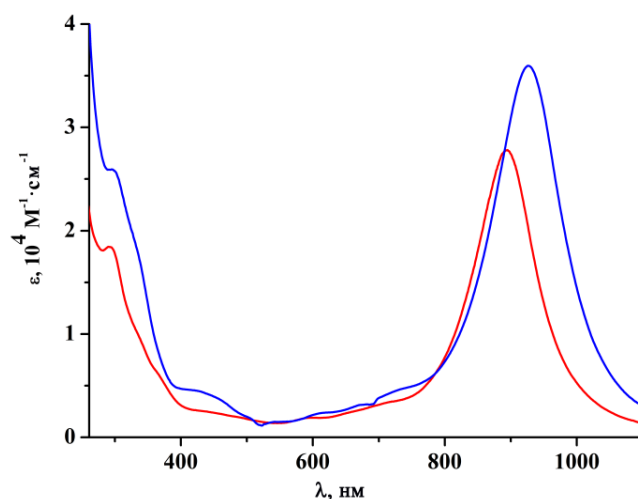


Рисунок 2.2.3.{5}. Электронные спектры поглощения комплексов **7** (синяя линия) и **8** (красная линия) в CH_2Cl_2 .

Согласно данным квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности, выполненных для комплекса **7**, было установлено, что наиболее длинноволновый пик в электронном спектре поглощения соответствует $\beta\text{ВЗМО} \rightarrow \beta\text{НСМО}$ переходу, осложненному вкладом *d*-орбиталей иона Ni^{II} . Примечательно, что данная полоса поглощения в соединении **7** смещена на 106 нм в ИК-область по сравнению с производным Cu^{II} **1** (см. раздел 2.2.2, глава II), и, таким образом, отвечает переходу, меньшему по энергии на $\sim 0.17 \text{ эВ}$. В то же время максимумы поглощения в ближней ИК-области для комплекса **8** и его

медного аналога **3** совпадают – 895 нм. Появление полос поглощения в ближней УФ-области спектра обусловлено наличием электронных переходов «лиганд-металл» (LMCT). В целом, наблюдаемый характер электронных спектров поглощения комплексов **7** и **8** является характерным для всех известных планарных бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных Ni^{II} [3, 47, 129].

2.2.4. Комплексы кобальта(III)

Полученный в рамках настоящей исследовательской работы широкий ряд комплексов Co^{III} на основе функционализированных –OMe, –C(O)OMe, –Ph и –C(O)Ph группами *o*-аминофенолов представлен полным спектром типичных для кобальтового центра координационных чисел (4, 5 и 6). Более того, в пределах использования одной и той же лигандной системы в зависимости от природы заместителя в выбранном кобальт-содержащем реагенте выявлена возможность получения соединений, также отличающихся величиной координационного числа. Особое внимание уделено определению спинового состояния металлоцентра и редокс-формы координированных лигандов. Как было отмечено в разделе 1.3 главы I, ион кобальта в зависимости от координационного окружения может проявлять различную валентность (II или III), и, более того, характеризуется достаточно широким рядом спиновых состояний. Так, показано, что наличие в кобальт-содержащем соединении редокс-активных функционализированных лигандов *o*-иминобензохинонового типа способствует стабилизации редко встречающегося среди указанных координационных соединений среднеспинового состояния иона Co^{III} ($S_{Co} = 1$).

2.2.4.1. Синтез комплексов кобальта(III)[127, 130]

Для большинства известных к настоящему моменту производных кобальта на основе лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа применима синтетическая процедура, подразумевающая прямое взаимодействие *o*-

аминофенола с соединением двухвалентного кобальта в присутствии органического основания (обычно амина) в аэробных/анаэробных условиях. В качестве исходного кобальт-содержащего соединения наиболее часто применимы галоидные соли кобальта, в первую очередь хлориды.

В настоящей работе для получения комплексов кобальта на основе различных функционализированных *o*-аминофенолов ($\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$, $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$, $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ и $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)OMe}}$) также была применена описанная выше методика (рисунок 2.2.4.1.{1}). Результатом проведенного синтеза с применением лиганда $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$ и хлорида Co^{II} стал четырехкоординационный комплекс Co^{III} **9**, образующийся независимо от соотношения исходных реагентов (2:1 или 1:1, $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}/\text{CoCl}_2$). Однако использование аналогичного синтетического подхода при взаимодействии *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. Причиной тому послужило использование вместо хлорид-иона существенно более объемного ацетилацетонатного заместителя при атоме Co^{II} в качестве уходящей группы при синтезе целевых металлокомплексов. Данное обстоятельство в совокупности со значительной пространственной затрудненностью *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$ исключило возможность образования производного, характеризующегося более высоким координационным числом.

В свою очередь, взаимодействие лигандных систем $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ и $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)OMe}}$ с хлоридом Co^{II} привело к получению исключительно содержащих хлорид-ион пятикоординационных соединений **12** и **13**, соответственно. Примечательно, что замена хлорида Co^{II} на ацетилацетонат Co^{II} в случае *o*-аминофенола с метокси-группой, вопреки ожидаемому получению четырехкоординационного продукта **12a**, привела к образованию смеси его с шестикоординационным гетеролигандным производным Co^{III} **14** с ацетилацетонатным заместителем

(минорный продукт). Это обстоятельство обусловлено меньшей экранированностью металлоцентра данным лигандом по сравнению с *o*-аминофенолом $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$.

В заключение следует отметить, что в случае использования органического лиганда $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$ четырехкоординационный комплекс Co^{III} **9** является единственным наблюдаемым продуктом, независимо от выбранного исходного кобальт-содержащего соединения. Данный факт объясняется присутствием в составе *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$ наиболее объемных (в сравнении с другими лигандами) бензоильных фрагментов, ввиду чего возможно образование производного Co^{III} исключительно с низким координационным числом 4.

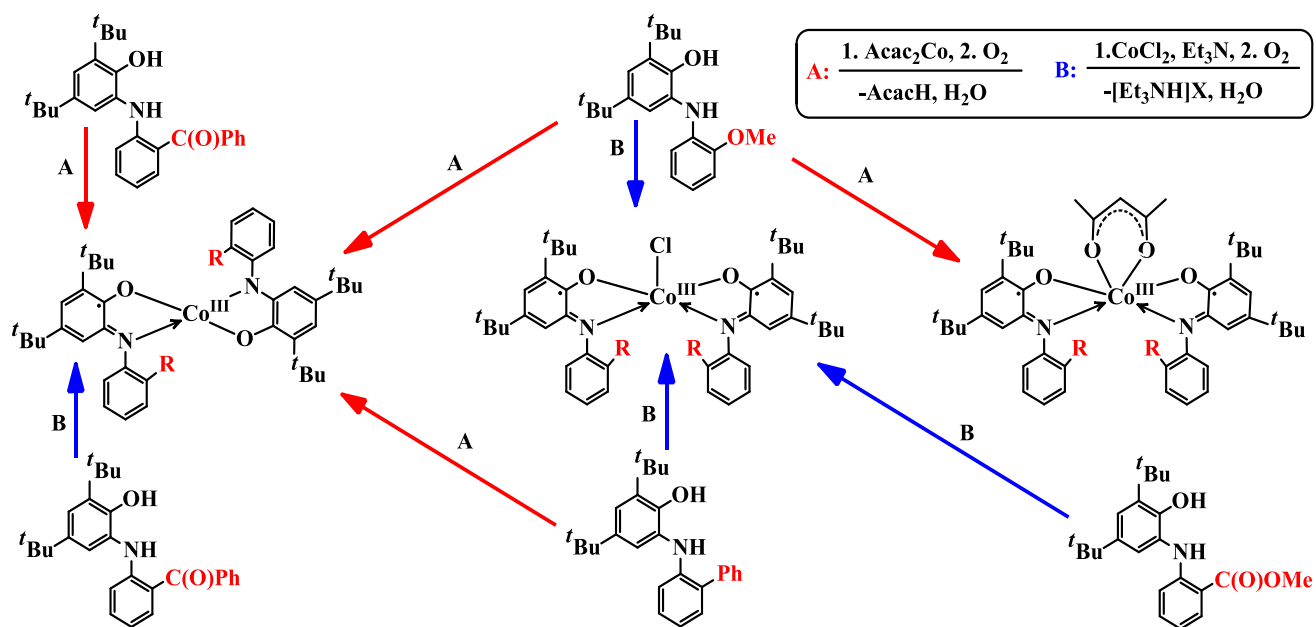


Схема 2.2.4.1.{1}

Подводя итог, можно заключить, что варьирование степени стерической загруженности функционализированного *o*-аминофенола, а также пространственной загруженности заместителя в кобальт-содержащем реагенте позволяет генерировать в рамках примененной синтетической методики комплексы Co^{III} с различным координационным числом (4, 5 и 6) (Схема 2.2.4.1.{1}).

2.2.4.2. Четырехкоординационные комплексы кобальта(III)[127, 130]

Комплексы Co^{III} , полученные на основе *o*-аминофенолов $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$ (**III**) и $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$ (**IX**) (соединения **9** и **10**, соответственно) являются структурными аналогами рассмотренных в разделах 2.2.2 и 2.2.3 главы II производных Cu^{II} (**1** и **3**) и Ni^{II} (**7** и **8**). Необходимо отметить, что соединение **10** было получено в работе [26], однако авторам не удалось получить его монокристаллы в качестве, пригодном для рентгеноструктурного анализа. Комплексы **9** и **10** характеризуются координационным числом 4, которое для соединений кобальта с лигандами *o*-иминобензохинонового типа встречается сравнительно нечасто [25, 26, 83, 84]. Возможность реализации подобной координационно ненасыщенной относительно кобальта молекулярной структуры обусловлена в данных случаях стерическими затруднениями металлоцентра, которые создают лиганды за счет наличия объемных фенильных и бензоильных фрагментов в анилиновой части.

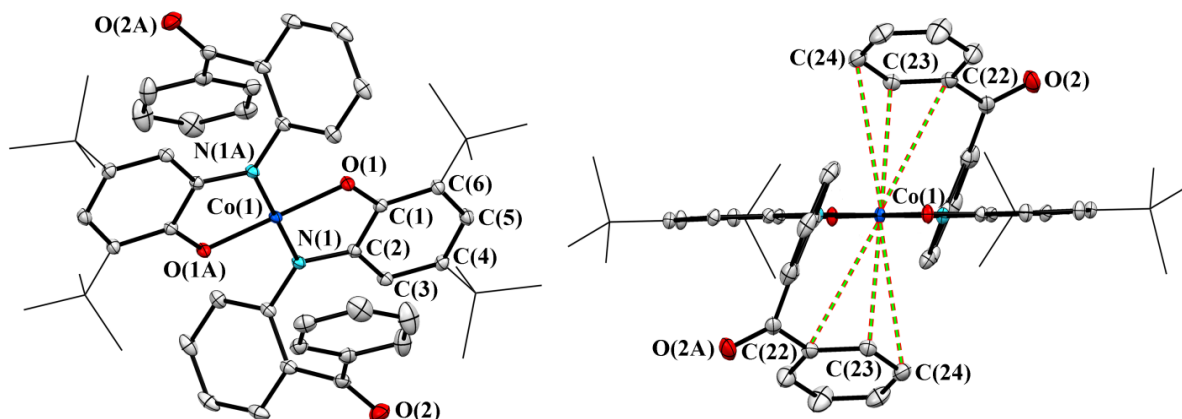


Рисунок 2.2.4.2.{1}. Молекулярная структура комплекса **9**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Металлокомплекс **9** центросимметричен (рисунок 2.2.4.2.{1}), имеет планарное ($\tau_4(\mathbf{9}) = 0$ [18, 19]) 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 ($3.7 \text{ \AA}$ [48]). Координация на металлоцентр карбонильных фрагментов –

C(O)Ph групп отсутствует: расстояния Co(1)...O(2) = 5.318 Å значительно превосходят сумму ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов (3.5 Å [48]).

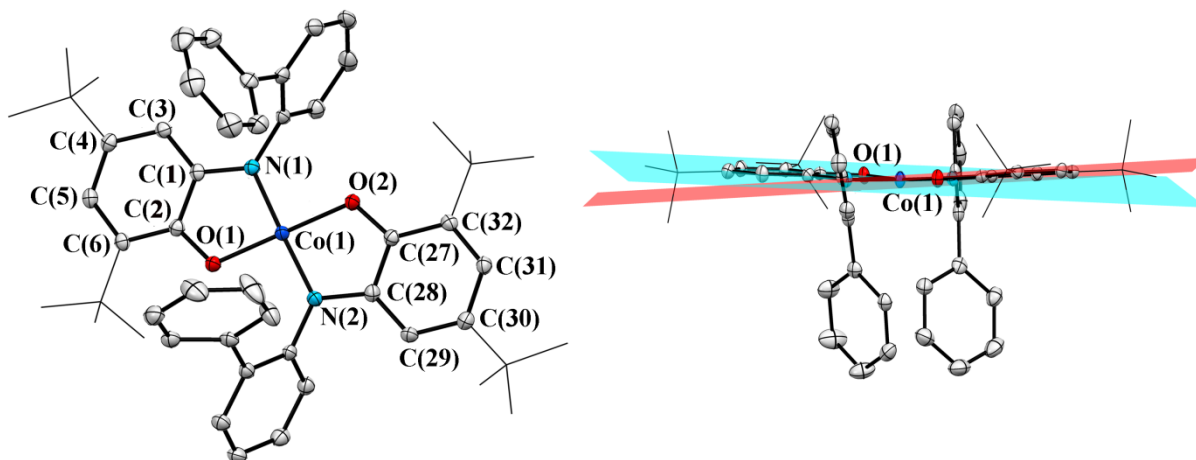


Рисунок 2.2.4.2.{2}. Молекулярная структура комплекса **10**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Для соединения **10** наблюдается слабое искажение плоскоквадратной геометрии координационного полиэдра ($\tau_4(\mathbf{10}) = 0.05$ [18, 19]) с *цис*-ориентацией фенильных колец относительно друг друга (рисунок 2.2.4.2.{2}), подобно медному и никелевому аналогам (**3** и **8**, соответственно, см. разделы 2.2.2 и 2.2.3, глава II).

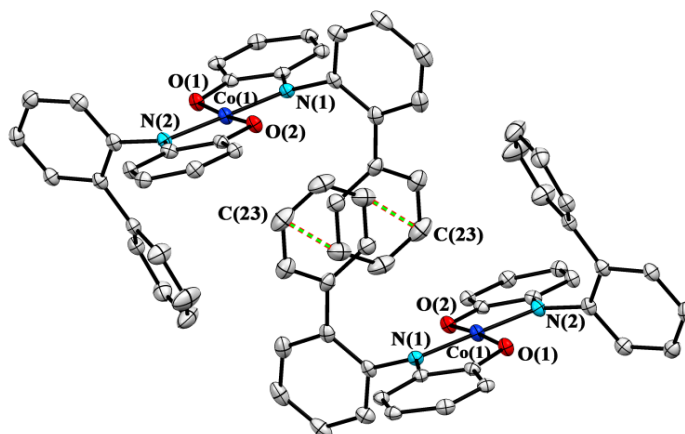


Рисунок 2.2.4.2.{3}. Фрагмент молекулярной ячейки комплекса **10**. Атомы водорода и *трет*-бутильные группы не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Примечательно, что металлокомплекс **10** характеризуется наименьшим отклонением от планарности в сравнении с соединениями **3** и **8**: диэдральный угол между плоскостями лигандов равен 7.07° . Присутствие в элементарной ячейке комплекса **10** двух хиральных изомеров со слабым π - π взаимодействием между бифенильными фрагментами, как было продемонстрировано выше, является отличительной чертой четырехкоординационных производных Cu^{II} , Ni^{II} и Co^{III} , полученных на основе *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$. Наиболее короткий контакт C(23)...C(25) в соединении **10** принимает наименьшее значение $3.516 \text{ \AA}$ (рисунок 2.2.4.2.{3}) в указанном ряду ($\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{III}}$) металлокомплексных производных.

Сопряжение с эквидистантными расстояниями C – C сохраняется для фенильных колец анилиновой части лигандов, а также бензоильных фрагментов. Хиноидное искажение отмечается для фенильных колец с *трет*-бутильными заместителями: два «коротких» и четыре «длинных» расстояния C – C, что присуще анион-радикальной форме лигандов *o*-иминобензохинонового типа. Причем для обеих лигандных систем наблюдается относительное усреднение метрических параметров для соответственных C – C связей в указанных фенильных фрагментах. Однако важным обстоятельством является значительное увеличение длин связей C(5) – C(6) = $1.3903(15) \text{ \AA}$ (в соединении **9**), C(5) – C(6) = $1.393(2) \text{ \AA}$ и C(31) – C(32) = $1.391(2) \text{ \AA}$ (в комплексе **10**). Кроме того, средние значения «коротких» длин связей, равные: $1.3870(15) \pm 0.033 \text{ \AA}$ (в **9**), $1.3895(2) \pm 0.035 \text{ \AA}$ и $1.3875(2) \pm 0.035 \text{ \AA}$ (в **10**), несколько превосходят типичное метрическое распределение ($\sim 1.360 - 1.385 \text{ \AA}$) для аналогичных связей в *o*-иминобензосемихинонах [25, 29]. В дополнение, расстояния C(1) – O(1) = $1.3265(12) \text{ \AA}$ (в **9**), C – O = $1.3291(18) \pm 0.0034 \text{ \AA}$ (в **10**) и C(2) – N(1) = $1.3714(13) \text{ \AA}$ (в **9**), C – N = $1.374(2) \pm 0.001 \text{ \AA}$ (в **10**) имеют промежуточные величины между таковыми, характерными для анион-радикальной (C – O = $1.30 \text{ \AA}$, C – N = $1.35 \text{ \AA}$) и депротонированной *o*-амидофенолятной (C – O = $1.35 \text{ \AA}$, C – N = $1.38 \text{ \AA}$) [26] форм *o*-иминобензохиноновых лигандных платформ. Рассчитанные значения

$MOS(9) = -1.41 \pm 0.03$, $MOS(10) = -1.49 \pm 0.03$ и $MOS(10) = -1.45 \pm 0.05$ также имеют средние значения между ожидаемыми для *o*-иминобензосемихиноновой и *o*-амидофенолятной (с закрытой электронной оболочкой) форм (-1 и -2 , соответственно). Наличие указанных выше фактов затрудняет однозначное определение окислительного состояния лигандов, и, как следствие, возникает вопрос о степени окисления металлоцентра.

Следует отметить, что в литературных данных известны примеры планарных четырехкоординационных комплексов кобальта, в которых ион металла находится в степени окисления $+3$, а лиганды являются разнозаряженными – один в анион-радикальном, а другой – в депротонированном *o*-амидофенолятном окислительных состояниях [26, 84]. Расстояния C – O ($1.323(5)$ Å [26], 1.32 Å [84] и C – N ($1.371(5)$ Å [26], 1.37 Å [84]), а также средние значения «коротких» C – C связей (1.3795 ± 0.0065 Å [26] и 1.375 ± 0.05 Å [84]) для данных металлокомплексов также превышают ожидаемые величины для *o*-иминобензосемихиноновых лигандов и хорошо согласуются с величинами аналогичных расстояний в соединениях **9** и **10**. На трехвалентное состояние металлоцентра указывают значения длин связей «кобальт-гетероатом», которые сравнимы с расстояниями C – O и C – N в опубликованных ранее планарных комплексах Co^{III} [26, 84]: Co(1) – O(1) = $1.8265(8)$ Å, Co(1) – N(1) = $1.8403(9)$ Å (для **9**); Co – O = $1.82325(11) \pm 0.00335$ Å, Co – N = $1.8388(13) \pm 0.0068$ Å (для **10**). Таким образом, на основе анализа метрических параметров соединений **9** и **10**, полученных в результате рентгеноструктурных экспериментов, можно сделать вывод о трехвалентном состоянии металлоцентра (Co^{III}) и наличии лигандов в разных окислительных состояниях – как в *o*-иминобензосемихиноновом (-1), так и в *o*-амидофенолятном (-2).

Относительно спинового состояния иона Co^{III} в координационных соединениях **9** и **10**, можно предложить две альтернативные структуры с различным распределением неспаренных электронов: $AP - LsCo^{III} - imSQ$ and $AP - isCo^{III} - imSQ$ (где *imSQ* – *o*-иминобензосемихиноновая, *AP* – *o*-амидофенолятная

редокс-формы лиганда). В первом случае металлоцентр находится в диамагнитном низкоспиновом состоянии ($S_{Co} = 0$), тогда как во втором ион Co^{III} парамагнитен вследствие среднеспиновой конфигурации ($S_{Co} = 1$). В обоих вариантах соединение должно проявлять ЭПР-сигнал: либо металл-центрированный ($AP - {}_{IS}Co^{III} - imSQ, S_{Co} = 1/2$) как результат антиферромагнитных обменных взаимодействий «металл-лиганд», либо лиганд-центрированный ($AP - {}_{LS}Co^{III} - imSQ, S_R = 1/2$). Поликристаллический образец металлокомплекса **9** демонстрирует анизотропный ЭПР-спектр с аксиальной симметрией g -тензора ($g_{||} = 2.20, g_{\perp} = 1.92$) при $T = 150K$ (рисунок 2.2.4.2.{4}), типичный для одного неспаренного электрона, локализованного на ионе кобальта. При комнатной температуре соединение **9** не проявляет ЭПР-сигнал. Наблюдаемые спектральные характеристики однозначно указывают на среднеспиновое состояние ($S_{Co} = 1$) трехвалентного кобальта, и, как следствие, подтверждают структуру комплекса **9** с разнозаряженными лигандами, предложенную на основе анализа данных рентгеноструктурного эксперимента.

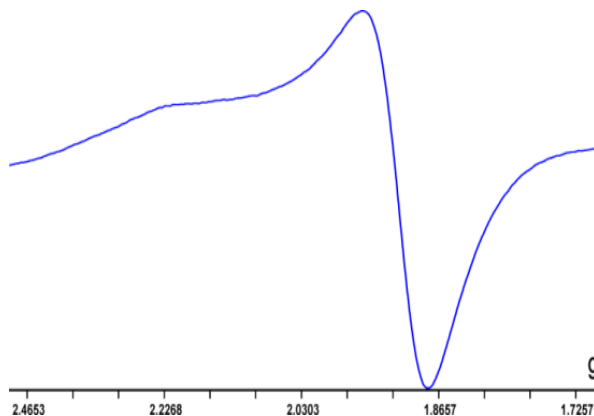


Рисунок 2.2.4.2.{4}. Анизотропный ЭПР-спектр ($g_{||} = 2.20, g_{\perp} = 1.92$) поликристаллического образца комплекса **9** ($T = 150 K$).

Дублетное основное спиновое состояние ($S = 1/2$) металлокомплексов **9** и **10**, доказанное посредством ЭПР-спектроскопии (соответствующие исследования для производного **10** представлены в работе [26]), подтверждают данные магнетохимических исследований (рисунок 2.2.4.2.{5}). В случае обоих соединений эффективный магнитный момент ($\mu_{эфф}$) слабо зависит от температуры

в интервале 2 – 300 К. Высокотемпературные значения $\mu_{\text{эфф}}$ ($T = 300$ К) составляют 2.32 μ_B (для **9**) и 2.18 μ_B (для **10**), что превышает теоретически рассчитанное значение (1.73 μ_B), ожидаемое для системы, содержащей один неспаренный электрон (при $g = 2$). Причина тому – превышающие чисто спиновую величину значения g -тензора, что характерно для иона кобальта. Уменьшение температуры способствует небольшому постепенному понижению магнетохимической кривой: $\mu_{\text{эфф}}(2 \text{ К}) = 2.18 \mu_B$ (для **9**) и $\mu_{\text{эфф}}(2 \text{ К}) = 2.04 \mu_B$ (для **10**).

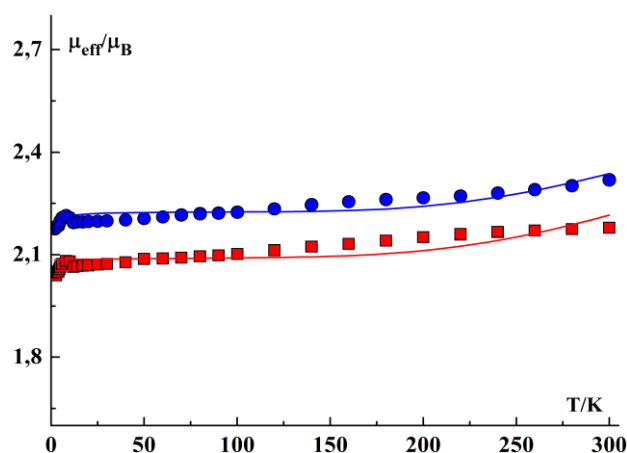


Рисунок 2.2.4.2.{5}. Температурные зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллических образцов комплексов **9** (синий цвет) и **10** (красный цвет). Точками показаны экспериментальные кривые, линией – теоретическая зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для комплекса **9**.

Наблюдаемый характер температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(T)$ свидетельствует о наличии сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами среднеспинового иона Co^{III} ($S_{\text{Co}} = 1$) и *o*-иминобензосемихиноновым радикалом ($S_R = 1/2$). Анализ экспериментальной кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для комплекса **9** посредством модели обменно-связанного димера (гамильтониан $H = -2J \cdot S_{\text{Co}} S_R$) позволяет оценить энергию магнитного обмена «металл-лиганд» как $J < \sim -300 \text{ см}^{-1}$.

Оптимизация геометрии металлокомплекса **9** в предположении AP – $_{\text{IS}}\text{Co}^{\text{III}}$ – imSQ привела к наиболее устойчивому изомеру **9'** (рисунок 2.2.4.2.{6}),

последовательных одноэлектронных редокс-процесса – две волны окисления и одну стадию восстановления исходного нейтрального комплекса. Помимо этого, отмечается наличие мультиэлектронной волны в области высоких катодных потенциалов (свыше -2 В).

Процесс восстановления, приводящий к образованию стабильного моноанионного производного, характеризуется значением потенциала полуволны $E_{1/2}^{Red.1} = -0.76$ В. Данная обратимая электрохимическая стадия, а также каскад дальнейших редокс-превращений в катодной области в равной степени могут быть обусловлены как участием лигандов, так и восстановлением металлоцентра ($Co^{III} \rightarrow Co^{II}$).

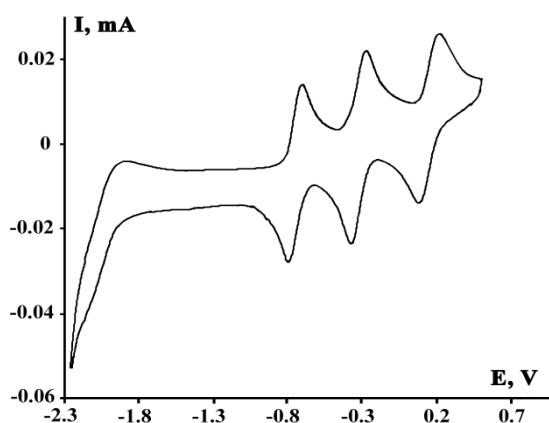


Рисунок 2.2.4.2.{7}. Циклическая вольтамперограмма комплекса **9** (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $Ag/AgCl/KCl$, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, аргон).

Процессы электрохимического окисления металлокомплекса **9**, имеющие квазиобратимую природу, приводят к образованию соответствующих стабильных моно- и дикатионных производных ($E_{1/2}^{Ox.1} = -0.31$ В; $E_{1/2}^{Ox.2} = 0.16$ В). Следуя формальному подходу в определении электронной структуры монокатионного интермедиата, одноэлектронное окисление нейтрального производного **9** должно генерировать продукт (**A**) (схема 2.2.4.2.{1}), как результат перехода *o*-амидофенолятного лиганда в анион-радикальное окислительное состояние. Таким образом, предполагается получение катионного бис-*o*-иминобензосемихинонового производного Co^{III} .

Однако химическое окисление комплекса **9** эквимольным количеством трифторметансульфоната Ag^{I} привело к образованию комплекса Co^{II} (схема 2.2.4.2.{1}, (**B**)), координированного разноразряженными лигандами – анион-радикальным *o*-иминобензосемихиноном и нейтральным *o*-иминобензохиноном (данное соединение **17** будет охарактеризовано в разделе 2.3.1 главы II). Данный факт объясняется феноменом редокс-индуцированного электронного переноса (RIET) [131], реализация которого обусловлена редокс-активной природой лигандных систем комплекса.

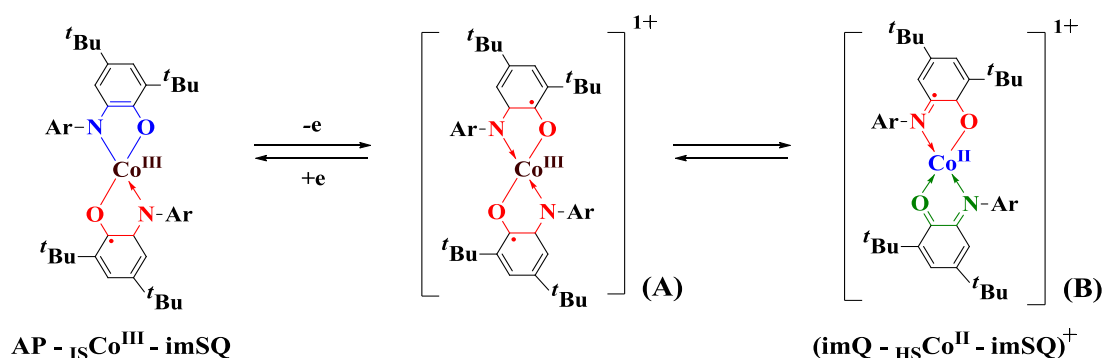


Схема 2.2.4.2.{1}

Электронные спектры поглощения комплексов **9** и **10** были зарегистрированы в широком интервале длин волн (200 – 2200 нм) в толуоле (рисунок 2.2.4.2.{8}).

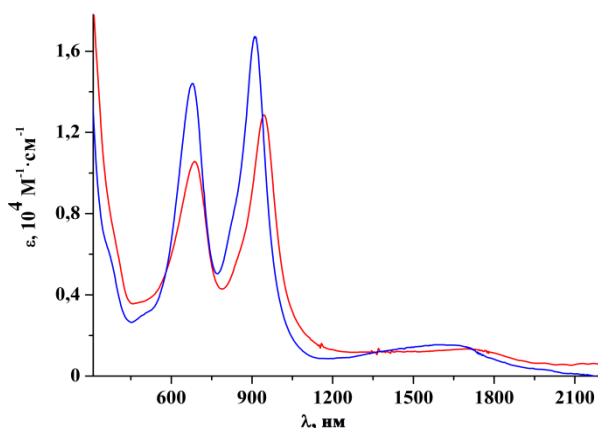


Рисунок 2.2.4.2.{8}. Электронные спектры поглощения комплексов **9** (красная линия) и **10** (синяя линия) в толуоле.

Полученные экспериментальные зависимости для обоих соединений имеют схожий характер. Пики поглощения высокой интенсивности присутствуют в

ближней ИК-области спектра: максимумы при $\lambda = 944$ нм; $\varepsilon = 1.29, 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (для **9**), $\lambda = 910$ нм; $\varepsilon = 1.67, 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (для **10**). Помимо этого, в видимом диапазоне наблюдаются несколько менее интенсивные полосы поглощения с максимумами при $\lambda = 690$ нм; $\varepsilon = 1.06, 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (для **9**), $\lambda = 678$ нм; $\varepsilon = 1.44, 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (для **10**). Сигналы в ближней УФ-области, отвечающие электронным переходам «лиганд- металл» (LMCT), слабо разрешены и накладываются друг на друга. Примечательно, что электронные спектры поглощения металлокомплексов характеризуются наличием еще одного малоинтенсивного и сильно уширенного сигнала, наблюдаемого в областях 1200 – 2200 нм (для **9**) и 1150 – 2100 нм (для **10**). Существование данных полос поглощения с максимумами при $\lambda \sim 1710$ нм (для **9**) и $\lambda \sim 1686$ нм (для **10**) установлено также посредством БИК-спектроскопии. Согласно литературным данным (таблица 2.2.4.2. {1}), появление электронных переходов в указанной области длин волн является отличительной чертой спектрального поведения координационных соединений переходных металлов, содержащих в своем составе редокс-активные лиганды в нескольких окислительных состояниях [1, 132, 133].

