

УДК 546.47:547.567.4:(548.73+543.421/.424+544.163.3)

## КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР ИЛИ КЛАСТЕР: *бис*(3,5-ДИ-<sup>1</sup>Ос-*о*-СЕМИХИНОЛЯТ) ЦИНКА С ПИРАЗИНОМ

© 2023 г. А. В. Малеева<sup>1</sup>, \*, О. Ю. Трофимова<sup>1</sup>, Т. Н. Кочерова<sup>1</sup>,  
И. А. Якушев<sup>2</sup>, А. С. Богомяков<sup>3</sup>, А. В. Пискунов<sup>1</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт “Международный томографический центр” СО РАН, Новосибирск, Россия

\*e-mail: arina@iomc.ras.ru

\*\*e-mail: pial@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Получены новые *бис-о*-семихинолятные комплексы цинка на основе 3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинона, содержащие координированный на металл N-донорный лиганд — пиразин. В зависимости от метода синтеза бирадикального производного цинка могут быть получены два различных продукта: координационный полимер (прямое окисление металлического цинка *о*-хиноном (CCDC № 2250574 (I)) или полиядерный кластер (обменная реакция (CCDC № 2250575 (II))). Координационный полимер имеет линейное строение и свободен от межмолекулярных  $\pi, \pi$ -взаимодействий между ароматическими фрагментами соседних молекул. Магнетохимическое исследование комплексов I и II показывает, что доминирующими являются внутримолекулярные антиферромагнитные обменные взаимодействия между спинами *о*-семихинолятных радикальных центров.

**Ключевые слова:** редокс-активный лиганд, *о*-хиноны, координационные полимеры, цинк, рентгеноструктурный анализ, магнитная восприимчивость

**DOI:** 10.31857/S0132344X23600315, **EDN:** NBZBCX

Интерес к *о*-хиноновым [1–3] (и родственным им *о*-иминохиноновым [2, 4–8]) комплексам подавляющего большинства известных металлов, возникший более 50 лет назад, не утихает и по сей день. Это не удивительно, поскольку к настоящему времени было открыто множество интересных явлений, таких как валентная таутомерия [5, 9–16], фото- и термочувствительность ряда молекулярных кристаллов [17–19], фиксация малых молекул [20, 21], в том числе обратимая [21], селективный катализ [22], активирующее комплексообразование [23, 24], внутримолекулярный межлигандный перенос заряда в хромофорных системах на основе *о*-хиноновых координационных комплексов металлов [25–32], способный генерировать фотоиндуцируемые высокоспиновые молекулы [33–40] и др. Отметим, что несмотря на вполне оправданную популярность соединений переходных металлов в представленных исследованиях, часть выше-

упомянутых открытий состоялась для производных непереходных металлов [20–22].

Полирадикальные комплексы металлов с редокс-активными лигандами также представляют интерес в качестве возможных строительных блоков при создании молекулярных магнитов [41–47]. *о*-Хиноновые и иминохиноновые комплексы переходных металлов, в которых два и более органических лигандов существуют в стабильной анион-радикальной форме, изучены довольно подробно и характеризуются наличием каналов сверхобмена, связанных с весомым вовлечением в обменные процессы парамагнитного иона комплексообразователя [1, 5, 48–50]. Однако для более глубокого понимания внутримолекулярных межлигандных обменных процессов изучение более простых систем представляется весьма актуальным. Для решения подобных задач как нельзя более кстати подходят полиспиновые *о*-хиноновые производные непереходных металлов. Ряд наших

недавних работ был сосредоточен на установлении магнетоструктурных корреляций в *o*-хиноновых комплексах металлов II группы [51–53]. Были исследованы соединения цинка, магния и кадмия с пяти- и шестикоординационным окружением металлоцентра. Резюмируя данные вышеупомянутых работ, можно сказать, что более сильные внутримолекулярные обмены характерны для соединений с квадратно-пирамидальным окружением, октаэдрическая геометрия демонстрирует более скромные значения взаимодействия между спинами соседних лигандов. В работах [52, 53] на ряде однотипных комплексов удалось выявить обратно пропорциональную взаимосвязь расстояния между радикальными центрами в комплексах цинка и величиной обменного взаимодействия. Для большинства полученных *o*-семихинолятных производных цинка, магния и кадмия характерен антиферромагнитный внутримолекулярный обмен между радикальными центрами соседних лигандов [52–54]. Одним из немногих исключений является серия *бис-о*-семихинолятов цинка с бидентатными NN-донорными лигандами (2,2'-дипиридил, фенантролин, 2,9-диметил-1,10-фенантролин) [51], которая демонстрирует необычное для подобных систем ферромагнитное взаимодействие между неспаренными электронами соседних лигандов. Однако во всех изученных нами комплексах абсолютные значения обменных параметров вне зависимости от геометрических особенностей координационного узла оказались немногим отличными от нуля. Причиной этому обстоятельству явилось наличие множественных межмолекулярных обменов, сопоставимых по величине и чаще всего обратных по знаку внутримолекулярным, и как следствие подобной маскировки – ничтожно малые суммарные магнитные эффекты [51, 53, 55].

Исключить подобное межмолекулярное влияние соседних молекул и наблюдать за истинными внутримолекулярными обменами может помочь фактическое пространственное разделение соседних молекул на расстояния, не допускающие появления каналов межмолекулярного лигандного обмена, как это состоялось в *бис-о*-семихиноляте магния с иминопиридиновым лигандом [53]. Реализовать подобную идею представляется возможным также за счет использования *o*-хиноновых лигандов с сильной стерической загруженностью такого плана, как *o*-хинон с *трет*-октильными заместителями.

В рамках этой идеи была поставлена задача по синтезу *бис-о*-семихинолята цинка на основе 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинона с пиразином (**Pyg**) и исследование его магнитного поведения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и исследованию химических превращений комплексов цинка проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Использованные в работе растворители очищали и обезвоживали согласно рекомендациям [56]. В работе использовали коммерчески доступные реактивы: Zn (металлический, Aldrich), пиразин (Aldrich), I<sub>2</sub> (кристаллический, Aldrich), 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинон получали согласно известной методике [57]. ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (суспензии в вазелиновом масле; кюветы KBr). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario El cube. Магнитную восприимчивость поликристаллических комплексов измеряли при помощи СКВИД-магнитометра Quantum Design MPMSXL в диапазоне температур 2–300 К с магнитным полем 0.5 Т.

