

ПОДДЕЛЬСКИЙ Андрей Игоревич

**КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
С ПРОСТРАНСТВЕННО ЭКРАНИРОВАННЫМИ
О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2005

Работа выполнена в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разувасва РАН, в лаборатории химии элементоорганических соединений.

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор,
Академик РАН

Абакумов Глеб Арсентьевич

Официальные оппоненты

Доктор химических наук, профессор
Доктор химических наук, профессор

Кукушкин Вадим Юрьевич
Гришин Дмитрий Федорович

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова (г. Москва)

Защита состоится " 7 " декабря 2005 г. в 15³⁰ час
на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском
государственном университете им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород,
603950, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

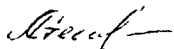
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан " 31 " октября 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук, профессор

 Степовик Л.П.

2006-4
230012220560
3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. За последние три десятилетия значительно возрос интерес к координационной химии *o*-хинонов и их производных (*o*-фенилендиминов, *o*-иминохинонов, *o*-тиохинонов, и т.д.). К настоящему времени по *o*-семихиноновым комплексам накоплен обширный материал. Для *o*-семихиноновых комплексов элементов III, IV и V групп было обнаружено и детально охарактеризовано кинетически явление так называемой "блуждающей валентности". Термодинамические и кинетические параметры другого феномена, свойственного *o*-семихиноновым комплексам переходных металлов, - редокс-изомерии, были получены при исследовании температурной зависимости спектров ЭПР комплексов родия, придия, кобальта, марганца и меди. На примере *o*-семихиноновых комплексов меди также впервые были обнаружены индуцируемый замещением лигандов обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд, сольвато-изомерия и изомеризация стереохимически нежестких комплексов меди(I). Уникальная чувствительность параметров спектров ЭПР к природе растворителя свойственна *o*-семихиноновым комплексам таллия(I).

Химия и спектроскопия ЭПР *o*-иминобензосемихинонов, ближайших аналогов *o*-семихинонов, до самого недавнего времени не имели такого развития.

Изучение комплексов металлов с *o*-иминобензохиноновыми лигандами - аналогами *o*-бензохинонов - представляет несомненный интерес в связи с возможностью расширения круга исследуемых объектов, что связано с отличительными особенностями *o*-иминобензохинонов. *o*-Иминохиноны имеют асимметричное строение, наличие азота (основной изотоп которого ^{14}N является магнитным) позволяет исследовать распределение спиновой плотности в хелатном цикле. Использование *o*-иминосемихинона (ISQ) как "спин-меченого лиганда" в комплексах металлов дает возможность решать структурно-динамические задачи, определять пространственное расположение лигандов, содержащих магнитные ядра, по отношению к плоскости *o*-иминосемихинона. С другой стороны, *o*-иминосемихиноны, как и *o*-семихиноны, являются магнитными центрами. С этой точки зрения представляет интерес исследование спиновых взаимодействий между лигандами и/или между лигандом и металлом. Окислительно-восстановительные потенциалы *o*-иминобензосемихинонов находятся в несколько ином диапазоне, чем окислительно-восстановительные потенциалы *o*-хинонов, что также позволяет расширить круг соединений переходных элементов, содержащих анион-радикальную форму лиганда. Это обстоятельство является важным при поиске мультиспиновых структур, что в свою очередь является одной из важных задач в химии молекулярных магнетиков.



Введение различных заместителей при атоме азота *о*-иминобензохинона позволяет широко варьировать пространственное экранирование непосредственно металлоцентра в комплексе. Так, в случае применения в качестве лигандов *о*-иминобензохинонов, содержащих при атоме азота незамещенный фенильный заместитель, образуются трислигандные комплексы переходных металлов, которые демонстрируют их высокое сходство с *о*-семихиноновыми производными. Увеличение экранирования непосредственно вблизи хелатного цикла должно привести к стабилизации структур с низкими координационными числами. С другой стороны, координационная насыщенность должна приводить к способности этих комплексов координировать малые молекулы и атомы с образованием пяти- и шестикоординационных комплексов.

Целью диссертационной работы в соответствии с вышеизложенным является:

- 1) синтез, изучение строения, магнетохимических свойств и реакционной способности новых гомолигандных комплексов металлов, содержащих *о*-иминобензохиноновые лиганды, имеющие пространственно экранирование *N*-арильные заместители.
- 2) исследование пятикоординационных *о*-иминобензохиноновых комплексов переходных элементов – производных соединений с КЧ 4.
- 3) исследование строения и химических свойств пространственно-экранированных моно-*о*-иминобензосемихиноновых комплексов никеля и таллия с использованием *о*-иминобензосемихинона как "спин-меченого лиганда".

Объекты и предмет исследования. Комплексы *d*-элементов (Co(II), Co(III), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Re(II), Ni(II)), Tl(I) на основе пространственно экранированных *о*-иминобензохиноновых лигандов (L), а именно комплексы состава ML_2 , ML_2X , ML_2L' ($M = Co, Fe, Mn$), $ReL_2(CO)_2$, $(PPh_3)NiL(o-Tol)$, TlL. В качестве лигандов были применены 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-арил-*о*-иминобензохиноны, где арил – 2,6-ди-*изо*-пропилфенил, 2,6-диметилфенил и 2,5-ди-*трет*-бутилфенил.

Научная новизна и практическая ценность работы:

– синтезированы и детально охарактеризованы ранее неизвестные бис-лигандные комплексы кобальта(II), марганца(III), железа(II) вида ML_2 (где L – пространственно экранированный *о*-иминобензохиноновый лиганд), имеющие нехарактерное для указанного класса комплексов металлов координационное число 4. Обнаружено, что комплексы кобальта $Co^{II}(ISQ-R)_2$ и марганца $Mn^{III}(ISQ-R)(AP-R)$ имеют плоско-квадратную геометрию. В противоположность этому, железо в $Fe^{II}(ISQ-R)_2$ с наибольшей вероятностью является тетраэдрическим. В комплексах кобальта $Co^{II}(ISQ-R)_2$ наблюдается антиферромагнитное обменное взаимодействие лиганд-лиганд, в комплексах марганца и железа –

антиферромагнитное обменное взаимодействие металл-лиганд. Основное состояние комплексов кобальта – дублетное, железа – триплетное, марганца – квадруплетное.

– показано, что повышение стерического экранирования обеспечивает образование низкокоординационных комплексов. Пространственное экранирование *N*-арила *o*-иминобензохинона исключает возможность координации на металл' третьего *o*-иминобензохинонового лиганда. Однако вследствие координационной ненасыщенности центральных атомов металла, данные соединения способны вступать в реакции присоединения с образованием пятикоординационных комплексов.

– получены и охарактеризованы пятикоординационные комплексы кобальта, железа, марганца вида $M(ISQ-R)_2X$ ($X = Cl, Br, I, SCN, NO$). Показано, что соединения имеют геометрию искаженной квадратной пирамиды. NO -содержащие комплексы кобальта $Co(ISQ-R)_2(NO)$ содержат анион нитрозила, в то время как в комплексах железа $Fe(ISQ-R)_2(NO)$ лиганд NO находится в промежуточной между катионом и анионом форме. В пятикоординационных комплексах кобальта $Co^{III}(ISQ-R)_2X$ основное синглетное состояние ($S=0$) является следствием антиферромагнитного обмена лиганд-лиганд. В случае пятикоординационных комплексов марганца имеет место сильное антиферромагнитное взаимодействие металл-лиганд, приводящее к триплетному ($S=1$) основному состоянию в комплексе $Mn^{III}(ISQ-R)_2Cl$ и квадруплетному ($S=3/2$) – в случае комплексов $Mn^{III}(ISQ-R)(AP-R)$ -ТГФ.

– обнаружено, что четырехкоординационные комплексы кобальта обратимо присоединяют в растворе пиридин с образованием пятикоординационных комплексов $Co^{II}(ISQ-R)_2Py$. Рассчитанные на основании исследований с помощью электронной спектроскопии поглощения энтальпия и энтропия комплексообразования для взаимодействия комплекса $Co(ISQ-Me)_2$ с пиридином в растворе гексана составляют -9 ккал/моль и -24 кал/моль·К соответственно. Установлено, что четырехкоординационный комплекс марганца необратимо присоединяет кислород-содержащие растворители с образованием пятикоординационных комплексов вида $Mn^{III}(ISQ-R)(AP-R)L$ (L – ТГФ, метанол).

– Обнаружено, что комплексы марганца $Mn^{III}(ISQ-R)(AP-R)L$ способны к обратимому присоединению молекулярного кислорода с пероксо-комплексов вида $Mn(ISQ-R)_2 \cdot O_2$. Четырехкоординационный комплекс железа взаимодействует с кислородом с образованием необычного биядерного комплекса железа $(ISQ-R)_2Fe-O-Fe(ISQ-R)_2$, содержащего мостиковую μ -оксо-группу.