Таблица 2.2.4.2. {1}. Наиболее интенсивные полосы в электронных спектрах поглощения для металлокомплексов **9** и **10**. Сравнение с литературными данными.

№	Соединение	Растворитель	λ , нм [$\varepsilon, 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
9	$(\text{imSQ}^{\text{C(O)Ph}})\text{Co}^{\text{III}}(\text{AP}^{\text{C(O)Ph}})$	толуол	690 [1.06], 944 [1.29], 1200-2200 [~ 0.13]
10	$(\text{imSQ}^{\text{Ph}})\text{Co}^{\text{III}}(\text{AP}^{\text{Ph}})$	толуол	678 [1.44], 910 [1.67], 1150-2100 [~ 0.15]
[26]*	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{AP(Me)}})(\text{L}^{\text{ISQ(Me)}})]$	CH_2Cl_2	668 [2.12], 894 [2.31], 1600 [0.15]
[26]*	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{AP(Ph)}})(\text{L}^{\text{ISQ(Ph)}})]$	CH_2Cl_2	678 [1.72], 903 [2.07], 1600 [0.12]
[84]*	$\text{Co}^{\text{III}}(\text{isq}^{\text{Ph}})(\text{ap}^{\text{Ph}})$	THF	280 [1.57], 675 [1.15], 900 [1.62]
[84]*	$\text{Co}^{\text{III}}(\text{isq}^{\text{iPr}})(\text{ap}^{\text{iPr}})$	THF	280 [1.55], 680 [1.04], 905 [1.54]

* – сохранены оригинальные обозначения соединений в соответствующих литературных источниках).

Как правило, полосы поглощения, проявляющиеся в ближнем ИК-диапазоне, интерпретируются как спин- и диполь-разрешенные переходы между молекулярными орбиталями лигандов ($\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НСМО}$) [1], в то время как полосы поглощения в видимой области спектра часто соотносят с внутрелигандными $\pi\text{-}\pi^*$ переходами. В целом, вид электронных спектров поглощения соединений **9** и **10** находится в соответствии с таковым для известных кобальт-содержащих производных, сочетающих в структуре различные редокс-формы *o*-иминобензохиноновых лигандов (таблица 2.2.4.2.{1}) [1, 26, 84]. Как следствие, данные электронной спектроскопии поглощения представляют собой дополнительное подтверждение предложенных электронных структур для обоих координационных соединений Co^{III} .

2.2.4.3. Пятикоординационные комплексы кобальта(III)[130]

Пятикоординационные комплексы Co^{III} , полученные на основе $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$, $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ и $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)OMe}}$ *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 $\tau_5(\mathbf{13}) = 0.04$ [34]). В дополнение, углы между плоскостями *o*-иминобензосемихиноновых лигандов принимают малые значения: 0.02° , 0.13° и 0.04° в комплексах **11** (рисунок 2.2.4.3.{1}), **12** и **13** (рисунок 2.2.4.3.{2}). Основание пирамиды сформировано имеющими *транс*-расположение относительно друг друга атомами кислорода и азота *o*-иминобензосемихиноновых лигандов, в то время как апикальную координационную позицию занимает атом хлора. Функциональные группы ($-\text{Ph}$, $-\text{OMe}$, $-\text{C(O)OMe}$), находящиеся в *орто*-положениях N-арильных фрагментов лигандных систем, лежат по одну сторону от основания пирамиды. В представленных выше комплексах **11** – **13** отклонение атома кобальта от плоскости, образованной гетероатомами хелатных циклов органических лигандов, несущественно и составляет $0.193 \text{ \AA}$, $0.287 \text{ \AA}$ и $0.207 \text{ \AA}$, соответственно.

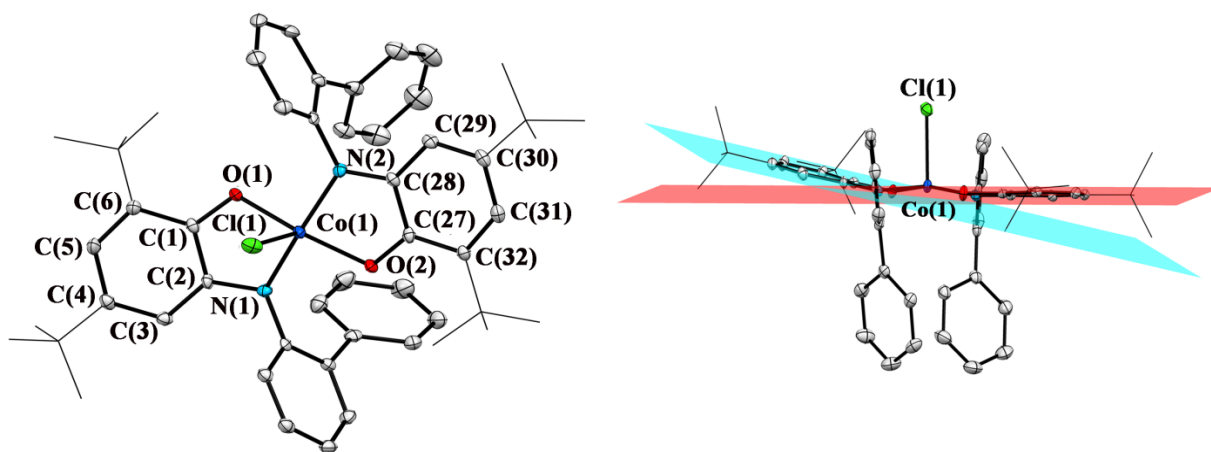


Рисунок 2.2.4.3. {1}. Молекулярная структура комплекса **11**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Подобно соединениям Cu^{II} **3** и Ni^{II} **8** (см. разделы 2.2.2 и 2.2.3 главы II), а также четырехкоординационному производному Co^{III} **10** (см. раздел 2.2.4.2 главы II) на базе *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$, элементарная ячейка металлокомплекса **11** характеризуется наличием двух хиральных изомеров, демонстрирующих слабое π - π взаимодействие между бифенильными фрагментами (наиболее короткий контакт $\text{C}(22)\dots\text{C}(23) = 3.575 \text{ \AA}$). В свою очередь, сравнительный анализ геометрических характеристик соединения Co^{III} **12** относительно таковых для комплексов Cu^{II} **4** и Ni^{II} **5**, содержащих аналогичные лигандные системы, позволяет сделать вывод о сохраняющейся тенденции существования слабой координации на металлоцентр лишь одной из двух $-\text{OMe}$ групп. В подтверждение сказанного, расстояние $\text{Co}(1) - \text{O}(2) = 3.5 \text{ \AA}$ соответствует сумме ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов ($3.5 \text{ \AA}$ [48]), тогда как $\text{Co}(1) - \text{O}(4) = 4.094 \text{ \AA}$ значительно превосходит указанную величину. В случае металлокомплекса **13** отсутствуют слабые взаимодействия между ионом Co^{III} и карбметокси-фрагментами, причем расположение их в пространстве различно: для одной $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ группы более короткий контакт с металлоцентром наблюдается в метоксильной части ($\text{Co}(1)\dots\text{O}(4) = 3.517 \text{ \AA}$), а для другой – в карбонильном фрагменте ($\text{Co}(1)\dots\text{O}(5) = 3.596 \text{ \AA}$). Для сравнения, четырехкоординационные производные Cu^{II} **2** и Ni^{II} **6** (см. разделы 2.2.2 и 2.2.3

главы II) характеризуются наличием слабой координации на ион металла обеих потенциально хемилабильных $-C(O)OMe$ групп за счет атомов кислорода $-C=O$ фрагментов.

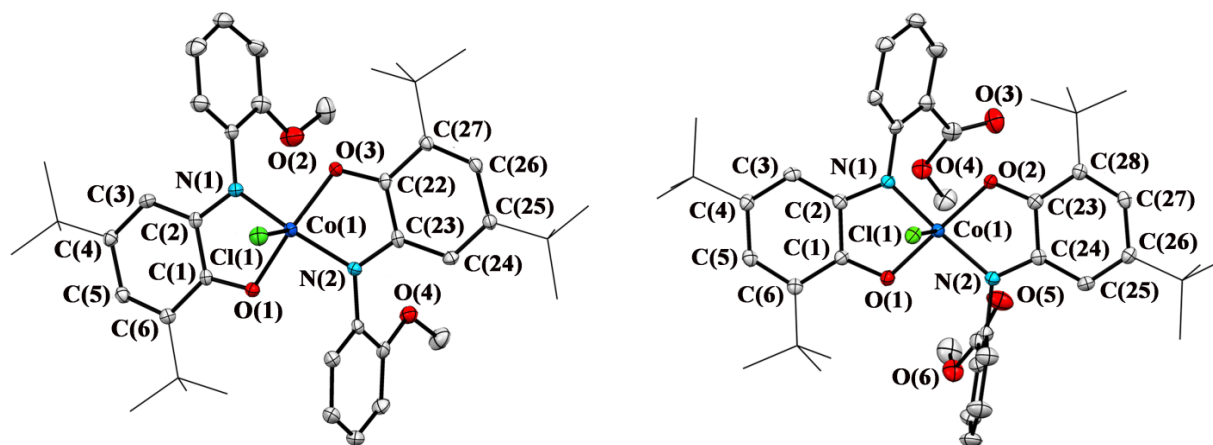


Рисунок 2.2.4.3. {2}. Молекулярные структуры комплексов **12** (слева) и **13** (справа). Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

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. В подтверждение сказанного, рассчитанные величины окислительных состояний лигандов в соединениях **11** – **13** весьма близки и принимают следующие значения: $MOS(11) = -0.96 \pm 0.05$ и $MOS(11) = -0.92 \pm 0.07$; $MOS(12) = -0.95 \pm 0.06$ и $MOS(12) = -0.83 \pm 0.07$; $MOS(13) = -0.90 \pm 0.04$ и $MOS(13) = -0.90 \pm 0.05$. Типичное для *o*-иминобензосемихинонов хиноидное искажение замещенных *трет*-бутильными группами фенильных колец характеризуется средними величинами «коротких» длин связей $C - C$, составляющими: $1.372(3) \pm 0.001 \text{ \AA}$ и $1.368(3) \pm 0.003 \text{ \AA}$ (для **11**); $1.371(4) \pm 0.001 \text{ \AA}$ и $1.362(4) \pm 0.002 \text{ \AA}$ (для **12**); $1.370(3) \pm 0.004 \text{ \AA}$ и $1.3695(3) \pm 0.0045 \text{ \AA}$ (для **13**). В свою очередь, «длинные» расстояния $C - C$ лежат в диапазонах $1.431(3) - 1.434(3) \text{ \AA}$ и $1.420(3) - 1.441(3) \text{ \AA}$ (для **11**); $1.419(4) - 1.432(4) \text{ \AA}$ и $1.420(4) - 1.438(4) \text{ \AA}$ (для **12**); $1.421(2) - 1.440(3) \text{ \AA}$ и $1.419(2) - 1.437(3) \text{ \AA}$ (для **13**). Как

известно, еще одной отличительной чертой анион-радикального окислительного состояния лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа выступают величины расстояний «углерод-гетероатом» хелатных циклов, промежуточные между таковыми для соответственных одинарных и двойных связей. Данная особенность также отмечается в случае соединений **11** – **13**: C – O = $1.297(3) \pm 0.001$ Å, C – N = $1.3445(3) \pm 0.0025$ Å (для **11**); C – O = $1.2925(3) \pm 0.0035$ Å, C – N = $1.343(4) \pm 0.002$ Å (для **12**); C – O = $1.2945(2) \pm 0.0005$ Å, C – N = $1.3435(3) \pm 0.0025$ Å (для **13**). Как было упомянуто, центральный ион кобальта в соединениях **11** – **13** трехвалентен, на что указывают длины связей «металл-гетероатом»: Co – O = $1.86205(16) \pm 0.00915$ Å, Co – N = $1.8693(19) \pm 0.0073$ Å (для **11**); Co – O = $1.87755(19) \pm 0.00225$ Å, Co – N = $1.8595(2) \pm 0.0005$ Å (для **12**); Co – O = $1.8598(15) \pm 0.0009$ Å, Co – N = $1.86365(14) \pm 0.00355$ Å (для **13**). Величины указанных расстояний отличаются лишь незначительным удлинением (~ 0.01 Å; $\sim 0.01 - 0.03$ Å) по сравнению с аналогичными длинами связей в подобных пятикоординационных производных Co^{III} с тетрагонально-пирамидальным координационным полиэдром, включающих в качестве заместителей хлорид-ион [87], а также галоидный алкил [86], соответственно.

Металлокомплексы **12** и **13** характеризуются лишь незначительным остаточным парамагнетизмом при $T = 300$ К, как было установлено в ходе измерений магнитной восприимчивости поликристаллических образцов соединений. Более того, для производного Co^{III} **12** был зарегистрирован ^1H ЯМР-сигнал при $T = 293$ К, позволяющий идентифицировать все присутствующие в соединении функциональные группы (см. раздел 3.2.3 главы III). 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.

2.2.4.4. Шестикоординационный гетеролигандный комплекс кобальта(III) на основе *o*-аминофенола, функционализированного –OMe группой [130]

Как было отмечено в разделе 2.2.4.1, при взаимодействии *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ с ацетилацетонатом Co^{II} было получено шестикоординационное гетеролигандное производное Co^{III} **14** в качестве минорного продукта. В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа, координационный полиэдр соединения N_2O_4 может быть описан как искаженный октаэдр, экваториальная плоскость которого образована атомами кислорода O(3) и O(3A) ацетилацетонатного лиганда и атомами азота N(1) и N(1A), принадлежащими *o*-иминобензосемихиноновым лигандным системам (рисунок 2.2.4.4.{1}). В свою очередь, атомы кислорода O(1) и O(1A) анион-радикальных лигандов находятся в апикальных позициях. Величины валентных углов вокруг металлоцентра близки к 90° . Примечательно, что оба координированных на металлоцентр лиганда характеризуются идентичными метрическими параметрами, детальный анализ которых однозначно свидетельствует о реализации анион-радикального окислительного состояния. В подтверждение сказанного, значения длин связей C(2) – O(1) и C(1) – N(1) = найдены равными 1.311(2) Å и 1.388(2) Å, соответственно, «короткие» расстояния C – C составляют 1.378 ± 0.002 Å. Валентные углы и длины связей для диолатного лиганда отвечают таковым для ацетилацетонатов Co^{III} [134].

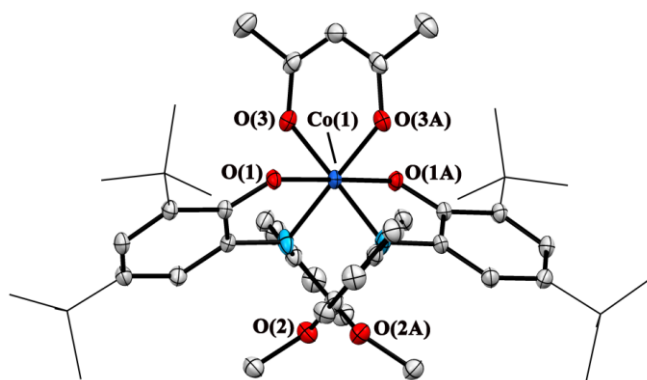


Рисунок 2.2.4.4.{1}. Молекулярная структура комплекса **14**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

2.2.5. Комплексы железа(III) и марганца(III)[135]

На примере координационных соединений Fe^{III} и Mn^{III} , синтезированных в рамках настоящей исследовательской работы на основе функционализированного –OMe группой *o*-аминофенола, показана значительная роль природы металлоцентра, определяющая возможность реализации спин-кроссовера в комплексе, а также проявления хемилабильных свойств редокс-активным лигандом *o*-иминобензохинонового типа.

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 2.2.4.3, глава II). Геометрия координационного полиэдра в соединениях Fe^{III} **15** (рисунок 2.2.5.{1}) и Mn^{III} **16** (рисунок 2.2.5.{2}) может быть описана как искаженная квадратно-пирамидальная ($\tau_5(\mathbf{15}) = 0.17$, $\tau_5(\mathbf{16}) = 0.15$ [34]).

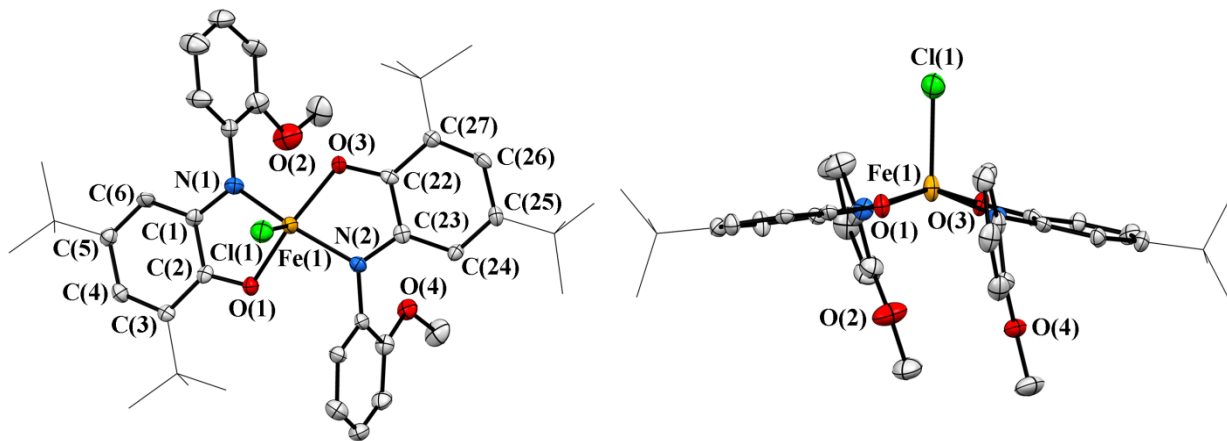


Рисунок 2.2.5.{1}. Молекулярная структура комплекса **15**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Атом хлора находится в апикальном положении, тогда как атомы кислорода и азота хелатных циклов двух лигандов лежат в основании пирамиды. Отклонение атома металла от плоскости основания пирамиды несколько больше, чем в случае кобальтового аналога **12**: 0.449 Å и 0.370 Å в комплексах Fe^{III} **15** и

Mn^{III} **16**, соответственно. Потенциально хемилабильные метокси-группы расположены по одну сторону от основания пирамиды. Примечательно, что расстояния между металлоцентром и атомами кислорода –OMe фрагментов неравноценны и превосходят сумму ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов (3.5 Å [48]): Mn(1) – O(2) = 3.577 Å, Mn(1) – O(4) = 4.179 Å; Fe(1) – O(2) = 3.666 Å, Fe(1) – O(4) = 4.222 Å.

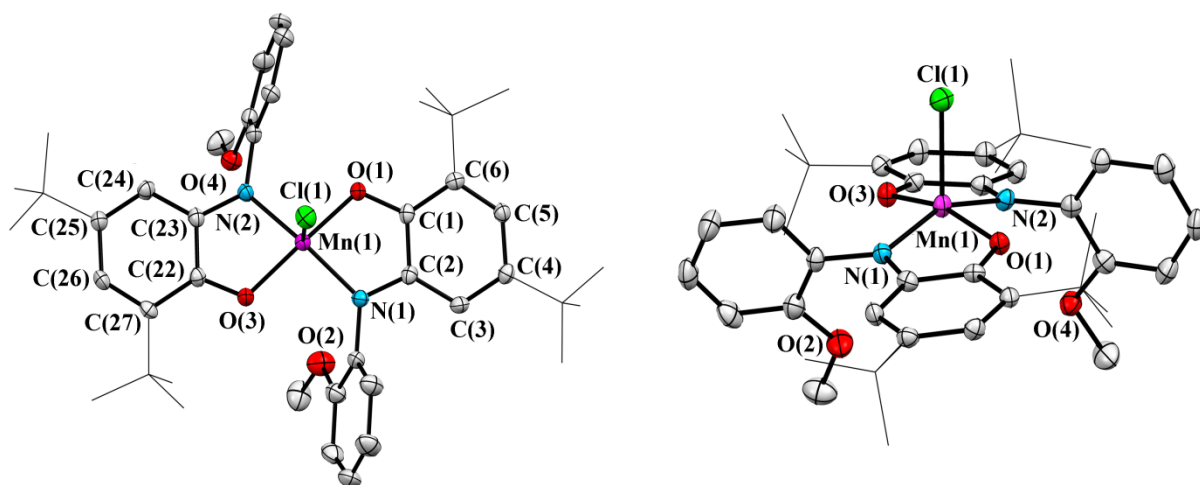


Рисунок 2.2.5.{2}. Молекулярная структура комплекса **16**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Фенильные кольца анилиновых частей лигандов в комплексах Fe^{III} **15** и Mn^{III} **16** сохраняют сопряжение, в то время как для фенильных колец с *трет*-бутильными заместителями характерен хиноидный тип искажения. Диапазон «длинных» расстояний C – C составляет 1.410(4) – 1.439(4) Å и 1.421(5) – 1.450(5) Å (для **15**), 1.416(4) – 1.426(4) Å и 1.421(4) – 1.434(4) Å (для **16**). Средние значения «коротких» длин связей C – C лежат в пределах, типичных для лигандов *о*-иминобензосемихинонового типа: 1.371(5) ± 0.009 Å и 1.3705(5) ± 0.0015 Å (для **15**); 1.3755(4) ± 0.0015 Å и 1.3715(4) ± 0.0055 Å (для **16**). Анион-радикальное окислительное состояние лигандных систем в соединениях Fe^{III} **15** и Mn^{III} **16** было подтверждено в ходе теоретического анализа метрических параметров: MOS(**15**) = –1.00 ± 0.04 и –0.89 ± 0.03 (для **15**), MOS(**16**) = –1.13 ± 0.05 и –1.07 ± 0.06. Величины расстояний C – O и C – N хелатных циклов являются промежуточными между таковыми для соответствующих одинарных и двойных связей, что

свойственно для *o*-иминобензосемихиноновой формы лигандов [16]: C – O = 1.2945(4) ± 0.0015 Å, C – N = 1.3505(4) ± 0.0095 Å (для **15**); C – O = 1.310(3) ± 0.004 Å, C – N = 1.3515(4) ± 0.0055 Å (для **16**).

Расстояния Mn – O = 1.8902(19) ± 0.0019 Å и Mn – N = 1.936(2) ± 0.002 Å (для **16**) незначительно отличаются от аналогичных длин связей в подобных производных Mn^{III} (средние значения составляют: Mn – O = 1.874 Å и Mn – N = 1.947 Å) [136, 137]. Напротив, длины связей «металл-гетероатом» (Fe – O = 1.9385(2) ± 0.0085 Å и Fe – N = 1.950(3) ± 0.001 Å) в комплексе Fe^{III} **15** имеют промежуточное состояние между таковыми, характерными для *o*-иминобензосемихиноновых производных высокоспинового (Fe – O = 1.963(1) ± 0.001 Å; Fe – N = 2.0415(2) ± 0.0005 Å) и среднеспинового состояний Fe^{III} ионов (Fe – O = 1.875(1) ± 0.006 Å; Fe – N = 1.885(2) Å) [98]. В дополнение, экспериментально определенные величины расстояний «металл-гетероатом» в координационном соединении Fe^{III} **15** лежат в интервале значений, вычисленных для высоко- и среднеспиновой структур посредством квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности (таблица 2.2.5.{1}).

Рассмотренная структурная особенность в комплексе Fe^{III} **15** обусловлена смешанным спиновым состоянием, присущим центральному иону Fe^{III} ($S_{Fe} = 5/2$ и $S_{Fe} = 3/2$): согласно данным Мёссбауэровской спектроскопии, высоко- и среднеспиновые формы находятся в соотношении 64%:36% при температуре проведения рентгеноструктурного эксперимента (T = 100 K) (см. ниже по тексту).

Высокотемпературное значение эффективного магнитного момента $\mu_{эфф}$ (T = 300 K) для комплекса Mn^{III} **16** составляет 3.37 μ_B , после чего наблюдается постепенное понижение кривой $\mu_{эфф}(T)$ до 3.05 μ_B при охлаждении поликристаллического образца до T = 20 K (рисунок 2.2.5.{3}, А). Ниже этой температуры происходит резкое падение значения $\mu_{эфф}$ до 2.52 μ_B (T = 2 K) вследствие существования межмолекулярных антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Таблица 2.2.5. {1}. Сравнение величин экспериментальных длин связей (Å), определенных в результате рентгеноструктурных экспериментов, для комплексов **15**, **16** и соответствующих теоретических значений, рассчитанных для структур, содержащих высокоспиновый Fe^{III} (**15**^{h.s.}) и среднеспиновый Fe^{III} (**15**^{i.s.}) ионы, высокоспиновый ион Mn^{III} (**16**^{h.s.}).

Длина связи, Å	15 (эксп.)	15 ^{h.s.} (выч.)	15 ^{i.s.} (выч.)	Длина связи, Å	16 (эксп.)	16 ^{h.s.} (выч.)
Fe(1)-O(1)	1.947(2)	1.992	1.912	Mn(1)-O(1)	1.8883(18)	1.921
Fe(1)-O(3)	1.930(2)	1.992	1.912	Mn(1)-O(3)	1.8921(19)	1.955
Fe(1)-N(1)	1.951(3)	2.078	1.923	Mn(1)-N(1)	1.934(2)	1.967
Fe(1)-N(2)	1.949(3)	2.078	1.923	Mn(1)-N(2)	1.938(2)	2.031
Fe(1)-Cl(1)	2.2433(11)	2.255	2.278	Mn(1)-Cl(1)	2.3044(9)	2.337
N(1)-C(1)	1.360(4)	1.339	1.350	N(1)-C(2)	1.357(3)	1.355
O(1)-C(2)	1.293(4)	1.292	1.301	O(1)-C(1)	1.314(3)	1.309
C(1)-C(2)	1.439(4)	1.459	1.443	C(1)-C(2)	1.426(4)	1.441
C(1)-C(6)	1.410(4)	1.423	1.418	C(2)-C(3)	1.416(4)	1.416
C(5)-C(6)	1.362(5)	1.373	1.376	C(3)-C(4)	1.377(4)	1.378
C(4)-C(5)	1.430(5)	1.436	1.433	C(4)-C(5)	1.426(4)	1.431
C(3)-C(4)	1.380(4)	1.381	1.383	C(5)-C(6)	1.374(4)	1.385
C(2)-C(3)	1.426(4)	1.434	1.431	C(1)-C(6)	1.426(4)	1.426
O(3)-C(23)	1.296(4)	1.292	1.301	O(3)-C(22)	1.306(3)	1.307
N(2)-C(22)	1.341(4)	2.078	1.350	N(2)-C(23)	1.346(4)	1.346
C(22)-C(23)	1.450(5)	1.459	1.443	C(22)-C(23)	1.434(4)	1.454
C(22)-C(27)	1.421(5)	1.423	1.418	C(23)-C(24)	1.423(4)	1.420
C(26)-C(27)	1.369(4)	1.373	1.376	C(24)-C(25)	1.366(4)	1.375
C(25)-C(26)	1.428(5)	1.436	1.433	C(25)-C(26)	1.421(4)	1.433
C(24)-C(25)	1.372(5)	1.381	1.383	C(26)-C(27)	1.377(4)	1.386
C(23)-C(24)	1.427(5)	1.434	1.431	C(22)-C(27)	1.423(4)	1.427

Характер экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для соединения Mn^{III} **16** согласуется с триплетным основным спиновым состоянием, при этом значения

$\mu_{\text{эфф}}$ в интервале 20 – 300 К несколько превышают теоретически рассчитанную величину (2.83 μ_B) для системы, содержащей один парамагнитный центр со спином $S = 1$ (при $g = 2$).

Реализация триплетного основного спинового состояния в комплексе Mn^{III} **16** может отвечать двум мультиспиновым структурам с различным типом связывания неспаренных электронов. Первая предполагает сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия между двумя *o*-иминобензосемихиноновыми радикалами ($S_R = 1/2$) и неспаренными электронами среднеспинового иона Mn^{III} (конфигурация d^4 , $S_{\text{Mn}} = 1$). Однако данные квантово-химических расчетов свидетельствуют в пользу существования другой электронной структуры соединения, согласно которой ожидается превалирование сильного антиферромагнитного связывания «металл-лиганд» и высокоспиновое состояние иона Mn^{III} (конфигурация d^4 , $S_{\text{Mn}} = 2$). Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для комплекса Mn^{III} **16** хорошо описывается моделью обменно-связанного тримера (гамильтониан $H = -2J(S_{R1}S_{\text{Mn}} + S_{\text{Mn}}S_{R2})$, где $S_{R1} = S_{R2} = 1/2$ – спины *o*-иминобензосемихиноновых радикалов, $S_{\text{Mn}} = 2$). Величина параметра антиферромагнитного связывания оценивается как превышающая $-J > 177 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что в отношении соединения Mn^{III} **16** приблизительная оценка значения J обусловлена наличием сильного антиферромагнитного связывания между парамагнитными центрами, что может затруднять точное определение данного параметра [53]. Понижение значений $\mu_{\text{эфф}}$ для обоих металлокомплексов в области низких температур вызвано наличием слабого антиферромагнитного межмолекулярного обменного связывания ($zJ \sim -1.3 \text{ см}^{-1}$) за счет π - π взаимодействия ($\approx 5 - 5.5 \text{ Å}$) между *o*-иминобензосемихиноновыми лигандами соседних молекул.

Высокотемпературное значение эффективного магнитного момента комплекса Fe^{III} **15** (рисунок 2.2.5.{3}, А) составляет $\mu_{\text{эфф}}(300 \text{ К}) = 3.8 \mu_B$, что согласуется с квадруплетным основным спиновым состоянием ($S = 3/2$) и близко к теоретически рассчитанной величине (3.87 μ_B) для системы с превалирующими

антиферромагнитными обменными взаимодействиями между неспаренными электронами двух анион-радикальных лигандов ($S_R = 1/2$) и высокоспинового иона Fe^{III} ($S_{\text{Fe}} = 5/2$). Монотонное понижение кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ до значения $\mu_{\text{эфф}}(5 \text{ K}) = 2.2 \mu_B$ при охлаждении поликристаллического образца обусловлено изменением спинового состояния металлоцентра ($S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$). Как результат, низкотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ приближается к величине $1.73 \mu_B$, 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». Уменьшение содержания доли ионов Fe^{III} в высокоспиновом состоянии ($\omega_{\text{h.s.}}$) в комплексе Fe^{III} **15** по мере понижения температуры находится в хорошем соответствии с данными Мёссбауэровской спектроскопии (рисунок 2.2.5.{3}, **В**), которая была выполнена с целью детального исследования изменений спинового состояния металлоцентра.