**Синтез ((3,5-*o*-SQ)<sub>2</sub>Zn · (Pyg) · 3C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>n</sub> (I).**  
*Бис-о*-семихинолят цинка на основе 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинона (3,5-*o*-Q) получали по аналогии с известной методикой синтеза 3,6-ди-*трет*-бутил-*бис-о*-семихинолята цинка [58]. Раствор 3,5-*o*-Q (0.66 г (2 ммоль)) в тетрагидрофуране (ТГФ) при нагревании приводили во взаимодействие с амальгмированным цинком, перемешивание осуществляли в течение 2 ч до полного обесцвечивания реакционной смеси. Образовавшийся раствор отфильтровали от амальгамы на фильтре Шотта № 4 и добавляли эквивалентное количество 3,5-*o*-Q (0.66 г, 2 ммоль), при этом образовывался раствор яркосинего цвета. К полученному раствору добавляли раствор пиразина (0.16 г, 2 ммоль) в ТГФ. Жидкую фазу упаривали при пониженном давлении и остаток растворяли в пентане. Выдерживание полученного раствора при –10°C позволило получить мелкокристаллический продукт I темно-синего цвета. Выход комплекса I 1.82 г (89%).

Найдено, %: C 73.38; H 10.94; N 2.72.  
 Для C<sub>48</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn · 3C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>  
 вычислено, %: C 73.68; H 10.99; N 2.73.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1747  $\text{ср}$ , 1665  $\text{ср}$ , 1584  $\text{с}$ , 1519  $\text{с}$ , 1485  $\text{с}$ , 1418  $\text{с}$ , 1395  $\text{с}$ , 1362  $\text{с}$ , 1345  $\text{с}$ , 1319  $\text{ср}$ , 1287  $\text{ср}$ , 1239  $\text{с}$ , 1213  $\text{с}$ , 1156  $\text{ср}$ , 1132  $\text{ср}$ , 1086  $\text{ср}$ , 1075  $\text{ср}$ , 1043  $\text{с}$ , 1028  $\text{сл}$ , 1016  $\text{ср}$ , 1010  $\text{ср}$ , 993  $\text{с}$ , 974  $\text{ср}$ , 943  $\text{сл}$ , 922  $\text{ср}$ , 886  $\text{сл}$ , 868  $\text{с}$ , 853  $\text{ср}$ , 826  $\text{ср}$ , 803  $\text{ср}$ , 791  $\text{ср}$ , 770  $\text{ср}$ , 750  $\text{сл}$ , 739  $\text{сл}$ , 700  $\text{сл}$ , 679  $\text{ср}$ , 622  $\text{ср}$ , 576  $\text{ср}$ , 546  $\text{ср}$ , 533  $\text{сл}$ , 518  $\text{сл}$ , 500  $\text{ср}$ .

**Синтез** ((3,5-<sup>1</sup>Ос-SQ)<sub>2</sub>ZnINa(Pyр)(ТНФ))<sub>2</sub> (II) выполняли аналогично методике [59]. Раствор диiodида цинка (0.64 г (2 ммоль)) получали перемешиванием раствора иода в ТГФ при нагревании над амальгамой цинка до полного исчезновения окраски иода с последующим декантированием с металла. Раствор 3,5-<sup>1</sup>Ос-SQNa (1.42 г, 4 ммоль) в ТГФ приливали к раствору диiodида цинка в том же растворителе. В дальнейшем ТГФ удалили при пониженном давлении, остаток растворяли в толуоле и приводили во взаимодействие с раствором пиразина (0.16 г, 2 ммоль) в том же растворителе. Последующая замена толуола на гексан позволила получить мелкокристаллический продукт II синего цвета. Выход комплекса II 1.96 г (94%).

Найдено, %: С 60.26; Н 8.24; N 2.70.

Для C<sub>104</sub>H<sub>168</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>I<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>

вычислено, %: С 60.49; Н 8.20; N 2.71.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1623  $\text{сл}$ , 1608  $\text{сл}$ , 1582  $\text{с}$ , 1518  $\text{с}$ , 1484  $\text{с}$ , 1455  $\text{с}$ , 1412  $\text{с}$ , 1393  $\text{с}$ , 1362  $\text{с}$ , 1343  $\text{ср}$ , 1320  $\text{ср}$ , 1286  $\text{ср}$ , 1238  $\text{с}$ , 1213  $\text{ср}$ , 1182  $\text{сл}$ , 1148  $\text{ср}$ , 1130  $\text{сл}$ , 1121  $\text{сл}$ , 1082  $\text{ср}$ , 1065  $\text{ср}$ , 1056  $\text{ср}$ , 1026  $\text{с}$ , 1008  $\text{ср}$ , 993  $\text{с}$ , 975  $\text{ср}$ , 943  $\text{сл}$ , 922  $\text{ср}$ , 900  $\text{сл}$ , 887  $\text{сл}$ , 870  $\text{ср}$ , 862  $\text{ср}$ , 853  $\text{ср}$ , 826  $\text{ср}$ , 811  $\text{ср}$ , 794  $\text{с}$ , 770  $\text{ср}$ , 740  $\text{сл}$ , 680  $\text{ср}$ , 671  $\text{ср}$ , 576  $\text{ср}$ , 549  $\text{с}$ , 533  $\text{сл}$ , 508  $\text{ср}$ , 500  $\text{ср}$ .