– показано, что карбонил рения взаимодействует с *o*-иминобензохиноном с образованием шестикоординационного дикарбонил-бис-(*o*-иминобензосемихинон)-рения(II)

$\text{Re}(\text{ISQ-Pr}^t)_2(\text{CO})_2$, т.е. с сохранением в координационной сфере молекул CO. На примере этого комплекса показано, что в случае реализации октаэдрического строения для комплексов вида $\text{M}(\text{ISQ})_2\text{L}_2$, лиганды L располагаются в *цис*-положении по отношению друг к другу. В комплексе рения антиферромагнитное обменное взаимодействие металл-лиганд приводит к дублетному основному состоянию соединения.

– получены и охарактеризованы моно-*о*-бензосемихинониминные комплексы никеля(II) вида $(\text{Ph}_3\text{P})(o\text{-Tol})\text{Ni}(\text{ISQ})$, содержащие органический фрагмент *о*-толил (*о*-Tol), валентно связанный с центральным металлом. С помощью спектроскопии ЭПР показано, что геометрическая конфигурация центрального атома в комплексе изменяется с изменением стерической загруженности *о*-иминобензосемихинонового лиганда.

– для *о*-иминобензосемихинонового комплекса таллия(I) $\text{Tl}(\text{ISQ-Pr}^t)$ обнаружена сильная зависимость константы СТВ с ядрами таллия в спектрах ЭПР растворов комплекса от природы растворителя. Такая сильная зависимость параметров спектров ЭПР данного соединения может быть использована для определения сольватирующей способности растворителя, например в соответствии с донорными числами *DN* или эмпирическими параметрами полярности E_T растворителей.

На защиту выносятся следующие положения:

- новые методы получения комплексов переходных элементов с пространственно экранированными *о*-иминобензохиноновыми лигандами вида ML_2 и ML_2X ;
- результаты исследований строения, магнетохимических свойств и реакционной способности четырехкоординационных соединений состава ML_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$);
- результаты исследований молекулярного, электронного строения, магнетохимических свойств и реакционной способности пятикоординационных комплексов видов ML_2X и $\text{ML}_2\text{L}'$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$).

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на VIII международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2002 г.), на Международных конференциях «New approaches in coordination and organometallic chemistry. Look from 21-th century» (Нижний Новгород, 2002 г.), «Modern trends in organometallic and catalytic chemistry. Mark Vol'pin Memorial International Symposium» (Москва, 2003 г.), «Modern trends in organoelement and polymer chemistry» (Москва, 2004 г.), «From molecules toward materials» (IV Рazuваевские чтения, Нижний Новгород, 2005 г.); на XV Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2003 г.), на II Всероссийской конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Новосибирск, 2004 г.)

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 8 тезисах докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, и списка цитируемой литературы из 147 наименований. Работа изложена на 172 страницах машинописного текста, включает 19 таблиц и 57 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В литературном обзоре (Глава I) рассматривается строение и магнитные свойства описанных в литературе гомолигандных *o*-семихиноновых и *o*-иминосемихиноновых комплексов переходных элементов. Глава II содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

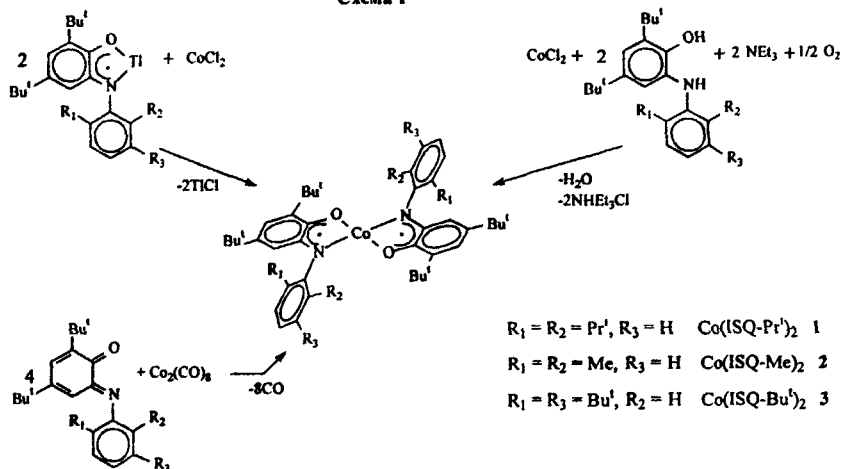
1. Четырехкоординационные комплексы *d*-элементов [Co(II), Mn(III), Fe(II)]: синтез, строение.

Для получения гомолигандных комплексов кобальта с *o*-иминобензохиноновыми лигандами могут быть использованы три метода (схема 1). Первый способ состоит во взаимодействии CoCl_2 с двумя молярными эквивалентами *o*-иминобензосемихинолата таллия(I) в растворе ТТФ. Второй способ - реакция соли кобальта(II) с соответствующим *o*-аминофенолом в присутствии триэтиламина (мольное соотношение 1:2:2) и воздуха. Третий способ получения заключается в окислительном замещении оксида углерода(II) в $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ *o*-иминобензохиноном.

Возможность применения данных методов была продемонстрирована на примере получения комплекса $\text{Co}(\text{ISQ-Pr}^t)_2$ (1). Комплекс $\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2$ (2) был получен по первому и третьему методам. $\text{Co}(\text{ISQ-Bu}^t)_2$ (3) был получен по третьему методу через карбонил кобальта и 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,5-ди-*трет*-бутилфенил)-*o*-иминобензохинона IBQ-Bu^t .

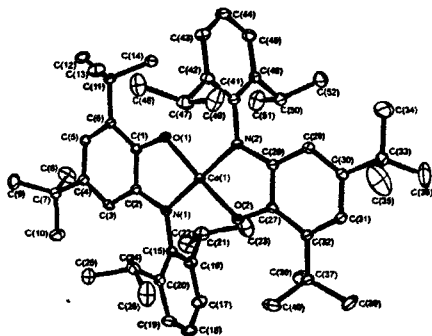
Необходимо отметить, что наши попытки проведения реакций, представленных на схеме 1, в молярном соотношении металл:лиганд как 1:3 не привели к получению трислигандных шестикординационных комплексов кобальта подобно описанным в литературе комплексам, содержащим *o*-бензохиноновые или менее стерически экранированные *o*-иминобензохиноновые лиганды.

Схема 1



Соединения 1 – 3 в растворах не имеют спектров ЭПР вследствие большой ширины линий. Однако для твердых образцов комплексов зарегистрированы анизотропные спектры ЭПР с аксиальной симметрией g -тензора ($g_{\parallel} / g_{\perp} = 2.972 / 2.045$ для 1; $3.067 / 2.011$ для 2 и $3.094 / 2.012$ для 3). В спектре ЭПР монокристалла комплекса 1 при 130 К наблюдается СТВ неспаренного электрона с ядром кобальта (^{59}Co , $J=7/2$, 100%) с константами $A_{\parallel}=53.0$ Э и $A_{\perp}=21.1$ Э. Величины констант $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ для 1 и значения компонент g -тензора для всех трех комплексов 1-3 свидетельствуют о том, что неспаренный электрон локализован на атоме кобальта.

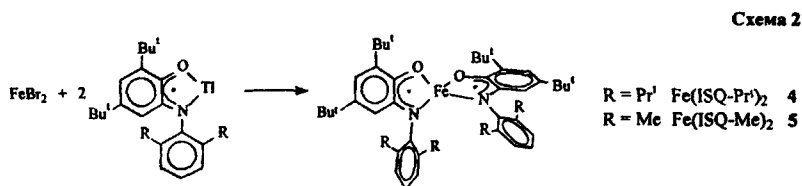
Молекулярная структура комплекса 1 определена с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Как показано на рис. 1, атом кобальта четырехкоординационный и комплекс имеет плоско-квадратную геометрию. Средние длины связей C-O (1.327(2) Å) и C-N (1.368(2) Å) близки к таковым в описанных в литературе комплексах с *o*-иминобензосемихиноновыми лигандами (C-O, 1.29–1.32 Å и C-N, 1.33–1.36 Å). Для расстояний C-C между атомами углеродов шестичленного углеродного кольца в *o*-иминобензосемихиноновой части наблюдается хиноидный тип искажения длин связей. Таким образом, согласно данным РСА комплекс содержит

Рис. 1. Строение комплекса $\text{Co}(\text{ISQ-Pr}^i)_2$ (1).