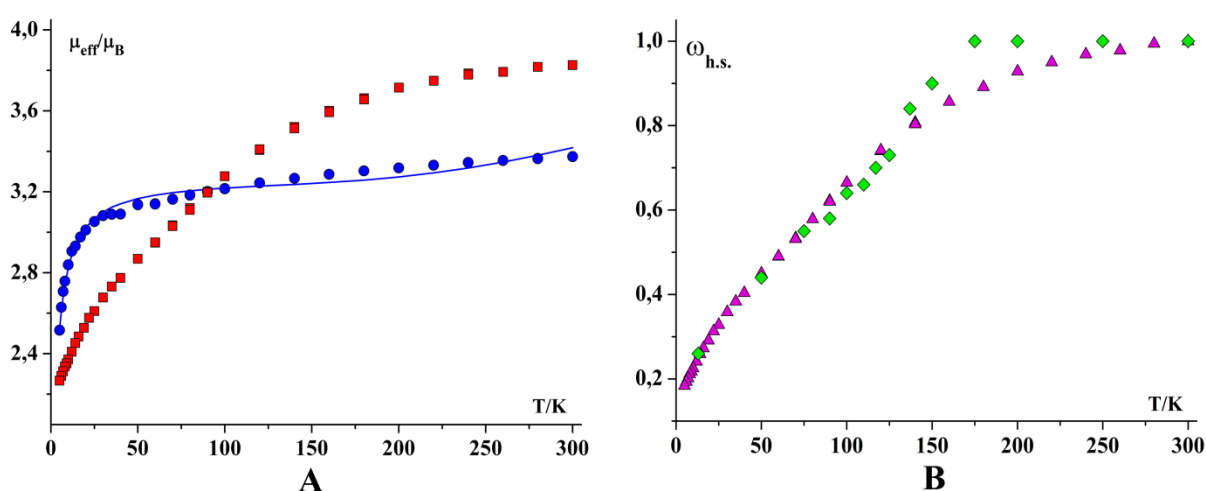


Рисунок 2.2.5.{3}. (А) Температурные зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллических образцов комплексов **15** (красный цвет) и **16** (синий цвет). Точками показаны экспериментальные кривые, линией – теоретическая зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для комплекса **16**. (В) Зависимость содержания высокоспиновой фракции соединения **15** от изменений температуры, согласно данным измерений магнитной восприимчивости (фиолетовый цвет) и Мёссбауэровской спектроскопии (зеленый цвет).

Характер мёссбауэровских спектров, зарегистрированных в температурном интервале 13 – 300 К, указывает на реализацию явления спин-кроссовера ($S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$) в соединении Fe^{III} **15** (рисунок 2.2.5.{4}). При $T = 175 - 300 \text{ K}$

спектры представляют собой единичные парамагнитные дублеты $D_{(h.s.)Fe(Cl)}$ со значительной асимметрией линий, характеризующиеся большими величинами изомерного сдвига ($\delta = 0.34 - 0.38$ мм/с), что свидетельствует о существовании исключительно высокоспиновых ионов Fe^{III} в указанном диапазоне температур.

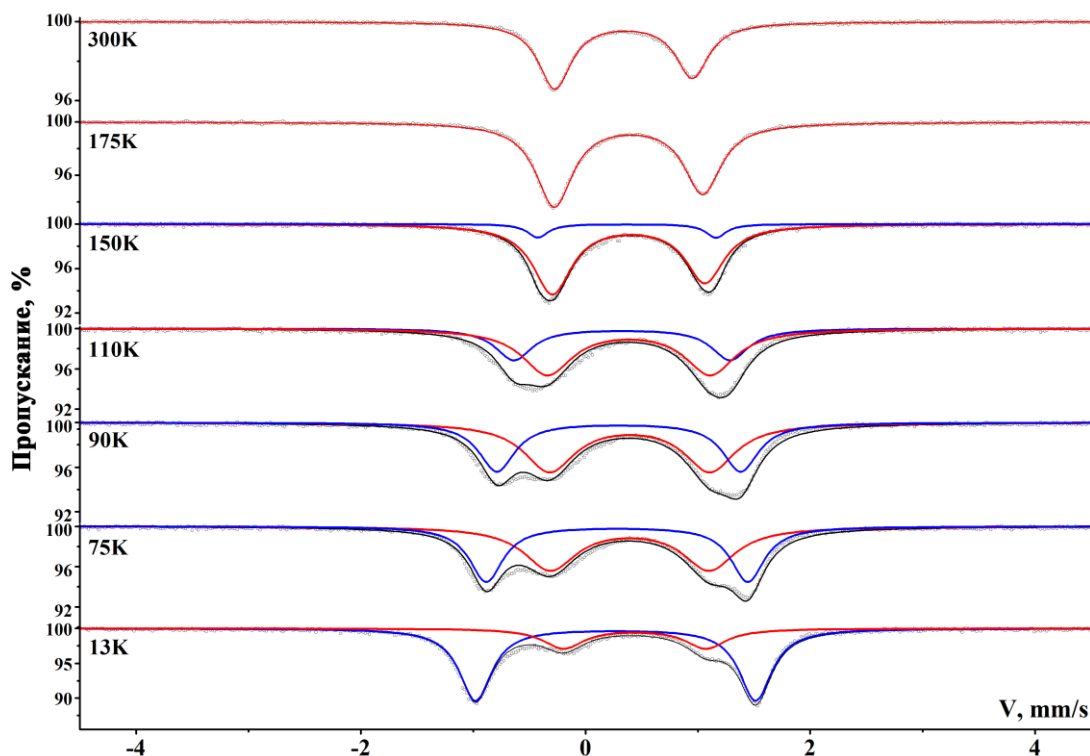


Рисунок 2.2.5. {4}. Мёссбауэровские спектры нулевого поля для комплекса **15** в диапазоне температур 13 - 300 К. Состояния металлоцентра с высоким и промежуточным спином представлены красной и синей линиями соответственно.

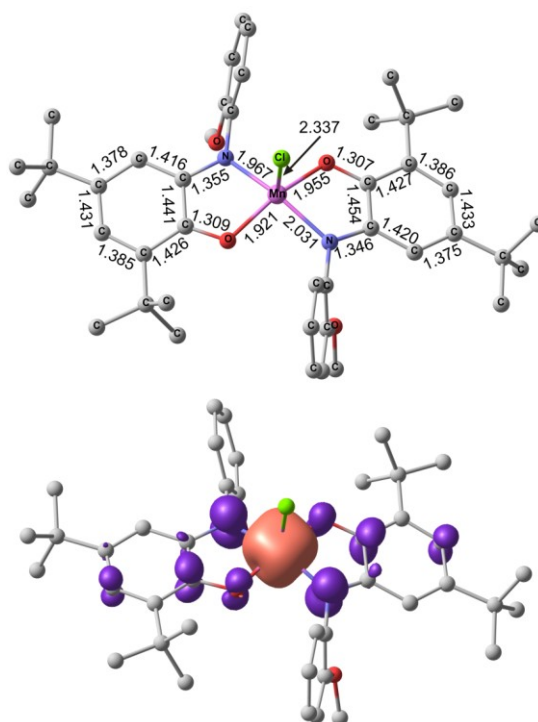
Охлаждение образца способствует монотонному возрастанию параметров мёссбауэровских спектров – изомерного сдвига (δ) и квадрупольного расщепления (Δ). При значениях температуры ниже $T = 175$ К дублетный сигнал $D_{(h.s.)Fe}$ становится симметричным, и наблюдается возникновение второго парамагнитного дублета $D_{(i.s.)Fe}$, отвечающего появлению фракции ионов среднеспинового Fe^{III} (изомерный сдвиг $\delta = 0.38$ мм/с). Относительное содержание ионов Fe^{III} , находящихся в высокоспиновом ($S_{Fe} = 5/2$) и среднеспиновом состояниях ($S_{Fe} = 3/2$), изменяется с понижением температуры: площадь дублета $D_{(h.s.)Fe}$ монотонно уменьшается, тогда как квадрупольный сигнал $D_{(i.s.)Fe}$ становится более интенсивным. Зарегистрированный при $T = 13$ К

мёссбауэровский спектр указывает на преобладание доли среднеспиновых ионов Fe^{III} в комплексе **15** в области низких температур, при этом примесь ионов Fe^{III} в высокоспиноспиновой электронной конфигурации невелика – соотношение 74%:26%, $_{\text{i.s.}}\text{Fe}^{\text{III}}/_{\text{h.s.}}\text{Fe}^{\text{III}}$. Соответствующие параметры изомерного сдвига и квадрупольного расщепления составляют $\delta = 0.27$ мм/с и $\Delta = 2.49$ мм/с для дублета $D(_{\text{i.s.}}\text{Fe})$; $\delta = 0.4$ мм/с и $\Delta = 1.27$ мм/с для дублета $D(_{\text{h.s.}}\text{Fe})$.

Для сравнения, среди опубликованных ранее пятикоординатных бис-*о*-иминобензосемихиноновых производных Fe^{III} , содержащих галоидные заместители (Cl^- , Br^- , I^-) [98, 99, 103], только металлокомплекс с иодид-ионом, а также одна из полиморфных модификаций соединения с Br^- заместителем демонстрирует явление спин-кроссовера ($S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$). Напротив, неизменность эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}} = 3.91 \mu_{\text{B}}$) в широком интервале температур ($T = 60 - 300$ K) характерна для аналогичного комплекса с хлорид-ионом. В дополнение, согласно данным Мёссбауэровской спектроскопии, при $T = 80$ K указанное соединение [99] содержит высокоспиновые ионы Fe^{III} с незначительной примесью фракции ионов Fe^{III} в среднеспиновой конфигурации. В противоположность этому, комплекс Fe^{III} **15** демонстрирует спин-кроссовер уже при $T = 150$ K, и процесс спинового перехода $S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$ не завершается даже при $T = 13$ K. В данном случае возможность осуществления спиновой трансформации обязана введению $-\text{OMe}$ групп в состав *о*-иминобензосемихинонов, которое вызывает ослабление силы поля лигандов.

Таким образом, данные Мёссбауэровской спектроскопии в совокупности с результатами измерений магнитной восприимчивости указывают на реализацию в комплексе Fe^{III} **15** дублетного основного спинового состояния ($S = 1/2$) при низких температурах и термически заселяемого квадруплетного ($S = 3/2$) состояния. Подобное магнитное поведение обусловлено сильным антиферромагнитным связыванием неспаренных электронов анион-радикальных лигандов ($S_{\text{R}} = 1/2$) и ионов Fe^{III} в среднеспиновой ($S_{\text{Fe}} = 3/2$) и высокоспиновой электронных конфигурациях ($S_{\text{Fe}} = 5/2$), соответственно.

С целью теоретического обоснования экспериментально наблюдаемых магнитных свойств, для координационных соединений Fe^{III} **15** и Mn^{III} **16** были выполнены квантово-химические вычисления методом функционала плотности с применением функционала B3LYP* и базиса 6-311++G(d,p). Согласно результатам расчетов, независимо от спинового состояния металлоцентра, структуры «broken symmetry» (BS) с антипараллельной ориентацией спинов неспаренных электронов иона металла и *o*-иминобензосемихиноновых лигандов (BS, $\alpha\beta\alpha$) обладают наименьшей полной энергией. Состояния с ожидаемыми антиферромагнитными взаимодействиями «лиганд-лиганд» (BS, $\beta\alpha\alpha$) располагаются выше по энергии. Наиболее энергетически невыгодными являются структуры с параллельной ориентацией спинов всех неспаренных электронов ($\alpha\alpha\alpha$).



свидетельствует об их неполном соответствии: определенные в ходе рентгеноструктурного эксперимента расстояния «металл-героатом» имеют промежуточные значения между таковыми, ожидаемыми для структур BS с высокоспиновым ($S_{\text{Fe}} = 5/2$) и среднеспиновым ($S_{\text{Fe}} = 3/2$) состояниями металлоцентра. Указанное расхождение экспериментальных и расчетных величин связано с явлением спин-кроссовера ($S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$), что подтверждают относительные энергии форм комплекса Fe^{III} **15**. Согласно данным расчетов, структура $_{\text{i.s.}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (BS, $\beta 3/2\beta$) предпочтительнее состояния $_{\text{h.s.}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (BS, $\beta 5/2\beta$) на 0.7 ккал/моль.

Расчеты параметров обменного взаимодействия J для координационных соединений Fe^{III} **15** и Mn^{III} **16** подтверждают превалирование сильного антиферромагнитного связывания между неспаренными электронами металлоцентра и *o*-иминобензосемихиноновых лигандов. Для структуры $_{\text{h.s.}}\text{Mn}^{\text{III}}$ (BS, $\beta 2\beta$) значение J составляет -622 см^{-1} , что не противоречит величине $-J > 177 \text{ см}^{-1}$, определенной в ходе анализа экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$. Обменные взаимодействия «лиганд-лиганд» в этом изомере также антиферромагнитные, но весьма слабые (-10 см^{-1}).

В отношении комплекса Fe^{III} **15** сильное антиферромагнитное связывание «металл-лиганд» ожидается как для структуры $_{\text{h.s.}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($\sim -400 \text{ см}^{-1}$), так и для изомера $_{\text{i.s.}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($\sim -900 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, обменные взаимодействия между анион-радикальными лигандами также носят антиферромагнитный характер. В частности, в случае изомера $_{\text{h.s.}}\text{Fe}^{\text{III}}$ отмечаются сильные обменные взаимодействия $J_{\text{R1-R2}} = -379 \text{ см}^{-1}$. Напротив, в структуре, включающей ион Fe^{III} в среднеспиновом состоянии ($S_{\text{Fe}} = 3/2$), магнитный обмен между *o*-иминобензосемихиноновыми лигандами значительно слабее: $J_{\text{R1-R2}} = -41 \text{ см}^{-1}$.

Посредством метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) было исследовано электрохимическое поведение соединений Fe^{III} **15** и Mn^{III} **16** в среде CH_2Cl_2 . В целом значения редокс-потенциалов пятикоординационных комплексов

Fe^{III} **15** и Mn^{III} **16** (таблица 2.2.5. {2}) смещены в анодную область по сравнению с координационным соединением Cu^{II} **4** (см. раздел 2.2.2, глава II).

Вольтамперограмма комплекса Mn^{III} **16** демонстрирует наличие двух последовательных одноэлектронных стадий в области анодных потенциалов (рисунок 2.2.5. {7}, А). Первый редокс-процесс имеет квазиобратимый характер и отвечает окислению *o*-иминобензосемихинонового лиганда, поскольку значение электрохимического потенциала достаточно близко с аналогичными данными по производному Fe^{III} **15** (таблица 2.2.5. {2}). Второй анодный пик слабовыражен и необратим по своей природе. На обратной ветви ЦВА в области положительных потенциалов наблюдаются пики восстановления продуктов, которые образовались в ходе химической стадии, следующей за процессом переноса электрона. Низкое отношение токов ($I_c/I_a = 0.4$) пиков для первого редокс-перехода подтверждает низкую стабильность электрогенерируемой монокатионной формы, которая далее подвергается химическим превращениям.

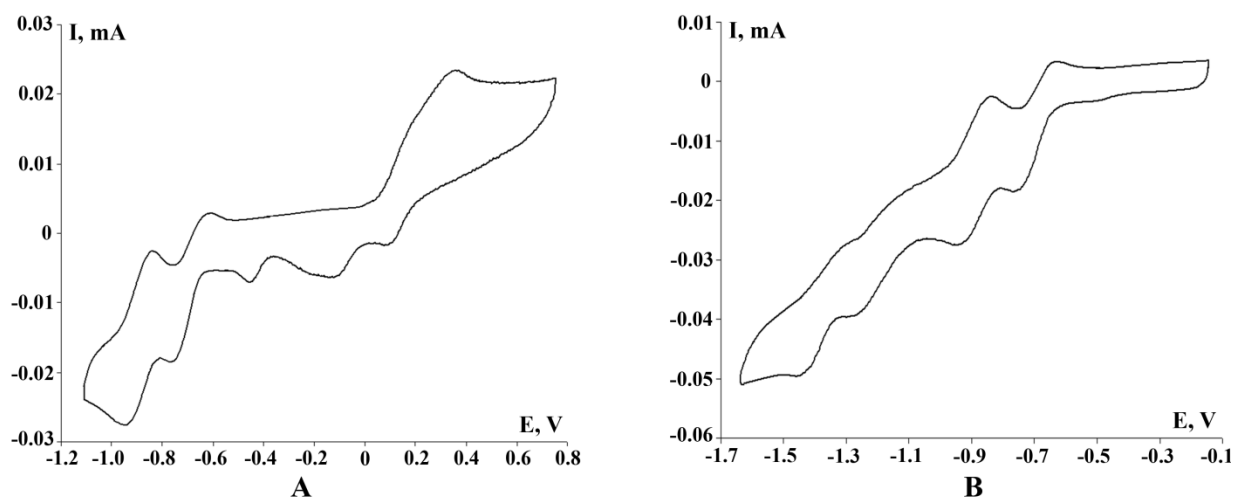


Рисунок 2.2.5. {7}. (А) Циклическая вольтамперограмма комплекса **16** (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 0.15 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ моль/л, аргон); (В) Циклическая вольтамперограмма комплекса **16** (развертка потенциала в катодную область) (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ моль/л, аргон).

В катодной области (при значениях потенциалов до -1.1 В) для соединения Mn^{III} **16** были зарегистрированы два хорошо разрешенных одноэлектронных пика восстановления. В первом случае происходит редокс-превращение *o*-

иминобензосемихинонового лиганда, о чем свидетельствует близость величины электрохимического потенциала первой волны восстановления с аналогичным параметром для комплекса Fe^{III} **15** (таблица 2.2.5.{2}). И, наоборот, второй катодный редокс-процесс может также включать электрохимическое превращение металлоцентра.

При развертке потенциала в катодную область наблюдаются два дополнительных квазиобратимых пика (-1.20 В; -1.40 В) (рисунок 2.2.5.{7}, **В**), отвечающих дальнейшему восстановлению анион-радикального лиганда и иона Mn^{III} . Близость значения потенциала (-1.40 В) с данными, полученными для медного аналога **4** (таблица 2.2.5.{2}), предполагает вовлечение в данный процесс органического лиганда.

Таблица 2.2.5.{2}. Электрохимические потенциалы комплексов исследуемых комплексов **15** и **16** (CH_2Cl_2 , $V = 0.2$ В/с, относительно ферроцена, $C = 10^{-3}$ моль/л, СУ-электрод, 0.15 М Bu_4NClO_4 , аргон). Сравнение с литературными данными.

№	Соединение	$E_{1/2}^{\text{Red.1}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Red.2}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Ox.1}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Ox.2}}$, В
15	$(\text{imSQ}^{\text{OMe}})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}$	-0.74	-2.04	0.18	0.67**
16	$(\text{imSQ}^{\text{OMe}})_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}$	-0.70	-0.89	0.16	0.35**
[106]*	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2$	-0.42	-1.48	0.48	1.06
4	$\text{Cu}(\text{imSQ}^{\text{OMe}})_2$	-0.96	-1.37	-0.22	0.51

*-сохранены оригинальные обозначения соединений в соответствующих литературных источниках; **- потенциалы пиков.

Вольтамперограмма комплекса Fe^{III} **15** характеризуется наличием четырех последовательных редокс-переходов (рисунок 2.2.5.{8}, **А**). В области отрицательных потенциалов регистрируются два квазиобратимых одноэлектронных пика. Первая катодная стадия в равной степени может быть обусловлена восстановлением как металлоцентра, так и о-иминобензосемихинонового лиганда. Однако значение потенциала данного процесса сопоставимо с аналогичными данными для соединения Mn^{III} **16**, что указывает в большей степени на участие анион-радикальной лигандной системы. Примечательно, что второй редокс-процесс восстановления значительно смещен в катодную область по сравнению с комплексом Mn^{III} **16** – подобное

электрохимическое поведение также свойственно для производного Cu^{II} **4** (см. раздел 2.2.2, глава II).

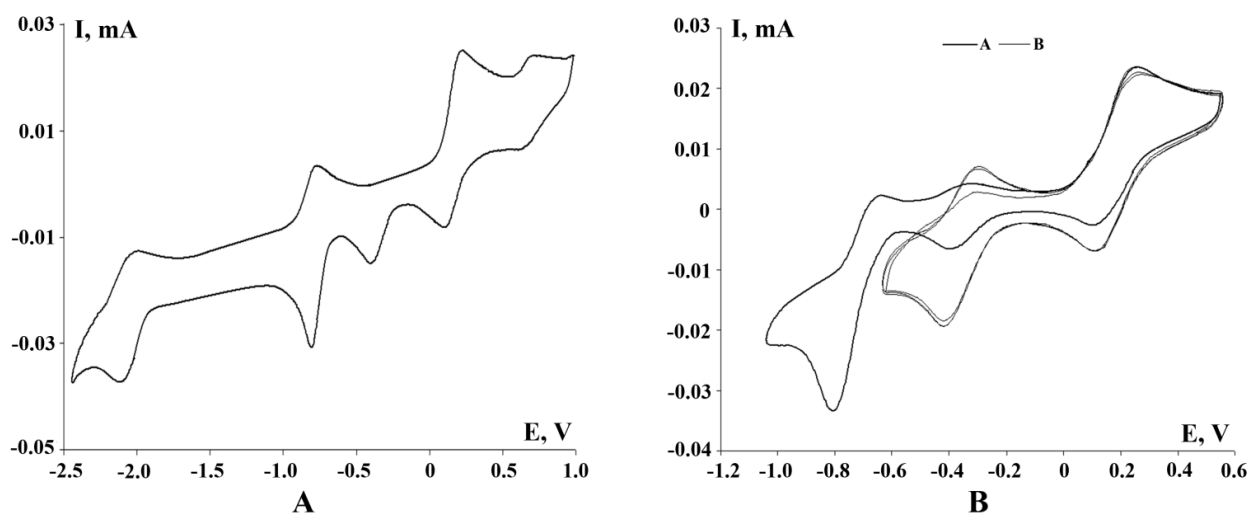


Рисунок 2.2.5.{8}. (А) Циклическая вольтамперограмма комплекса **15** (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 0.15 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ моль/л, аргон); (В) Циклическая вольтамперограмма комплекса **15** (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ моль/л, аргон) в диапазоне потенциалов от 0.55 до -1.05 В (линия А); от 0.55 до -0.64 В (линия В).

Электрохимическое окисление координационного соединения Fe^{III} **15** осуществляется в две стадии, первая из которых представляет собой квазиобратимый одноэлектронный редокс-процесс с участием *o*-иминобензосемихинонового лиганда. В результате окисления образуется относительно устойчивый монокатионный комплекс, тем не менее, в системе протекает химическая стадия, следующая за переносом электрона, и на обратной ветви вольтамперограммы комплекса Fe^{III} **15** фиксируется катодный пик ре-восстановления. Подача импульсов показала, что образующийся интермедиат **15'** окисляется квазиобратимо при потенциале полуволны $E_{1/2} = -0.35$ В (рисунок 2.2.5.{8}, В). Данное значение находится в том же диапазоне электрохимических потенциалов, что и восстановление монокатионной формы комплекса Cu^{II} **4** (таблица 2.2.5.{2}), содержащей координированную *o*-иминобензохиноновую форму лиганда. Смещение в катодную область потенциала восстановления электрогенерируемого дикатиона может быть обусловлено дополнительной координацией метокси-группы на металлоцентр (схема 2.2.5.{1}). Наличие

химической стадии, протекающей за процессом первого переноса электрона, приводит к снижению по току второй анодной стадии, характеризующей дальнейшее окисление второго редокс-активного лиганда.

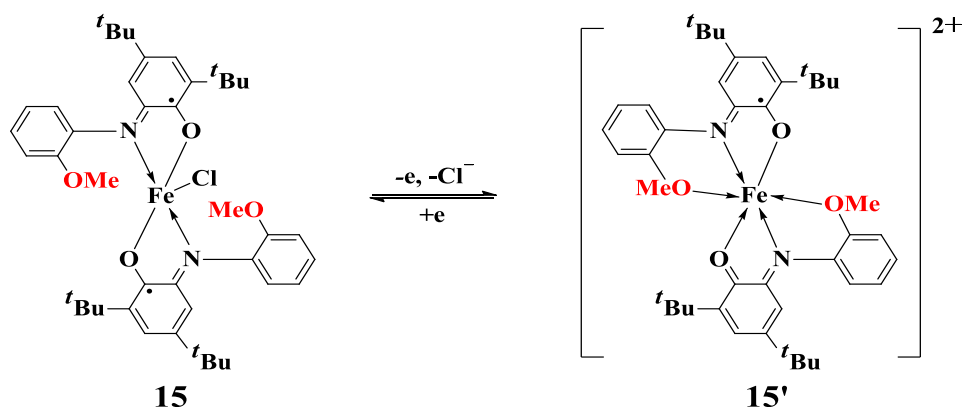


Схема 2.2.5.{1}

Таким образом, на примере комплекса Fe^{III} **15** показано, что координация потенциально хемилабильных $-\text{OMe}$ групп на металлоцентр, отсутствующая в нейтральной форме соединения, может быть достигнута путем электрохимического окисления. Примечательно, что природа центрального иона металла имеет значительное влияние на возможность реализации указанного выше взаимодействия, о чем свидетельствует электрохимическое поведение производного **16**, не предполагающее протекание аналогичной химической стадии после процесса переноса электрона.

Электронные спектры поглощения комплексов Fe^{III} **15** и Mn^{III} **16** были зарегистрированы в интервале длин волн 200 – 1100 нм в среде безводного CH_3CN (рисунок 2.2.5.{9}).

Соединение Fe^{III} **15** демонстрирует широкую полосу поглощения высокой интенсивности с максимумом при $\lambda = 758$ нм, а также два почти сливающихся друг с другом пика на границе ближней УФ-области и видимого диапазона спектра. Третья, наиболее интенсивная полоса поглощения была зафиксирована в ближней УФ-области при $\lambda = 286$ нм. В противоположность спектральному поведению, проявляемому комплексом Fe^{III} **15**, для производного Mn^{III} **16** характерно наличие слабо разрешенного уширенного сигнала, на который накладывается полоса поглощения низкой интенсивности с максимумом при $\lambda =$

475 нм. Кроме того, ближняя УФ-область электронного спектра поглощения для соединения Mn^{III} **16** содержит два пика при значениях длин волн 298 и 355 нм.

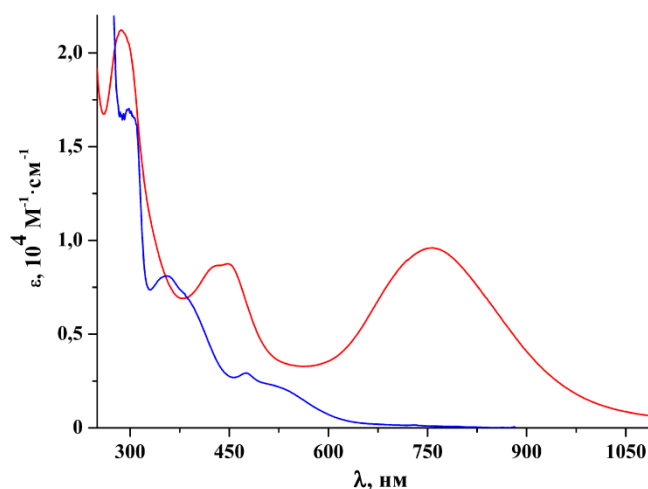


Рисунок 2.2.5.{9}. Электронные спектры поглощения комплексов **15** (красная линия) и **16** (синяя линия) в CH_3CN .

Таблица 2.2.5.{3}. Наиболее интенсивные полосы в электронных спектрах поглощения для металлокомплексов **15** и **16**. Сравнение с литературными данными.

№	Соединение	λ , нм [ϵ , $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
15	$(\text{imSQ}^{\text{OMe}})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}$	286 [2.12], 448 and 426 (слабо разрешен) [≈ 0.87], 758 [0.96]
16	$(\text{imSQ}^{\text{OMe}})_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}$	298 [1.7], 355 [0.81], 475 [0.29], 525 [0.22]
[94]	$\text{Mn}(\text{ISQ-Pr}^i)_2\text{Cl}$	396 [0.95], 474 [1.99], 617 [0.41], 675 [0.4], 839 [0.16]
[138]	$\text{Mn}(\text{ISQ-Pr}^i)_2(\text{THF})$	469 [0.17], 656 [0.1], 776 [0.11]
[98]	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{L}^{\text{ISQ}})_2$	290 [2.5], 350 [1.3], 455 [0.95], 760 [0.93]
[98]	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}(\text{L}^{\text{ISQ}})_2$	300 [1.4], 460 [0.8], 800 [0.8]
[94]	$\text{Fe}(\text{ISQ-Me})_2\text{Br}$	383 [0.85], 469 [0.99], 762 [1.09]
[98]	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{I}(\text{L}^{\text{ISQ}})_2$	305 [1.7], 480 [1.3], 550, 640 [0.95], 840 [0.6]

Ранее было показано, что для аналогичных пятикоординационных производных переходных металлов $(\text{imSQ})_2\text{M}^{\text{III}}\text{X}$ типа (где imSQ – *о*-иминобензосемихиноновый лиганд, X – галоидный заместитель) [1], наблюдаемые в диапазоне 700 – 800 нм высокоинтенсивные полосы поглощения отвечают электронным переходам «лиганд – лиганд» (LLCT). В свою очередь, появление сигналов в области 450 – 700 нм свидетельствует о реализации процесса переноса электрона с анион-радикального лиганда на металлоцентр (LMCT). В общем, характер электронных спектров поглощения, полученных для комплексов Fe^{III} **15** и Mn^{III} **16**, является весьма схожим с таковым для подобных *о*-иминобензосемихиноновых производных Mn^{III} и Fe^{III} (таблица 2.2.5. {3}).

2.3. РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d-РЯДА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ *О*-АМИНОФЕНОЛОВ

Предыдущие разделы главы II были посвящены синтезу, молекулярному строению, а также экспериментальному и теоретическому исследованию спектрального, электрохимического и магнитного поведения для нейтральных комплексов Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{III} , Fe^{III} и Mn^{III} на основе *о*-аминофенолов $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ (**I**), $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$ (**III**), $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)OMe}}$ (**VI**) и $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$ (**IX**) (схема 2.1. {1}, раздел 2.1, глава II). Посредством функционализации лигандных систем планировались определенные структурные модификации координационных соединений, и как следствие, предполагалась реализация сопутствующих изменений их физико-химических свойств, в первую очередь магнитных.

Однако, как было показано, введение в лиганд *о*-иминобензохинонового типа потенциально хемилабильных $-\text{C(O)OMe}$ и $-\text{C(O)Ph}$ групп, не привело к увеличению дентатности лиганда в нейтральных металлокомплексах **1** – **16**. Возникло предположение, что координации дополнительных функциональных групп на металлоцентр должен способствовать положительный заряд комплекса, в то время как генерирование отрицательного заряда должно выступать фактором,

препятствующим такому взаимодействию. В связи с вышесказанным, был проведен ряд окислительно-восстановительных превращений указанных соединений, направленных на тестирование хемилабильных свойств лигандов $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)OMe}}$ и $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$.

2.3.1. Окисление комплекса кобальта(III) на основе *o*-аминофенола, функционализированного –C(O)Ph группой[127]

Металлокомплекс **17** представляет собой ионное соединение, включающее монокатионную форму соответствующего нейтрального производного Co^{III} **9** (см. раздел 2.2.4.2, глава II), а также трифторметансульфонат-анион (схема 2.3.1.{1}).

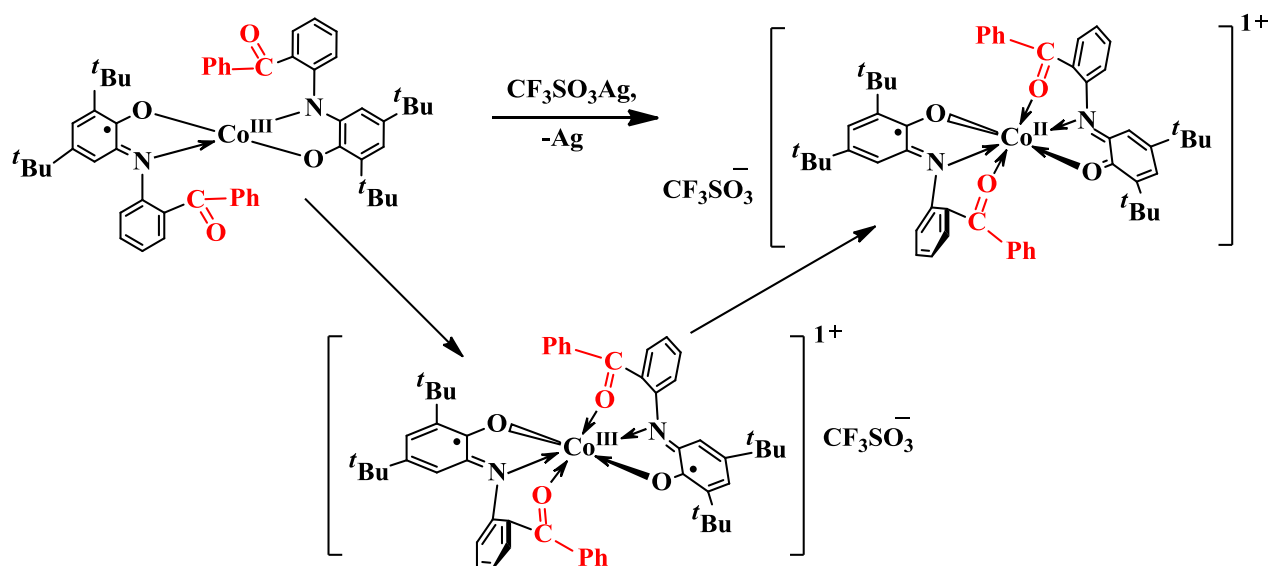


Схема 2.3.1.{1}

Катионная часть соединения характеризуется слабо искаженным тригонально-призматическим координационным полиэдром ($\varphi[139] = 1.91^\circ, 3.55^\circ, 5.40^\circ$ и $h = 2.57 \text{ \AA}$), образованным за счет двух тридентатных анион-радикальных лигандов (рисунок 2.3.1.{1}). Увеличение дентатности функционализированных лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа реализуется посредством координации на металлоцентр –C=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 ($1.97 \text{ \AA}$ [48]).