РСА монокристаллов соединений I и II проведен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Venture Photon (MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , режим  $\phi$ - и  $\omega$ -сканирования, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec I $\mu$ S 3.0) при температуре 150 (для I) и 100 К (для II) в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Первичное индцирование параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование экспериментальных интенсивностей отражений проведен с использованием программного комплекса Bruker APEX3 [60]. Учет поглощения интенсивностей отражений произведен по программе SADABS [61]. Структуры I и II расшифрованы прямыми методами [62] и уточнены полноатричным МНК по  $F^2$  [63] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов без каких-либо ограничений на тепловые или геометрические параметры структуры в случае I, а в случае структуры II разупорядоченные атомы углерода *трет*-бутильных групп, атомы углерода и кислорода молекул координированного тетрагидрофурана, атомы азота и углерода частично разупорядоченного пиразина уточнены с применением соответствующих ограничений на геометрические (инструкции SADI, FLAT) и тепловые (инструкции SIMU, RIGU) параметры модели. Остаточная электронная плотность в структуре I, относящаяся к сольватному разупорядоченному по множеству положений растворителю удалена из модели с помощью процедуры SQUEEZE [64]. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели “наездника” с  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{эКВ}}(\text{C})$  для атомов водорода метильных групп и  $1.2U_{\text{эКВ}}(\text{O})$  для всех остальных атомов водорода. Расчеты выполнены с помощью пакета программ SHELXTL [62, 63] в среде обработки и визуализации структурных данных OLEX2 [65]. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1, избранные длины связей и углы представлены в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для I и II депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2250574 (I), 2250575 (II); [ccdc.cam.ac.uk/structures](http://ccdc.cam.ac.uk/structures)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По аналогии с ранее изученными бирадикальными производными металлов II группы на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона [58], согласно схеме 1, был синтезирован *бис-о*-семихинолятный комплекс цинка ((3,5-<sup>1</sup>Ос-SQ)<sub>2</sub>Zn(ТНФ))<sub>2</sub> на основе 3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинона. Полученный *бис-3,5-ди-трет-окти-о-семихинолят* цинка *in situ* был приведен во взаимодействие с пиразином в соотношении 1 : 1 с образованием ярко-синего раствора металлоорганического координационного полимера (МОКП) I (схема 1). Кристаллы полимерного комплекса I, пригодные для РСА, были выделены при длительном выдерживании реакционной системы в пентане при температуре  $-10^\circ\text{C}$ . Молекулярное и кристаллическое строение комплекса I определено методом РСА. Молекулярная структура звена I, а также фрагмент кристаллической упаковки МОКП I приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения структур комплексов I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Состав	$C_{48}H_{76}N_2O_4Zn \cdot 3C_5H_{12}$	$C_{104}H_{168}N_4O_{10}I_2Na_2Zn_2$
<i>M</i>	810.47	2064.93
Кристаллическая система	Орторомбическая	Тетрагональная
Пространственная группа	<i>Ccca</i>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>
<i>a</i> , Å	23.5481(14)	35.682(2)
<i>b</i> , Å	30.2146(18)	35.682(2)
<i>c</i> , Å	14.8464(9)	17.0518(10)
$\alpha$ , град	90	90
$\beta$ , град	90	90
$\gamma$ , град	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	10563.2(11)	21710(3)
<i>Z</i>	8	8
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.019	1.264
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.502	1.073
Размеры кристалла, мм	0.090 × 0.070 × 0.070	0.090 × 0.060 × 0.020
Область сканирования $\theta$ , град	2.193–30.564	2.088–25.057
Количество измеренных/независимых отражений	78005/8096	63230/9604
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0591	0.0614
Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$	8096	9604
Число уточняемых параметров/ограничений	260/0	674/351
<i>R</i> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0439, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1125	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0484, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1088
<i>R</i> (по всем данным)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0722, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1254	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0714, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1168
<i>S</i> ( $F^2$ )	1.033	1.059
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0.684/–0.496	0.646/–0.692