двухвалентный ион кобальта Co(II) плоско-квадратной геометрии и два анион-радикала *o*-иминобензосемихинона ISQ-Pr¹.

Согласно данным магнетохимических измерений, проведенных для комплексов 1-3, основное состояние комплексов – дублетное ($S = 1/2$). Например, при температуре 20 К магнитный момент $\mu_{\text{эф}}$ комплекса 1 равен 1.78 μ_B , что близко к расчетному чисто спиновому значению магнитного момента для одного неспаренного электрона ($S = 1/2$, 1.73 μ_B). При повышении температуры (20 – 100 К) магнитный момент возрастает, и при температуре выше 100 К $\mu_{\text{эф}}$ практически постоянный и составляет 1.83 – 1.84 μ_B (Рис. 2). При реализации плоско-квадратной геометрии комплексов, наблюдаемые экспериментальные данные (магнитный момент, спектры ЭПР), свидетельствующие об основном состоянии комплексов $S = 1/2$, объясняются сильным антиферромагнитным взаимодействием неспаренных электронов лигандов через занятые d_π и вакантные p_z орбитали кобальта.

Комплексы железа Fe(ISQ-Pr¹)₂ (4) и Fe(ISQ-Me)₂ (5) были получены по обменной реакции талливой соли *o*-иминобензосемихинона с бромидом железа(II) в растворе ТГФ (схема 2).



Согласно данным ИК спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и магнетохимических измерений четырехкоординационный бис-*o*-иминобензосемихиноновый комплекс железа(II) 4 имеет не плоско-квадратное, а искаженное тетраэдрическое строение.

Исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости комплекса 4 показали, что основное электронное состояние комплекса $S = 1$. Величина магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$ комплекса 4 при 300 К составляет 3.08 μ_B (Рис. 2). При понижении температуры до 40 К магнитный момент $\mu_{\text{эф}}$ медленно

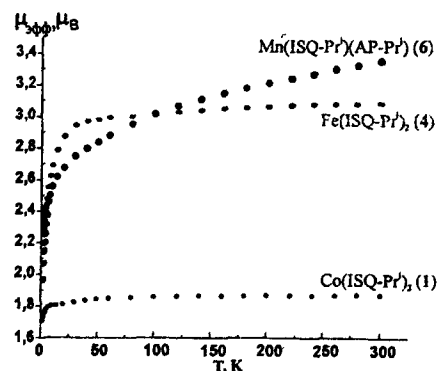
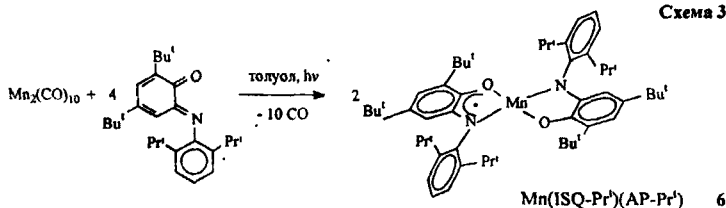


Рис. 2. Температурная зависимость магнитных моментов комплексов кобальта 1, железа 4 и марганца 6.

монотонно падает до величины $2.97 \mu_B$. Значение магнитного момента комплекса железа 4 при 25 К ($2.91 \mu_B$) близко к значению $2.83 \mu_B$ – чисто спиновому значению магнитного момента для системы, содержащей два неспаренных электрона на одном центре. В случае тетраэдрического строения комплекса сильный антиферромагнитный обмен между двумя неспаренными электронами двух лигандов и двумя неспаренными электронами высокоспинового железа(II) (d^6 , $S = 2$) приводит к наличию в системе двух неспаренных электронов на металле, что и подтверждается магнетохимическими измерениями.

Для комплекса 4 были проведены исследования с помощью Мёссбауэровской спектроскопии. Необходимо отметить, что для образцов комплекса 4, полученных из разных растворителей (ацетонитрил или бутанон-2) получено несколько спектров с немного отличающимися параметрами. Значения изомерных сдвигов комплекса 4 свидетельствуют о том, что в этом соединении железо(II) находится в промежуточном спиновом состоянии $S = 1$. Железо в 4 должно находиться в высокоспиновом состоянии ($S = 2$), но вследствие сильного антиферромагнитного взаимодействия металл-лиганд эффективное (кажущееся) спиновое состояние железа становится $S = 1$. Величины квадрупольного расщепления ΔE_Q свидетельствуют о том, что геометрия комплекса – тетраэдрическая. Наличие нескольких спектров в каждом образце (в образце из ацетонитрила – два, в образце из бутанона-2 – четыре) говорит о некоторой нежесткости геометрии комплекса и существовании нескольких форм с несколько отличающимися углами между плоскостями *o*-иминосемихиновых лигандов.

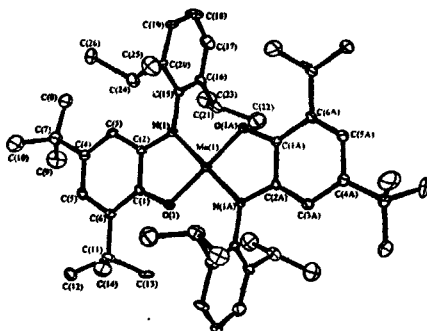
Единственным из вышеуказанных методов синтеза гомолигандных комплексов металлов, применимым для получения бис-лигандного комплекса марганца, является взаимодействие карбонила марганца с *o*-иминобензохиноном в растворе несольватирующего растворителя (напр., толуол) (схема 3).



ИК спектр комплекса 6 отличен от ИК спектров комплексов кобальта и железа. Кроме интенсивных полос в области $1400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ (область колебаний $\nu(C\cdots O)$ и $\nu(C\cdots N)$), в области $1100\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний простых C–O и C–N связей *o*-амидофенола (дианиона *o*-иминобензохинона). В ближнем ИК диапазоне наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 1640 нм (6100 см^{-1}).

Комплекс **6** в растворе не имеет спектра ЭПР, однако в твердом виде при понижении температуры от 300 К до 120 К для комплекса **6** наблюдается спектр ЭПР, характерный для комплексов марганца(III) со спином $S=3/2$ ($g_1 \approx 4.94$, $g_2 \approx 2.79$, $g_3 \approx 1.74$). Эффективный магнитный момент комплекса **6** при 5 К составляет $1.96 \mu_B$ (Рис. 2). Повышение температуры до 30 К приводит к резкому возрастанию магнитного момента до $2.75 \mu_B$, а затем магнитный момент монотонно возрастает до $3.36 \mu_B$ при температуре 300 К. В комплексе наблюдается антиферромагнитное обменное взаимодействие между высокоспиновым марганцем(III) и *o*-иминобензосемихиноном.

На рис. 3 показано молекулярное строение комплекса **6**. Атом марганца находится в плоско-квадратном окружении. Вследствие того, что атом марганца Mn(1) расположен на оси второго порядка C_2 , нельзя обнаружить различия в геометрических параметрах *o*-иминобензо-семихинонового (ISQ) и *o*-амидофенольного (AP) лигандов, как это следует из спектроскопических данных. Однако геометрические параметры лигандов в **6** имеют промежуточные значения между таковыми для ISQ и AP лигандов. Длины связей C(1)–O(1) и C(2)–N(1) в **6** составляют $1.326(4)$ Å и $1.368(3)$ Å соответственно. Таким образом, кристаллическая структура **6** показывает, что комплекс может быть описан формулой $Mn^{III}(ISQ-Pr')(AP-Pr')$. Структурная эквивалентность лигандов объясняется формированием общей для лигандов МО с образованием делокализованного валентного состояния лигандов.



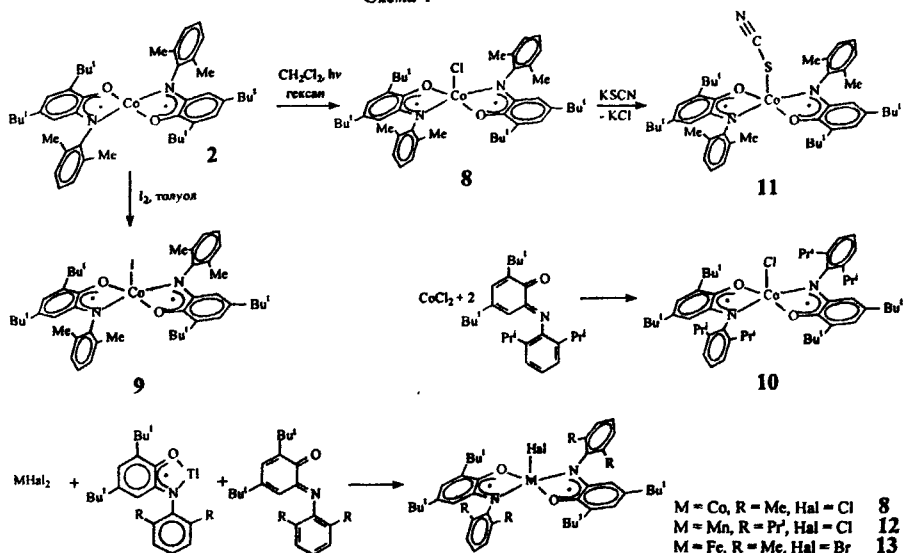
пиридине присутствует несольватированный исходный комплекс. Образование комплекса с пиридином сопровождается изменением цвета раствора с темно-синего до фиолетового. Термодинамические характеристики равновесия для 2: изменение энтальпии – 9 ккал/моль, изменение энтропии – 24 э.е.