Примечательно, что длины связей $C(21) - O(2) = 1.237(5) \text{ \AA}$ и $C(48) - O(4) = 1.232(5) \text{ \AA}$ характеризуются небольшим удлинением ($\sim 0.01 - 0.02 \text{ \AA}$) по сравнению с типичным значением для карбонильной группы ($\sim 1.22 \text{ \AA}$). Таким образом, показано, что включение потенциально координирующих бензоильных фрагментов в состав редокс-активного лиганда *o*-иминобензохинонового типа способствует приобретению последним хемилабильных свойств.

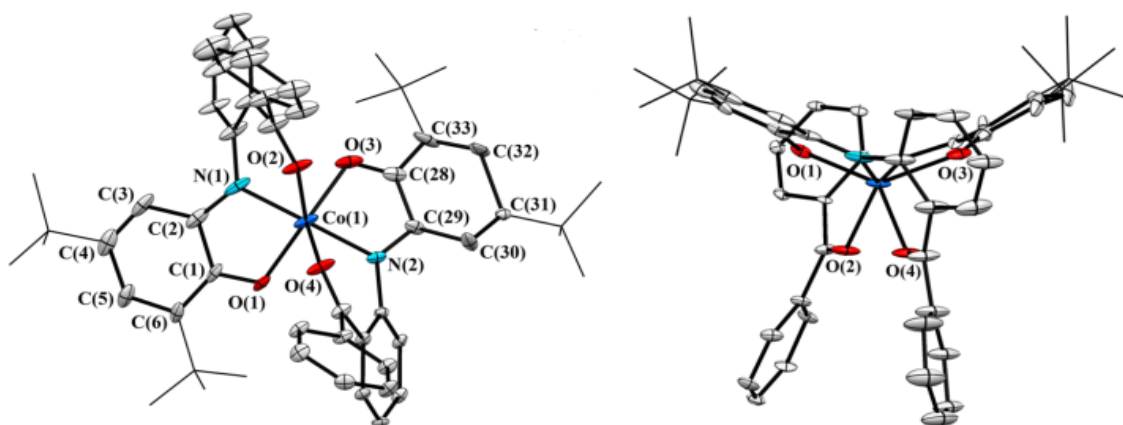


Рисунок 2.3.1.{1}. Молекулярная структура комплекса **17**. Атомы водорода и трифторметансульфонат-анион не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Важно отметить, что координационное соединение **17** является первым примером производных кобальта с аналогичными лигандными платформами, обладающих тригонально-призматическим координационным окружением металлоцентра. Как правило, подобные шестикординационные соединения характеризуются октаэдрическим/искаженно-октаэдрическим строением координационного узла (см. раздел 1.3, глава I). Превалирование геометрии октаэдра в указанных металлокомплексах обусловлено возможностью реализации оптимального расположения лигандов, позволяющего минимизировать взаимное отталкивание последних.

С другой стороны, геометрия тригональной призмы является характерной для ряда металлокомплексных соединений, содержащих в своем составе лигандные системы с жестким каркасом, например, трис-диоксиматные клатрохелаты, обладающие либо правильным тригонально-призматическим

координационным полиэдром (Co^{II} [140-144] и Co^{III} [145]), либо характеризующиеся геометрией координационного узла, промежуточной между тригонально-призматической и октаэдрической (Co^{II} [146] и Co^{III} [147-150]). Другими факторами, способствующими формированию тригонально-призматического координационного полиэдра, выступают структурные особенности кластеров с жесткой геометрией [151-153], а также стерическое экранирование металлоцентра, обусловленное присутствием в координационной сфере нескольких пространственно-затрудненных лигандов. В частности, нетипичное тригонально-призматическое окружение демонстрирует трис-оксалатное производное Co^{II} [154]. Кроме того, известно несколько примеров тригонально-призматических структур в ряду трис-лигандных производных кобальта, координированных редокс-активными лигандными платформами *o*-бензохинонового типа [155, 156]. Аналогично, в металлокомплексе **17** появление слабой координации объемных бензоильных фрагментов (помимо хелатных циклов лигандов) на ион Co^{II} , придает лигандам более жесткую структуру. Как следствие, в координационной сфере металла возникает напряжение, способствующее реализации слабо искаженной тригонально-призматической геометрии.

Как было упомянуто выше, ионное соединение **17** является продуктом одноэлектронного окисления производного Co^{III} **9** (см. раздел 2.2.4.2, глава II), включающего анион-радикальную и *o*-амидофенолятную формы лиганда $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$. Основываясь на ранее опубликованных примерах редокс-превращений подобных комплексов [6, 53], следовало ожидать модификации электронной структуры лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа с сохранением степени окисления иона комплексообразователя. Другими словами, катионная часть металлокомплекса **17** предположительно должна представлять собой бис-*o*-иминобензосемихиноновое производное Co^{III} . Однако, согласно детальному анализу метрических параметров, соединение **17** включает редокс-активные лигандные системы в двух окислительных состояниях – один имеет анион-

радикальную природу, а другой находится в *o*-иминобензохиноновой форме. В подтверждение сказанного, вычисленные значения $MOS(17) = -0.64 \pm 0.08$ и -0.45 ± 0.17 принимают промежуточные величины между таковыми, свойственными для указанных редокс-состояний лигандов (-1 и 0 , соответственно). Необходимо отметить, что фенильные кольца, примыкающие к хелатным циклам лигандов, имеют разную степень хиноидного искажения, и, как результат, усреднения соответственных длин связей C – C между обоими лигандами не происходит, в отличие от нейтрального производного Co^{III} **9**: расстояния C(3) – C(4) = 1.342(8) Å, C(5) – C(6) = 1.367(6) Å и C(30) – C(31) = 1.392(7) Å, C(32) – C(33) = 1.375(9) Å находятся в согласии с анион-радикальной и *o*-иминобензохиноновой формами лигандов, соответственно. В дополнение, длины связей C – N = $1.335(7) \pm 0.004$ Å, и тем более C – O = $1.2715(6) \pm 0.0085$ Å в координационном соединении **17** находятся в хорошем согласии с таковыми для металлокомплексов, содержащих аналогичные разноразряженные лиганды [25, 26, 84] (см. раздел 1.3, глава I). Немаловажным является существенное удлинение расстояний «кобальт-гетероатом» в комплексе **17** относительно соединения Co^{III} **9**: Co – O = $2.033(4) \pm 0.029$ Å и Co – N = $2.028(4) \pm 0.017$ Å. Данная структурная особенность указывает на двухвалентное состояние иона кобальта (конфигурация d^7), находящегося в тригонально-призматическом координационном окружении.

Таким образом, согласно анализу метрических параметров, полученных в результате рентгеноструктурного эксперимента, металлокомплекс **17** наиболее точно описывает структура, подразумевающая наличие иона Co^{II} , координированного лигандными системами в двух редокс-состояниях – анион-радикальном и нейтральном *o*-иминобензохиноновом. Следовательно, производное Co^{II} **17** представляет собой новый пример соединений, демонстрирующих явление редокс-индуцированного переноса электрона (RIET), и первый случай его наблюдения среди производных кобальта на основе лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа [131]. Реализация указанного явления возможна благодаря редокс-активной природе лигандных систем,

способных изменять свое окислительное состояние в координационной сфере металла. В данном случае *o*-иминобензосемихиноновый лиганд, окислившись одноэлектронно, (схема 2.3.1.{1}) привел к соответствующему восстановлению металлоцентра ($\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$).

Магнитное поведение металлокомплекса **17** было исследовано посредством измерения магнитной восприимчивости поликристаллического образца в температурном интервале 2 – 300 К (рисунок 2.3.1.{2}). Величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ составляет 3.26 μ_{B} при $T = 300$ К, затем наблюдается его постепенное уменьшение по мере понижения температуры с выходом на плато $\sim 3.05 \mu_{\text{B}}$ в диапазоне 50 – 150 К. Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ существенно меньше теоретически рассчитанной чисто спиновой величины (4.24 μ_{B} , $g = 2$) для системы двух невзаимодействующих парамагнитных центров – *o*-иминобензоиминобензосемихинонового радикала ($S_{\text{R}} = 1/2$) и высокоспинового иона Co^{II} ($S_{\text{Co}} = 3/2$). Необходимо отметить, что реализация указанного спинового состояния металлоцентра обусловлена его тригонально-призматическим координационным окружением. С другой стороны, значение эффективного магнитного момента в интервале температур 50 – 150 К находится в хорошем соответствии с теоретически ожидаемым (3.04 μ_{B}) для системы с сильными антиферромагнитными обменными взаимодействиями «металл-лиганд» ($g_{\text{Co}} = 2.15$), приводящими к триплетному основному спиновому состоянию соединения ($S = 1$). Анализ экспериментально наблюдаемой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$, выполненный с использованием модели обменно-связанного димера (гамильтониан $H = -2J_{\text{Co-R}} \cdot S_{\text{Co}} S_{\text{R}}$), учитывает также вклад межмолекулярных обменных взаимодействий (zJ') в приближении половинного поля. Следует отметить, что величина g -фактора для анион-радикального лиганда была фиксирована ($g = 2$) во избежание перепараметризации. Таким образом, магнитное поведение комплекса **17** характеризуется следующими параметрами: $J_{\text{Co-R}} = -161 (\pm 4) \text{ см}^{-1}$, $zJ' = -0.93 (\pm 0.02) \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{Co}} = 2.156 (\pm 0.003)$.

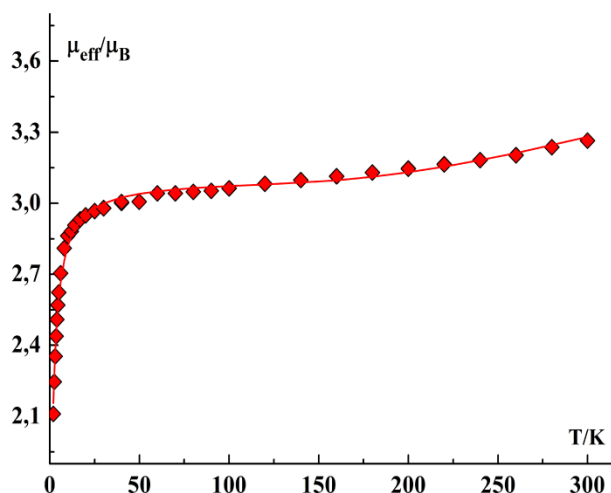


Рисунок 2.3.1.{2}. Экспериментально определенная температурная зависимость эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллического образца комплекса **17**.

Квантово-химическое исследование в рамках теории функционала плотности было выполнено для комплекса **17** с целью теоретического обоснования экспериментально установленной молекулярной и электронной структуры. Оптимизация геометрии была осуществлена на квинтетной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) с использованием в качестве стартовой геометрии данных рентгеноструктурного анализа, исходя из предположения о присутствии в комплексе двухвалентного кобальта. Найденная структура **17'** (рисунок 2.3.1.{3}), аналогично определенному в результате рентгеноструктурного эксперимента молекулярному строению соединения **17**, характеризуется слабо искаженным тригонально-призматическим координационным полиэдром. Следует отметить, что при расчетах не был учтен эффект упаковки молекул в кристалле, как и в случае квантово-химического исследования металлокомплекса **9**, что объясняет превышение вычисленных значений длин связей Co – O и Co – N по сравнению с экспериментальными величинами. Распределение спиновой плотности свидетельствует о присутствии трех неспаренных электронов на металлоцентре (Co^{II}), а также о наличии еще одного электрона, делокализованного по лигандной системе. Таким образом, результаты квантово-химического исследования подтверждают электронную структуру металлокомплекса **17** ($\text{imQ} - \text{HS}^{\text{II}}\text{Co} - \text{imSQ}$)⁺, определенную в ходе рентгеноструктурного эксперимента и измерений

магнитной восприимчивости, и, как следствие, доказывают реализацию явления редокс-индуцированного переноса электрона (RIET). Найденное значение параметра обменных взаимодействий $J_{\text{Co-R}} = -295 \text{ см}^{-1}$ соответствует сильному антиферромагнитному связыванию неспаренных электронов *o*-иминобензосемихинонового радикала ($S_{\text{R}} = 1/2$) и высокоспинового иона Co^{II} ($S_{\text{Co}} = 3/2$).

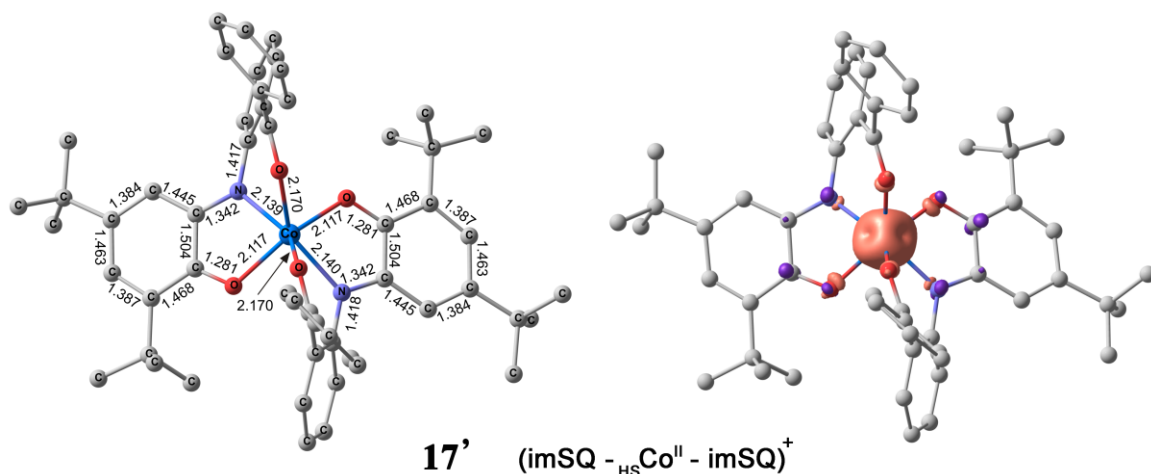


Рисунок 2.3.1.{3}. Оптимизированная геометрия высокоспинового состояния (слева) и распределение спиновой плотности в наиболее стабильном состоянии BS (справа) для комплекса **17**, рассчитанные методом функционала плотности (базис B3LYP*/6-311++G(d,p)).

Электронный спектр поглощения для ионного соединения **17** был зарегистрирован в среде безводного ТГФ в инертных условиях в диапазоне длин волн 200 – 2200 нм (рисунок 2.3.1.{4}).

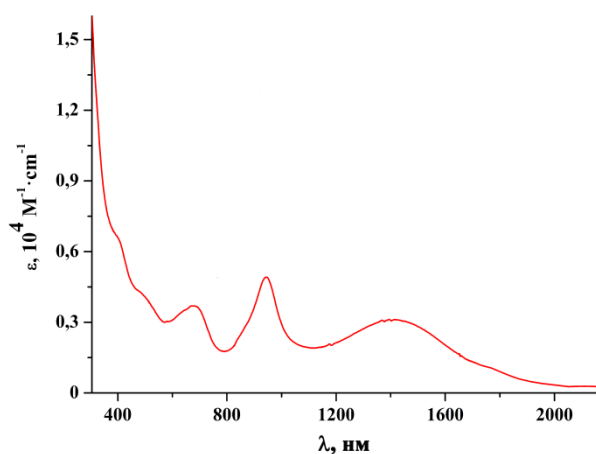


Рисунок 2.3.1.{4}. Электронный спектр поглощения комплекса **17** в ТГФ.

Полосы поглощения высокой интенсивности с максимумами при $\lambda = 678$ нм и $\lambda = 944$ нм демонстрируют незначительное смещение по сравнению с аналогичными сигналами, обнаруженными для нейтрального металлокомплекса **9** (690 и 946 нм, соответственно). Примечательно, что наличие в спектре широкой полосы поглощения с максимумом $\lambda = 1416$ нм является отличительной чертой анионных соединений, содержащих лиганды *o*-иминобензохинонового типа в разных редокс-состояниях (см. раздел 1.3, глава I).

2.3.2. Окисление комплексов меди(II) и никеля(II) на основе *o*-аминофенолов, функционализированных $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ и $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ группами

Ионные соединения Cu^{II} **18**, Ni^{II} **19** на основе лиганда $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}(\text{O})\text{Ph}}$ (рисунок 2.3.2.{1}) и Ni^{II} **20** на базе *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}(\text{O})\text{OMe}}$ являются дикатионными формами нейтральных комплексов Cu^{II} **1**, Ni^{II} **6** и **7** (см. разделы 2.2.2 и 2.2.3, глава II), соответственно, содержащими в качестве противоионов по два трифторметансульфонат-аниона. Необходимо отметить, что в структурах полученных ионных металлокомплексов **18** – **20** открывшиеся за счет изменения заряда вакантные места в координационной сфере металла заняли молекулы воды. Очевидно, соединения весьма чувствительны к следовым количествам влаги, присутствующим в трифторметансульфонате Ag^{I} . Таким образом, генерирование положительного заряда комплекса не привело к увеличению дентатности лиганда за счет появления координационного взаимодействия $-\text{C}=\text{O}$ фрагментов бензоильных и карбоксильных групп с металлоцентром в соединениях **18** – **20**: расстояния $\text{Cu}(1)\dots\text{O}(2) = 3.811 \text{ \AA}$ (для **18**); $\text{Ni}(1)\dots\text{O}(2) = 3.909 \text{ \AA}$ (для **19**); $\text{Ni}(1)\dots\text{O}(3) = 3.680 \text{ \AA}$ и $\text{Ni}(1)\dots\text{O}(5) = 3.656 \text{ \AA}$ (для **20**) превосходят сумму ван-дер-ваальсовых радиусов для атомов Cu и O ($3.4 \text{ \AA}$ [48]), а также Ni и O ($3.5 \text{ \AA}$ [48]). Для сравнения, бис-*o*-иминобензосемихиноновое производное Ni^{II} **6** на основе *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}(\text{O})\text{OMe}}$ характеризуется слабой координацией кислорода $-\text{C}=\text{O}$ фрагментов на ион Ni^{II} ($\text{Ni}(1)\dots\text{O}(2) = 3.194 \text{ \AA}$). Однако в случае

нейтральных аналогов Cu^{II} **1** и Ni^{II} **7** (см. разделы 2.2.2 и 2.2.3, глава II) отмечается значительное удлинение указанных расстояний: $\text{Cu}(1)\dots\text{O}(2) = 5.411 \text{ \AA}$ (для **1**) и $\text{Ni}(1)\dots\text{O}(2) = 5.342 \text{ \AA}$ (для **7**). Подобный факт обусловлен структурными модификациями в ионных комплексах **18** – **20** относительно исходных нейтральных производных Cu^{II} **1**, Ni^{II} **6** и **7**, выражающимися в изменении расположения потенциально хемилабильных $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ и $-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ групп в элементарной ячейке. В дополнение, в координационных соединениях **18** – **20** наблюдается слабое взаимодействие между атомами кислорода, содержащимися в координированных молекулах воды, а также в бензоильных и карбоксильных фрагментах лигандов: расстояния $\text{O}(1\text{Q})\dots\text{O}(2) = 2.701 \text{ \AA}$ (для **18**); $\text{O}(1\text{Q})\dots\text{O}(2) = 2.768 \text{ \AA}$ (для **19**); $\text{O}(8)\dots\text{O}(3) = 2.700 \text{ \AA}$ и $\text{O}(7)\dots\text{O}(5) = 2.731 \text{ \AA}$ (для **20**) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для данных элементов ($3 \text{ \AA}$ [48]).

Для дикатионных частей указанных металлокомплексов свойственно октаэдрическое N_2O_4 окружение ионов Cu^{II} и Ni^{II} с центросимметричным расположением (в случае соединений Cu^{II} **18** и Ni^{II} **19**, являющихся структурными аналогами) органических лигандов. Молекулы воды сосредоточены в апикальных координационных позициях, а экваториальная плоскость октаэдрического полиэдра включает гетероатомы (O и N) хелатных циклов обоих *o*-иминобензохинонов, имеющих *транс*-конфигурацию относительно металлоцентра. Примечательно, что планарное расположение лигандов в комплексах Cu^{II} **18** и Ni^{II} **19** (рисунок 2.3.2.{1}) сохраняется, аналогично исходным нейтральным производным Cu^{II} **1** и Ni^{II} **7**: двугранный угол между плоскостями *o*-иминобензохинонов составляет 0° . Напротив, для координационного соединения Ni^{II} **20** данная величина равна 2.31° , и, кроме того, наблюдается небольшое отклонение иона Ni^{II} от образованной гетероатомами экваториальной плоскости ($0.007 \text{ \AA}$), в отличие от производных Cu^{II} **18** и Ni^{II} **19**. Следует отметить, что непосредственно сами органические лиганды обладают слабо искаженным планарным строением, о чем свидетельствуют величины

двугранных углов между плоскостями хелатных циклов и примыкающих к ним фенильных колец: 5.1° (для **18**), 3.7° (для **19**), 11.76° и 13.6° (для **20**).

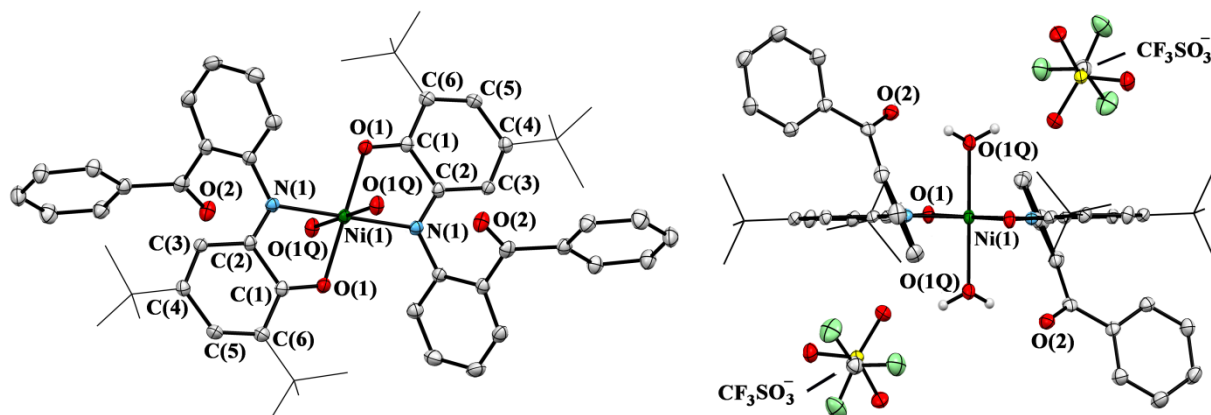


Рисунок 2.3.2.{1}. Молекулярная структура комплекса **19**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Расстояния C – O и C – N в металлокомплексах **18** – **20** характеризуются значениями, типичными для двойных связей данного типа: C(1) – O(1) = 1.219(4) Å и C(2) – N(1) = 1.287(4) Å (для **18**); C(1) – O(1) = 1.231(2) Å и C(2) – N(1) = 1.287(2) Å (для **19**); C – O = $1.235(2) \pm 0.001$ Å, и C – N = $1.2915(2) \pm 0.0005$ Å (для **20**). Хиноидное искажение с альтернированием расстояний C – C, характерное для нейтральной *o*-иминобензохиноновой формы лигандов [26], наблюдается в случае замещенных *трет*-бутильными группами фенильных колец. Средние значения «коротких» длин связей C – C составляют $1.347(4) \pm 0.002$ Å (для **18**); $1.342(2) \pm 0.001$ Å (для **19**); $1.349(3) \pm 0.002$ Å и $1.3485(3) \pm 0.0015$ Å (для **20**). Величины «длинных» связей C – C лежат в следующих пределах: 1.431(4) – 1.532(4) Å (для **18**); 1.435(2) – 1.515(2) Å (для **19**); 1.433(3) – 1.522(3) Å и 1.434(3) – 1.524(3) Å (для **20**). Количественная оценка окислительного состояния лигандов (MOS) в комплексах **18** – **20** подтверждает координацию их на металлоцентр в виде нейтральных *o*-иминобензохиноновых редокс-форм исходных *o*-аминофенолов: MOS(**18**) = 0.20 ± 0.06 ; MOS(**19**) = 0.10 ± 0.03 ; MOS(**20**) = 0.11 ± 0.02 . Важно отметить, что примеры подобных бис-*o*-иминобензохиноновых производных в ряду комплексов Ni^{II} [6, 53] и Cu^{II} немногочисленны [16, 43, 45, 46]. Среди

производных Cu^{I} известно димерное соединение, в котором на каждый из двух металлоцентров скоординирован редокс-активный лиганд в нейтральной *o*-иминобензохиноновой форме [157]. Значения длин связей «металл-гетероатом» отвечают двухвалентному состоянию металлоцентров (Cu^{II} , Ni^{II}), координированных лигандами в рассмотренном выше окислительном состоянии: $\text{Cu}(1) - \text{O}(1) = 2.309(2) \text{ \AA}$, $\text{Cu}(1) - \text{N}(1) = 2.0005 \pm 0.0005(2)$ (для **18**); $\text{Ni}(1) - \text{O}(1) = 2.0372(12) \text{ \AA}$, $\text{Ni}(1) - \text{N}(1) = 2.0389(14)$ (для **19**); $\text{Ni} - \text{O} = 2.04135(13) \pm 0.00345 \text{ \AA}$, $\text{Ni} - \text{N} = 2.0606(16) \pm 0.0065$ (для **20**).

Магнитное поведение ионного соединения Ni^{II} **19** (рисунок 2.3.2.{2}) отвечает триплетному основному состоянию ($S = 1$) системы, обусловленному присутствием парамагнитного высокоспинового иона Ni^{II} (конфигурация d^8 , $S_{\text{Ni}} = 1$).

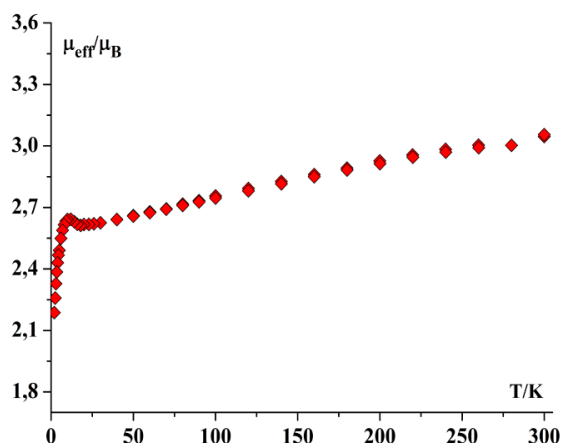


Рисунок 2.3.2.{2}. Экспериментально определенная температурная зависимость эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для поликристаллического образца комплекса **19**.

Высокотемпературное значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(300 \text{ К}) = 3.05 \mu_B$ превышает теоретически рассчитанное $\mu_{\text{эфф}} = 2.83 \mu_B$ (при $g = 2$). Очевидное, данное обстоятельство обусловлено отличием величины *g*-фактора от чисто спинового значения ($g > 2$), что типично для иона Ni^{II} . По мере охлаждения поликристаллического образца комплекса Ni^{II} **19** наблюдается плавное понижение кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ от $3.05 \mu_B$ до $2.61 \mu_B$ в диапазоне температур 300 – 18 К, после чего незначительный рост величины эффективного магнитного момента

до 2.64 μ_B (при $T = 12$ K) сменяется достаточно резким падением до значения 2.19 μ_B (при $T = 2$ K).

На основании результатов измерений магнитной восприимчивости можно заключить, что ион Ni^{II} в дикатионном комплексе **19** перешел в высокоспиновое состояние ($S_{Ni} = 1$) по сравнению с диамагнитной низкоспиновой формой ($S_{Ni} = 0$), содержащейся в нейтральном бис-*o*-иминобензосемихиноновом аналоге Ni^{II} **7** (см. раздел 2.2.3, глава II). Причиной тому – изменение координационного окружения металлоцентра с планарного на октаэдрическое вследствие открывшихся вакантных мест в его координационной сфере за счет генерирования положительного заряда комплекса.

2.3.3. Восстановление комплекса никеля(II) на основе *o*-аминофенола, функционализированного $-C(O)Ph$ группой

Продуктом одноэлектронного восстановления кобальтоценом комплекса Ni^{II} **7** (см. раздел 2.2.3, глава II) является ионное соединение Ni^{II} **21**, содержащее катион кобальтициния в качестве противоиона. Моноанионное производное **21** обладает слабым тетраэдрическим искажением плоскоквадратной геометрии координационного полиэдра ($\tau_4(\mathbf{21}) = 0.05$ [18, 19]), однако характеризуется значительным отклонением лигандных систем от планарности в противоположность планарному строению исходного нейтрального аналога Ni^{II} **7**: двугранный угол между плоскостями лигандов равен 17.91° (рисунок 2.3.3.{1}). Другое существенное отличие комплекса **21** от исходного бис-*o*-иминобензосемихинонового производного **7** заключается в сохранении слабой координации на ион Ni^{II} только одной из двух бензоильных групп. При этом данное взаимодействие представлено лишь одним слабым контактом $C(27) \dots Ni(1) = 3.245 \text{ \AA}$, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов ($3.7 \text{ \AA}$ [48]).

В соответствии с данными циклической вольтамперометрии для исходного металлокомплекса **7**, в моноанионном производном **21** предполагается существование лигандных систем в двух различных редокс-состояниях – анион-радикальном и депротонированном *o*-амидофенолятном. Однако метрические параметры обоих лигандов, определенные в результате рентгеноструктурного эксперимента, почти идентичны и принимают промежуточное значение между анион-радикальной и дианионной формами. Кроме того, усреднение наблюдается и для теоретически вычисленных значений окислительных состояний координированных лигандных систем ($MOS(21) = -1.59 \pm 0.05$ и -1.54 ± 0.07). Как следствие, примыкающие непосредственно к хелатным циклами фенильные кольца обладают слабым хиноидным искажением. Так, «короткие» длины связей C – C характеризуются следующими средними величинами: $1.390(4) \pm 0.004$ Å и $1.3925(4) \pm 0.0125$ Å, в то время как «длинные» расстояния варьируются в диапазоне $1.409(4) - 1.411(4)$ Å и $1.409(4) - 1.414(4)$ Å.