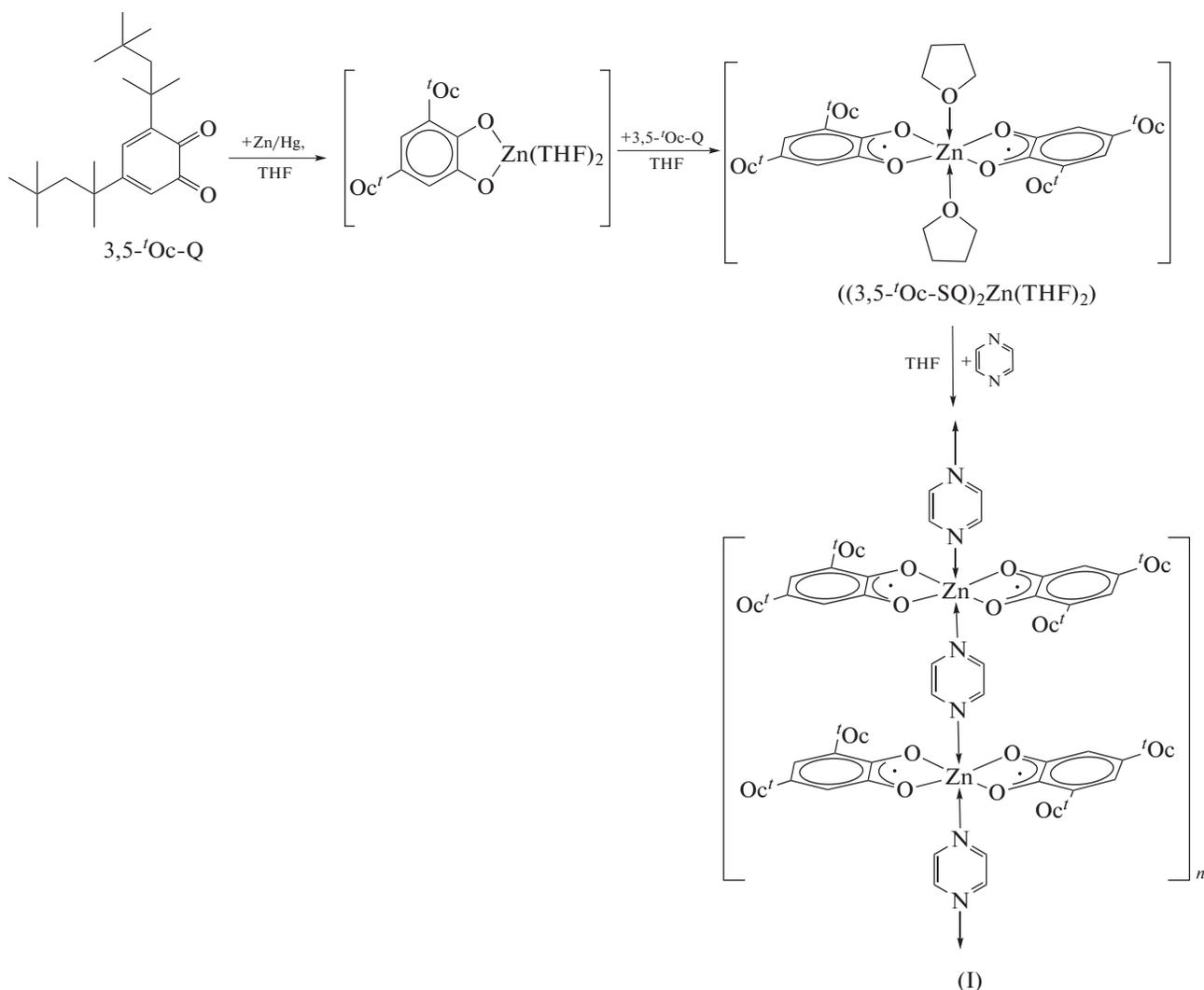


Схема 1.

Молекулярное строение комплекса I установлено методом РСА. Атом цинка в I имеет координационное окружение искаженного октаэдра, в экваториальной плоскости которого лежат атомы O(1), O(2), O(2A) и O(1A), а в вершинах находятся атомы N(1) и N(2) (рис. 3). Угол N(1)Zn(1)N(2) составляет 180,0, а углы O(1)Zn(1)O(1A) и O(2)Zn(1)O(2A) 178.14(6)° и 172.31(6)° соответственно. Плоскости диолатных лигандов отклонены в сторону одной из двух молекул пиридина, в результате чего длины связей Zn(1)–N(1) и Zn(1)–N(2) неравноценны и составляют 2.234(2) и 2.396(2) Å соответственно. Длины связей C(1,2)–O(1,2) равны 1.2850(18) и 1.2791(19) Å и характерны для полуторных связей C–O в *o*-семихинолятных комплексах металлов [51, 53, 58, 66]. Длины связей Zn(1)–O(1,2) (2.0271(11) и 2.0425(11) Å соответственно) находятся в интервале значений, типичных для *o*-семихинолятов цинка [52, 67]. В диолатном лиганде наблюдается хиноидное альтернирование, характерное для анион-ради-

кальной формы *o*-хинонового лиганда [68]. Полимерные цепи в I располагаются параллельно друг другу (рис. 2). Между ароматическими фрагментами в I не наблюдаются короткие π,π-контакты, которые довольно распространены в подобных системах [51, 53]. Как и ожидалось, это связано с наличием длинных и объемных *трет*-октильных заместителей в *o*-хиноновых лигандах. Примечательно, что все четыре *трет*-октильных заместителя располагаются по одну сторону от плоскости *o*-семихиноновых лигандов, максимально эффективно экранируя фрагменты SQ<sub>2</sub>Zn друг от друга в рамках одной полимерной цепи.

При попытке получения такого же полимерного продукта встречным синтезом была проведена обменная реакция между 3,5-ди-*t*-Oc-*o*-семихинолятом натрия [59] и диiodидом цинка (схема 2). Однако ожидаемое осаждение иодида натрия из реакционной смеси не происходит даже после перерастворения полученного продукта в толуоле.

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) для комплексов I и II\*

Связь	I	II
	<i>d</i> , Å	
Zn(1)–O(1)	2.0271(11)	2.015(3)
Zn(1)–O(2)	2.0425(11)	2.079(3)
Zn(1)–O(3)		2.040(3)
Zn(1)–O(4)		2.082(3)
Zn(1)–I(1)		2.5836(6)
Zn(1)–N(1)	2.234(2)	
Zn(1)–N(2)	2.396(2)	
Na(1)–O(2)		2.320(3)
Na(1)–O(4)		2.406(3)
Na(1)–O(5)		2.42(2)
Na(1)–I(1)		3.1960(15)
Na(1)–N(1)		2.630(5)
Na(1)–O(4A)		2.503(3)
O(1)–C(1)	1.2850(18)	1.262(5)
O(2)–C(2)	1.2791(19)	1.277(5)
C(1)–C(2)	1.472(2)	1.467(5)
C(2)–C(3)	1.441(2)	1.406(6)
C(3)–C(4)	1.375(2)	1.361(6)
C(4)–C(5)	1.431(2)	1.436(6)
C(5)–C(6)	1.370(2)	1.354(6)
C(1)–C(6)	1.413(2)	1.447(6)
C(7)–C(8)		1.465(5)
C(8)–C(9)		1.403(5)
C(9)–C(10)		1.361(5)
C(10)–C(11)		1.437(5)
C(11)–C(12)		1.364(6)
C(12)–C(7)		1.434(5)
Угол	ω, град	
O(1)Zn(1)O(2)	81.80(4)	79.92(10)
O(1)Zn(1)O(2A)	98.07(4)	
O(1)Zn(1)O(1A)	178.14(6)	
O(1)Zn(1)N(1)	90.93(3)	
O(1)Zn(1)N(2)	89.07(3)	
O(1)Zn(1)O(3)		91.54(11)
O(1)Zn(1)O(4)		143.07(11)
O(1)Zn(1)I(1)		110.72(8)
O(2)Zn(1)O(3)		139.55(11)
O(2)Zn(1)O(4)		84.16(10)
O(2)Zn(1)I(1)		111.76(8)
O(2)Zn(1)O(2A)	172.31(6)	
O(2)Zn(1)O(1A)	89.07(3)	
O(2)Zn(1)N(1)	93.85(3)	
O(2)Zn(1)N(2)	86.15(3)	

