**Бубнов, Михаил Павлович.**

## Комплексы поздних переходных металлов с o-хиноновыми и o-иминохиноновыми лигандами : синтез, строение, свойства : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.08, 02.00.04 / Бубнов Михаил Павлович; [Место защиты: Нижегор. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского]. - Нижний Новгород, 2012. - 231 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Бубнов, Михаил Павлович

Введение.

1. о-Семихиноны и о-иминосемихиноны как спиновые метки. Исследование состава, строения и структурно-динамических процессов в координационной сфере поздних переходных металлов методом ЭПР в растворе.

1.1. Понятие спиновой метки. Особенности о-семихиноновых лигандов как спиновых меток. Наиболее интересные примеры их применения. (Литературный обзор.).

1.2. Комплексы никеля(П) со связью металл-углерод. (Обсуждение результатов).

1.2.1. Комплексы никеля(П) с валентно-связанным бидентатным 1Ч,М,1Ч-тризамещен-ным 2,3-Диимино-бутанимвдоилом. Структурная динамика в растворе.

1.2.2. л-Аллил-о-семихиноновый комплекс никеля.

1.2.3. о-Иминосемихиноновые и о-семихиноновые комплексы никеля с валентно связанным арилом.

1.2.4. о-Семихиноновые комплексы с пинцерными лигандами.

1.2.4.1. о-Семихиноновые комплексы никеля с РСР- пинцерными лигандами.

1.2.4.1.1. Таутомерия и изомерия комплексов с бис-дифенилфосфиновым пинцером.

1.2.4.1.2. Влияние заместителей в о-семихиноновом лиганде на перенос спиновой плотности с о-семихинона на металлофрагмент.

1.2.4.1.3. Комплексы с бис-диалкилфосфиновыми пинцерами. Взаимное расположение плоскостей семихинонового и пинцерного фрагментов. Веерное движение лигандов.

1.2.4.2. Комплексы с ЖЛ\Г- пинцерными лигандами.

1.2.4.2.1. Смешано-галогенидный комплекс N¡(111) с ТчГСМ- пинцерным лигандом.

1.2.4.2.2. о-Семихиноновые и катехолатные комплексы никеля с N04- пинцерным лигандом.

1.2.4.3. о-Иминосемихиноновые комплексы никеля с пинцерными лигандами.

1.3. Другие комплексы никеля.

1.3.1. Нитрозил-о-семихиноновые комплексы никеля.

1.3.2. Катионные о-семихиноновые комплексы никеля с дииминами и дифосфинами.

1.4. о-Семихиноновые и о-иминосемихиноновые комплексы родия. Реакции в координационной сфере родия.

1.5. о-Семихинон-катехолатные комплексы кобальта с бис(дифенилфосфино)-этаном.

2. о-Семихиноны и о-иминосемихиноны как магнитные центры.

2.1. Особенности магнитных обменных взаимодействий в о-семихиноновых и о-иминосемихиноновых комплексах поздних переходных металлов. (Литературный обзор.)

2.2. Гомолигандные трис-о-семихиноновые комплексы Со. (Обсуждение результатов).

2.3. Гомолигандные бис-о-семихиноновые комплексы №.

2.4. Пяти- и шестикоординационные гетеролигандные адцукты бис-о-семихинолятов никеля.

2.5. Бис-о-иминосемихиноновые комплексы Со, Ni, Cu, Мп и Re.

2.6. Пятикоординационные комплексы кобальта и марганца вида M(ISQ-R)2X (X = Cl, I, THF).

3. о-Семихинонон как лиганд переменной валентности.

3.1. Обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд в о-семихиноновых комплексах переходных металлов. (Литературный обзор.).

3.1.1. Редокс-изомерия в растворах.

3.1.2. Редокс-изомерия в кристаллической фазе.

3.2. Редокс-изомерия о-семихиноновых комплексах иридия в растворе. (Обсуждение результатов.).

3.3. Редокс-изомерия о-семихиноновых комплексах кобальта в кристаллической фазе.

3.3.1. Комплексы с 2,2'-дипиридилом.

3.3.1.1. Модифицирование о-хинонового лиганда.

3.3.2. Комплексы с о-фенантролином.

3.3.2.1. Влияние природы о-хинонового лиганда.

3.3.4. Влияние природы n-донорного лиганда.

3.3.5. Биядерный редокс-изомерный комплекс.

3.4. Катехолат-семихиноновый комплекс родия с 2,2'-дипиридилом. (Влияние природы металла.).

3.5. Редокс-изомерия в кристаллической фазе как одна из возможных причин возникновения обратимых деформаций кристаллов под действием тепла/света.

4.1. Общие положения.

4.2. Исходные реагенты.

4.3. Комплексы.

4.3.1. Синтетические методики к главе 1.

4.3.1. Синтетические методики к главе 2.

4.3.1. Синтетические методики к главе 3.

6. Литература.

7. Благодарности.

Условные обозначения:

Q - SQ - Cat нейтральный о-хинон, его анион-радикал и дианион (в общем виде).

Ou ЛД сг° SQ-phen f-Bu ^N.AX) Щ f-Bu 3,6-DBSQ-pipe f-Bu f-Bu 3,6-DBSQ-SSCO ci^y^o CI CU-SQ f- Bu Сш о у^о f-Bu 3,6-DBSQ-gly f-Bu Me Me f-Bu Me-iBu-SQ-ox f-Bu f-Bu J\ ,0 сххх f-Bu ^^ 0 0 f-Bu 3,5-3,6-fBu-SQ-ox Mz CI CI SQcl-ox t-Bu ФС f-Bu 3,6-DBSQ f-Bu & f-Bu 4-X-3,6-DBSQ f-Bu X О f-Bu 4,5-X2-3,6-DBSQ Me 6f 1Г 0 f-Bu З-Ме-6-fBu-SQ f-Bu if f- Bu^^O 3,5-DBSQ f-Bu xk f-Bu 0 X 6-X-3,5-DBSQ i-Bu f-Bu^^^N ISQ-/Me2Ph f-Bu f-Bu^-^N JQ~ f-Bu — ISQ-iBu2Ph f-Bu ¿c "XT ISQ-/Pr2Ph и N N o-o \=N N=/ dppz OyO 0 (Py)2co 0 dalf

0 N Py 2,2'-bpy (a,a'-bpy) 1,10-phen 0 P N Pyz

Ro R-a /h4 R-,—N N-R4 (RI,R4)DAB(R2,R3) Мегг/ \jMe2 tmeda Me2N NMe2 tmpda Fe PPh, dppfc

Pb2P Vph2 dppe Ph2P——PPh2 dppac Ph2P PPh2 dppbiphen dppph Q Q cHj Ph2P PPh2 dppnaft

-PR2 4: r2pcp 4: ^—NR2 r2ncn