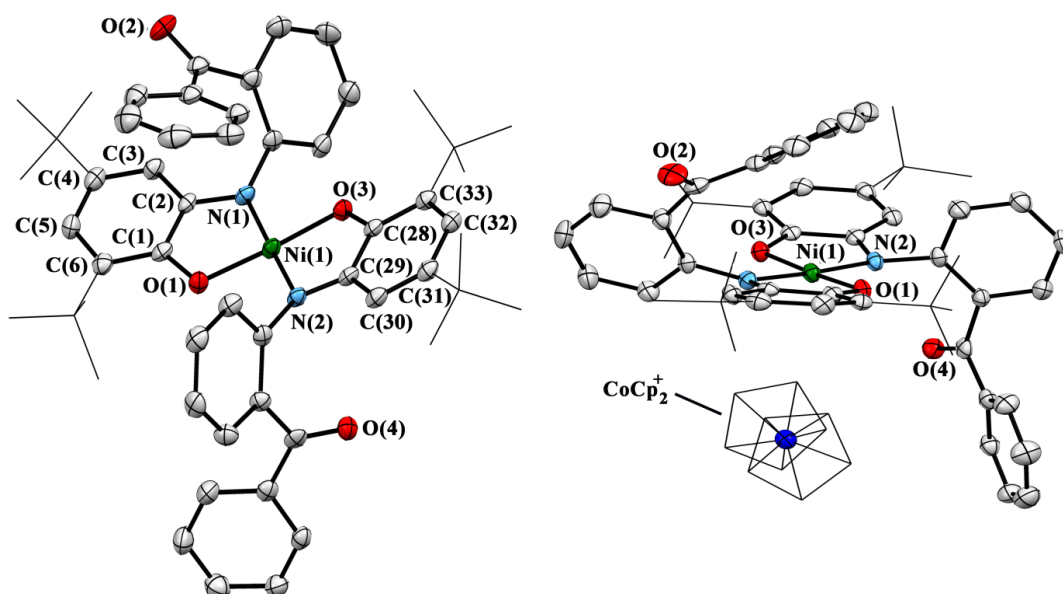


Рисунок 2.3.3.{1}. Молекулярная структура комплекса **21**. Атомы водорода не показаны. Приведены тепловые эллипсоиды атомов с 50% вероятностью.

Для расстояний C – O и C – N в соединении **21** характерно удлинение на ~ 0.02 Å относительно таковых в бис-*o*-иминобензосемихиноновом комплексе **7**, как результат одноэлектронного восстановления одного анион-радикального лиганда

до *o*-амидофенолятной формы: $C - O = 1.340(3) \pm 0.004 \text{ \AA}$, $C - N = 1.377(3) \pm 0.002 \text{ \AA}$. Двухвалентное состояние центрального иона никеля подтверждают значения длин связей $Ni - O = 1.8458(18) \pm 0.0019 \text{ \AA}$, $Ni - N = 1.855(2) \pm 0.002 \text{ \AA}$, однако и в этом случае отмечается некоторое удлинение данных расстояний ($\sim 0.01 \text{ \AA}$) в сравнении с нейтральным производным **7**, а также комплексами Ni^{II} **5**, **6** и **8** (см. раздел 2.2.3, глава II).

С целью однозначного определения основного спинового состояния, и, как следствие, для установления характера превалирующих обменных взаимодействий, обуславливающих электронную структуру соединения, был зарегистрирован анизотропный ЭПР-спектр (рисунок 2.3.3.{2}) поликристаллического образца ионного соединения **21** ($T = 150 \text{ K}$). Полученный ЭПР-сигнал с ромбической симметрией g -тензора ($g_1 = 2.099$, $g_2 = 2.011$, $g_3 = 2.000$) в целом отвечает наличию неспаренного электрона на органическом лиганде.

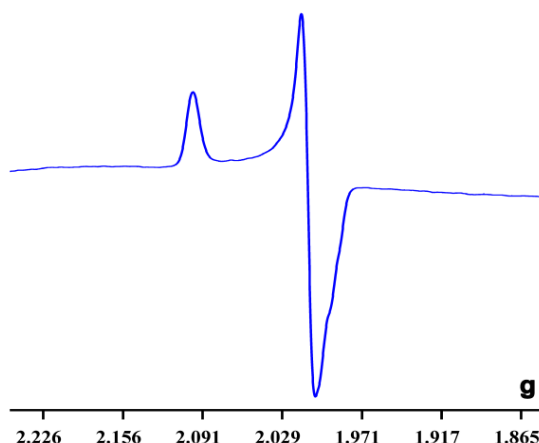


Рисунок 2.3.3.{2}. Анизотропный ЭПР-спектр ($g_1 = 2.099$, $g_2 = 2.011$, $g_3 = 2.000$) поликристаллического образца комплекса **21** ($T = 150 \text{ K}$).

Однако наблюдаемая сильная анизотропия со значительной долей вероятности может быть объяснена вкладом d -орбиталей иона Ni^{II} в ВЗМО, образованную π -электронной плотностью лигандов, аналогично описанному ранее моноанионному соединению Ni^{II} [47]. Таким образом, моноанионный комплекс **21** демонстрирует дублетное основное спиновое состояние ($S = 1/2$). Подобная ситуация является подтверждением редокс-форм лигандных систем –

парамагнитной анион-радикальной ($S_R = 1/2$) и *o*-амидофенолятной ($S_L = 0$), установленных в ходе анализа метрических параметров, и выступает доказательством диамагнитной низкоспиновой электронной конфигурации металлоцентра (Ni^{II} , d^8 , $S_{Ni} = 0$).

Электронный спектр поглощения металлокомплекса **21** (рисунок 2.3.3.{3}) отличается значительным ослаблением интенсивности сигнала с максимумом при $\lambda = 926$ нм, характерного для исходного нейтрального производного Ni^{II} **7**. Однако в то же время обнаружено появление высокоинтенсивной полосы поглощения с максимумом $\lambda_{NIR} = 1443$ нм, которое может быть объяснено процессом переноса заряда между разнозаряженными редокс-активными лигандными системами.

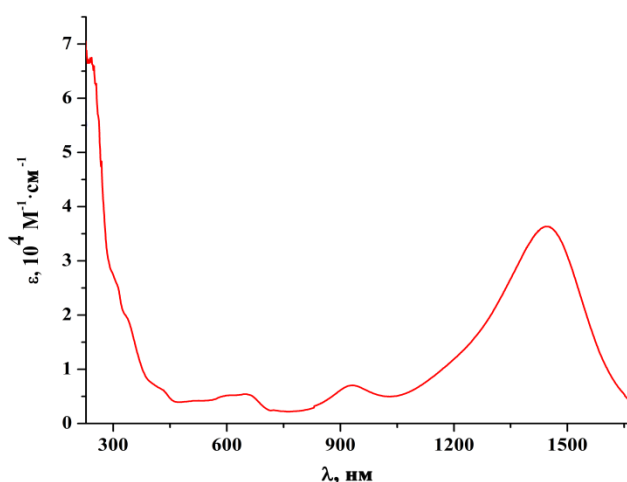


Рисунок 2.3.3.{3}. Электронный спектр поглощения комплекса **21** в ТГФ.

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтетические процедуры в рамках получения и очистки *o*-аминофенолов по методам 1 и 2, а также перекристаллизация полученных в ходе спекания по методу 3 (см. раздел 3.1, глава III) продуктов были осуществлены в аэробных условиях. Непосредственно сплавление исходных реагентов согласно методу 3 проводили в инертных условиях. Синтезированные *o*-аминофенолы были подвергнуты дополнительной осушке в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха при пониженном давлении с целью удаления следов растворителя.

В ходе синтеза соответствующих комплексов переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn) взаимодействие исходных реагентов в присутствии органического основания (триэтиламина) было произведено в анаэробных условиях, в то время как окисление полученных реакционных смесей для получения целевых продуктов протекало либо в воздушной атмосфере, либо с применением молекулярного кислорода.

Реактивы: *o*-анизидин, α -нафтиламин, 2-амино-бензофенон, *пара*-толуолсульфокислота, 3-амино-ацетофенон, 2-амино-ацетофенон, антраниламид, антраниловая кислота, 2-аминодифенил, 2-(2-аминофенил)-1H-бензимидазол, 1,1-диметил-пропиламин, CuI, CuCl, NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, FeCl₂, MnCl₂·4H₂O, трифторметансульфонат Ag^I, кобальтоцен – были коммерческими продуктами, ввиду чего были использованы без дополнительной очистки. Необходимые для экспериментов растворители были очищены и обезвожены согласно методикам, описанным в литературных источниках [158, 159]. *o*-Аминофенол H₂L^{OMe} был получен в соответствии с известной синтетической процедурой [124]. Опубликованные ранее лиганды H₂L^{C(O)OMe} [126] и H₂L^{C(O)OH} [118] были получены в данной работе по оригинальной методике сплавления исходных реагентов в присутствии каталитических количеств йода (2% мольн.) в инертных условиях.

ИК-спектры были записаны в вазелиновом масле с применением кювет из KBr на ИК-Фурье-спектрометрах ФСМ–1201 (диапазон 4000–450 см⁻¹) и Bruker

Vertex 70 (диапазон 12000–4000 cm^{-1}). Масс-спектры были зарегистрированы в температурном интервале 50–450°C на масс-спектрометре Polaris Q/Trace GC Ultra, оборудованном детектором с ионной ловушкой (температура ионного источника 250°C, 70 eV). Элементный анализ (C, H) был выполнен на элементном анализаторе Euro EA 3000. ЭПР-спектры были зафиксированы на Bruker EMX спектрометре с рабочей частотой ~ 9.7 ГГц. Дифенилпикрилгидразил был применен как стандартное соединение при определении величин g-фактора ($g = 2.0037$). ЯМР-спектры были записаны на приборе Bruker DPX-200 (200 МГц). Химические сдвиги соединений были соотнесены с тетраметилсиланом, который был использован в качестве внутреннего эталона. Электронные спектры поглощения были зарегистрированы с применением кварцевых кювет ($l = 1\text{ cm}$) на спектрофотометрах PerkinElmer Lambda-25 (диапазон 200 – 1100 нм) и Shimadzu UV-3600 (диапазон 200 – 2200 нм). Электрохимическое поведение полученных металлокомплексов было исследовано методом циклической вольтамперометрии с помощью IPC-pro потенциостата в среде CH_2Cl_2 в атмосфере аргона. В качестве фонового электролита был применен 0.15М раствор Bu_4NClO_4 . Измерения электрохимических потенциалов были выполнены с применением трехэлектродной ячейки: стационарный стеклоуглеродный рабочий электрод ($d = 2$ мм), вспомогательный электрод в виде платиновой пластины ($S = 18\text{ мм}^2$) и Ag/AgCl/KCl электрод сравнения с водонепроницаемой диафрагмой. В качестве внутреннего стандарта был использован ферроцен. Измерения магнитной восприимчивости для поликристаллических образцов синтезированных координационных соединений были выполнены в Международном Томографическом Центре Сибирского Отделения Российской академии наук (г. Новосибирск) на Quantum Design MPMSXL SQUID магнетометре (магнитное поле 0.5 Тл) в интервале температур 2–300 К. Мёссбауэровские спектры были получены на MS1104Em спектрометре с источником γ -излучения ^{57}Co в матрице Rh. Изомерные сдвиги были определены относительно $\alpha\text{-Fe}$. Квантово-химические расчеты выполнены в рамках метода DFT с применением B3LYP*

функционала и 6-311++G(d,p) базисного набора. Рентгеноструктурный анализ металлокомплексов был выполнен 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	(imSQ ^{C(O)Ph}) ₂ Cu·2C ₇ H ₈ (1·2C ₇ H ₈)	(imSQ ^{C(O)OMe}) ₂ Cu·0.1CH ₃ CN (2·0.1CH ₃ CN)	(imSQ ^{Ph}) ₂ Cu (3)	(imSQ ^{OMe}) ₂ Cu (4)
Формула	C ₆₈ H ₇₄ CuN ₂ O ₄	C _{44.20} H _{54.30} CuN _{2.10} O ₆	C ₅₂ H ₅₈ CuN ₂ O ₂	C ₄₂ H ₅₄ CuN ₂ O ₄
Молекулярная масса	1046.83	774.54	806.54	714.41
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Пространственная группа	P2(1)/c	P-1	P-1	P2(1)/n
a, Å	14.2481(10)	8.1052(3)	12.0766(6)	11.70376(14)
b, Å	14.9013(11)	9.0399(4)	13.9050(7)	17.8149(2)
c, Å	14.5972(10)	14.7635(6)	15.1867(8)	18.5237(2)
α, град	90	85.4290(10)	107.4460(10)	90
β, град	115.9209(13)	85.2280(10)	98.3470(10)	96.0427(11)
γ, град	90	79.4890(10)	111.7420(10)	90
Объем, Å ³	2787.4(3)	1057.59(7)	2163.31(19)	3840.76(8)
Z	2	1	2	4
d _{выч} , г/см ³	1.247	1.216	1.238	1.235
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.443	0.563	0.547	0.611
Общее число измеренных отражений	33203	9745	21675	65239
Число независимых отражений	6710 [R(int) = 0.0250]	4534 [R(int) = 0.0135]	8426 [R(int) = 0.0192]	8328 [R(int) = 0.0532]
Число уточняемых параметров	347	336	552	497
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0338/0.0889	0.0448/0.1097	0.0377/ 0.0965	0.0373/ 0.0838
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0387/0.0915	0.0492/0.1127	0.0424/ 0.0991	0.0503/ 0.0883
GOF(F ²)	1.041	1.015	1.078	1.009
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.547/ -0.266	0.690/-0.588	0.666/ -0.221	0.657/ -0.384

1. Продолжение таблицы

Соединение	(imSQ ^{OMe}) ₂ Ni (5)	(imSQ ^{C(O)OMe}) ₂ Ni·0.5CH ₃ CN (6·0.5CH ₃ CN) (6)	(imSQ ^{C(O)Ph}) ₂ Ni (7)	(imSQ ^{Ph}) ₂ Ni (8)
Формула	C ₄₂ H ₅₄ N ₂ NiO ₄	C ₄₅ H _{55.50} N _{2.50} NiO ₆	C ₅₄ H ₅₈ N ₂ NiO ₄	C ₅₂ H ₅₈ N ₂ NiO ₂
Молекулярная масса	709.58	786.13	857.73	801.71
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic
Пространственная группа	C2/c	P-1	Pbca	P-1
a, Å	23.7532(3)	8.1200(3)	9.8242(3)	12.1496(4)
b, Å	13.52300(16)	9.3664(4)	18.8038(5)	13.8458(5)
c, Å	12.08435(18)	14.6663(6)	24.7077(9)	15.2520(5)
α, град	90	86.5980(10)	90	107.153(3)
β, град	96.2122(12)	85.6450(10)	90	98.788(3)
γ, град	90	77.2520(10)	90	111.914(3)
Объем, Å ³	3858.87(9)	1083.77(8)	4564.3(2)	2172.17(14)
Z	4	1	4	2
d _{выч} , г/см ³	1.221	1.204	1.248	1.226
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.545	0.495	0.473	0.489
Общее число измеренных отражений	30476	10821	38260	32589
Число независимых отражений	4171 [R(int) = 0.0398]	5165 [R(int) = 0.0157]	6646 [R(int) = 0.0605]	8502 [R(int) = 0.0483]
Число уточняемых параметров	230	316	283	552
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0440/0.1088	0.0376/0.0957	0.0491/0.1121	0.0530/0.1584
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0526/0.1127	0.0429/0.0980	0.0759/0.1211	0.0611/0.1651
GOF(F ²)	1.032	1.031	1.030	1.023
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	2.014/-0.420	0.572/-0.167	0.643/-0.489	0.631/ -0.992

2. Продолжение таблицы

Соединение	(imSQ ^{C(O)Ph})Co ^{III} (AP ^{C(O)Ph}) (9)	(imSQ ^{Ph})Co ^{III} (AP ^{Ph}) (10)	(imSQ ^{Ph}) ₂ CoCl·CH ₃ CN (11·CH ₃ CN)	(imSQ ^{OMe}) ₂ CoCl (12)
Формула	C ₅₄ H ₅₈ CoN ₂ O ₄	C ₅₂ H ₅₈ CoN ₂ O ₂	C ₅₄ H ₆₁ ClCoN ₃ O ₂	C ₄₂ H ₅₄ ClCoN ₂ O ₄
Молекулярная масса	857.95	801.93	878.43	745.25
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic	Tetragonal
Пространственная группа	Pbca	P-1	P-1	P4(1)
a, Å	9.8173(5)	12.1911(9)	12.5150(3)	15.0634(9)
b, Å	18.7393(10)	13.7898(11)	14.0269(4)	15.0634(9)
c, Å	24.5585(13)	15.1838(12)	14.8994(4)	17.1132(10)
α, град	90	106.064(2)	79.329(2)	90
β, град	90	99.261(2)	78.962(2)	90
γ, град	90	112.0500(10)	69.409(3)	90
Объем, Å ³	4518.0(4)	2170.7(3)	2383.29(12)	3883.1(4)
Z	4	2	2	4
d _{выч} , г/см ³	1.261	1.227	1.224	1.275
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.428	0.438	0.459	0.554
Общее число измеренных отражений	60621	21152	37988	34063
Число независимых отражений	6590 [R(int) = 0.0296]	8430 [R(int) = 0.0270]	10361 [R(int) = 0.0829]	7648 [R(int) = 0.0621]
Число уточняемых параметров	283	526	605	465
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0361/0.0934	0.0371/0.0955	0.0557/0.0968	0.0410/0.0827
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0420/0.0964	0.0436/0.0987	0.0914/0.1064	0.0575/0.0876
GOF(F ²)	1.038	1.045	1.007	1.025
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.546/-0.209	0.635/-0.216	0.502/-0.457	0.306/-0.197

3. Продолжение таблицы

Соединение	(imSQ ^{C(O)OMe}) ₂ CoCl ·2.5CH ₃ CN(13 ·2.5CH ₃ CN)	(imSQ ^{OMe}) ₂ CoAcac (14)	(imSQ ^{OMe}) ₂ FeCl (15)	(imSQ ^{OMe}) ₂ Mn ^{III} Cl (16)
Формула	C ₄₉ H _{61.50} ClCoN _{4.50} O ₆	C ₄₇ H ₆₁ CoN ₂ O ₆	C ₄₂ H ₅₄ ClFeN ₂ O ₄	C ₄₂ H ₅₄ ClMnN ₂ O ₄
Молекулярная масса	903.91	808.90	742.17	741.26
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Triclinic	Monoclinic	Tetragonal	Tetragonal
Пространственная группа	P-1	C2/c	P4(1)	P4(1)
a, Å	12.2404(8)	30.373(4)	15.1690(2)	15.1249(6)
b, Å	14.6340(9)	9.6687(12)	15.1690(2)	15.1249(6)
c, Å	14.9869(9)	18.273(2)	17.1191(4)	17.1121(7)
α, град	87.0590(10)	90	90	90
β, град	80.0320(10)	125.980(2)	90	90
γ, град	65.3630(10)	90	90	90
Объем, Å ³	2402.7(3)	4342.3(9)	3939.09(11)	3914.6(3)
Z	2	4	4	4
d _{выч} , г/см ³	1.249	1.237	1.251	1.258
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.464	0.444	0.493	0.448
Общее число измеренных отражений	13589	25081	61912	23912
Число независимых отражений	9043 [R(int) = 0.0204]	5970 [R(int) = 0.0417]	7718 [R(int) = 0.1383]	6968 [R(int) = 0.0507]
Число уточняемых параметров	572	275	465	465
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0553/0.1413	0.0465/0.1143	0.0613/0.1216	0.0408/0.0926
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0775/0.1518	0.0655/0.1253	0.0832/0.1313	0.0495/0.0966
GOF(F ²)	1.052	1.047	1.054	1.043
Остаточная электронная плотность, eÅ ⁻³	0.891/-0.736	0.629/-0.279	0.581/-0.401	0.649/-0.424

4. Продолжение таблицы

Соединение	$(\text{imSQ}^{\text{C(O)Ph}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{imQ}^{\text{C(O)Ph}}) \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (17 ·2C ₇ H ₈)	$(\text{imQ}^{\text{C(O)Ph}})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$ (18 ·3C ₇ H ₈)	$(\text{imQ}^{\text{C(O)Ph}})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2$ (19)	$(\text{imQ}^{\text{C(O)OMe}})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (20 ·C ₇ H ₈)
Формула	C ₆₉ H ₇₄ CoF ₃ N ₂ O ₇ S	C ₇₇ H ₈₆ CuF ₆ N ₂ O ₁₂ S ₂	C ₅₆ H ₆₂ F ₆ N ₂ NiO ₁₂ S ₂	C ₅₃ H ₆₆ F ₆ N ₂ NiO ₁₄ S ₂
Молекулярная масса	1191.29	1473.13	1191.90	1191.90
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Пространственная группа	P2(1)/c	C2/c	P2(1)/n	P-1
a, Å	15.8911(4)	20.841(3)	9.8077(14)	12.6263(2)
b, Å	10.2319(3)	18.843(3)	19.932(3)	13.4531(2)
c, Å	38.2603(17)	19.653(3)	14.806(2)	18.7728(4)
α, град	90	90	90	74.185(2)
β, град	98.395(3)	105.830(2)	93.620(2)	78.1290(10)
γ, град	90	90	90	67.0560(10)
Объем, Å ³	6154.3(4)	7425.5(19)	2888.7(7)	2807.51(9)
Z	4	4	2	2
d _{выч} , г/см ³	1.286	1.318	1.370	1.410
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.377	0.427	0.488	0.505
Общее число измеренных отражений	44241	17897	27690	49550
Число независимых отражений	10800 [R(int) = 0.1152]	6470 [R(int) = 0.0368]	6314 [R(int) = 0.0371]	13505 [R(int) = 0.0560]
Число уточняемых параметров	875	513	372	774
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0847/0.1813	0.0569/0.1365	0.0357/0.0911	0.0449/0.0890
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.1395/0.2100	0.0719/0.1427	0.0489/0.0959	0.0806/0.0984
GOF(F ²)	1.063	1.023	1.050	0.987
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.861/-0.529	0.546/-0.417	0.547/-0.241	0.448/-0.352

5. Продолжение таблицы

Соединение	(imSQ ^{C(O)Ph})Ni(AP ^{C(O)Ph})·2.125C ₇ H ₈ CoCp(21·2.125C ₇ H ₈)
Формула	C _{78.88} H ₈₅ CoN ₂ NiO ₄
Молекулярная масса	1242.62
Температура, К	100(2)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	Monoclinic
Пространственная группа	C2/c
a, Å	29.975(6)
b, Å	16.660(3)
c, Å	28.443(8)
α, град	90
β, град	111.549(3)
γ, град	90
Объем, Å ³	13211(5)
Z	8
d _{выч} , г/см ³	1.250
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.588
Общее число измеренных отражений	55568
Число независимых отражений	12932 [R(int) = 0.1016]
Число уточняемых параметров	873
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0471/0.0939
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.1019/0.1035
GOF(F ²)	1.036
Остаточная электронная плотность, е Å ⁻³	0.864/-0.455

3.1. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ *O*-АМИНОФЕНОЛОВ

Метод 1. Взаимодействие исходных реагентов в среде гептана в присутствии триэтиламина (5 % мольн.) в аэробных условиях при комнатной температуре.

I. H_2L^{OMe} .

К раствору 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина (1 г, 4.5 ммоль) в гептане (20 мл) прибавили эквимольное количество *o*-анизидина (0.51 мл, 4.5 ммоль) и триэтиламин. Полученную реакционную смесь темно-желтого цвета перемешивали в плоскодонной колбе в течение 4 часов до появления белого осадка в коричневом растворе. Образовавшийся порошкообразный продукт был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт гептаном (10 – 15 мл). Выход продукта: 0.9 г (61 %).

Элементный анализ и спектральные характеристики соединения соответствуют приведенным ранее [124].

II. $H_2L^{Naphthyl}$.

В плоскодонной колбе в гептане (20 мл) были растворены эквимольные количества 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина (1 г, 4.5 ммоль) и α -нафтиламина (0.64 г, 4.5 ммоль), после чего в реакционную смесь был добавлен триэтиламин. Интенсивное перемешивание полученного темно-коричневого раствора в течение 2 суток способствовало образованию серовато-белого поликристаллического осадка, который был отделен фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт гептаном (20 – 30 мл). Выход продукта: 0.81 г (52%).

Вычислено для $C_{24}H_{29}NO$ (%): C, 82.95; H, 8.41. Найдено (%): C, 82.85; H, 8.36.

1H ЯМР спектр (200 МГц, $CDCl_3$, 20°C, δ /м.д., J/Гц): 1.23 (с., 9H, tBu), 1.41 (с., 9H, tBu), 5.11 (с., 1H, –OH), 6.36 (с., 1H, –NH), 6.56 (д., 1H, J = 6.99, –C=CH), 6.91 (т., 1H, –C=CH), 7.02 (д., 1H, J = 8.19, –C=CH), 7.29 (д., 1H, J =

8.01, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.41 (м., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.67 (т., 2H, $-\text{C}=\text{CH}$), 8.07 (д., 2H, J = 8.23, $-\text{C}=\text{CH}$).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 494 (ср), 562 (сл), 611 (сл), 644 (ср), 656 (ср), 690 (сл), 733 (ср), 754 (сл), 802 (ср), 820 (сл), 859 (ср), 912 (сл), 958 (с), 997 (сл), 1024 (ср), 1051 (сл), 1115 (ср), 1166 (ср), 1202 (ср), 1218 (с), 1251 (ср), 1308 (с), 1363 (с), 1422 (с), 1528 (сл), 1596 (с), 1720 (ср), 2559 (сл), 2678 (сл), 3490 (ср), 3511 (с).

Метод 2. Кислотно-катализируемое (*пара*-толуолсульфокислота, 5% мольн.) взаимодействие исходных реагентов в среде *о*-ксилола при кипячении с обратным холодильником в инертных условиях.

III. $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)Ph}}$.

Эквимольные количества 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина (1 г, 4.5 ммоль) и 2-амино-бензофенона (0.89 г, 4.5 ммоль), помещенные в плоскодонную колбу, были растворены в горячем *о*-ксилоле (40 мл) при интенсивном перемешивании. Затем реакционную смесь темно-желтого цвета кипятили в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты в течение 4 – 5 часов, в результате чего цвет раствора сменился на темно-коричневый. *о*-Ксилол был удален на роторном испарителе, полученный темно-желтый твердый продукт растворили в горячем метаноле (30 – 40 мл), из которого при медленном охлаждении и одновременном испарении растворителя был осажден целевой продукт в виде желтого порошка. Полученный осадок был отделен фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4. Выход продукта: 1.10 г (61%).

Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ (%): C, 80.76; H, 7.78. Найдено (%): C, 80.78; H, 7.81.

^1H ЯМР спектр (200 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 1.29 (с., 9H, ^tBu), 1.45 (с., 9H, ^tBu), 6.04 (с., 1H, $-\text{OH}$), 6.63 (д., 1H, J = 8.28, $-\text{C}=\text{CH}$), 6.72 (т., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.08 (д., 1H, J = 1.76, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.27 (д., 1H, J = 1.76, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.32

(т., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.50 (т., 2H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.57 (т., 2H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.71 (д., 2H, $J = 7.28$, $-\text{C}=\text{CH}$), 9.48 (с., 1H, $-\text{NH}$).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 469 (сл), 525 (сп), 541 (сп), 557 (сл), 598 (сл), 621 (сл), 648 (с), 681(сл), 702 (с), 723 (сп), 751 (с), 807 (сп), 825 (сп), 845 (сп), 882 (сп), 920 (с), 940 (с), 977 (сп), 1001 (сл), 1026 (сп), 1046 (сп), 1074 (сп), 1108 (с), 1149 (с), 1199 (с), 1220 (с), 1262 (с), 1304 (сп), 1344 (сп), 1362 (сп), 1398 (сп), 1428 (с), 1479 (с), 1505 (с), 1566 (с), 1578 (сл), 1600 (сл), 1616 (с), 1776 (сл), 1951 (сл), 3035 (сл), 3056 (сл), 3308 (с), 3369 (с).

IV. $\text{H}_2\text{L}^{m-\text{C}(\text{O})\text{Me}}$

Помещенные в плоскодонную колбу стехиометрические количества (1:1) 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина (1 г, 4.5 ммоль) и 3-амино-ацетофенона (0.63 г, 4.5 ммоль) были растворены в *о*-ксилоле (40 мл) с образованием темно-желтого раствора. Последующее кипячение реакционной смеси в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты в течение 4 часов привело к изменению цвета реакционной смеси на темно-коричневый. Твердый коричневый продукт, полученный после удаления на роторном испарителе *о*-ксилола, был перекристаллизован из гептана (30 мл). Выпавший при медленном испарении растворителя желтый осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4. Выход продукта: 0.98 г (64 %).

Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (%): C, 77.84; H, 8.61. Найдено (%): C, 77.91; H, 8.59.

^1H ЯМР спектр (200 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 1.27 (с., 9H, ^tBu), 1.45 (с., 9H, ^tBu), 2.55 (с., 3H, $-\text{CH}_3$), 5.22 (с., 1H, $-\text{OH}$), 6.28 (с., 1H, $-\text{NH}$), 6.85 (т., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.03 (т., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.29 (д., 2H, $J = 8.45$, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.44 (д., 2H, $J = 8.07$, $-\text{C}=\text{CH}$).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 486 (сл), 512 (сп), 541 (сл), 557 (сл), 591 (сп), 635 (сл), 656 (сп), 691 (с), 704 (сл), 749 (сп), 792 (сп), 804 (сл), 821 (сп), 866 (сп), 884 (сп), 916 (сл), 924 (сп), 969 (сп), 992 (сл), 1004 (сл), 1026 (сп),

1097 (сл), 1125 (сп), 1170 (сл), 1202 (сп), 1228 (с), 1262 (сп), 1312 (с), 1353 (с), 1364 (сп), 1425 (сп), 1490 (сп), 1532 (сп), 1586 (с), 1596 (с), 1663 (с), 1740 (сл), 1814 (сл), 1894 (сл), 1962 (сл), 2669 (сл), 3054 (сл), 3302 (сп), 3359 (с), 3367 (с).

V. $\text{H}_2\text{L}^{o\text{-C(O)Me}}$.

Эквимольные количества 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина (1 г, 4.5 ммоль) и 2-амино-ацетофенона (0.55 мл, 4.5 ммоль) были помещены в круглодонную колбу и растворены при нагревании в *о*-ксилоле (30 мл). Полученную реакционную смесь бледно-желтого цвета кипятили в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты в течение 3 – 3.5 часов при интенсивном перемешивании, в результате чего раствор приобрел коричневый оттенок. *о*-Ксилол был удален на роторном испарителе, и полученное коричневое вязкое масло было растворено в метаноле (30 мл). Мелкокристаллический осадок желтого цвета, сформировавшийся в ходе медленного испарения растворителя, был отделен фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4. Выход продукта: 1.13 г (74 %).

Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (%): C, 77.84; H, 8.61. Найдено (%): C, 77.92; H, 8.64.

^1H ЯМР спектр (200 МГц, CDCl_3 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 1.32 (с., 9H, ^tBu), 1.49 (с., 9H, ^tBu), 2.56 (с., 3H, $-\text{CH}_3$), 6.39 (с., 1H, $-\text{OH}$), 6.60 (д., 1H, $J = 8.44$, $-\text{C}=\text{CH}$), 6.78 (м., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.04 (т., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.30 (м., 2H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.82 (д., 1H, $J = 8.15$, $-\text{C}=\text{CH}$), 9.91 (с., 1H, $-\text{NH}$).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 453 (сл), 492 (сл), 515 (сп), 543 (сп), 555 (сп), 590 (сл), 612 (с), 639 (сп), 651 (сп), 672 (сп), 729 (сп), 742 (сп), 755 (с), 775 (сп), 814 (сл), 822 (сп), 839 (сл), 851 (сл), 883 (с), 914 (сп), 936 (сл), 959 (с), 976 (сп), 1029 (сп), 1040 (сп), 1069 (сп), 1120 (сп), 1161 (с), 1179 (сл), 1201 (с), 1219 (с), 1252 (с), 1306 (с), 1333 (сп), 1362 (с), 1405 (с), 1424 (сп), 1480 (сп), 1506 (с), 1570 (с), 1591 (с), 1636 (с), 1776 (сл), 1795 (сл), 1828 (сл), 1890 (сл), 1924 (сл), 1957 (сл), 2292 (сл), 3077 (сл), 3265 (с), 3342 (с).