Пятикоординационные галогенсодержащие комплексы могут быть получены несколькими путями. Первый: взаимодействие бис-лигандных комплексов с галогенами или алкил галогенидами. Например, комплекс 2 способен реагировать с хлорсодержащими растворителями при облучении УФ-излучением с отрывом атома хлора и образованием нового пятикоординационного комплекса $\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2\text{Cl}$ (8) (схема 4). Необходимо отметить, что комплекс $\text{Co}(\text{ISQ-Pr}^t)_2$ (1), содержащий более стерически-затрудненные *o*-иминобензохиноновые лиганды, не вступает во взаимодействие с галогенсодержащими растворителями. Введение в раствор комплекса 2 йода (схема 4) ведет также к окислению кобальта(II) до кобальта(III) и образованию $\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2\text{I}$ (9). Второй: реакция галогенидов металлов с *o*-иминобензосемихинолятом таллия в присутствии свободного *o*-иминобензохинона (схема 4) в эквимольном соотношении. Таким способом были получены комплексы $\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2\text{Cl}$ (8), $\text{Mn}(\text{ISQ-Pr}^t)_2\text{Cl}$ (12) и $\text{Fe}(\text{ISQ-Me})_2\text{Br}$ (13). В некоторых случаях возможно получение галогенсодержащего комплекса из галогенида металла и свободного *o*-иминобензохинона (третий способ), что было показано на примере получения комплекса $\text{Co}(\text{ISQ-Pr}^t)_2\text{Cl}$ (10).

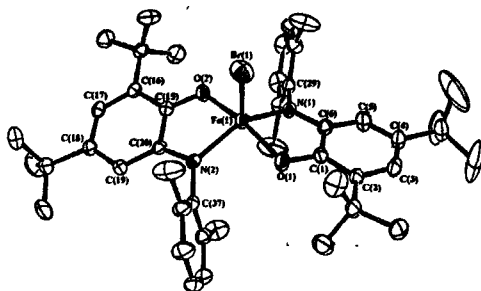
Необходимо отметить, что галогенид-ион в данных соединениях химически активен и может быть заменен на другой анионный лиганд. Такая возможность показана на примере взаимодействия соединения 8 с роданидом калия в смеси ТГФ-метанол (схема 4). Обмен анионов приводит к получению роданид-содержащего комплекса $\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2(\text{SCN})$ (11).

Комплексы кобальта $\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2\text{Cl}$ 8, $\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2\text{I}$ 9, $\text{Co}(\text{ISQ-Pr}^t)_2\text{Cl}$ 10, $\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2(\text{SCN})$ 11, марганца $\text{Mn}(\text{ISQ-Pr}^t)_2\text{Cl}$ 12 и железа $\text{Fe}(\text{ISQ-Me})_2\text{Br}$ 13 были выделены в индивидуальном виде. Соединения 8 - 13 охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и элементного анализа.

Схема 4



Для комплексов кобальта **8**, марганца **12** и железа **13** выполнен рентгеноструктурный анализ. Молекулярное строение комплекса железа **13** показано на рис. 4. Центральный атом металла в комплексах находится в искаженном квадратно-пирамидальном окружении. *o*-Иминобензосемихиноновые лиганды образуют основание пирамиды, а атом галогена занимает апикальное положение.

Рис. 4. Строение комплекса железа **13**.

Комплексы кобальта **8** и марганца **12** имеют аналогичное строение и поэтому не показаны.

Зависимости магнитных моментов комплексов кобальта **9**, **10** и марганца **12** от температуры представлены на рис. 5. Несмотря на присутствие в комплексах двух радикальных лигандов магнитный момент комплексов **9** и **10** при температуре 300 К имеет величину менее 1 μ_B (0.66 μ_B для **9** и 0.53 μ_B для **10**), падая с понижением температуры до значений близких к нулю (0.16 – 0.18 μ_B) при 10 К. Для комплекса марганца **12** при температуре 300 К магнитный момент равен 2.77 μ_B и остается практически постоянным вплоть до температуры 20 К.

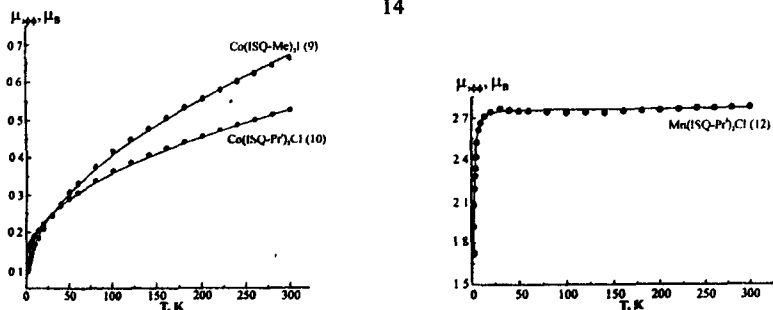


Рис. 5. Температурная зависимость магнитных моментов комплексов кобальта 9 и 10 (слева) и марганца 12 (справа).

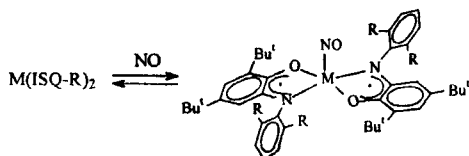
В случае комплексов кобальта при реализации квадратно-пирамидальной геометрии у низкоспинового кобальта(III), d^6 ($S = 0$), связанного с двумя *o*-иминосемихиноновыми лигандами ($S_{\text{рад}} = 1/2$), синглетное основное состояние комплексов объясняется антиферромагнитным обменом между неспаренными электронами на π -МО лигандов через орбитали центрального атома. В случае комплекса марганца 12 эффективный магнитный момент соединения ($2.77 \mu_B$) близок к теоретическому значению $2.83 \mu_B$ для систем, содержащих два неспаренных электрона на одном центре ($S = 1$). В данном случае у высокоспинового марганца(III), d^4 ($S = 2$), два неспаренных электрона, находящихся на d_{xz} и d_{yz} атомных орбиталях, сильно антиферромагнитно связаны с неспаренными электронами двух *o*-иминобензосемихиноновых лигандов, находящихся на π -МО, имеющих такую же симметрию, как и указанные АО металла.

3. Бис-*o*-иминобензосемихиноновые комплексы кобальта и железа с оксидом азота(II). Строение $M(\text{ISQ-Pr})_2(\text{NO})$ и $M(\text{ISQ-Me})_2(\text{NO})$.

Было обнаружено, что четырехкоординационные комплексы кобальта 1, 2 и железа 4, 5 вступают во взаимодействие с оксидом азота(II) с образованием пятикоординационных комплексов $\text{Co}(\text{ISQ-Pr})_2(\text{NO})$ (14), $\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2(\text{NO})$ (15), $\text{Fe}(\text{ISQ-Pr})_2(\text{NO})$ (16) и $\text{Fe}(\text{ISQ-Me})_2(\text{NO})$ (17) (схема 5).

Взаимодействие имеет обратимый характер. При нагревании растворов комплексов 14-17 до температур выше $60-70^\circ\text{C}$ происходит обратный процесс с образованием исходных комплексов 1, 2, 4 и 5 соответственно.