Таблица 2. Окончание

Угол	ω, град	
N(1)Zn(1)N(2)	180.0	
O(3)Zn(1)O(4)	79.41(10)	
O(3)Zn(1)I(1)	108.26(8)	
O(2)Na(1)O(4)	72.31(10)	
O(2)Na(1)O(5)	90.8(4)	
O(2)Na(1)N(1)	101.00(13)	
O(2)Na(1)I(1)	174.27(10)	
O(2)Na(1)O(4A)	97.75(10)	
O(4)Na(1)O(5)	96.6(6)	
O(4A)Na(1)N(1)	96.6(6)	
O(4)Na(1)I(1)	102.00(8)	
O(4)Na(1)O(4A)	74.58(10)	
O(4A)Na(1)O(5)	165.0(6)	
O(4A)Na(1)I(1)	81.07(7)	
O(4)Na(1)N(1)	168.03(14)	
N(1)Na(1)I(1)	84.72(10)	
O(5)Na(1)I(1)	91.1(2)	
O(5)Na(1)N(1)	93.4(6)	
O(2)Na(1)O(4A)	97.75(10)	
Zn(1)I(1)Na(1)	73.68(3)	
Zn(1)O(4)Na(1)	99.09(11)	

\* Преобразования симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов: (A)  $-x + 3/2, -y + 1, z$ ; (B)  $x, -y + 1, z + 1/2$ ; (C)  $x, -y + 1, z - 1/2$  (I). (A)  $-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 3/2$  (II).

Добавление к полученной смеси раствора пирозина в толуоле и последующая замена растворителя на гексан привели к получению кристаллического тетраядерного кластерного комплекса II,

который, по данным РСА, включает в себя двойное содержание следующих фрагментов: бис-о-семихинолят цинка, иодид натрия, молекула тетрагидрофурана и монодентатно координиро-

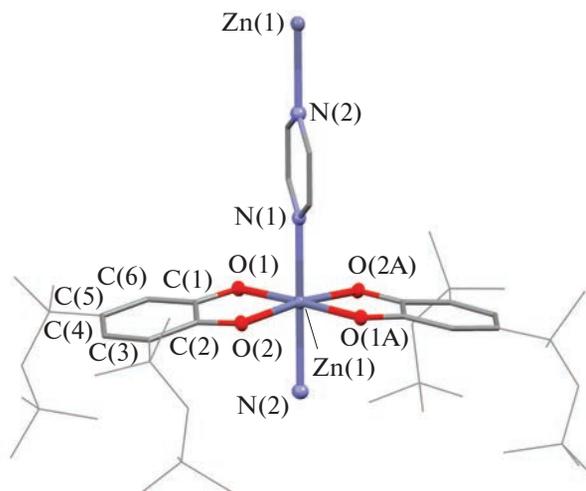
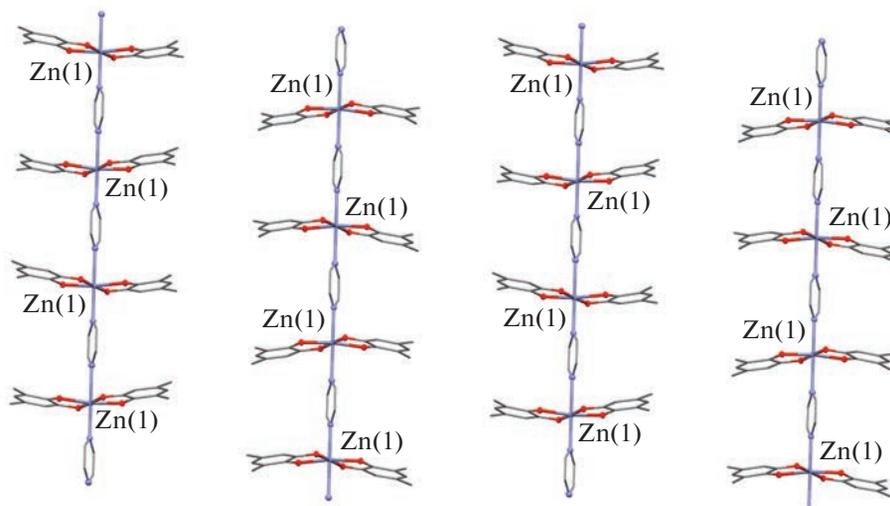
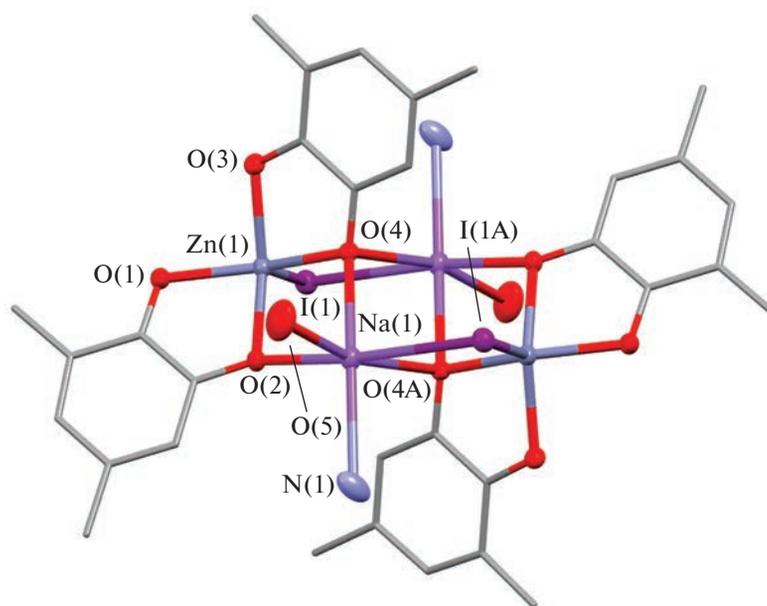


Рис. 1. Молекулярное строение звена МОКП I. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны для ясности.



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической упаковки МОКП I. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. *Трет*-октильные заместители представлены первым четвертичным атомом углерода, а атомы водорода не показаны для ясности.



**Рис. 3.** Молекулярное строение комплекса II. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. *Трет*-октильные заместители представлены первым четвертичным атомом углерода, пиразины – координированным атомом азота, а атомы водорода не показаны для ясности.