Метод 3. Сплавление исходных реагентов на масляной бане при $T = 120^{\circ}\text{C}$ (130°C для *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{Imid}}$) в присутствии йода (2% мольн.) в анаэробных условиях с последующей перекристаллизацией в аэробных условиях. Исходные реагенты предварительно были подвергнуты измельчению посредством растирания в керамическом тигле. Во всех случаях наблюдалось образование капель воды на стенках ампулы сразу после расплавления реакционной смеси.

VI. $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)OMe}}$.

Эквимольные количества 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина (1 г, 4.5 ммоль) и метил-2-аминобензоата (0.58 мл, 4.5 ммоль) спекали в течение 1 суток. Полученный вязкий маслянистый продукт коричневого цвета после охлаждения растворили в минимальном количестве изопропилового спирта. Раствор, сконцентрированный частичным испарением растворителя, выдерживали 2 суток при $T = -20^{\circ}\text{C}$. Образовавшийся белый с розоватым оттенком порошкообразный продукт был отделен фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4. Выход продукта: 0.88 г (55%)

Элементный анализ и спектральные характеристики соединения соответствуют приведенным ранее [126].

VII. $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)NH}_2}$.

Эквимольные количества 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина (1 г, ммоль) и антраниламида (0.61 г, ммоль) спекали в течение 5 – 6 часов. Полученный после охлаждения расплава вязкий коричневый продукт растворили в изопропиловом спирте, после чего ударили растворитель на роторном испарителе. Оставшийся твердый осадок растворили в минимальном количестве гептана при нагревании. Результирующий раствор, сконцентрированный путем частичного испарения растворителя, был выдержан в течение 2 – 3 часов при температуре -20°C . Из полученной желеобразной массы болотного цвета фильтрацией на стеклянном фильтре

Шотта № 4 был отделен конечный продукт в виде желто-зеленоватого порошка. Выход продукта: 0.90 г (59 %).

Вычислено для $C_{21}H_{28}N_2O_2$ (%): C, 74.08; H, 8.29. Найдено (%): C, 73.97; H, 8.26.

1H ЯМР спектр (200 МГц, $CDCl_3$, 20°C, δ /м.д., J/Гц): 1.28 (с., 9H, tBu), 1.44 (с., 9H, tBu), 5.84 (с., 1H, $-OH$), 6.19 (с., 2H, $-NH_2$), 6.54 (м., 1H, $-C=CH$), 6.75 (м., 1H, $-C=CH$), 7.03 (д., 1H, $J = 7.95$, $-C=CH$), 7.24 (д., 1H, $J = 8.56$, $-C=CH$), 7.48 (м., 2H, $-C=CH$), 9.06 (с., 1H, $-NH$).

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 507 (ср), 590 (сл), 636 (ср), 649 (ср), 705 (сл), 751 (с), 774 (ср), 808 (ср), 826 (сл), 854 (сл), 884 (ср), 914 (сл), 935 (сл), 950 (сл), 978 (ср), 1024 (сл), 1046 (сл), 1118 (ср), 1146 (ср), 1157 (ср), 1202 (с), 1222 (с), 1255 (сл), 1278 (ср), 1313 (ср), 1335 (сл), 1364 (с), 1407 (сл), 1429 (сл), 1449 (с), 1480 (ср), 1505 (с), 1579 (с), 1614 (с), 1652 (с), 1783 (сл), 1959 (сл), 3167 (с), 3247 (сл), 3316 (ср), 3432 (ср), 3475 (с).

VIII. $H_2L^{C(O)OH}$.

Эквимольные количества 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина (1 г, 4.5 ммоль) и антраниловой кислоты (0.62 г, 4.5 ммоль) спекали в течение 6 часов до образования твердого серого продукта, который был растворен в толуоле при нагревании. Светло-серый порошкообразный осадок, сформировавшийся в результирующем растворе посредством медленного испарения растворителя, был отделен фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4. Выход продукта: 1 г (62 %).

Элементный анализ и спектральные характеристики соединения соответствуют приведенным ранее [118].

IX. H_2L^{Ph} .

Стехиометрические количества (1:1) 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина (1 г, 4.5 ммоль) и 2-аминодифенила (0.76 г, 4.5 ммоль) спекали в течение 3 – 4 часов. Сформировавшийся твердый серый продукт после охлаждения был растворен в гептане (40 мл) при нагревании. Выдерживание

результатирующего раствора при $T = -20^{\circ}\text{C}$ в течении двух суток способствовало образованию светло-серого поликристаллического осадка, который был отделен фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4. Выход продукта: 1.14 г (68%).

Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}$ (%): С, 83.60; Н, 8.37. Найдено (%): С, 83.62; Н, 8.40.

^1H ЯМР спектр (200 МГц, d^6 -DMSO, 20°C , $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 1.16 (с., 9H, ^tBu), 1.33 (с., 9H, ^tBu), 6.16 (с., 1H, $-\text{OH}$), 6.75 (т., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 6.81 (д., 1H, $J = 7.51$, $-\text{C}=\text{CH}$), 6.87 (д., 1H, $J = 2.55$, $-\text{C}=\text{CH}$), 6.91 (д., 1H, $J = 2.11$, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.09 (д., 1H, $J = 2.81$, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.12 (д., 1H, $J = 2.96$, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.30 (т., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.40 (т., 2H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.54 (д., 2H, $J = 6.83$, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.95 (с., 1H, $-\text{NH}$).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 463 (сл), 496 (сл), 510 (ср), 536 (ср), 546 (ср), 555 (сл), 585 (ср), 610 (ср), 623 (ср), 639 (сл), 650 (ср), 682 (ср), 701 (с), 743 (с), 756 (с), 765 (с), 814 (ср), 820 (ср), 843 (ср), 878 (ср), 895 (сл), 914 (ср), 930 (сл), 976 (с), 995 (ср), 1008 (ср), 1025 (ср), 1032 (ср), 1049 (ср), 1072 (ср), 1109 (ср), 1118 (ср), 1157 (ср), 1178 (сл), 1201 (ср), 1223 (с), 1268 (ср), 1283 (ср), 1309 (с), 1345 (сл), 1360 (с), 1421 (ср), 1437 (с), 1485 (с), 1504 (с), 1581 (с), 1595 (с), 1756 (сл), 1880 (сл), 1901 (сл), 1933 (сл), 1947 (сл), 1965 (сл), 3057 (сл), 3361 (ср), 3428 (с), 3542 (ср).

Х. $\text{H}_2\text{L}^{\text{Imid}}$

Эквимольные количества 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина (1 г, 4.5 ммоль) и 2-(2-аминофенил)-1H-бензимидазола (0.97 г, 4.5 ммоль) спекали в течение 4 часов. По истечении первых 30 – 40 минут коричневый расплав превратился в желтовато-болотный твердый продукт, не претерпевавший видимых изменений при дальнейшем сплавлении. Полученный осадок был растворен в изопропиловом спирте (20 мл), который впоследствии был удален на роторном испарителе. При взаимодействии образовавшегося болотного вязкого продукта с гептаном (20 – 30 мл) наблюдалось постепенное образование зеленоватого порошка, отфильтрованного на

стеклянном фильтре Шотта № 4. Последующей перекристаллизацией полученного продукта из метанола (15 мл) при медленном испарении растворителя был получен мелкокристаллический белый с зеленоватым оттенком осадок. Выход продукта: 1.36 г (73 %).

Вычислено для $C_{27}H_{31}N_3O$ (%): C, 78.42; H, 7.56. Найдено (%): C, 78.50; H, 7.58.

1H ЯМР спектр (200 МГц, $CDCl_3$, 20°C, δ /м.д., J/Гц): 1.25 (с., 9H, tBu), 1.47 (с., 9H, tBu), 5.06 (с., 1H, $-NH^{imid}$), 5.86 (с., 1H, $-OH$), 6.11 (с., 1H, $-NH$), 6.63 (м., 1H, $-C=CH$), 6.75 (м., 1H, $-C=CH$), 7.03 (д., 2H, $J = 6.82$, $-C=CH$), 7.23 (д., 2H, $J = 7.26$, $-C=CH$), 7.64 (м., 4H, $-C=CH$).

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 472 (ср), 523 (сл), 584 (ср), 600 (сл), 631 (сл), 650 (ср), 671 (сл), 703 (сл), 711 (сл), 745 (с), 751 (с), 767 (сл), 807 (ср), 825 (ср), 852 (сл), 884 (ср), 903 (сл), 912 (сл), 933 (сл), 959 (сл), 976 (сл), 1010 (сл), 1052 (ср), 1080 (сл), 1116 (ср), 1137 (сл), 1148 (сл), 1166 (ср), 1202 (ср), 1222 (с), 1236 (сл), 1271 (ср), 1315 (ср), 1340 (сл), 1364 (ср), 1395 (сл), 1412 (сл), 1430 (ср), 1453 (с), 1478 (с), 1505 (ср), 1531 (ср), 1585 (с), 1610 (ср), 1622 (с), 1781 (сл), 1815 (сл), 1871 (сл), 1902 (сл), 1935 (сл), 1945 (сл), 3033 (сл), 3274 (с), 3448 (с).

XI. H_2L^{Long}

Стехиометрические количества (1:1) лиганда $H_2L^{o-C(O)Me}$ (1 г, 2.95 ммоль) и 1,1-диметил-пропиламина (0.38 мл, 2.95 ммоль) спекали 30 минут, после чего прозрачный коричневый расплав превратился в темно-желтый твердый продукт, который выдерживали при $T = 120^\circ C$ в течение 3 – 4 часов. Полученный осадок был измельчен в УЗВ-ванне в среде метанола (10 – 15 мл) с образованием ярко-желтого порошкообразного продукта, который был отделен фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4. Выход продукта: 1 г (80 %).

Вычислено для $C_{27}H_{41}N_3O$ (%): C, 76.55; H, 9.76. Найдено (%): C, 76.59; H, 9.78.

^1H ЯМР спектр (200 МГц, CDCl_3 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$, $\text{J}/\text{Гц}$): 1.29 (с., 9H, ^tBu), 1.46 (с., 9H, ^tBu), 1.94 (м., 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.21 (с., 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.38 (с., 3H, $-\text{CH}_3$), 2.44 (м., 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.60 (м., 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.30 (с., 1H, $-\text{OH}$), 6.70 (д., 1H, $\text{J} = 8.67$, $-\text{C}=\text{CH}$), 6.77 (м., 1H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.14 (м., 3H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.63 (д., 1H, $\text{J} = 8.27$, $-\text{C}=\text{CH}$), 11.3 (с., 1H, $-\text{NH}$).

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 492 (сл), 515 (сп), 534 (сп), 546 (сл), 573 (сл), 596 (сп), 612 (сп), 640 (сп), 656 (с), 749 (с), 774 (сл), 824 (сп), 835 (сп), 851 (сп), 863 (сп), 880 (сп), 917 (сл), 932 (сл), 939 (сл), 987 (сп), 1008 (сп), 1032 (сп), 1039 (сп), 1058 (сп), 1065 (сп), 1079 (сл), 1088 (сл), 1102 (сл), 1125 (с), 1136 (сл), 1153 (сл), 1163 (сп), 1183 (сп), 1205 (сп), 1234 (с), 1260 (с), 1279 (сп), 1306 (сп), 1328 (сп), 1354 (сп), 1362 (сл), 1389 (сп), 1426 (сп), 1451 (с), 1482 (сп), 1523 (с), 1584 (с), 1619 (с), 1687 (сл), 1722 (сл), 1788 (сл), 1817 (сл), 1875 (сл), 1905 (сл), 1934 (сл), 2569 (сп), 2785 (сп), 3063 (сл).

Все синтезированные целевые продукты реакций получения *o*-аминофенолов были дополнительно осушены в условиях пониженного давления с целью более полного удаления растворителя.

3.2. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d-РЯДА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ *O*-АМИНОФЕНОЛОВ

3.2.1. Синтез комплексов меди(II)

$(\text{imSQ}^{\text{C}(\text{O})\text{Ph}})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ($1 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$): К раствору лиганда $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}(\text{O})\text{Ph}}$ (0.5 г, 1.25 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) был добавлен раствор CuI (0.12 г, 0.63 ммоль) в том же растворителе (10 мл) в стехиометрическом соотношении 2:1 в анаэробных условиях. Полученную реакционную смесь интенсивно перемешивали в присутствии триэтиламина (0.3 мл) в течение 5 – 10 минут, после чего цвет раствора приобрел коричневый оттенок. Интенсивный темно-коричневый цвет результирующего раствора был достигнут при дальнейшем его перемешивании (20 – 30 минут) в аэробных условиях.

Образовавшийся темный игольчатый микрокристаллический продукт был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 после выдерживания реакционной смеси в течение 1 часа в атмосфере воздуха. Осадок был промыт ацетонитрилом (10 – 15 мл). Выход продукта: 0.42 г (78%).

Темно-зеленые монокристаллы состава $C_{68}H_{74}CuN_2O_4$, пригодные для РСА, были получены посредством перекристаллизации полученного поликристаллического продукта из горячего толуола ($\approx 50 - 60^\circ C$) в ходе медленного охлаждения раствора.

Вычислено для $C_{68}H_{74}CuN_2O_4$ (%): C, 78.02; H, 7.12. Найдено (%): C, 78.14; H, 7.16.

Масс-спектр (для продукта из ацетонитрила): m/z 861.66 (97.99%), 862.65 (100%) $[M]^+$, 863.67 (52.29%), 864.63 (18.09%), 865.66 (4.45%).

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 484 (ср), 499 (ср), 521 (ср), 540 (ср), 580 (сл), 588 (сл), 609 (ср), 636 (с), 644 (сл), 694 (с), 705(с), 741 (ср), 762 (с), 778 (ср), 799 (ср), 826 (ср), 842 (сл), 857 (ср), 866 (сл), 873 (сл), 888 (ср), 919 (ср), 938 (с), 955 (сл), 967 (сл), 996 (ср), 1027 (ср), 1040 (сл), 1071 (сл), 1111 (ср), 1161 (ср), 1179 (ср), 1204 (ср), 1242 (ср), 1256 (ср), 1273 (сл), 1289 (с), 1304 (сл), 1315 (ср), 1334 (ср), 1356 (сл), 1366 (сл), 1378 (сл), 1385 (ср), 1419 (ср), 1434 (ср), 1511 (ср), 1526 (ср), 1561 (сл), 1580 (ср), 1592 (ср), 1629 (сл), 1667 (с), 1745 (сл), 1960 (сл), 3053 (сл).

$(imSQ^{C(O)OMe})_2Cu \cdot 0.1CH_3CN$ ($2 \cdot 0.1CH_3CN$): К раствору 0.3 г (0.84 ммоль) лиганда $H_2L^{C(O)OMe}$ в ацетонитриле (20 мл) добавили 0.04 г (0.42 ммоль) $CuCl$ в аналогичном растворителе (10 мл) и триэтиламин (0.2 мл), после чего результирующий раствор был подвергнут интенсивному перемешиванию в инертных условиях в течение 20 – 30 минут до приобретения зеленой окраски. Последующее перемешивание (~ 30 минут) в атмосфере воздуха способствовало приобретению реакционной смесью интенсивного темно-зеленого цвета. Медленное испарение растворителя в аэробных условиях способствовало образованию темно-зеленого

кристаллического продукта состава $C_{44.2}H_{54.3}CuN_{2.1}O_6$, согласно данным РСА. Полученный осадок был отделен фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт ацетонитрилом (10 – 15 мл). Выход продукта: 0.29 г (88%).

Вычислено для $C_{44.2}H_{54.3}CuN_{2.1}O_6$ (%): С, 68.54; Н, 7.07. Найдено (%): С, 68.59; Н, 7.10.

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 1710 (с), 1595 (ср), 1584 (ср), 1570 (ср), 1525 (ср), 1483 (с), 1444 (с), 1433 (с), 1422 (с), 1388 (с), 1357 (с), 1332 (с), 1304 (ср), 1276 (с), 1254 (с), 1206 (ср), 1189 (ср), 1159 (сл), 1133 (ср), 1111 (сл), 1086 (с), 1047 (сл), 1027 (сл), 996 (сл), 971 (ср), 915 (ср), 893 (сл), 869 (сл), 855 (ср), 831 (сл), 813 (сл), 799 (сл), 767 (ср), 743 (сл), 714 (с), 666 (сл), 642 (сл), 605 (сл), 539 (сл), 523 (сл), 498 (сл).

(imSQ^{Ph})₂Cu (3): Раствор CuI (0.13 г, 0.67 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) был прилит к раствору лиганда H_2L^{Ph} (0.5 г, 1.34 ммоль) в этом же растворителе (15 мл) в стехиометрическом соотношении 2:1 в анаэробных условиях. Полученная реакционная смесь была подвергнута интенсивному перемешиванию в присутствии триэтиламина (0.3 мл) в течение 5 – 10 минут до приобретения раствором интенсивной темно-зеленой окраски. Дальнейшее перемешивание (5 – 10 минут) в условиях окружающей среды привело к изменению цвета раствора до темно-коричневого. Медленное испарение растворителя в аэробных условиях способствовало образованию темно-зеленых монокристаллов состава $C_{52}H_{58}CuN_2O_2$, согласно данным РСА. Поликристаллический продукт был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт ацетонитрилом (10 – 15 мл). Выход продукта: 0.34 г (63%).

Вычислено для $C_{52}H_{58}CuN_2O_2$ (%): С, 77.43; Н, 7.25. Найдено (%): С, 77.45; Н, 7.29.

Масс-спектр: m/z 804.65 (100%), 805.60 (62.58%), 806.55 (73.31%) $[M]^+$, 807.54 (36.18%), 808.52 (14.44%), 809.50 (3.51%).

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 503 (ср), 520 (ср), 535 (ср), 556 (ср), 590 (сл), 605 (ср), 615 (сл), 646 (ср), 698 (с), 740 (с), 747 (с), 775 (ср), 826 (ср), 841 (сл), 854 (с), 861 (ср), 886 (ср), 914 (ср), 950 (сл), 996 (ср), 1009 (ср), 1030 (ср), 1051 (ср), 1074 (сл), 1110 (ср), 1158 (ср), 1180 (ср), 1203 (ср), 1253 (ср), 1264 (ср), 1302 (сл), 1316 (сл), 1333 (с), 1363 (с), 1387 (ср), 1417 (ср), 1476 (с), 1500 (ср), 1512 (сл), 1562 (сл), 1579 (ср), 1598 (сл), 1704 (сл), 1945 (сл), 3055 (сл).

(imSQ^{OMe})₂Cu (4): В ацетонитриле (20 мл) растворили 0.5 г (1.53 ммоль) лиганда H₂L^{OMe}, затем добавили 0.08 г (0.76 ммоль) CuCl в этом же растворителе (10 мл). Полученная реакционная смесь ярко-зеленого оттенка была подвергнута перемешиванию в течение 20 – 30 минут в инертных условиях в присутствии триэтиламина (0.3 мл). Дальнейшее интенсивное перемешивание результирующего раствора в условиях окружающей среды способствовало приобретению им темно-зеленого насыщенного цвета. При медленном испарении ацетонитрила сформировались темно-зеленые кристаллы состава C₄₂H₅₄CuN₂O₄, который был установлен посредством РСА. Образовавшийся темный поликристаллический осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт ацетонитрилом (10 – 15 мл). Выход продукта: 0.37 г (67%).

Вычислено для C₄₂H₅₄CuN₂O₄ (%): С, 70.61; Н, 7.62. Найдено (%): С, 70.65; Н, 7.60.

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1582 (ср), 1523 (ср), 1510 (ср), 1492 (с), 1437 (с), 1418 (ср), 1363 (ср), 1334 (ср), 1304 (ср), 1260 (с), 1245 (ср), 1229 (сл), 1203 (ср), 1176 (ср), 1157 (сл), 1117 (ср), 1048 (ср), 1033 (ср), 997 (ср), 924 (сл), 911 (ср), 884 (сл), 856 (ср), 842 (сл), 827 (ср), 791 (сл), 776 (сл), 745 (с), 694 (сл), 644 (сл), 604 (сл), 562 (сл), 539 (сл), 501 (сл).

(imQ^{C(O)Ph})₂Cu(H₂O)₂·3C₇H₈ (18·3C₇H₈):

Раствор трифторметансульфоната Ag^I (0.07 г, 0.28 ммоль) в обезвоженном толуоле (5 мл) был прибавлен к раствору комплекса **1·2C₇H₈** (0.14 г, 0.14 ммоль) в аналогичном растворителе (35 мл). При этом

происходило практически мгновенное изменение цвета раствора с темно-зеленого на темно-коричневый с красноватым оттенком и наблюдалось постепенное осаждение мелкодисперсного осадка металлического серебра. Последний был удален центрифугированием после смены растворителя на дихлорметан. По истечении 2-3 суток в инертных условиях происходило формирование кристаллов двух типов – зеленых (небольшие количества исходного нейтрального комплекса) и темно-красных (основной продукт) состава $C_{77}H_{86}CuF_6N_2O_{12}S_2$, согласно данным РСА.

3.2.2. Синтез комплексов никеля(II)

(imSQ^{OMe})₂Ni (5): *o*-Аминофенол H_2L^{OMe} (0.5 г, 1.53 ммоль) был растворен в ацетонитриле (20 мл), после чего к раствору добавили $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.18 г, 0.76 ммоль) в этом же растворителе (15 мл) и триэтиламин (~ 0.3 мл) в инертных условиях. Полученную реакционную смесь темно-зеленого цвета интенсивно перемешивали в воздушной атмосфере. Последующее медленное упаривание растворителя способствовало формированию темного поликристаллического продукта, который был впоследствии отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта и промыт ацетонитрилом. Выход продукта: 0.19 г (34%).

Вычислено для $C_{42}H_{54}N_2NiO_4$ (%): С, 71.09; Н, 7.67. Найдено (%): С, 71.12; Н, 7.70.

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1587 (ср), 1531 (ср), 1518 (ср), 1488 (с), 1434 (ср), 1396 (ср), 1363 (с), 1324 (с), 1293 (с), 1268 (с), 1254 (ср), 1241 (с), 1229 (ср), 1202 (с), 1187 (ср), 1171 (с), 1111 (с), 1042 (ср), 1032 (ср), 1024 (ср), 1002 (ср), 933 (сл), 917 (ср), 873 (сл), 852 (ср), 836 (сл), 792 (сл), 771 (сл), 746 (с), 672 (ср), 646 (сл), 612 (сл), 590 (сл).

¹H ЯМР спектр (200 МГц, 20°C, CDCl₃, 20°C, δ /м.д., J/Гц): 1.04 (с., 18H, ^{*t*}Bu), 1.07 (с., 18H, ^{*t*}Bu), 3.82 (с., 6H, –OCH₃), 6.29 (д., 2H, J = 2.2, –C=CH), 6.86

(д., 2H, $J = 2.2$, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.02 (м., 4H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.35 (м., 2H, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.55 (м., 2H, $-\text{C}=\text{CH}$).

(imSQ^{C(O)OMe})₂Ni·0.5CH₃CN (6·0.5CH₃CN): К раствору *o*-аминофенола H₂L^{C(O)OMe} (0.5 г, 1.41 ммоль) в ацетонитриле (20 мл) прилили раствор NiCl₂·6H₂O (0.17 г, 0.70 ммоль) в аналогичном растворителе (15 мл), после чего добавили триэтиламин (~ 0.3 мл) в инертных условиях. Результирующую реакционную смесь насыщенного темно-зеленого цвета подвергли перемешиванию в течение 30 минут в атмосфере воздуха. Образование темного поликристаллического осадка наблюдалось при медленном упаривании растворителя в аэробных условиях, затем полученный продукт был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта и промыт ацетонитрилом. Выход продукта: 0.18 г (56%).

Вычислено для C₄₅H_{55.5}N_{2.5}NiO₆ (%): C, 68.75; H, 7.12. Найдено (%): C, 68.78; H, 7.15.

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 1714 (с), 1593 (ср), 1574 (сл), 1536 (ср), 1522 (ср), 1480 (с), 1449 (с), 1438 (с), 1392 (ср), 1363 (с), 1323 (с), 1288 (с), 1254 (с), 1227 (с), 1200 (с), 1179 (с), 1167 (ср), 1123 (ср), 1108 (ср), 1085 (с), 1027 (ср), 1002 (ср), 970 (сл), 920 (сл), 855 (ср), 836 (сл), 795 (сл), 772 (ср), 747 (ср), 707 (ср), 674 (сл), 663 (сл), 648 (сл), 613 (сл), 590 (сл), 563 (сл), 544 (сл), 515 (сл).

¹H ЯМР спектр (200 МГц, 20°C, CDCl₃, 20°C, δ /м.д., J/Гц): 1.00 (с., 18H, ^{*t*}Bu), 1.05 (с., 18H, ^{*t*}Bu), 3.63 (с., 3H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3.70 (с., 3H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 6.21 (д., 2H, $J = 2.2$, $-\text{C}=\text{CH}$), 6.85 (д., 2H, $J = 2.2$, $-\text{C}=\text{CH}$), 7.56 (м., 6H, $-\text{C}=\text{CH}$), 8.06 (м., 2H, $-\text{C}=\text{CH}$).

(imSQ^{C(O)Ph})₂Ni (7): Раствор NiCl₂·6H₂O (0.15 г, 0.63 ммоль) в метаноле (15 мл) прибавлен к раствору лиганда H₂L^{C(O)Ph} (0.5 г, 1.25 ммоль) в аналогичном растворителе (15 мл) в стехиометрическом соотношении 2:1 в анаэробных условиях. Изменение цвета до темно-зеленого наблюдалось в результате интенсивного перемешивания реакционной смеси в течение 5 – 10

минут в присутствии триэтиламина (0.3 мл). Дальнейшее перемешивание (5 – 10 минут) полученного раствора в воздушной атмосфере вызвало изменение цвета на коричневый с последующим осаждением темного игольчатого мелкокристаллического продукта, который был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт метанолом (10 – 15 мл). Пригодные для РСА темно-зеленые монокристаллы состава $C_{54}H_{58}N_2NiO_4$ были получены перекристаллизацией из горячего толуола согласно процедуре, аналогичной использованной для комплексов Cu^{II} и Co^{III} . Выход продукта (из метанола): 0.39 г (73%).

Вычислено для $C_{54}H_{58}N_2NiO_4$ (%): С, 75.61; Н, 6.82. Найдено (%): С, 75.68; Н, 6.85.

Масс-спектр: m/z 856.88 (100%) $[M]^+$, 857.75 (72.84%), 856.02 (71.99%), 858.70 (30.36%), 859.68 (11.83%), 860.67 (3.92%), 861.69 (1.94%).

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 471 (сл), 498 (сл), 513 (ср), 542 (ср), 562 (сл), 582 (сл), 588 (сл), 617 (сл), 637 (с), 6645 (сл), 671 (ср), 698 (с), 712 (сл), 724 (ср), 741 (ср), 764 (с), 774 (ср), 799 (ср), 839 (ср), 857 (с), 870 (сл), 876 (сл), 901 (сл), 917 (ср), 939 (с), 984 (сл), 1001 (ср), 1029 (ср), 1042 (ср), 1071 (сл), 1100 (сл), 1111 (ср), 1161 (ср), 1177 (с), 1200 (ср), 1233 (с), 1242 (сл), 1268 (ср), 1290 (с), 1315 (сл), 1323 (ср), 1364 (с), 1379 (ср), 1393 (сл), 1518 (ср), 1534 (ср), 1580 (ср), 1597 (ср), 1630 (сл), 1637 (сл), 1667 (с), 1749 (сл), 1960 (сл), 3057 (сл).

(imSQ^{Ph})₂Ni (8): К *o*-аминофенолу H_2L^{Ph} (0.5 г, 1.34 ммоль), растворенному в метаноле (15 мл) был прилит раствор $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.16 г, 0.67 ммоль) в таком же растворителе в инертных условиях. Интенсивное перемешивание (в течение 5 – 10 минут) реакционной смеси в присутствии триэтиламина (~ 0.3 мл) способствовало образованию темно-зеленого результирующего раствора. Последующее перемешивание последнего (5 – 10 минут) в воздушной атмосфере вызвало изменение цвета на темно-коричневый, после чего началось формирование пригодных для РСА темно-

зеленых монокристаллов состава $C_{52}H_{58}N_2NiO_2$. Полученный кристаллический продукт был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт метанолом (10 – 15 мл). Выход продукта: 0.37 г (69 %).

Вычислено для $C_{52}H_{58}N_2NiO_2$ (%): С, 77.90; Н, 7.29. Найдено (%): С, 78.01; Н, 7.34.

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 469 (сл), 485 (сл), 498 (сл), 514 (ср), 543 (ср), 564 (сл), 589 (ср), 615 (сл), 647 (ср), 672 (ср), 697 (с), 737 (ср), 748 (с), 772 (ср), 834 (сл), 853 (ср), 866 (сл), 875 (сл), 884 (сл), 914 (ср), 920 (ср), 934 (сл), 953 (сл), 966 (сл), 1003 (ср), 1030 (ср), 1052 (сл), 1075 (сл), 1108 (с), 1158 (ср), 1176 (с), 1201 (с), 1229 (ср), 1243 (ср), 1255 (ср), 1267 (сл), 1291 (ср), 1324 (ср), 1362 (с), 1393 (сл), 1500 (ср), 1524 (ср), 1580 (ср), 1597 (сл), 1619 (сл), 1672 (сл), 1742 (сл), 1802 (сл), 1878 (сл), 1895 (сл), 1926 (сл), 1945 (сл), 1964 (сл), 3057 (сл), 3068 (сл).

(imQ^{C(O)Ph})₂Ni(H₂O)₂ (19): К раствору комплекса **7** (0.12 г, 0.14 ммоль) в обезвоженном толуоле (35 мл) был добавлен раствор трифторметансульфоната Ag^I (0.07 г, 0.28 ммоль) в этом же растворителе (5 мл). Смешение зеленого раствора комплекса **7** и бесцветного раствора окислителя привело к практически мгновенному изменению цвета реакционной смеси на красновато-коричневый. Последующее интенсивное перемешивание результирующего раствора в инертных условиях способствовало постепенному формированию рыже-коричневого поликристаллического продукта и мелкодисперсного осадка металлического серебра, который затем был удален центрифугированием после смены растворителя на дихлорметан. Пригодные для РСА красно-коричневые монокристаллы состава $C_{56}H_{62}F_6N_2NiO_{12}S_2$ были выращены медленным охлаждением горячего раствора полученного продукта в толуоле при пониженном давлении. Выход продукта: 0.13 г (78%).

Вычислено для $C_{56}H_{62}F_6N_2NiO_{12}S_2$ (%): С, 56.43; Н, 5.24. Найдено (%): С, 56.49; Н, 5.28.

ИК-спектр, ν (см^{-1}), ваз. масло: 466 (сл), 488 (сл), 518 (ср), 573 (ср), 584 (сл), 597 (сл), 613 (ср), 637 (с), 705 (с), 756 (ср), 802 (ср), 810 (ср), 861 (сл), 903 (ср), 931 (ср), 978 (сл), 1001 (сл), 1031 (с), 1079 (сл), 1107 (ср), 1159 (с), 1218 (с), 1237 (с), 1275 (с), 1304 (с), 1387 (ср), 1563 (ср), 1579 (ср), 1595 (ср), 1614 (с), 1660 (ср), 1743 (сл), 3066 (сл), 3329 (ср).

(imQ^{C(O)OMe})₂Ni(H₂O)₂·C₇H₈ (20·C₇H₈): Трифторметансульфонат Ag^I (0.075 г, 0.30 ммоль) был растворен в обезвоженном толуоле (30 мл) в анаэробных условиях и прибавлен к раствору металлокомплекса **6·0.5CH₃CN** (0.12 г, 0.15 ммоль) в этом же растворителе (30 мл). Реакционная смесь практически мгновенно приобрела кирпичный оттенок, после чего стал медленно образовываться поликристаллический продукт и мелкодисперсный осадок металлического Ag^I. Последний был удален согласно процедуре, аналогичной соединению **19**. Красно-коричневые монокристаллы состава C₅₃H₆₆F₆N₂NiO₁₄S₂, пригодные для РСА, были получены посредством медленного охлаждения горячего раствора поликристаллического продукта в толуоле при пониженном давлении. Выход продукта: 0.1 г (69%).