Схема 5



$R = \text{Pr}^i$ $M = \text{Co}$ 1

$R = \text{Me}$ $M = \text{Co}$ 2

$R = \text{Pr}^i$ $M = \text{Fe}$ 4

$R = \text{Me}$ $M = \text{Fe}$ 5

$\text{Co}(\text{ISQ-Pr})_2(\text{NO})$ 14

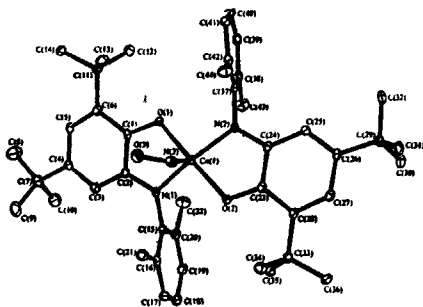
$\text{Co}(\text{ISQ-Me})_2(\text{NO})$ 15

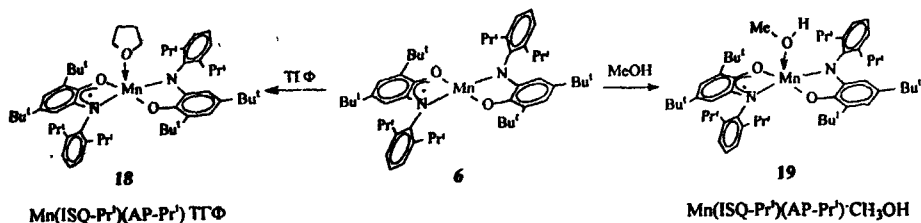
$\text{Fe}(\text{ISQ-Pr})_2(\text{NO})$ 16

$\text{Fe}(\text{ISQ-Me})_2(\text{NO})$ 17

В ИК спектрах полученных комплексов помимо набора полос в области $1600\text{--}700\text{ см}^{-1}$, характерного для анион-радикальных *o*-иминобензосемихиновых лигандов, наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний NO-группы. Частоты колебаний $\nu(\text{NO})$ составляют 1650 см^{-1} для 14, 1670 см^{-1} для 15, 1730 см^{-1} для 16 и 1715 см^{-1} для 17. Таким образом, согласно данным ИК спектроскопии в комплексах кобальта 14 и 15 координированный NO является анионом нитрозила (NO^-). А в комплексах железа NO группа находится в промежуточной между анионом и катионом форме.

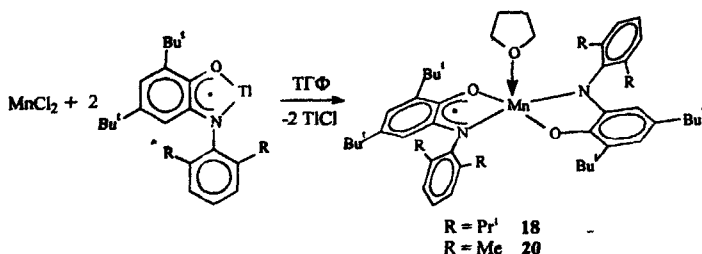
Рентгеноструктурный анализ комплекса 15 подтверждает анионную форму координированного нитрозила. Молекулярное строение 15 показано на рис. 6. Центральный атом кобальта Co(1) находится в слабо искаженном квадратно-пирамидальном окружении. Органические лиганды имеют геометрические характеристики, характерные для анион-радикалов *o*-иминобензосемихинонов. Угол Co(1)-N(3)-O(3) составляет $120.78(15)^\circ$ А, демонстрируя sp^2 гибридизацию атома азота, которая имеет место в нитрозильном анионе NO^- . Длина связи N-O равна $1.180(2)\text{ \AA}$, данное значение также лежит в диапазоне длин связи N-O при анионной форме координации ($1.15\text{--}1.20\text{ \AA}$).





С другой стороны, к получению пятикоординационных комплексов марганца **18** и **20**, содержащих кроме *o*-иминохиноновых лигандов координированный ТТФ, также приводит взаимодействие безводного дихлорида марганца в растворе ТТФ с соответствующим *o*-иминобензосемихинолятом таллия(I) в молярном соотношении 1:2 (схема 7). Соединения охарактеризованы по данным ИК спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, спектроскопии ЭПР и элементного анализа.

Схема 7



В ближнем ИК диапазоне для данных комплексов наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при ~ 2100 нм ($4730\text{--}4760$ см⁻¹). Ее появление характерно для *o*-семихиноновых и *o*-иминосемихиноновых комплексов, содержащих лиганды в различных степенях окисления. Для твердых образцов комплексов при пониженной температуре зафиксированы спектры ЭПР, которые могут быть интерпретированы как спектры соединений с основным состоянием $S = 3/2$ (параметры спектров $g_1 = 4.37 / 4.36$, $g_2 = 2.83 / 2.86$, $g_3 = 1.93 / 1.91$ для комплекса **18** / **20**). Основное состояние $S = 3/2$ в комплексах достигается посредством сильного антиферромагнитного взаимодействия неспаренного электрона *o*-иминобензосемихинонового лиганда ($S_{\text{рад}} = 1/2$) с одним неспаренным электроном высоко-спинового марганца (III) (d^4 , $S = 2$).

Магнетохимические измерения, проведенные для комплексов **18** и **20**, подтверждают квадруплетное ($S = 3/2$) основное состояние комплексов. При температуре выше 50 К

магнитные моменты комплексов являются практически постоянными и при температуре 300 К имеют значения $3.66 \mu_B$ для **18** и $3.75 \mu_B$ для **20**. Эти значения близки к расчетной величине чисто спинового значения магнитного момента для системы с тремя неспаренными электронами на одном центре ($S = 3/2$) – $3.87 \mu_B$.

Согласно данным РСА комплекс $Mn(ISQ-Pr^i)(AP-Pr^i)-TGF$ **18** имеет геометрию искаженной квадратной пирамиды с молекулой ТГФ в апикальном положении (рис. 7). *o*-Иминохиноновые лиганды в комплексе отличаются друг от друга. В одном лиганде длины связей $C(1)-O(1)$ ($1.346(2) \text{ \AA}$) и $C(2)-N(1)$ ($1.387(2) \text{ \AA}$) характерны для координированного дианиона *o*-амидо-фенолята. В другом лиганде длины связей $C(27)-O(2)$ $1.329(2) \text{ \AA}$ и $C(28)-N(2)$ $1.378(2) \text{ \AA}$ лежат в диапазоне значений этих связей в *o*-иминобензосемихинонах. Данные РСА подтверждают наш вывод о том, что в комплексе один из лигандов является *o*-амидофенолятом, в другой – *o*-иминобензосемихиноном.

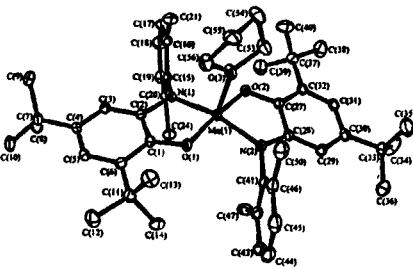
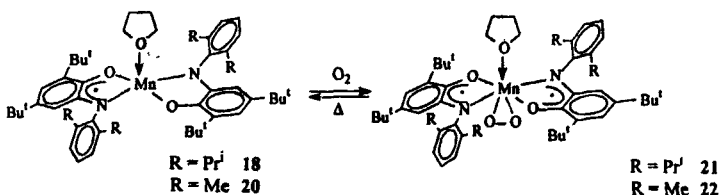


Рис. 7. Строение комплекса $Mn(1SQ-Pr^i)(AP-Pr^i)-TGF$ (**18**). Метильные группы изопропилов не показаны.

5. Взаимодействие комплексов марганца и железа с кислородом.

Наиболее интересным из химических свойств комплексов марганца **18-20** является их способность к обратимому присоединению молекулярного кислорода (схема 8). Присоединение кислорода к комплексам **18** и **20** изучено с помощью методов ИК спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и спектроскопии ЭПР. При присоединении кислорода в электронном спектре поглощения происходит падение интенсивности полос поглощения с максимумами при 469 и 656 нм от исходного **18**; появляется интенсивная полоса с максимумом поглощения при 509 нм и полосы с максимумами при 720 и 765 нм.

Схема 8

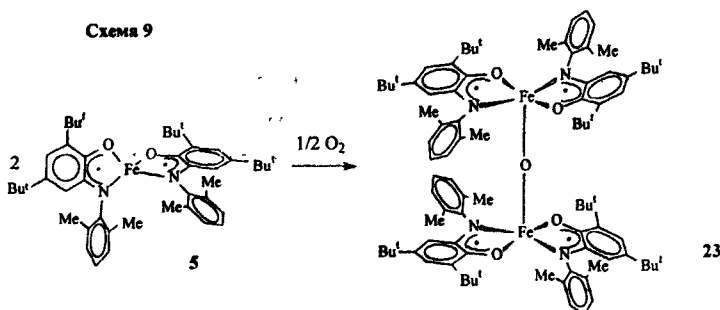


Кислородные аддукты **21** и **22** согласно данным ИК спектроскопии (появляются полосы $932'$ и 800 см^{-1} колебаний связей O—O и Mn—O) содержат *o*-иминобензосемихиноновые лиганды и пероксидный кислород (*side-on*).