ванный пиразин. Молекулярное и кристаллическое строение комплекса II определено методом РСА. Молекулярная структура комплекса II приведена на рис. 3. Избранные длины связей и углы комплекса II представлены в табл. 2. Необходимо отметить, что неожиданное вовлечение иодида натрия в формирование полиядерного комплекса

в синтезе *o*-хиноновых производных металлов наблюдается впервые и связано, вероятно, с наличием разветвленных *трет*-октильных заместителей, которые в высокой степени экранируют внутреннюю сферу полиядерного комплекса и вызывают тем самым сольбилизирующий эффект для NaI.

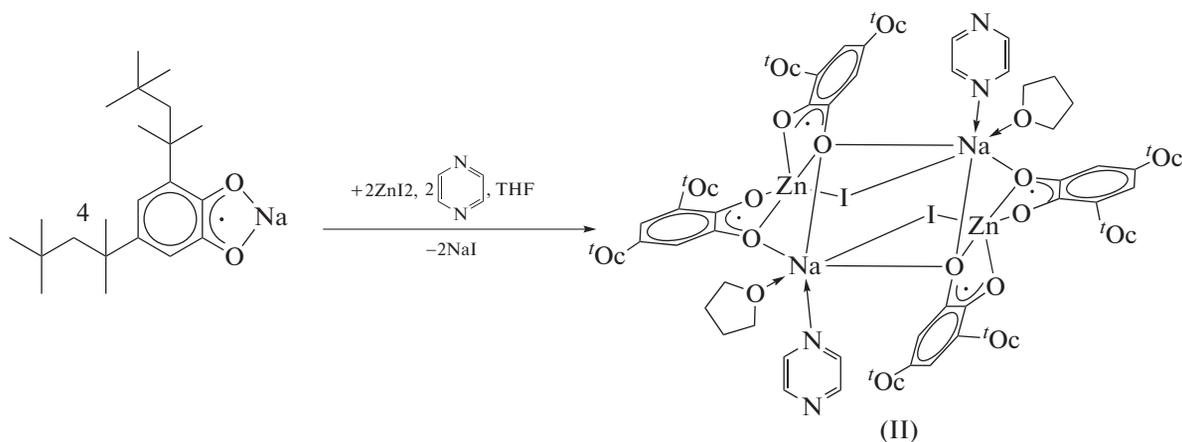


Схема 2.

Атом цинка в II имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение (рис. 4). В основании пирамиды лежат атомы O(1), O(2), O(3) и O(4), в аксиальной вершине – атом I(1). Цинк приподнят над плоскостью основания пирамиды на 0.676 Å. Расстояние Zn(1)–I(1) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов элементов (2.74 Å) [69, 70] и составляет 2.5836(6) Å, что указывает на координационное взаимодействие между атомом цинка и иода. В полиядерном комплексе II, в отличие от полимерного продукта I, наблюдается иное взаимное расположение *трет*-октильных заместителей: три из четырех разветвленных алкильных заместителя направлены в противоположную сторону от вершины тетрагональной пирамиды, а один располагается в направлении связи Zn–I. Длины связей C(1,2,7,8)–O(1,2,3,4) находятся в интервале 1.262(5)–1.277(5) Å и характерны для полуторных связей C–O в *о*-семихинолятных комплексах металлов [51, 55]. Длины связей Zn(1)–O(1,2,3,4) (2.015(3)–2.082(3) Å) находятся в интервале значений, типичных для *о*-семихиноновых комплексов цинка [52, 67]. В диолатном лиганде наблюдается хиноидное альтернирование, характерное для *о*-семихинолятных лигандов [68].

Атом натрия в полиядерном комплексе II имеет искаженно-октаэдрическое окружение, в плоскости лежат атомы N(1), O(5), O(4A) и O(4), а в вершинах находятся атомы I(1A) и O(2) (рис. 5). Угол I(1A)Na(1)O(2) составляет 174.27(10)°. Расстояние Na(1)–I(1A) соответствует ковалентному связыванию между элементами (сумма ковалентных радиусов натрия и иода 3.21 Å [69]) и составляет 3.1960(15) Å, что является среднестатистическим значением длин связей между вышеупомянутыми элементами в известных комплексах [71–78].

Спектр ЭПР полимера I представляет собой широкий неразрешенный синглет в кристаллическом состоянии и в растворе толуола как при комнатной температуре, так и в застеклованной матрице растворителя. Это свидетельствует о том,

что олигомерная структура соединения сохраняется в растворе и полного разбиения полимерной цепи на мономерные пятикоординатные фрагменты не происходит. Спектр ЭПР комплекса II в застеклованной матрице толуола демонстрирует суперпозицию нескольких сигналов, характерных для бирадикальных частиц (рис. 6). Подобный вид спектра наблюдали авторы [79] для родственного *бис*-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолята цинка. Суперпозицию множества сигналов в спектре ЭПР для комплекса II можно объяснить его полиядерной организацией. Молекулярное строение соединения II предполагает возможность трех различных диполь-дипольных взаимодействий между радикальными центрами: первый – между *о*-семихиноновыми лигандами, координированными на одном металле, еще два – от взаимодействия неспаренных электронов *о*-семихинолятных лигандов, связанных с разными атомами цинка. Кроме того, не следует исключать межмолекулярных контактов за счет водородных связей с участием некоординированного атома азота пиразина.

Экспериментальные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для кристаллических образцов комплексов I и II представлены на рис. 7. Для комплекса I значение  $\mu_{\text{эфф}}$  при 300 К составляет 2.48 М.Б. и хорошо согласуется с теоретической чисто спиновой величиной 2.45 М.Б. для двух парамагнитных центров со спинами  $S = 1/2$ . При понижении температуры  $\mu_{\text{эфф}}$  сначала постепенно, а ниже 70 К более резко уменьшается, достигая 0.84 М.Б. при 5 К. Уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  при понижении температуры указывает на доминирование обменных взаимодействий антиферромагнитного характера. Модель обменно-связанного димера ( $H = -JS_1S_2$ ) плохо описывает экспериментальные данные (рис. 7а, красная кривая). По всей видимости, антиферромагнитные взаимодействия реализуются не только в *бис*-хелатных фрагментах  $(3,5\text{-}^t\text{Oc-SQ})_2\text{Zn}$ , но и между ними в полимерных цепях через  $\pi$ -ор-