Вычислено для C₅₆H₆₂F₆N₂NiO₁₂S₂ (%): С, 53.41; Н, 5.58. Найдено (%): С, 53.35; Н, 5.60.

(imSQ^{C(O)Ph})Ni(AP^{C(O)Ph})CoCp·2.125C₇H₈ (21): Взаимодействие эквимольных количеств комплекса **7** (0.12 г, 0.14 ммоль) и кобальтоцена (0.027 г, 0.14 ммоль) в смеси растворителей толуол/ТГФ (35 мл/5.6 мл) в анаэробных условиях привело к практически мгновенному приобретению реакционной смесью темно-синего раствора. Медленное упаривание растворителя способствовало формированию темно-синих монокристаллов состава C_{78.88}H₈₅CoN₂NiO₄, подходящих для рентгеноструктурного эксперимента. Выход продукта: 0.12 г (69%).

Вычислено для C_{78.88}H₈₅CoN₂NiO₄ (%): С, 76.24; Н, 6.85. Найдено (%): С, 76.36; Н, 6.86.

3.2.3. Синтез комплексов кобальта(II, III)

(imSQ^{C(O)Ph})Co^{III}(AP^{C(O)Ph}) (9): Раствор лиганда H₂L^{C(O)Ph} (0.5 г, 1.25 ммоль) в метаноле (15 мл) был прилит к раствору CoCl₂·6H₂O (0.15 г, 0.62 ммоль) в этом же растворителе (10 мл) в стехиометрическом соотношении 2:1 в анаэробных условиях. Реакционную смесь перемешивали в присутствии триэтиламина (0.2 мл) в течение 5 – 10 минут до изменения цвета раствора на темно-коричневый (почти черный). При последующем интенсивном перемешивании в течение 10 – 15 минут без нагревания в аэробных условиях результирующий раствор приобрел темно-зеленый цвет. Темный игольчатый микрокристаллический осадок, образовавшийся в ходе медленного испарения метанола, был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт метанолом (10 – 15 мл). Пригодные для РСА темно-синие монокристаллы состава C₅₄H₅₈CoN₂O₄ были выращены путем перекристаллизации полученного продукта из толуола при пониженном давлении в результате медленного охлаждения горячего раствора (≈ 60 – 70° С). Выход продукта (из метанола): 0.4 г (75%).

Вычислено для C₅₄H₅₈CoN₂O₄ (%): С, 75.59; Н, 6.81. Найдено (%): С, 75.56; Н, 6.80.

Масс-спектр: m/z 856.96 (74.05%), 857.82 (42.09%) [M]⁺, 858.77 (13.75%), 859.78 (4.05%).

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 469 (ср), 498 (сл), 508 (с), 542 (ср), 570 (сл), 584 (сл), 596 (сл), 617 (ср), 636 (с), 647 (сл), 662 (с), 697 (с), 711 (ср), 722 (ср), 737 (ср), 764 (с), 774 (сл), 798 (сл), 823 (сл), 839 (сл), 859 (ср), 876 (сл), 895 (ср), 913 (ср), 938 (ср), 983 (сл), 1001 (ср), 1026 (ср), 1041 (сл), 1109 (с), 1141 (с), 1186 (сл), 1216 (ср), 1242 (сл), 1263 (ср), 1288 (ср), 1303 (ср), 1314 (сл), 1361 (сл), 1520 (сл), 1538 (ср), 1580 (сл), 1592 (ср), 1631 (сл), 1667 (с), 1716 (сл), 1747 (сл), 1966 (сл), 3053 (сл).

(imSQ^{Ph})Co^{III}(AP^{Ph}) (10): К раствору *o*-аминофенола H₂L^{Ph} (0.2 г, 0.54 ммоль) в метаноле (15 мл) был прибавлен раствор Asac₂Co·2H₂O (0.08 г, 0.27

ммоль) в этом же растворителе (10 мл) в инертных условиях. Полученная реакционная смесь мгновенно приобрела темно-голубой цвет после смешения исходных реагентов. В ходе непродолжительного перемешивания (5-10 минут) без нагревания в аэробных условиях цвет результирующего раствора стал насыщенным темно-синим, после чего наблюдалось постепенное формирование темного сине-фиолетового мелкокристаллического игольчатого продукта. Образовавшийся осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт метанолом (10 – 15 мл). Пригодные для РСА темно-синие монокристаллы состава $C_{52}H_{58}CoN_2O_2$ были получены посредством перекристаллизации поликристаллического продукта из толуола при пониженном давлении в ходе медленного охлаждения горячего раствора ($\approx 60 - 70^\circ C$). Выход продукта (из метанола): 0.13 г (60%).

Вычислено для $C_{52}H_{58}CoN_2O_2$ (%): C, 77.88; H, 7.29. Найдено (%): C, 77.71; H, 7.24.

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 465 (ср), 497 (ср), 511 (с), 543 (ср), 573 (сл), 596 (ср), 614 (ср), 622 (сл), 661 (с), 698 (с), 734 (ср), 748 (с), 774 (ср), 826 (сл), 857 (ср), 897 (ср), 913 (с), 952 (сл), 1003 (ср), 1007 (ср), 1028 (ср), 1053 (сл), 1108 (с), 1143 (с), 1187 (ср), 1204 (сл), 1217 (ср), 1238 (ср), 1246 (сл), 1267 (ср), 1303 (ср), 1360 (с), 1500 (сл), 1537 (ср), 1578 (ср), 1592 (сл), 1625 (сл), 1630 (сл), 1649 (сл), 1672 (сл), 1686 (сл), 1709 (сл), 1726 (сл), 1736 (сл), 1742 (сл), 1759 (сл), 1812 (сл), 1946 (сл), 1960 (сл), 3057 (сл).

$(imSQ^{Ph})_2Co^{III}Cl \cdot CH_3CN$ (11 $\cdot CH_3CN$): К раствору *o*-аминофенола H_2L^{Ph} (0.2 г, 0.54 ммоль) в метаноле (15 мл) был прилит раствор $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.06 г, 0.27 ммоль) в аналогичном растворителе (10 мл). Перемешивание реакционной смеси в течение 10 – 15 минут в присутствии триэтиламина (0.15 мл) в анаэробных условиях способствовало образованию светлого хлопьевидного осадка в ярко-синем результирующем растворе. Изменение цвета реакционной смеси на насыщенный темно-синий стало результатом

перемешивания в аэробных условиях в течение 10 – 15 минут. Медленное упаривание растворителя способствовало формированию поликристаллической фазы, состоящей из двух типов кристаллов – темно-синих игольчатых и фиолетовых гексагональных. Последние оказались пригодны для РСА и имели состав $C_{54}H_{61}ClCoN_3O_2$.

(imSQ^{OMe})₂Co^{III}Cl (12): Раствор $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.07 г, 0.31 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) был прилит к раствору *o*-аминофенола H_2L^{OMe} (0.2 г, 0.61 ммоль). После прибавления к реакционной смеси триэтиламина (0.15 мл) и интенсивного перемешивания в анаэробных условиях в течение 5 минут наблюдалось формирование светло-голубого хлопьевидного осадка в сине-зеленом растворе. Последующее перемешивание результирующей смеси в аэробных условиях способствовало растворению образовавшегося осадка и изменению окраски раствора на темно-синюю. Медленное упаривание растворителя способствовало формированию темно-синих монокристаллов состава $C_{42}H_{54}ClCoN_2O_4$, подходящих для проведения РСА. Выход продукта: 0.14 г (61 %).

Вычислено для $C_{42}H_{54}ClCoN_2O_4$ (%): С, 67.69; Н, 7.30. Найдено (%): С, 67.57; Н, 7.27.

¹H ЯМР спектр (200 МГц, $CDCl_3$, 20°C, δ /м.д.): 1.08 (с., 18H, ^tBu), 1.16 (с., 18H, ^tBu), 3.62 (с., 6H, –CH₃), 6.84 (м., 1H, –C=CH), 6.88 (м., 1H, –C=CH), 7.09 (м., 2H, –C=CH), 7.45 (м., 2H, –C=CH), 7.55 (м., 2H, –C=CH), 8.54 (м., 4H, –C=CH).

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 466 (сл), 482 (сл), 507 (ср), 530 (ср), 553 (сл), 568 (сл), 610 (ср), 619 (сл), 627 (сл), 647 (ср), 665 (ср), 747 (с), 789 (ср), 833 (сл), 855 (с), 890 (ср), 913 (ср), 936 (ср), 999 (с), 1021 (с), 1033 (ср), 1047 (с), 1100 (ср), 1113 (с), 1142 (сл), 1161 (ср), 1174 (с), 1206 (с), 1247 (с), 1258 (с), 1283 (сл), 1310 (с), 1337 (ср), 1363 (с), 1395 (ср), 1411 (сл), 1435 (ср), 1478 (сл), 1492 (с), 1523 (ср), 1591 (ср), 1775 (сл), 3061 (сл), 3074 (сл).

$(\text{imSQ}^{\text{C(O)OMe}})_2\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}\cdot 2.5\text{CH}_3\text{CN}$ (13·2.5CH₃CN): Растворы *o*-аминофенола $\text{H}_2\text{L}^{\text{C(O)OMe}}$ (0.2 г, 0.56 ммоль) и $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.07 г, 0.28 ммоль) в ацетонитриле (15 мл и 10 мл, соответственно) были смешаны в инертных условиях. После добавления триэтиламина (0.15 мл) наблюдалось изменение цвета реакционной смеси на темно-голубой с образованием белого хлопьевидного осадка. Растворению последнего способствовало интенсивное перемешивание (5 – 10 минут) результирующего раствора в аэробных условиях. Из полученной реакционной смеси темно-синего цвета при охлаждении были выращены пригодные для РСА темные кристаллы состава $\text{C}_{49}\text{H}_{61.50}\text{ClCoN}_{4.50}\text{O}_6$. Выход продукта: 0.17 г (67 %).

Вычислено для $\text{C}_{49}\text{H}_{61.5}\text{ClCoN}_{4.5}\text{O}_6$ (%): С, 65.10; Н, 6.87. Найдено (%): С, 65.18; Н, 6.86.

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 465 (сл), 502 (сл), 512 (ср), 541 (ср), 553 (сл), 613 (сл), 622 (сл), 650 (ср), 659 (сл), 669 (сл), 702 (ср), 747 (с), 770 (ср), 784 (ср), 794 (ср), 815 (сл), 835 (сл), 858 (ср), 875 (сл), 891 (сл), 902 (ср), 915 (ср), 933 (сл), 966 (ср), 999 (с), 1032 (с), 1042 (ср), 1086 (с), 1103 (с), 1134 (ср), 1163 (сл), 1182 (с), 1205 (ср), 1233 (сл), 1259 (с), 1294 (с), 1310 (с), 1339 (сл), 1365 (с), 1396 (ср), 1412 (сл), 1434 (ср), 1480 (с), 1524 (ср), 1573 (сл), 1596 (ср), 1723 (с), 1732 (с), 1776 (сл), 3070 (сл).

$(\text{imSQ}^{\text{OMe}})\text{Co}^{\text{III}}(\text{AP}^{\text{OMe}})$ (12a) и $(\text{imSQ}^{\text{OMe}})_2\text{Co}^{\text{III}}\text{Acac}$ (14): *o*-Аминофенол $\text{H}_2\text{L}^{\text{OMe}}$ (0.2 г, 0.61 ммоль) и $\text{Acac}_2\text{Co}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.09 г, 0.31 г) были растворены по отдельности в метаноле в анаэробных условиях. После смешения полученных растворов реакционная смесь приобрела светло-коричневый цвет, мгновенно изменившийся до интенсивной темно-синей окраски при перемешивании в аэробных условиях. По истечении 15 – 20 минут началось формирование темного кристаллического осадка. Монокристаллы состава $\text{C}_{47}\text{H}_{61}\text{CoN}_2\text{O}_6$ (что соответствует минорному соединению 14) оказались пригодны для РСА.

(imSQ^{C(O)Ph})Co^{II}(imQ^{C(O)Ph})·2C₇H₈ (17·2C₇H₈): Эквимольные количества комплекса **9** (0.2 г, 0.23 ммоль) и трифторметансульфоната Ag^I (0.06 г, 0.23 ммоль) были растворены по отдельности в обезвоженном толуоле (30 мл и 10 мл, соответственно) при пониженном давлении в вакуумированных ампулах. Смешение темно-синего раствора исходного комплекса **9** и бесцветного раствора CF₃SO₃Ag вызвало мгновенное изменение цвета реакционной смеси на темно-коричневый (почти черный). Интенсивное перемешивание полученного раствора в анаэробных условиях в течение 3 – 5 минут способствовало постепенному формированию мелкокристаллического продукта и одновременному осаждению металлического серебра. Последний был удален центрифугированием после смены растворителя на дихлорметан, после чего темно-коричневые монокристаллы состава C₆₉H₇₄CoF₃N₂O₇S были выращены медленным охлаждением раствора продукта в толуоле при пониженном давлении. Сформировавшийся поликристаллический осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 в анаэробных условиях. Выход продукта: 0.23 г (83%).

Вычислено для C₆₉H₇₄CoF₃N₂O₇S (%): C, 69.56; H, 6.26. Найдено (%): C, 69.73; H, 6.21.

ИК-спектр, ν (см⁻¹), ваз. масло: 467 (сл), 487 (сл), 502 (сл), 512 (сл), 530 (сл), 538 (сл), 572 (сл), 596 (ср), 618 (ср), 638 (с), 648 (ср), 706 (с), 735 (с), 748 (с), 759 (сл), 774 (ср), 790 (сл), 798 (сл), 809 (сл), 818 (ср), 864 (ср), 900 (ср), 908 (сл), 932 (ср), 941 (ср), 983 (сл), 991 (сл), 1000 (сл), 1029 (с), 1088 (ср), 1104 (сл), 1112 (сл), 1145 (с), 1156 (с), 1171 (ср), 1206 (ср), 1223 (ср), 1267 (с), 1312 (с), 1323 (ср), 1354 (ср), 1366 (ср), 1377 (с), 1402 (сл), 1527 (сл), 1557 (ср), 1593 (ср), 1604 (ср), 1662 (сл), 1715 (сл), 3065 (сл).

3.2.4. Синтез комплексов железа(III) и марганца(III)

(imSQ^{OMe})₂Fe^{III}Cl (15): Раствор FeCl₂ (0.10 г, 0.76 ммоль) в метаноле (20 мл) был прилит к раствору лиганда H₂L^{OMe} (0.5 г, 1.53 ммоль) в этом же растворителе (15 мл). Добавление триэтиламина (0.3 мл) в реакционную

смесь привело к формированию белого хлопьевидного осадка. После смены растворителя на ацетонитрил (в анаэробных условиях) и выдерживания в атмосфере воздуха в течение 1 суток из полученного темно-зеленого раствора были выращены темные монокристаллы состава $C_{42}H_{54}ClFeN_2O_4$, по данным РСА. Образовавшийся поликристаллический продукт был отфильтрован на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт ацетонитрилом (10 – 15 мл). Выход продукта: 0.19 г (34%).

Вычислено для $C_{42}H_{54}ClFeN_2O_4$ (%): С, 67.97; Н, 7.33. Найдено (%): С, 68.13; Н, 7.36.

Масс-спектр: m/z 741 (100%), 742 (49.0%), 743 (43.4%) $[M]^+$; 706 (100%), 707 (46.7%), 708 (13.6%) $[M - Cl]^+$.

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 487 (ср), 539 (ср), 566 (сл), 605 (ср), 648 (ср), 684 (сл), 744 (с), 787 (ср), 823 (сл), 847 (сл), 856 (ср), 880 (ср), 910 (ср), 928 (ср), 995 (ср), 1025 (с), 1046 (ср), 1101 (сл), 1116 (ср), 1161 (сл), 1176 (ср), 1203 (ср), 1246 (с), 1258 (с), 1297 (сл), 1336 (ср), 1364 (ср), 1415 (ср), 1436 (ср), 1493 (с), 1521 (ср), 1590 (ср), 1707 (сл), 1769 (сл), 3062 (сл).

(*imSQ*^{OMe})₂Mn^{III}Cl (16): К раствору лиганда H_2L^{OMe} (0.5 г, 1.53 ммоль) в метаноле (20 мл) был добавлен раствор $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.15 г, 0.76 ммоль) в этом же растворителе (15 мл) и триэтиламин (0.3 мл) в инертных условиях. Интенсивное перемешивание раствора привело к почти мгновенному образованию белого хлопьевидного осадка, как и в случае комплекса **15**, после чего метанол был удален при пониженном давлении, и оставшийся твердый продукт был растворен в ацетонитриле (20 мл). В результате окисления реакционной смеси молекулярным кислородом (100 мл) в течение 1 суток результирующий раствор приобрел темно-коричневый цвет. Темные монокристаллы состава $C_{42}H_{54}ClMnN_2O_4$, пригодные для РСА, были выращены непосредственно из реакционной смеси при медленном испарении растворителя в аэробных условиях. Полученный поликристаллический

продукт был отделен фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4 и промыт ацетонитрилом (10 – 15 мл). Выход продукта: 0.34 г (60%).

Вычислено для $C_{42}H_{54}ClMnN_2O_4$ (%): C, 68.05; H, 7.34. Найдено (%): C, 68.21; H, 7.37.

Масс-спектр: m/z 740 (100%), 741 (55.6%), 742 (46.1%) $[M]^+$; 705 (100%), 706 (48.4%), 707 (12.6%) $[M - Cl]^+$.

ИК-спектр, ν (cm^{-1}), ваз. масло: 502 (сл), 532 (сл), 547 (ср), 565 (сл), 606 (ср), 649 (ср), 697 (ср), 747 (с), 772 (ср), 786 (ср), 831 (ср), 854 (ср), 890 (ср), 915 (ср), 936 (ср), 997 (ср), 1022 (с), 1033 (ср), 1047 (ср), 1115 (с), 1161 (сл), 1172 (ср), 1204 (ср), 1245 (с), 1258 (с), 1283 (сл), 1308 (ср), 1324 (ср), 1363 (ср), 1388 (ср), 1406 (ср), 1442 (сл), 1494 (с), 1524 (сл), 1537 (сл), 1592 (ср), 1707 (сл), 1760 (сл), 3062 (сл).

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 шестикординационный 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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 // Coordination Chemistry Reviews - 2009. - V. 253. - P. 291-324.
2. Kahn, O. Orbital symmetries and magnetic interaction between copper(II) ions and the *o*-semiquinone radical. Magnetic studies of (di-2-pyridylamine)(3,5-di-*tert*-butyl-*o*-semiquinonato)copper(II) perchlorate and bis(bis(3,5-di-*tert*-butyl-*o*-semiquinonato)copper(II)) / O. Kahn, R. Prins, J. Reedijk, J. S. Thompson // Inorganic Chemistry - 1987. - V. 26. - P. 3557-3561.
3. 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. Weyhermüller, K. Wieghardt // Journal of the American Chemical Society - 2001. - V. 123. - P. 2213-2223.
4. Jeffrey, J.C. Metal complexes of hemilabile ligands. Reactivity and structure of dichlorobis(*o*-(diphenylphosphino)anisole)ruthenium(II) / J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss // Inorganic Chemistry - 1979. - V. 18. - P. 2658-2666.
5. Braunstein, P. Hemilability of hybrid ligands and the coordination chemistry of oxazoline-based systems / P. Braunstein, F. Naud // Angewandte Chemie International Edition - 2001. - V. 40. - P. 680-699.
6. Paretzki, A. Correlated coordination and redox activity of a hemilabile noninnocent ligand in nickel complexes / A. Paretzki, M. Bubrin, J. Fiedler, S. Zális, W. Kaim // Chemistry-A European Journal - 2014. - V. 20. - P. 5414-5422.
7. Ye, S. Three-spin system with a twist: a bis(semiquinonato)copper complex with a nonplanar configuration at the copper(II) Center / S. Ye, B. Sarkar, F.

- Lissner, T. Schleid, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim // *Angewandte Chemie International Edition* - 2005. - V. 44. - P. 2103-2106.
8. Bubrin, M. Probing the intramolecular metal-selenoether interaction in a bis(iminosemiquinone)copper(II) compound / M. Bubrin, A. Paretzki, R. Hübner, K. Beyer, B. Schwederski, P. Neugebauer, S. Zális, W. Kaim // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* - 2017. - V. 643. - P. 1621-1627.
 9. Rakshit, R. Effect of ligand substituent coordination on the geometry and the electronic structure of Cu(II)-diradical complexes / R. Rakshit, S. Ghorai, S. Biswas, C. Mukherjee // *Inorganic chemistry* - 2014. - V. 53. - P. 3333-3337.
 10. Rall, J. Ligand-controlled oxidation state ambivalence in copper–quinone complexes. Replacement of N-donor by S-donor ligands favours the copper(I)–semiquinone over the copper(II)–catecholate form / J. Rall, W. Kaim // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* - 1994. - V. 90. - P. 2905-2908.
 11. Kaim, W. Copper complexes with non-innocent ligands: probing Cu^{II}/catecholato-Cu^I/*o*-semiquinonato redox isomer equilibria with EPR spectroscopy / W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Zális // *Inorganica chimica acta* - 2002. - V. 337. - P. 163-172.
 12. Speier, G. Valence tautomerism and metal-mediated catechol oxidation for complexes of copper prepared with 9,10-phenanthrenequinone / G. Speier, Z. Tyeklar, P. Toth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. Whalen, N. Alkire, C. Pierpont // *Inorganic chemistry* - 2001. - V. 40. - P. 5653-5659.
 13. Kaim, W. The transition metal coordination chemistry of anion radicals / W. Kaim // *Coordination chemistry reviews* - 1987. - V. 76. - P. 187-235.
 14. Mukherjee, C. Ligand-derived oxidase activity. Catalytic aerial oxidation of alcohols (including methanol) by Cu(II)-diradical complexes / C. Mukherjee, U. Pieper, E. Bothe, V. Bachler, E. Bill, T. Weyhermüller, P. Chaudhuri // *Inorganic chemistry* - 2008. - V. 47. - P. 8943-8956.

15. Garribba, E. The determination of the geometry of Cu(II) complexes: an EPR spectroscopy experiment / E. Garribba, G. Micera // Journal of chemical education - 2006. - V. 83. - P. 1229.
16. Mondal, M.K. An unprecedented one-step synthesis of octahedral Cu(II)-bis(iminoquinone) complexes and their reactivity with NaBH₄ / M. K. Mondal, C. Mukherjee // Dalton Transactions - 2016. - V. 34. - P. 13532-13540.
17. Mukherjee, C. Targeted oxidase reactivity with a new redox-active ligand incorporating N₂O₂ donor atoms. Complexes of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Fe(III), and V(V) / C. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri // Inorganic chemistry - 2008. - V. 47. - P. 11620-11632.
18. Okuniewski, A. Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas / A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker // Polyhedron - 2015. - V. 90. - P. 47-57.
19. Yang, L. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 / L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser // Dalton Transactions - 2007. - V. 9. - P. 955-964.
20. Paretzki, A. Electronic, charge and magnetic interactions in three-centre systems / A. Paretzki, R. Hübner, S. Ye, M. Bubrin, S. Kämper, W. Kaim // Journal of Materials Chemistry C - 2015. - V. 3. - P. 4801-4809.
21. Mukherjee, C. A Tetracopper(II)-tetraradical cuboidal core and its reactivity as a functional model of phenoxazinone synthase / C. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, E. Rentschler, P. Chaudhuri // Inorganic chemistry - 2007. - V. 46. - P. 9895-9905.
22. Rakshit, R. Secondary Interactions versus Intramolecular π - π Interactions in Cu^{II}-Diradical Complexes / R. Rakshit, C. Mukherjee // European Journal of Inorganic Chemistry - 2016. - V. 2016. - P. 2731-2737.

23. Hathaway, B. The electronic properties and stereochemistry of mononuclear complexes of the copper(II) ion / B. Hathaway, D. Billing // Coordination Chemistry Reviews - 1970. - V. 5. - P. 143-207.
24. Ghorai, S. Effect of geometrical distortion on the electronic structure: synthesis and characterization of monoradical-coordinated mononuclear Cu(II) complexes / S. Ghorai, A. Sarmah, R. K. Roy, A. Tiwari, C. Mukherjee // Inorganic chemistry - 2016. - V. 55. - P. 1370-1380.
25. Bill, E. Molecular and electronic structure of four-and five-coordinate cobalt complexes containing two *o*-phenylenediamine-or two *o*-aminophenol-type ligands at various oxidation levels: an experimental, density functional, and correlated ab initio study / E. Bill, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Chlopek, D. Herebian, S. Kokatam, K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt // Chemistry-A European Journal - 2005. - V. 11. - P. 204-224.
26. Paul, G.C. Monoradical-containing four-coordinate Co(III) complexes: homolytic S–S and Se–Se bond cleavage and catalytic isocyanate to urea conversion under sunlight / G. C. Paul, S. Ghorai, C. Mukherjee // Chemical Communications - 2017. - V. 53. - P. 8022-8025.
27. Chun, H. *o*-Iminobenzosemiquinonato complexes of Mn(III) and Mn(IV). Synthesis and characterization of $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISQ}})_2(\text{L}^{\text{AP}})]$ ($S_t = 1$) and $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L}^{\text{ISQ}})_2(\text{L}^{\text{AP}}-\text{H})]$ ($S_t = 1/2$) / H. Chun, P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // Inorganic chemistry - 2002. - V. 41. - P. 790-795.
28. Sun, X. *o*-Iminobenzosemiquinonato (1–) and *o*-amidophenolato (2–) complexes of palladium(II) and platinum(II): a combined experimental and density functional theoretical study / X. Sun, H. Chun, K. Hildenbrand, E. Bothe, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt // Inorganic chemistry - 2002. - V. 41. - P. 4295-4303.
29. Rakshit, R. Inter-ligand azo (N=N) unit formation and stabilization of a Co(II)-diradical complex via metal-to-ligand $d\pi\text{-}p\pi^*$ back donation: synthesis, characterization, and theoretical study / R. Rakshit, S. Ghorai, A.

- Sarmah, A. Tiwari, R. K. Roy, C. Mukherjee // Dalton transactions - 2015. - V. 8. - P. 3724-3727.
30. 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 // Inorganic chemistry - 2012. - V. 51. - P. 1251-1260.
 31. Mondal, M.K. Unprecedented iminobenzosemiquinone and iminobenzoquinone coordinated mononuclear Cu(II) complex formation under air / M. K. Mondal, A. K. Biswas, B. Ganguly, C. Mukherjee // Dalton Transactions - 2015. - V. 20. - P. 9375-9381.
 32. Safaei, E. Redox potential tuning by redox-inactive anions in copper(II) complexes of non-innocent *o*-aminophenol-based ligand containing benzoxazole: Learning from nature / E. Safaei, H. Bahrami, A. Wojtczak, S. Alavi, Z. Jagličić // Polyhedron - 2017. - V. 122. - P. 219-227.
 33. Balaghi, S.E. Synthesis, characterization and catalytic activity of copper(II) complexes containing a redox-active benzoxazole iminosemiquinone ligand / S. E. Balaghi, E. Safaei, L. Chiang, E. W. Wong, D. Savard, R. M. Clarke, T. Storr // Dalton Transactions - 2013. - V. 19. - P. 6829-6839.
 34. 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. van Rijn, G. C. Verschoor // Dalton Transactions - 1984. - V. 7. - P. 1349-1356.
 35. Canali, L. Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis / L. Canali, D. C. Sherrington // Chemical Society Reviews - 1999. - V. 28. - P. 85-93.

36. Konsler, R.G. Cooperative asymmetric catalysis with dimeric salen complexes / R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen // Journal of the American Chemical Society - 1998. - V. 120. - P. 10780-10781.
37. Safaei, E. Copper(II) complex of new non-innocent *o*-aminophenol-based ligand as biomimetic model for galactose oxidase enzyme in aerobic oxidation of alcohols / E. Safaei, H. Bahrami, A. Pevec, B. Kozlevčar, Z. Jagličić // Journal of Molecular Structure - 2017. - V. 1133. - P. 526-533.
38. Ghorai, S. Copper(II)-mediated transformation of a tridentate non-Innocent ligand into a tetradentate salen-type innocent ligand / S. Ghorai, C. Mukherjee // Chemistry—An Asian Journal - 2014. - V. 9. - P. 3518-3524.
39. Gafurov, Z. Classification and synthesis of nickel pincer complexes / Z. Gafurov, A. Kagilev, A. Kantyukov, A. Balabaev, O. Sinyashin, D. Yakhvarov // Russian Chemical Bulletin - 2018. - V. 67. - P. 385-394.
40. Ivakhnenko, E.P. Synthesis, molecular and electronic structures of six-coordinate transition metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) complexes with redox-active 9-hydroxyphenoxazin-1-one ligands / E. P. Ivakhnenko, A. G. Starikov, V. I. Minkin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, V. I. Simakov, M. S. Korobov, G. S. Borodkin, P. A. Knyazev // Inorganic chemistry - 2011. - V. 50. - P. 7022-7032.
41. Simakov, V. Synthesis, chemical properties, and crystal structure of 2,4,6,8-tetra(*tert*-butyl)-9-hydroxyphenoxazin-1-one / V. Simakov, Y. Y. Gorbanev, T. Ivakhnenko, V. Zaletov, K. Lyssenko, Z. Starikova, E. Ivakhnenko, V. Minkin // Russian Chemical Bulletin - 2009. - V. 58. - P. 1361-1370.
42. Sasmal, A. Switching and redox isomerism in first-row transition metal complexes containing redox active Schiff base ligands / A. Sasmal, E. Garribba, C. J. Gómez-García, C. Desplanches, S. Mitra // Dalton Transactions - 2014. - V. 42. - P. 15958-15967.
43. Mukherjee, C. Oxidation of an *o*-iminobenzosemiquinone radical ligand by molecular bromine: structural, spectroscopic, and reactivity studies of a

- copper(II) *o*-iminobenzoquinone complex / C. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri // *Inorganic chemistry* - 2008. - V. 47. - P. 2740-2746.
44. Тоуб, М. Механизмы неорганических реакций / М. Тоуб, Д. Берджесс. - М.: Мир, 1975. - с. 13.
 45. Jacquet, J. Iminosemiquinone radical ligands enable access to a well-defined redox-active Cu^{II}-CF₃ complex / J. Jacquet, E. Salanouve, M. Orio, H. Vezin, S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank // *Chemical Communications* - 2014. - V. 50. - P. 10394-10397.
 46. Jacquet, J. Redox-ligand sustains controlled generation of CF₃ radicals by well-defined copper complex / J. Jacquet, S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank // *Chemical Science* - 2016. - V. 7. - P. 2030-2036.
 47. Mukherjee, A. Bidentate coordination behaviour of a potentially tridentate ligand. A mononuclear four-coordinate Ni(II) complex supported by two *o*-iminobenzosemiquinonato units / A. Mukherjee, R. Mukherjee // *Indian Journal of Chemistry* - 2011. - V. 50 A. - P. 484-490.
 48. Batsanov, S. The atomic radii of the elements / S. Batsanov // *Russian journal of inorganic chemistry* - 1991. - V. 36. - P. 1694-1706.
 49. Kochem, A. Nickel(II) radical complexes of thiosemicarbazone ligands appended by salicylidene, aminophenol and aminothiophenol moieties / A. Kochem, G. Gellon, O. Jarjays, C. Philouze, A. du Moulinet d'Hardemare, M. Van Gastel, F. Thomas // *Dalton Transactions* - 2015. - V. 28. - P. 12743-12756.
 50. Ghorai, S. Effect of ligand substituent on the reactivity of Ni(II) complexes towards oxygen / S. Ghorai, C. Mukherjee // *Dalton Transactions* - 2014. - V. 2. - P. 394-397.