В отличие от исходного комплекса для **21** и **22** наблюдается изотропный спектр ЭПР (секстет квинтиплетов) при комнатной температуре. Сверхтонкая структура спектра ЭПР содержит СТВ неспаренного электрона с ядром марганца ^{55}Mn ($I = 5/2$, 100%, $A(^{55}\text{Mn}) = 106\text{--}107\text{ Э}$) и двумя эквивалентными ядрами азота ^{14}N ($A(^{14}\text{N}1) = A(^{14}\text{N}2) = 3.5\text{ Э}$). Это говорит о том, что в кислородных аддуктах **21** и **22** сохраняются оба *o*-иминобензосемихиноновых лиганда. Наличие хорошо разрешенного спектра ЭПР у кислородных комплексов **21**, **22** свидетельствует о том, что их основное электронное состояние - дублетное ($S = 1/2$). Для комплексов, содержащих марганец Mn(IV) (d^3 , $S = 3/2$) и два анион-радикальных лиганда ($S_{\text{рад}} = 1/2$), основное дублетное состояние достигается за счет антиферромагнитного взаимодействия молекулярных орбиталей лигандов, содержащих неспаренные электроны, с подходящими по симметрии и близкими по энергии орбиталями марганца.

Четырехкоординационный комплекс марганца **6**, полученный из карбонила марганца и *o*-хинонимина в толуоле, также присоединяет кислород, но провести удаление кислорода не удается. При добавлении ТТФ обратимость присоединения кислорода восстанавливается.

Также было обнаружено, что комплекс железа Fe(ISQ-Me)_2 **5** в растворе в присутствии кислорода превращается в биядерный продукт окисления $(\text{ISQ-Me})_2\text{Fe-O-Fe(ISQ-Me)}_2$ (**23**), содержащий μ -оксо-мостик, соединяющий между собой металлические центры (схема 9).

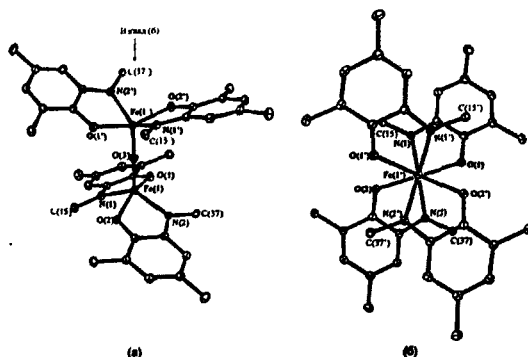


Согласно данным РСА (рис. 8) фрагменты Fe(ISQ-Me)_2 в молекуле **23** эквивалентны между собой. Геометрические характеристики лигандов характерны для координированных на металл *o*-иминобензосемихиноновых лигандов. Необходимо отметить, что в молекуле **23** *o*-иминобензосемихиноновые лиганды расположены по отношению друг к другу в *транс*-

положении не только в каждом фрагменте $\text{Fe}(\text{ISQ-Me})_2$, но и между связанными фрагментами (рис. 8) Угол $\text{Fe}(1)\text{-O}(3)\text{-Fe}(1')$ связей оксо-группы между метало-фрагментами почти прямой ($179.0(2)^\circ$).

Рис. 8. Молекулярное строение
бидерного комплекса железа
 $(\text{ISQ-Me})_2\text{Fe-O-Fe}(\text{ISQ-Me})_2$ (23).

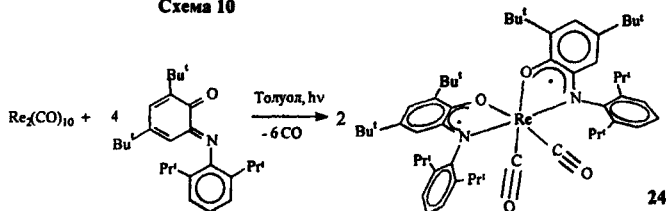
Метильные группы не показаны.



6. Шестикоординационный комплекс рения $\text{Re}(\text{ISQ-Pr}^t)_2(\text{CO})_2$.

В отличие от аналогичной реакции карбонила марганца с *o*-иминобензохиноном, в ходе которой происходит вытеснение у центрального атома металла всех молекул CO и образуется четырехкоординационный комплекс марганца(III) $\text{Mn}(\text{ISQ-Pr}^t)(\text{AP-Pr}^t)$ 6, взаимодействие карбонила рения с *o*-иминобензохиноном IBQ-Pr^t в толуоле под действием света приводит к образованию шестикоординационного комплекса рения 24 (схема 10).

Схема 10



Состав и строение соединения 24 подтверждены с помощью ИК спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, спектроскопии ЭПР и элементного анализа. Кроме полос в характеристичной для *o*-иминобензохиноновых комплексов области $700 - 1600 \text{ см}^{-1}$, в ИК спектре 24 наблюдаются две высоко интенсивные полосы валентных колебаний карбонильных групп $\nu(\text{CO})$ при 1975 и 1890 см^{-1} . В спектре ЭПР раствора комплекса 24 ($g = 1.982$) наблюдается СТС на магнитных изотопах атома рения (^{187}Re , 62.6%, $I=5/2$; ^{185}Re , 37.4%, $I=5/2$) с константой СТВ $A_r(^{185,187}\text{Re}) = 37 \text{ Э}$. Параметры спектра говорят о том, что неспаренный электрон локализован главным образом на органическом фрагменте, но с примесью орбиталей металла. Эффективный момент $\mu_{\text{эфф}}$ при 5 К имеет значение $1.54 \mu_B$, при повышении температуры до 50 К магнитный момент возрастает до $1.59 \mu_B$ и в интервале

повышении температуры до 50 К магнитный момент возрастает до 1.59 μ_B и в интервале температур от 50 К до 300 К остается практически постоянным со значением 1.6 μ_B . Таким образом, согласно данным магнетохимических измерений и спектроскопии ЭПР основное состояние комплекса **24** дублетное ($S = 1/2$).

Согласно данным РСА карбонильные группы находятся в *цис*-положении (рис. 9). Угол $C(53)Re(1)C(54)$ составляет $83.9(1)^\circ$. Угол $O(1)-Re(1)-O(2)$ составляет $82.03(5)^\circ$, в то время как $N(1)-Re(1)-N(2)$ равен $163.85(6)^\circ$. Необходимо отметить, что карбонильные группы расположены в молекуле в *транс*-положении по отношению к атомам кислорода *о*-иминобензохиноновых лигандов. Расстояния $C(1)-O(1)$, $C(27)-O(2)$, равные 1.311(2) Å и 1.305(2) Å, а также $C(2,32)-N(1,2)$, равные 1.360(2) Å, характерны для анион-радикальной формы координации (ISQ).

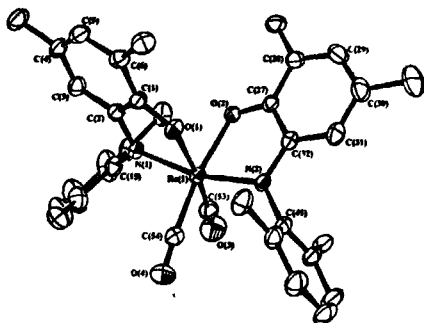


Рис. 9. Молекулярное строение комплекса рения $Re(ISQ-Pr^t)_2(CO)_2$ (**24**). Метильные группы не показаны.

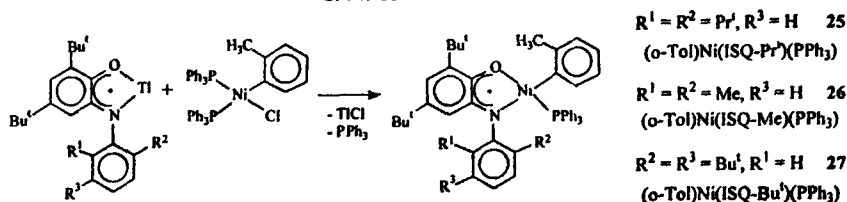
Рений(II) в **24** находится в низкоспиновом состоянии ($S = 1/2$); электронные пары, находящиеся на d_{xz} и d_{yz} орбиталях, участвуют в обратном донировании на CO. Основное дублетное состояние комплекса может быть достигнуто путем антиферромагнитного взаимодействия неспаренного электрона на t_{2g} орбитали металла с неспаренным электроном на π -орбитали *о*-иминобензосемихинонового лиганда, которая относится к одной группе симметрии с орбиталями t_{2g} терма рения в октаэдрическом окружении.

Комплекс рения **24** оказался достаточно стабилен. Заметного разложения комплекса не наблюдалось даже после нагревания комплекса в тетрадекане до $220^\circ C$ в течение 10 часов. Длительное облучение раствора комплекса **24** в толуоле, гексане УФ-излучением также не дало эффекта.

7. *о*-Иминобензосемихиноновые комплексы никеля(II) с σ -связью Ni-C.