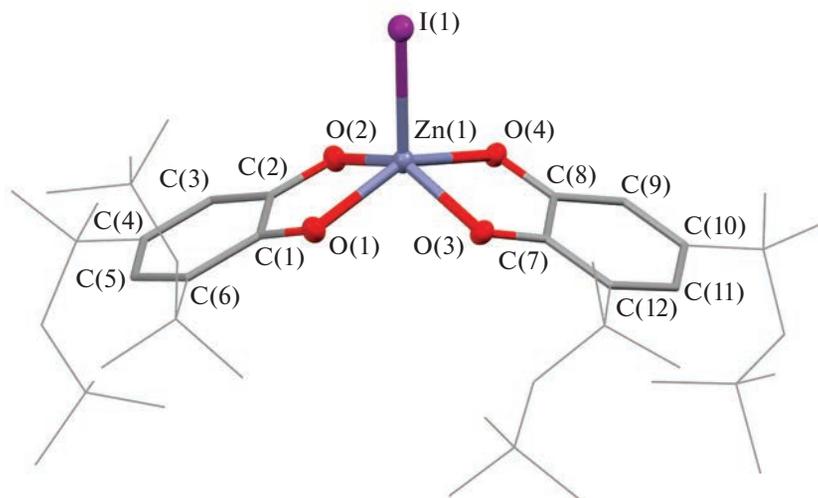


Рис. 4. Фрагмент комплекса II (координационное окружение атома Zn(1)).

битали мостиковых молекул пиразина. Так, ранее была показана чувствительность обменных взаимодействий между спинами *o*-семихинолятных лигандов к электронному строению дополнительных лигандов [80, 81]. Теоретическая кривая, учитывающая как обменные взаимодействия  $J_1$  в бис-хелатных фрагментах  $(3,5\text{-}'\text{Oс-SQ})_2\text{Zn}$ , так и взаимодействия  $J_2$  между ними, хорошо описывает экспериментальные данные (рис. 7а, зеленая кривая). Оптимальные значения параметров  $J_1$  и  $J_2$ , полученные при анализе зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  составляют  $-9.8 \pm 0.1$  и  $-8.4 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

Для комплекса II значение  $\mu_{\text{эфф}}$  при 300 К составляет 3.17 М.Б., что немного ниже теоретической чисто спиновой величины 3.46 М.Б. для четы-

рех парамагнитных центров со спинами  $\underline{S} = 1/2$ . При понижении температуры  $\mu_{\text{эфф}}$  сначала постепенно, а ниже 150 К более резко уменьшается, выходя ниже 15 К на плато  $\sim 0.45$  М.Б. В случае комплекса II зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  хорошо описывается моделью, предполагающей только обменные взаимодействия  $J$  в бис-хелатных фрагментах  $(3,5\text{-}'\text{Oс-SQ})_2\text{Zn}$  с учетом примеси мономера  $p$ , которая обуславливает ненулевое значение  $\mu_{\text{эфф}}$  при низких температурах. При анализе экспериментальных данных с использованием модели четырехспинового обменного кластера (спин-Гамильтониан  $H = -2J(S_1S_2 + S_3S_4)$ ) оптимальные значения параметров  $J$  и  $p$  составляют  $-52.0 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$  и  $p = 1.9\%$  соответственно. Учет дополнительных обменных взаимодействий между спинами *o*-семихинонов соседних бис-хелатных фрагментов в молекуле комплекса II практически не влияет на значение параметра  $J$ , но приводит к перепараметризации. Можно отметить, что значения обменных параметров в октаэдрическом I и квадратно-пирамидальном II комплексах оказались близки к таковым для уже известных соединений

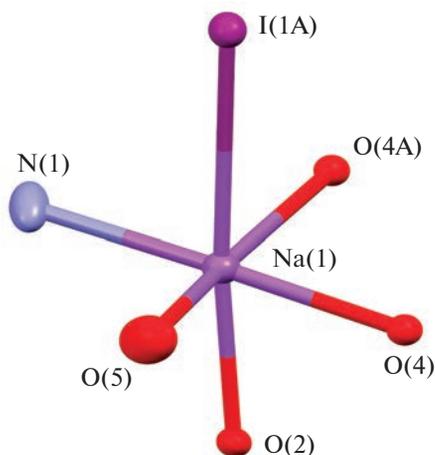


Рис. 5. Фрагмент комплекса II (координационное окружение атома Na(1)).

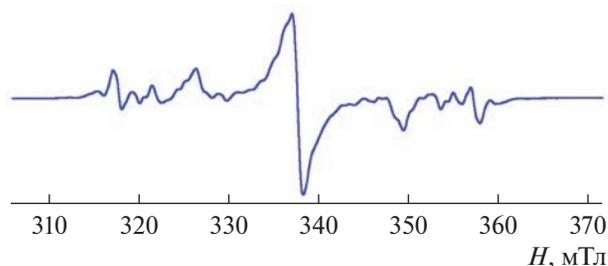


Рис. 6. Спектр ЭПР комплекса II в замороженной матрице растворителя (толуол- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 150 К).