51. Evans, D. 400. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance / D. Evans // Journal of the Chemical Society (Resumed) - 1959. - V. - P. 2003-2005.
52. Sheepwash, M.A. Structure, magnetic properties and electronic structure of a nickel(II) complex with redox-active 6-(8-quinolylamino)-2,4-bis(*tert*-butyl)phenol / M. A. Sheepwash, A. J. Lough, L. Poggini, G. Poneti, M. T. Lemaire // Polyhedron - 2016. - V. 108. - P. 2-7.
53. Ali, A. Nickel(II) Complex of a hexadentate ligand with two *o*-iminosemiquinonato(1-) π -radical units and its monocation and dication / A. Ali, D. Dhar, S. K. Barman, F. Lloret, R. Mukherjee // Inorganic chemistry - 2016. - V. 55. - P. 5759-5771.
54. Cador, O. Temperature-induced solid-state valence tautomeric Interconversion in two cobalt– Schiff base diquinone complexes / O. Cador, F. Chabre, A. Dei, C. Sangregorio, J. V. Slageren, M. G. Vaz // Inorganic chemistry - 2003. - V. 42. - P. 6432-6440.
55. Dei, A. Bonding coordination requirements induce antiferromagnetic coupling between *m*-phenylene bridged *o*-iminosemiquinonato diradicals / A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, M. G. Vaz // Inorganic chemistry - 2003. - V. 42. - P. 1701-1706.
56. Larsen, S.K. Cobalt and manganese complexes of a Schiff base biquinone radical ligand / S. K. Larsen, C. G. Pierpont // Journal of the American Chemical Society - 1988. - V. 110. - P. 1827-1832.
57. Mukherjee, S. A unique series of dinuclear transition metal–polyradical complexes with am-phenylenediamine spacer and their catalytic reactivity / S. Mukherjee, E. Rentschler, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri // Chemical Communications - 2003. - V. 15. - P. 1828-1829.
58. Min, K.S. Coordination chemistry of 2-(8-aminoquinolino)-4,6-di-*tert*-butylphenol with manganese(IV), iron(III), and cobalt(II/III): N, O-coordinated *o*-iminobenzosemiquinonate (1-) π radical monoanions vs. *o*-

- iminophenolate (2-) dianions / K. S. Min, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // Dalton Transactions - 2004. - V. 1. - P. 178-186.
59. 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. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri // Chemical Communications - 1999. - V. 17. - P. 1747-1748.
 60. Chaudhuri, P. Effect of the substituents on the spin coupling between iminosemiquinone π -radicals mediated by diamagnetic metal ions: Is Co(III) vs Ga(III) / P. Chaudhuri, R. Wagner, U. Pieper, B. Biswas, T. Weyhermüller // Dalton Transactions - 2008. - V. 10. - P. 1286-1288.
 61. Mondal, M.K. Solid-state valence tautomeric octahedral $\{\text{Co}^{\text{II}}[(\text{BQ-N-Cat})_2]\}^0$ complex formation via ligand-centered phenolic C–O bond breaking and Co–O bond making / M. K. Mondal, A. Tiwari, C. Mukherjee // Chemical Communications - 2016. - V. 52. - P. 11995-11998.
 62. Wentworth, R. Trigonal prismatic vs. octahedral stereochemistry in complexes derived from innocent ligands / R. Wentworth // Coordination Chemistry Reviews - 1972. - V. 9. - P. 171-187.
 63. Knight, J.C. A novel bipyridine-based hexadentate tripodal framework with a strong preference for trigonal prismatic co-ordination geometries / J. C. Knight, S. Alvarez, J. A. Angelo, P. G. Edwards, N. Singh // Dalton Transactions - 2010. - V. 16. - P. 3870-3883.
 64. 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. Weyhermüller // Inorganic chemistry - 2008. - V. 47. - P. 5549-5551.
 65. Evangelio, E. Valence tautomerism: More actors than just electroactive ligands and metal ions / E. Evangelio, D. Ruiz-Molina // Comptes Rendus Chimie - 2008. - V. 11. - P. 1137-1154.

66. Evangelio, E. Solvent effects on valence tautomerism: a comparison between the interconversion in solution and solid state / E. Evangelio, C. Rodriguez-Blanco, Y. Coppel, D. N. Hendrickson, J. P. Sutter, J. Campo, D. Ruiz-Molina // *Solid State Sciences* - 2009. - V. 11. - P. 793-800.
67. Evangelio, E. Coexistence of two thermally induced intramolecular electron transfer processes in a series of metal complexes $[M(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})]/[M(\text{Cat-N-BQ})_2]$ ($M = \text{Co, Fe, and Ni}$) bearing non-innocent catechol-based ligands: a combined experimental and theoretical study / E. Evangelio, M. L. Bonnet, M. Cabañas, M. Nakano, J. P. Sutter, A. Dei, V. Robert, D. Ruiz-Molina // *Chemistry—A European Journal* - 2010. - V. 16. - P. 6666-6677.
68. Simpson, C.L. Charge distribution in transition-metal complexes of a Schiff base biquinone ligand. Structural and electrochemical properties of the $M^{\text{II}}(\text{Cat-N-BQ})_2$, $M^{\text{III}}(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})$, $M^{\text{IV}}(\text{Cat-N-SQ})_2$ tautomeric series / C. L. Simpson, S. R. Boone, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry* - 1989. - V. 28. - P. 4379-4385.
69. Chaudhuri, P. Aerobic oxidation of primary alcohols by a new mononuclear Cu^{II} -radical catalyst / P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // *Angewandte Chemie International Edition* - 1999. - V. 38. - P. 1095-1098.
70. 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 // *Journal of the American Chemical Society* - 1994. - V. 116. - P. 1388-1394.
71. Shaffer, D.W. Synthesis and characterization of a redox-active bis(thiophenolato)amide ligand, $[\text{SNS}]^{3-}$, and the homoleptic tungsten complexes, $\text{W}[\text{SNS}]_2$ and $\text{W}[\text{ONO}]_2$ / D. W. Shaffer, G. Szigethy, J. W. Ziller, A. F. Heyduk // *Inorganic chemistry* - 2013. - V. 52. - P. 2110-2118.

72. Zarkesh, R.A. Four-electron oxidative formation of aryl diazenes using a tantalum redox-active ligand complex / R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk // *Angewandte Chemie International Edition* - 2008. - V. 47. - P. 4715-4718.
73. Zarkesh, R.A. Reactivity of organometallic tantalum complexes containing a bis(phenoxy)amide (ONO)³⁻ ligand with aryl azides and 1,2-diphenylhydrazine / R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk // *Organometallics* - 2011. - V. 30. - P. 4890-4898.
74. Lu, F. A Redox-active ligand as a reservoir for protons and electrons: O₂ reduction at zirconium(IV) / F. Lu, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk // *European Journal of Inorganic Chemistry* - 2012. - V. 2012. - P. 467-470.
75. Ruiz-Molina, D. Redox-tunable valence tautomerism in a cobalt schiff base complex / D. Ruiz-Molina, J. Veciana, K. Wurst, D. N. Hendrickson, C. Rovira // *Inorganic chemistry* - 2000. - V. 39. - P. 617-619.
76. Speier, G. Studies on aerobic reactions of ammonia/3,5-di-*tert*-butylcatechol Schiff-base condensation products with copper, copper(I), and copper(II). Strong copper(II)–radical ferromagnetic exchange and observations on a unique N–N coupling reaction / G. Speier, J. Csihony, A. M. Whalen, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry* - 1996. - V. 35. - P. 3519-3524.
77. Ruiz-Molina, D. A thermally and electrochemically switchable molecular array based on a manganese Schiff base complex / D. Ruiz-Molina, K. Wurst, D. N. Hendrickson, C. Rovira, J. Veciana // *Advanced Functional Materials* - 2002. - V. 12. - P. 347-351.
78. Caneschi, A. Topological degeneracy of magnetic orbitals in organic biradicals mediated by metal ions: triplet ground state in a titanium(IV) complex of Schiff base diquinone radical ligands / A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* - 1992. - V. 8. - P. 630-631.

79. Wright, D.D. Nonclassical oxygen atom transfer as a synthetic strategy: preparation of an oxorhenium(V) complex of the bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-phenoxo)amide ligand / D. D. Wright, S. N. Brown // *Inorganic chemistry* - 2013. - V. 52. - P. 7831-7833.
80. Wong, J.L. Disulfide reductive elimination from an iron(III) complex / J. L. Wong, R. H. Sánchez, J. G. Logan, R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk // *Chemical Science* - 2013. - V. 4. - P. 1906-1910.
81. Richardson, D.E. Vibrational and electronic contributions to entropy changes for oxidation-reduction reactions of metal complexes / D. E. Richardson, P. Sharpe // *Inorganic Chemistry* - 1993. - V. 32. - P. 1809-1812.
82. Koval, V.V. Quantum-chemical study of valence tautomerism of a cobalt complex with phenoxybenzoquinone imine / V. V. Koval, A. G. Starikov, R. M. Minyaev, V. I. Minkin // *Doklady Chemistry* - 2010. - V. 435. - P. 319-323.
83. 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 // *Inorganica chimica acta* - 2004. - V. 357. - P. 3632-3640.
84. 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. - P. 164-169.
85. Kokatam, S. Structural characterization of four members of the electron-transfer series $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{L})_2]_n$ ($\text{L} = o$ -iminophenolate derivative; $n = 2-, 1-, 0, 1+, 2+$). Ligand mixed valency in the monocation and monoanion with $S = 1/2$ ground states / S. Kokatam, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Wieghardt // *Inorganic chemistry* - 2005. - V. 44. - P. 3709-3717.

86. 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 // Journal of the American Chemical Society - 2010. - V. 132. - P. 14358-14360.
87. Maity, S. Mixed-valence *o*-iminobenzoquinone and *o*-iminobenzosemiquinonate anion radical complexes of cobalt: valence tautomerism / S. Maity, S. Kundu, S. Bera, T. Weyhermüller, P. Ghosh // European Journal of Inorganic Chemistry - 2016. - V. 2016. - P. 3680-3690.
88. Sarkar, P. An elusive vinyl radical isolated as an appended unit in a five-coordinate Co(III)–bis(iminobenzosemiquinone) complex formed via ligand-centered C–S bond cleavage / P. Sarkar, A. Tiwari, A. Sarmah, S. Bhandary, R. K. Roy, C. Mukherjee // Chemical Communications - 2016. - V. 52. - P. 10613-10616.
89. Lesh, F.D. Unexpected formation of a cobalt(III) phenoxazinylate electron reservoir / F. D. Lesh, R. L. Lord, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. N. Verani // European Journal of Inorganic Chemistry - 2012. - V. 2012. - P. 463-466.
90. Poddel'sky, A.I. New nitrosyl bis-*o*-iminobenzosemiquinonato complexes of M(ISQ)₂(NO) Type / A. I. Poddel'sky, M. P. Bubnov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie - 2008. - V. 634. - P. 1205-1209.
91. Wolak, M. To be or not to be NO in coordination chemistry? A mechanistic approach / M. Wolak, R. van Eldik // Coordination chemistry reviews - 2002. - V. 230. - P. 263-282.
92. Weber, B. Nitrosyliron complexes of macrocyclic [N₄²⁻] and open-chain [N₂O₂²⁻] chelate ligands: influence of the equatorial ligand on the NO binding mode / B. Weber, H. Görls, M. Rudolph, E.-G. Jäger // Inorganica chimica acta - 2002. - V. 337. - P. 247-265.
93. Praneeth, V. Spin density distribution in five- and six-coordinate iron(II)–porphyrin NO complexes evidenced by magnetic circular dichroism

- spectroscopy / V. Praneeth, F. Neese, N. Lehnert // Inorganic chemistry - 2005. - V. 44. - P. 2570-2572.
94. Abakumov, G.A. Synthesis and structures of five-coordinate bis-*o*-iminobenzosemiquinone complexes $M(\text{ISQ-R})_2X$ ($X = \text{Cl, Br, I, or SCN}$; $M = \text{Co}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{or Mn}^{\text{III}}$) / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, L. G. Abakumova, V. N. Ikorskii, G. V. Romanenko, A. I. Poddel'sky // Russian chemical bulletin - 2006. - V. 55. - P. 44-52.
 95. 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. Weyhermüller, K. Wieghardt // European Journal of Inorganic Chemistry - 2002. - V. 2002. - P. 1957-1967.
 96. Bagh, B. Catalytic synthesis of N-heterocycles via direct $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ amination using an air-stable iron(III) species with a redox-active ligand / B. Bagh, D. L. Broere, V. Sinha, P. F. Kuijpers, N. P. van Leest, B. de Bruin, S. Demeshko, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt // Journal of the American Chemical Society - 2017. - V. 139. - P. 5117-5124.
 97. Metzinger, R. A novel pentadentate redox-active ligand and its iron(III) complexes: electronic structures and O_2 reactivity / R. Metzinger, S. Demeshko, C. Limberg // Chemistry-A European Journal - 2014. - V. 20. - P. 4721-4735.
 98. Chun, H. $S = 3/2 \rightleftharpoons S = 1/2$ spin crossover behavior in five-coordinate halido-and pseudohalido-bis(*o*-iminobenzosemiquinonato)iron(III) complexes / H. Chun, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // Inorganic chemistry - 2003. - V. 42. - P. 5612-5620.
 99. Chun, H. Tuning the electronic structure of halidobis(*o*-imino-benzosemiquinonato)iron(III) complexes / H. Chun, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt // Angewandte Chemie International Edition - 2001. - V. 40. - P. 2489-2492.

100. Broere, D.I.L. Intramolecular redox-active ligand-to-substrate single-electron transfer: radical reactivity with a palladium(II) complex / D. I. L. Broere, B. De Bruin, J. N. Reek, M. Lutz, S. Dechert, J. I. Van Der Vlugt // Journal of the American Chemical Society - 2014. - V. 136. - P. 11574-11577.
101. Löwdin, P.O. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals / P. O. Löwdin // The Journal of Chemical Physics - 1950. - V. 18. - P. 365-375.
102. Paul, G.C. Dioxygen reactivity of an iron complex of 2-aminophenol-appended ligand: crystallographic evidence of the aromatic ring cleavage product of the 2-aminophenol unit / G. C. Paul, S. Banerjee, C. Mukherjee // Inorganic chemistry - 2016. - V. 56. - P. 729-736.
103. Chun, H. Molecular and electronic structure of octahedral *o*-aminophenolato and *o*-iminobenzosemiquinonato complexes of V(V), Cr(III), Fe(III), and Co(III). Experimental determination of oxidation levels of ligands and metal ions / H. Chun, C. N. Verani, P. Chaudhuri, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // Inorganic chemistry - 2001. - V. 40. - P. 4157-4166.
104. Min, K.S. O, N-Coordinated *o*-iminobenzoquinone and *o*-iminobenzosemiquinonato(1-) ligands in complexes of Ni(II), Co(III) and Fe(III) / K. S. Min, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // Dalton Transactions - 2003. - V. 6. - P. 1126-1132.
105. Halder, P. Dioxygen reactivity of biomimetic iron-catecholate and iron-*o*-aminophenolate complexes of a tris(2-pyridylthio)methanido ligand: aromatic C-C bond cleavage of catecholate versus *o*-iminobenzosemiquinonate radical formation / P. Halder, S. Paria, T. K. Paine // Chemistry—A European Journal - 2012. - V. 18. - P. 11778-11787.
106. Rajput, A. Neutral, cationic, and anionic low-spin iron(III) complexes stabilized by amidophenolate and iminobenzosemiquinonate radical in

- N,N,O ligands / A. Rajput, A. K. Sharma, S. K. Barman, D. Koley, M. Steinert, R. Mukherjee // *Inorganic chemistry* - 2013. - V. 53. - P. 36-48.
107. Ray, M. Spin-state regulation of iron(III) centres by axial ligands with tetradentate bis(picolinamide) in-plane ligands / M. Ray, R. Mukherjee, J. F. Richardson, R. M. Buchanan // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* - 1993. - V. 16. - P. 2451-2457.
 108. Patra, A.K. Synthesis and characterization of pyridine amide cation radical complexes of iron: Stabilization due to coordination with low-spin iron(III) center / A. K. Patra, M. Ray, R. Mukherjee // *Inorganic chemistry* - 2000. - V. 39. - P. 652-657.
 109. Das, D. Valence and spin situations in isomeric [(bpy)Ru(Q')₂]ⁿ (Q'= 3,5-di-*tert*-butyl-N-aryl-1,2-benzoquinonemonoimine). An experimental and DFT analysis / D. Das, T. K. Mondal, A. D. Chowdhury, F. Weisser, D. Schweinfurth, B. Sarkar, S. M. Mobin, F. A. Urbanos, R. Jiménez-Aparicio, G. K. Lahiri // *Dalton Transactions* - 2011. - V. 33. - P. 8377-8390.
 110. Remenyi, C. Where is the spin? Understanding electronic structure and g-tensors for ruthenium complexes with redox-active quinonoid ligands / C. Remenyi, M. Kaupp // *Journal of the American Chemical Society* - 2005. - V. 127. - P. 11399-11413.
 111. Maji, S. Valence-state distribution in the ruthenium *o*-quinonoid systems [Ru(trpy)(Cl)(L¹)]⁺ and [Ru(trpy)(Cl)(L²)]⁺ (L¹ = *o*-iminobenzoquinone, L² = *o*-diiminobenzoquinone; trpy= 2,2': 6',2"-terpyridine) / S. Maji, S. Patra, S. Chakraborty, D. Janardanan, S. M. Mobin, R. B. Sunoj, G. K. Lahiri // *European journal of inorganic chemistry* - 2007. - V. 2007. - P. 314-323.
 112. Elmali, A. Crystal structure of Chloro[bis(5-chlorosalicylideniminephenyl)disulfido]-iron(III) complex / A. Elmali, Y. Elerman // *Analytical sciences* - 2001. - V. 17. - P. 1137-1138.

113. Metzinger, R. Sulfur-linked phenolates as ligands for the syntheses of low-nuclearity iron(III) complexes / R. Metzinger, C. Limberg // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* - 2012. - V. 638. - P. 2225-2234.
114. Bilyk, A. Systematic structural coordination chemistry of *p-tert*-butyltetrathiacalix[4]arene: further complexes of transition-metal Ions / A. Bilyk, J. W. Dunlop, R. O. Fuller, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, G. A. Koutsantonis, I. W. Murray, B. W. Skelton, R. L. Stamps // *European Journal of Inorganic Chemistry* - 2010. - V. 2010. - P. 2106-02126.
115. Yemeli Tido, E.W. Study of neutral Fe(III) complexes of pyridoxal-N-substituted thiosemicarbazone with desolvation-induced spin-state transformation above room temperature / E. W. Yemeli Tido, G. O. Alberda van Ekenstein, A. Meetsma, P. J. van Koningsbruggen // *Inorganic chemistry* - 2008. - V. 47. - P. 143-153.
116. Lee, C.-M. Oxygen binding to sulfur in nitrosylated iron–thiolate complexes: relevance to the Fe-containing nitrile hydratases / C.-M. Lee, C.-H. Hsieh, A. Dutta, G.-H. Lee, W.-F. Liaw // *Journal of the American Chemical Society* - 2003. - V. 125. - P. 11492-11493.
117. Chun, H. Octahedral (cis-Cyclam)iron(III) complexes with O,N-coordinated *o*-iminosemiquinonate(1–) π radicals and *o*-imidophenolate (2–) anions / H. Chun, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // *Inorganic chemistry* - 2002. - V. 41. - P. 5091-5099.
118. Mukherjee, C. Mimicking the function of amine oxidases and phenoxazinone synthase by a manganese(IV)-monoradical complex / C. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri // *Comptes Rendus Chimie* - 2007. - V. 10. - P. 313-325.
119. Kaim, W. Copper—a “modern” bioelement / W. Kaim, J. Rall // *Angewandte Chemie International Edition in English* - 1996. - V. 35. - P. 43-60.

120. Bertini, I. Handbook on metalloproteins / I. Bertini, A. Sigel, H. Sigel.- New York: Marcel Dekker, 2001. - xxvii.
121. Saysell, C.G. Properties of the Trp290His variant of *Fusarium* NRRL 2903 galactose oxidase: interactions of the GOase_{semi} state with different buffers, its redox activity and ability to bind azide / C. G. Saysell, T. Barna, C. D. Borman, A. J. Baron, M. J. McPherson, A. G. Sykes // JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry - 1997. - V. 2. - P. 702-709.
122. Tkac, J. Indirect evidence of direct electron communication between the active site of galactose oxidase and a graphite electrode / J. Tkac, I. Vostiar, P. Gemeiner, E. Sturdik // Bioelectrochemistry - 2002. - V. 56. - P. 23-25.
123. Абакумов, Г.А. Исследование продуктов термического превращения замещенных N-арил-*o*-хинониминов методом ЯМР / Г. А. Абакумов, Н. О. Дружков, Ю. А. Курский, А. С. Шавырин // Известия Академии наук. Серия химическая - 2003. - V. 3. - P. 682-687.
124. Ghorai, S. Ortho-substituent induced triradical-containing tetranuclear oxovanadium(IV) cluster formation via ligand C–N bond breaking and C–O bond making / S. Ghorai, C. Mukherjee // Chemical Communications - 2012. - V. 48. - P. 10180-10182.
125. 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.
126. Bang, Z.N. 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone in the synthesis of quinolino[4,5-*bc*][1,5]benzoxazepines, aminophenols, and phenoxazines / Z. N. Bang, V. Komissarov, Y. A. Sayapin, V. Tkachev, G. Shilov, S. Aldoshin, V. Minkin // Russian Journal of Organic Chemistry - 2009. - V. 45. - P. 442-448.
127. 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.
128. 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.
 129. Min, K.S. Tetradentate bis(*o*-iminobenzosemiquinonate(1-)) π radical ligands and their *o*-aminophenolate(1-) derivatives in complexes of nickel(II), palladium(II), and copper(II) / K. S. Min, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt // Inorganic chemistry - 2004. - V. 43. - P. 2922-2931.
 130. 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.
 131. Miller, J.S. Oxidation leading to reduction: redox-induced electron transfer (RIET) / J. S. Miller, K. S. Min // Angewandte Chemie International Edition - 2009. - V. 48. - P. 262-272.
 132. Pierpont, C.G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands / C. G. Pierpont // Coordination Chemistry Reviews - 2001. - V. 216. - P. 99-125.
 133. Pierpont, C.G. Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ₃ series / C. G. Pierpont // Coordination Chemistry Reviews - 2001. - V. 219-221. - P. 415-433.
 134. Calligaris, M. Ligand properties of quadridentate Schiff's bases. The crystal and molecular structure of the mixed-ligand complex [NN'-

- ethylenebis(salicylideneiminato)](acetylacetonato) cobalt(III)–0·7 water / M. Calligaris, G. Manzini, G. Nardin, L. Randaccio // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions - 1972. - V. 4. - P. 543-547.
135. Pentacoordinated cloro-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.
 136. Abakumov, G.A. Manganese(III) and rhenium(II) complexes with bulky 4,6-di-*tert*-butyl-N-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-*o*-iminobenzoquinonato ligands via carbonyls of corresponding metals / G. A. Abakumov, A. I. Poddel'sky, M. P. Bubnov, G. K. Fukin, L. G. Abakumova, V. N. Ikorskii, V. K. Cherkasov // Inorganica chimica acta - 2005. - V. 358. - P. 3829-3840.
 137. Mukherjee, S. Dinuclear and mononuclear manganese(IV)-radical complexes and their catalytic catecholase activity / S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, P. Chaudhuri // Dalton Transactions - 2004. - V. 22. - P. 3842-3853.
 138. Abakumov, G.A. A novel five-coordinate manganese(III) complex with 4,6-di-*tert*-butyl-N-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-1,2-iminobenzoquinone: reversible interaction with dioxygen / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, A. I. Poddel'sky, M. P. Bubnov, L. G. Abakumova, G. K. Fukin // Doklady Chemistry - 2004. - V. 399. - P. 207-210.
 139. Stiefel, E.I. Detailed nature of the six-coordinate polyhedra in tris(bidentate ligand) complexes / E. I. Stiefel, G. F. Brown // Inorganic Chemistry - 1972. - V. 11. - P. 434-436.
 140. Kubow, S.A. Distortions from trigonal prismatic geometry for several structurally characterized clathrochelate complexes: significance of π -backbonding on clathrochelate coordination geometry / S. A. Kubow, K. J. Takeuchi, J. J. Grzybowski, A. J. Jircitano, V. L. Goedken // Inorganica chimica acta - 1996. - V. 241. - P. 21-30.

141. Novikov, V.V. A trigonal prismatic mononuclear cobalt(II) complex showing single-molecule magnet behavior / V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M.-E. Boulon, O. A. Varzatskii, Y. Z. Voloshin, R. E. Winpenny // *Journal of the American Chemical Society* - 2015. - V. 137. - P. 9792-9795.
142. Vologzhanina, A.V. Synthesis and temperature-induced structural phase and spin transitions in hexadecylboron-capped cobalt(II) hexachloroclathrochelate and its diamagnetic iron(II)-encapsulating analogue / A. V. Vologzhanina, A. S. Belov, V. V. Novikov, A. V. Dolganov, G. V. Romanenko, V. I. Ovcharenko, A. A. Korlyukov, M. I. Buzin, Y. Z. Voloshin // *Inorganic chemistry* - 2015. - V. 54. - P. 5827-5838.
143. Voloshin, Y.Z. Tuning a metal's oxidation state: the potential of clathrochelate systems / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, I. I. Vorontsov, M. Y. Antipin // *Angewandte Chemie International Edition* - 2005. - V. 44. - P. 3400-3402.
144. Zhang, J. Bis-boron-capped tris(dioxime) cage complexes with terminal carbonyl groups / J. Zhang, Z. Ma, H. Zhao, C. Ge, Y. Wang, X. Zhang // *Inorganic Chemistry Communications* - 2016. - V. 65. - P. 63-67.
145. Voloshin, Y.Z. Synthesis, X-ray structures and properties of the first tris-dioximate cobalt clathrochelates with nonequivalent chelate ribbed fragments / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, V. V. Novikov // *Inorganica Chimica Acta* - 2009. - V. 362. - P. 5144-5150.
146. Voloshin, Y.Z. Synthesis, structure, properties and immobilization on a gold surface of the monoribbed-functionalized tris-dioximate cobalt(II) clathrochelates and an electrocatalytic hydrogen production from H^+ ions / Y. Z. Voloshin, A. Belov, A. Vologzhanina, G. Aleksandrov, A. Dolganov, V. Novikov, O. Varzatskii, Y. N. Bubnov // *Dalton Transactions* - 2012. - V. 20. - P. 6078-6093.

147. Dinh Nguyen, M.T. Structural, electronic, and theoretical description of a series of cobalt clathrochelate complexes in the Co(III), Co(II) and Co(I) oxidation states / M. T. Dinh Nguyen, M.-F. Charlot, A. Aukauloo // *The Journal of Physical Chemistry A* - 2011. - V. 115. - P. 911-922.
148. Pantani, O. Cobalt clathrochelate complexes as hydrogen-producing catalysts / O. Pantani, S. Naskar, R. Guillot, P. Millet, E. Anxolabéhère-Mallart, A. Aukauloo // *Angewandte Chemie* - 2008. - V. 120. - P. 10096-10098.
149. Voloshin, Y. Formation of the second superhydrophobic shell around an encapsulated metal ion: synthesis, X-ray structure and electrochemical study of the clathrochelate and bis-clathrochelate iron(II) and cobalt(II, III) dioximates with ribbed perfluoroarylsulfide substituents / Y. Voloshin, I. Belaya, A. Belov, V. Platonov, A. Maksimov, A. Vologzhanina, Z. Starikova, A. Dolganov, V. Novikov, Y. Bubnov // *Dalton Transactions* - 2012. - V. 3. - P. 737-746.
150. Voloshin, Y.Z. New antimony-capped iron(II) and cobalt(III) clathrochelate precursors of the polytopic hybrid cage complexes: Synthesis, X-ray structures and electrochemistry / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. S. Belov, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, T. V. Magdesieva // *Polyhedron* - 2008. - V. 27. - P. 325-334.
151. Murrie, M. Cobalt(II) single-molecule magnets / M. Murrie // *Chemical Society Reviews* - 2010. - V. 39. - P. 1986-1995.
152. Galloway, K.W. Cobalt(II) citrate cubane single-molecule magnet / K. W. Galloway, A. M. Whyte, W. Wernsdorfer, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, A. Parkin, R. D. Peacock, M. Murrie // *Inorganic chemistry* - 2008. - V. 47. - P. 7438-7442.
153. Moubaraki, B. Tetranuclear and octanuclear cobalt(II) citrate cluster single molecule magnets / B. Moubaraki, K. S. Murray, T. A. Hudson, R. Robson // *European Journal of Inorganic Chemistry* - 2008. - V. 2008. - P. 4525-4529.

154. Hursthouse, M.B. One-dimensional magnetism in anhydrous iron and cobalt ternary oxalates with rare trigonal-prismatic metal coordination environment / M. B. Hursthouse, M. E. Light, D. J. Price // *Angewandte Chemie International Edition* - 2004. - V. 43. - P. 472-475.
155. Jung, O.-S. Bistability and low-energy electron transfer in cobalt complexes containing catecholate and semiquinone ligands / O.-S. Jung, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry* - 1994. - V. 33. - P. 2227-2235.
156. Bubnov, M.P. Novel tris-*o*-semiquinonato cobalt complexes, where quinonato fragments are modified by cyclic substituents / M. P. Bubnov, N. A. Skorodumova, E. V. Baranov, A. S. Bogomyakov, A. V. Arapova, N. S. Natal'a, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Inorganica Chimica Acta* - 2012. - V. 392. - P. 84-90.
157. Speier, G. Iminoquinone coordination to copper(I) in the [Cu(PhenoxBQ)(μ -Cl)]₂ dimer / G. Speier, J. Csihony, A. M. Whalen, C. G. Pierpont // *Inorganica chimica acta* - 1996. - V. 245. - P. 1-5.
158. Gordon, A. The Chemist's Companion / A. Gordon, R. Ford. - New York, 1972. - P. 143.
159. Reichardt, C. Solvents and solvent effects in organic chemistry / C. Reichardt, T. Welton. - John Wiley & Sons, 2011.

Выражаю огромную благодарность моему научному руководителю

Пискунову Александру Владимировичу

за высокий профессионализм, отзывчивость, обучение и помощь в научной деятельности, а также за прекрасное отношение и комфортное общение.

Выражаю благодарность в проведении эксперимента:

Регистрация ЯМР-спектров: к.х.н. **Шавырину А.С.** (ИМХ РАН);

Регистрация ЭПР-спектров: д.х.н. **Пискунову А.В.** (ИМХ РАН);

Регистрация ИК-спектров: к.х.н. **Кузнецовой О.В.**, к.х.н. **Хамалетдиновой Н.М.** (ИМХ РАН);

Регистрация масс-спектров: к.х.н. **Ковылиной Т.А.** (ИМХ РАН) и **Куликовой Т.И.**;

Проведение элементного анализа: к.х.н. **Новиковой О.В.** (ИМХ РАН);

Проведение рентгеноструктурных экспериментов: д.х.н. **Фукину Г.К.**, к.х.н. **Баранову Е.В.**, **Черкасову А.В.**, **Румянцеву Р.В.** (ИМХ РАН);

Проведение магнетохимических измерений: к.х.н. **Богомякову А.С.** (МТЦ СО РАН);

Регистрация мёссбауровских спектров: к.ф.-м.н. **Кубрину С.П.** (ЮФУ);

Проведение квантово-химических расчетов: д.х.н. **Старикову А.Г.** (ЮНЦ РАН).

В заключение, выражаю огромную благодарность моим родным за любовь и моральную поддержку, соавторам публикаций за плодотворное научное сотрудничество, а также моим коллегам за прекрасную дружественную атмосферу!

Спасибо!