Комплексы никеля **25–27** были получены по обменной реакции $(PPh_3)_2Ni(o-Tol)Cl$ с 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-арил-*о*-иминобензосемихинолятом таллия(I), где арил = 2,6-ди-изопропилфенил (**25**), 2,6-диметилфенил (**26**) или 2,5-ди-*трет*-бутилфенил (**27**) (Схема 11)

Схема 11



ИК спектр соединений 25–27 содержит полосы, относящиеся ко всем лигандам комплексов. Изотропные спектры ЭПР комплексов 25–27 представляют собой дублеты триплетов (1:1:1) дублетов и отражают СТВ неспаренного электрона с ядрами ^{31}P , ^{14}N ($A_N(N) = 7.1\text{--}7.2$ Э) и водорода ($A_H(H) = 4.0\text{--}4.5$ Э).

Величина константы СТВ с ядром фосфора $A_P(^{31}P) = 8.1$ Э позволяет предположить, что комплекс 25 имеет искаженную плоско-квадратную конфигурацию. Уменьшение стерических затруднений лигандов в положениях 2 и 6 арильного фрагмента в комплексе должно приводить к тому, что конфигурация комплекса будет приближаться к неискаженной плоско-квадратной. Результатом последнего будет уменьшение константы СТВ с ядром фосфора. Таким образом, наблюдаемое в спектрах ЭПР уменьшение константы $A_P(^{31}P)$ при переходе от 25 через 26 к 27 (8.1 Э, 7.25 Э, 6.85 Э соответственно) подтверждает предполагаемое уменьшение отклонения конфигурации комплексов от плоского квадрата.

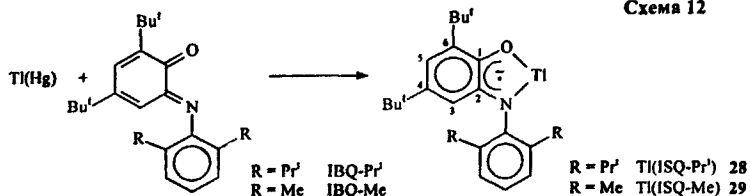
На примере комплекса 1 с помощью спектроскопии ЭПР было проведено исследование поведения комплексов никеля по отношению к различным лигандам. При добавлении нейтральных лигандов таких как Py , Py_2 , NEt_3 , PMe_3 , $AsEt_3$, $ArNC$, трифенилфосфиновый лиганд замещается в координационной сфере никеля с формированием новых четырехкоординационных аддуктов 25a – 25f. Необходимо отметить, что 25 не вступает во взаимодействие с такими объемными лигандами как PBu_3 , $AsPh_3$, бидентатный 2,2'-dipy. Этот факт подтверждает стерически затрудненное строение комплекса.

Необходимо заметить, что комплекс никеля во всех реакциях замены лиганда сохраняет постоянным свое координационное число в реакции и во всех случаях σ-связанный *o*-толильный лиганд сохраняется. Это подразумевает достаточную стабильность указанной группы в комплексе.

8. (4,6-Ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*o*-иминобензосемихинон)-таллий(I).

Влияние растворителя и температуры на параметры спектров ЭПР.

Комплексы таллия 28, 29 образуются при восстановлении исходного *o*-иминобензохинона ($IBQ-Pr^i$ или $IBQ-Me$ соответственно) амальгамой таллия (схема 12).



Спектр ЭПР поликристаллического образца **28** является характерным для систем с двумя неспаренными электронами, что говорит о димерном строении комплекса в твердом состоянии. Параметр расщепления в нулевом поле $D_1 = 756$ Э. Рассчитанное из этой величины среднее расстояние между радикальными центрами r составляет 4.2 Å. В растворах комплекса наблюдается изотропный спектр ЭПР - дублет кватетов. СТС спектра обусловлена сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с магнитными изотопами (^{203}Tl $I = 1/2$, 29.52 %; ^{205}Tl , $I = 1/2$, 70.48 %) одного атома таллия, азота (^{14}N , $I = 1$, $A_N(\text{N}) = 6.6$ Э) и протоном ($A_N(\text{H}^3) = 4.8$ Э) *o*-иминохинонового фрагмента. Расщепление на втором протоне *o*-иминохинонового фрагмента H^3 мало по сравнению с шириной линии.

Было обнаружено, что параметры изотропных спектров ЭПР g и $A_N(\text{Ti})$ очень сильно зависят от природы растворителя и от температуры. Эти исследования были проведены с комплексом таллия **28**. При комнатной температуре (290 К) величина константы СТБ $A_N(\text{Ti})$ в спектре ЭПР комплекса меняется от 30.9 Э в гексане до 197.0 Э в ТМЭДА. При этом константы СТБ с магнитными ядрами лиганда остаются неизменными. Это свидетельствует о неизменности распределения спиновой плотности между металлом и лигандом. Для g -факторов также наблюдается тенденция к увеличению по мере роста донорной способности растворителя. Для смеси ДМФА - бензол при комнатной температуре координационное число сольватации n найдено равным 1. Для смеси пиридин - гексан координационное число сольватации n остается равным единице при понижении температуры с 320 К до 240 К. Константа равновесия в смеси пиридин-гексан при 300 К равна 10.74 (л/моль). Энтальпия сольватации $\Delta H_{\text{solv}} = (-7.1 \pm 0.5)$ Ккал/моль, энтропия сольватации $\Delta S_{\text{solv}} = -20$ кал/моль·К.

Выводы:

1. Показано, что применение *о*-иминобензохиноновых лигандов с большим пространственным экранированием атома азота, непосредственно связанного с центральным атомом металла, обеспечивает образование низко-координационных комплексов кобальта, железа и марганца. Пространственное экранирование *N*-арила *о*-иминобензохинона исключает возможность координации на металл третьего *о*-иминобензохинонового лиганда. В тоже время, вследствие координационной ненасыщенности центральных атомов металла данные соединения способны вступать в реакции присоединения с образованием пятикоординационных комплексов.

2. Синтезированы и детально охарактеризованы ранее неизвестные бис-*о*-иминобензохиноновые комплексы кобальта(II), марганца(III), железа(II) вида ML_2 (где L – пространственно-экранированный *о*-иминобензохиноновый лиганд), имеющие нехарактерное для указанного класса комплексов металлов координационное число 4. Установлено, что комплексы кобальта $Co^{II}(ISQ-R)_2$ имеют плоско-квадратную геометрию и содержат низкоспиновый кобальт(II), связанный с двумя *о*-иминобензосемихиноновыми радикальными лигандами. В комплексе марганца $Mn^{III}(ISQ-R)(AP-R)$, также имеющем плоско-квадратную конфигурацию и высокоспиновый марганец(III), один из лигандов является анион-радикалом *о*-иминобензосемихинолятом, а второй – дианионом *о*-амидофенолятом. В противоположность этому, в комплексе $Fe^{II}(ISQ-R)_2$ высокоспиновое железо(II) связано с двумя *о*-иминобензосемихиноновыми лигандами. Его структура тетраэдрическая.

3. Получены и детально охарактеризованы пятикоординационные комплексы кобальта, железа, марганца вида $M(ISQ-R)_2X$ ($M = Co(III)$, $X = Cl, I, SCN, NO$; $M = Fe(III)$, $X = Br$; $M = Fe(II)$, $X = NO$; $M = Mn(III)$, $X = Cl$). Показано, что соединения имеют геометрию искаженной квадратной пирамиды. NO-содержащие комплексы кобальта(III) содержат анион нитрозила, в то время как в комплексах железа(II) лиганд NO находится в промежуточной между катионом и анионом форме.

4. Обнаружено, что четырехкоординационные комплексы кобальта обратимо присоединяют в растворе азотсодержащие ароматические растворители (пиридин) с образованием пятикоординационных комплексов $Co^{II}(ISQ-R)_2Py$. Рассчитанные на основании исследований с помощью электронной спектроскопии поглощения энтальпия и энтропия комплексообразования для взаимодействия комплекса $Co(ISQ-Me)_2$ с пиридином составляют -9 ккал/моль и -24 ккал/моль·К соответственно. Установлено, что четырехкоординационный комплекс марганца необратимо присоединяет

кислородсодержащие растворители с образованием пятикоординационных комплексов вида $Mn^{III}(ISQ-R)(AP-R)L$ ($L=TT\Phi$, метанол).

5. Обнаружено, что комплексы марганца $Mn^{III}(ISQ-R)(AP-R)L$ способны к обратимому присоединению молекулярного кислорода с пероксо-комплексов вида $Mn(ISQ-R)_2 \cdot O_2$. Комплекс марганца $Mn^{III}(ISQ-R)(AP-R)$ также присоединяет молекулярный кислород, однако взаимодействие не является обратимым в отсутствие кислород-содержащего растворителя. Четырехкоординационный комплекс железа взаимодействует с кислородом с образованием необычного биядерного комплекса железа $(ISQ-R)_2Fe-O-Fe(ISQ-R)_2$, содержащего мостиковую μ -оксо-группу.

6. Проанализированы магнитные свойства полученных комплексов. Показано, что в различных случаях в зависимости от природы и степени окисления металла и лигандов реализуются различные каналы обменных взаимодействий. В случае четырех- и пятикоординационных комплексов кобальта $Co^{II}(ISQ-R)_2$ и $Co^{II}(ISQ-R)_2X$ имеет место сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие лиганд-лиганд, приводящее в случае комплексов $Co^{II}(ISQ-R)_2$ к дублетному основному состоянию ($S=1/2$), в случае комплексов вида $Co^{II}(ISQ-R)_2X$ – к синглетному основному состоянию ($S=0$).

В комплексах железа и марганца наблюдается антиферромагнитное обменное взаимодействие металл-лиганд. Для комплексов железа $Fe^{II}(ISQ-R)_2$ сильный антиферромагнитный обмен между высокоспиновым железом(II) и радикальными лигандами приводит к триплетному основному состоянию ($S = 1$). Результатом обменного взаимодействия между высокоспиновым марганцем(III) и радикальными лигандами в четырехкоординационном комплексе $Mn^{III}(ISQ-Pr')(AP-Pr')$ и пятикоординационных комплексах вида $Mn^{III}(ISQ-R)(AP-R)TT\Phi$ является квадруплетное основное состояние ($S = 3/2$), в комплексе $Mn^{III}(ISQ-R)_2Cl$ – триплетное ($S = 1$).

Вследствие сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд основное состояние комплексов марганца с молекулярным кислородом $Mn^{IV}(ISQ-R)_2O_2$ и $Mn^{IV}(ISQ-R)_2O_2 \cdot TT\Phi$ является дублетным ($S = 1/2$), что позволяет проводить мониторинг процесса присоединения молекулярного кислорода с помощью спектроскопии ЭПР.

7. Показано, что в отличие от карбониллов Co, Fe, Mn, карбонил рения взаимодействует с *о*-иминобензохиноном с образованием шестикоординационного дикарбонил-бис-(*о*-иминобензосемихинон)рения(II) $Re(ISQ-Pr')_2(CO)_2$, т.е. с сохранением в координационной сфере молекул CO. На примере этого комплекса показано, что в случае реализации октаэдрического строения для комплексов вида $M(ISQ)_2L_2$, лиганды L располагаются в *цис*-положении по отношению друг к другу. В комплексе рения

антиферромагнитное обменное взаимодействие металл-лиганд приводит к дублетному основному состоянию соединения.

8. Получены и охарактеризованы моно-*о*-бензосемихинониминные комплексы никеля(II) вида $(Ph_3P)Ni(o-Tol)(ISQ)$, содержащие органический фрагмент *о*-толил (*о*-Tol), валентно связанный с центральным металлом. С помощью спектроскопии ЭПР показано, что геометрическая конфигурация центрального атома в комплексе изменяется с изменением стерической загруженности *о*-иминобензосемихинонового лиганда.

9. Для *о*-иминобензосемихинонового комплекса таллия(I) $Tl(ISQ-Pr^1)$ обнаружена сильная зависимость константы СТВ с ядрами таллия в спектрах ЭПР растворов комплекса от природы растворителя. Такая сильная зависимость параметров спектров ЭПР данного соединения может быть использована для определения сольватирующей способности растворителя, например в соответствии с донорными числами *DN* или эмпирическими параметрами полярности *E_t* растворителей.

Список публикаций по теме диссертации:

1. А. И. Поддельский, Г. А. Абакумов, М. Г. Бубнов, В. К. Черкасов, Л. Г. Абакумова, Синтез и спектры ЭПР (4,6-Ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*о*-иминобензосемихинон) таллия(I) // Изв. РАН. Сер. хим. - 2004. - №6. - С. 1142-1146.
2. A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, M. P. Bubnov, L. G. Abakumova, G. A. Abakumov, New four- and five-coordinated complexes of cobalt with sterically hindered *о*-iminobenzoquinone ligands. Synthesis and structure // Inorg. Chim. Acta - 2004. - V. 357. - N 12. - P. 3632-3640.
3. Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, А. И. Поддельский, М. П. Бубнов, Л. Г. Абакумова, Г. К. Фукин, Новый пятикоординационный комплекс марганца(III) с 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-1,2-иминобензохиноном. Обратимое взаимодействие с молекулярным кислородом // Доклады РАН. - 2004. - Т. 399. - №1. - С. 62-65.
4. A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, L. G. Abakumova, G. A. Abakumov, EPR study of mono-*о*-iminobenzosemiquinonato nickel(II) complexes with Ni-C σ -bond // J. Organometal. Chem. - 2005. - V.690. - N 1. - P. 145-150.
5. G. A. Abakumov, A. I. Poddel'sky, M. P. Bubnov, G. K. Fukin, L. G. Abakumova, V. N. Ikorskii, V. K. Cherkasov, Manganese(III) and rhenium(II) complexes with bulky 4,6-di-*tert*-butyl-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-*о*-iminobenzoquinonato ligands via carbonyls of corresponding metals // Inorg. Chim. Acta - 2005. - V. 358. - N 13. - P. 3829-3840.
6. М.П. Бубнов, А.И. Поддельский, Н.О. Дружков, В. К. Черкасов, Сольватация *о*-иминосемихинолята таллия(I). Зависимость константы СТВ в спектрах ЭПР от сольватирующей способности растворителя // VIII международная конференция «Проблемы

сольватации и комплексообразования в растворах»: Тезисы докл., Иваново, 8-11 октября 2002. - С. 99-100.

7. A.I. Poddel'sky, M.P. Bubnov, N.O. Druzhkov, V. K. Cherkasov, Solvation of o-iminosemiquinonato thallium(I) // New approaches in coordination and organometallic chemistry Look from 21-th century: Abstr. of Intern. conf., Nizhny Novgorod, 1-6 июня 2002. - P. 138.

8. A.I. Poddel'sky, M.P. Bubnov, L.G. Abakumova, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, Complexes of cobalt and manganese with sterically hindered o-iminoquinones // Modern trends in organometallic and catalytic chemistry: Abstr. of Mark Vol'pin's Memorial intern. symp., Moscow, 18-23 мая 2003. - P. 141.

9. А.И. Поддельский, М.П. Бубнов, В.К. Черкасов, Г. А. Абакумов, Бис-лигандные комплексы кобальта со стерически затрудненными о-иминосемихиноновыми лигандами. Влияние стерических факторов на возможность координации малых молекул // XV Всероссийский Симпозиум «Современная химическая физика»: Тезисы докл., Туапсе, 18-29 сентября 2003. - С. 159-160.

10. A.I. Poddel'sky, M.P. Bubnov, G.K. Fukin, V. K. Cherkasov, L. G. Abakumova, G. A. Abakumov, o-Iminobenzosemiquinonato complexes of transition metals (Mn, Fe, Co, Re) via carbonyls of corresponding metals. Addition of small molecules // Modern trends in organoelement and polymer chemistry: Abstr. of Intern. conf., Moscow, 30 мая - 04 июня 2004. - P.116.

11. Г. А. Абакумов, М. П. Бубнов, А. И. Поддельский, Г. К. Фукин, Л. Г. Абакумова, В. К. Черкасов, Комплексы переходных металлов с пространственно экранированными о-иминосемихиноновыми лигандами // II Всероссийская конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тезисы докл., Новосибирск, 14-17 мая 2004. - С. 42.

12. G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, L. G. Abakumova, A. I. Poddel'sky, Five-coordinate o-iminobenzosemiquinonato transition metal complexes. The synthesis, structure and properties // From molecules toward materials (IV Razuvaev lectures): Abstr. of Intern. conf., Nizhny Novgorod, 3-11 сент. 2005. - P. O67.

13. G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, L. G. Abakumova, A. I. Poddel'sky, Structure and magnetic properties of four-coordinate bis-ligand transition metal complexes with sterically hindered o-iminobenzesemiquinonates // From molecules toward materials (IV Razuvaev lectures): Abstr. of Intern. conf., Nizhny Novgorod, 3-11 сент. 2005. - P. P93.

Подписано в печать 18.10 05. Формат 60 x 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Уч.-изд л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 661.

Нижегородский государственный технический университет
Типография НГТУ. 603600, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

№ 2 1 3 0 6

РНБ Русский фонд

2006-4

23001