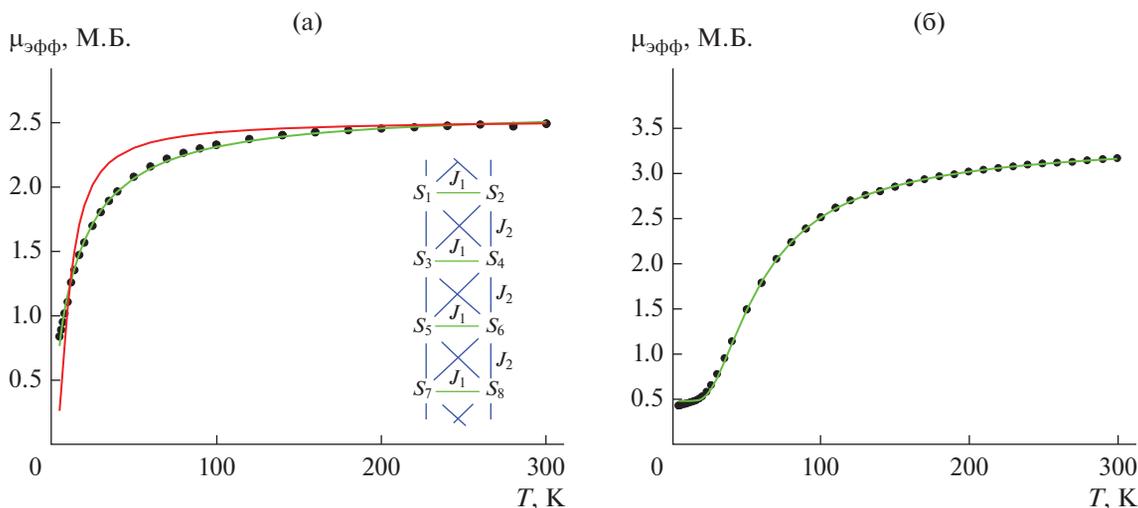


Рис. 7. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для I (а) и II (б). Сплошные линии – теоретические кривые.

цинка с аналогичным окружением металлоцентра соответственно [51, 52, 55].

Как и предполагалось, введение в органический лиганд стерически-затрудненного заместителя, каким является *трет*-октильный фрагмент, оказало влияние на то, что магнитные свойства синтезированных соединений в значительной степени стали определяться внутримолекулярными обменными взаимодействиями. В результате, при анализе зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплексов I и II учет межцепочечных или межмолекулярных обменных взаимодействий не требовался. Значительные различия в магнитном поведении комплексов обусловлены особенностями расположения парамагнитных лигандов в координационных узлах. Так, уменьшение угла между плоскостями *o*-семихинолятов в *бис*-хелатных фрагментах  $(3,5\text{-'Oс-SQ})_2\text{Zn}$  приводит к увеличению энергии обменных взаимодействий, кластерная форма с квадратно-пирамидальным окружением металла демонстрирует гораздо более сильные антиферромагнитные обмены, чем полимерная с октаэдрическим окружением металлоцентра. Интересным фактом оказалось то, что различные синтетические подходы к синтезу соединений позволяют получать различные типы комплексов – полимерные цепи либо полиядерные кластеры.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным

оборудованием” (уникальный идентификатор RF – 2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670). Рентгеноструктурные исследования комплексов I–II проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-403.2022.1.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierpont C.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 415.
2. *Ершова И.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К.* // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 11. С. 1157 (*Ershova I.V., Piskunov A.V., Cherkasov V.K.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. P. 1157). <https://doi.org/10.1070/RCR4957>
3. *Бубнов М.П., Пискунов А.В., Золотухин А.А. и др.* // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 4. С. 204 (*Bubnov M.P., Piskunov A.V., Zolotukhin A.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 224). <https://doi.org/10.31857/S0132344X20030019>
4. *Kaim W., Das A., Fiedler J. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 404. Art. e213114.
5. *Rajput A., Sharma A.K., Barman S.K., et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. Art. e213240.
6. *Pashanova K.I., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 459. P. 214399.
7. *Чегерев М.Г., Пискунов А.В.* // *Коорд. химия.* 2018. Т. 44. С. 109 (*Chegerev M.G., Piskunov A.V.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. P. 258). <https://doi.org/10.7868/S0132344X18020044>
8. *Ершова И.В., Пискунов А.В.* // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 3. С. 132 (*Ershova I.V., Piskunov A.V.* // *Russ.*

- J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 3. P. 154).  
<https://doi.org/10.31857/S0132344X20030020>
9. *Pierpont C.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 216–217. P. 99.
  10. *Buchanan R.M., Pierpont C.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 4951.
  11. *Shapovalova S.O., Guda A.A., Bubnov M.P. et al.* // *Chem. Lett.* 2021. V. 50. P. 1933.
  12. *Bubnov M.P., Skorodumova N.A., Fukin G.K. et al.* // *Polyhedron.* 2021. V. 209. P. 115485.
  13. *Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 268. P. 23.
  14. *Drath O., Gable R.W., Moubaraki B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 4141.
  15. *Hendrickson D.N., Pierpont C.G.* // *Top. Curr. Chem.* 2004. V. 234. P. 63.
  16. *Jung O.-S., Pierpont C.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 2229.
  17. *Bubnov M.P., Kozhanov K.A., Skorodumova N.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 6679.
  18. *Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Arapova A.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 14751.
  19. *Guda A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2021. V. 33. P. 215405.
  20. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2012. V. 22. P. 208.
  21. *Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 3916.
  22. *Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Pashanova K.I. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2022. V. 36. № 4. Art. e6593.
  23. *Ershova I.V., Meshcheryakova I.N., Trofimova O.Y. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 12309.
  24. *Ershova I.V., Meshcheryakova I.N., Trofimova O.Y. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. V. 535. P. 121031.
  25. *Pashanova K.I., Bitkina V.O., Yakushev I.A. et al.* // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 4622.
  26. *Maleeva A.V., Ershova I.V., Trofimova O.Y. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 83.
  27. *Ершова И.В., Малеева А.В., Айсин Р.Р. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72. № 1. С. 193 (*Ershova I.V., Maleeva A.V., Aysin R.R. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. № 1. P. 193).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3724-2>
  28. *Малеева А.В., Трофимова О.Ю., Ершова И.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. № 7. С. 1441 (*Maleeva A.V., Trofimova O.Y., Ershova I.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 1441).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3550-y>
  29. *Cameron L.A., Ziller J.W., Heyduk A.F.* // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 1807.
  30. *Kramer W.W., Cameron L.A., Zarkesh R.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 8825.
  31. *Archer S., Weinstein J.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 2530.
  32. *BaniKhaled M.O., Becker J.D., Koppang M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. P. 1869.
  33. *Tichnell C.R., Daley D.R., Stein B.W. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 3986.
  34. *Stein B.W., Tichnell C.R., Chen J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 2221.
  35. *Kirk M.L., Shultz D.A., Chen J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 10519.
  36. *Kirk M.L., Shultz D.A., Hewitt P. et al.* // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 13704.
  37. *Kirk M.L., Shultz D.A., Hewitt P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. P. 12781.
  38. *Shavaleev N.M., Davies E.S., Adams H. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 1532.
  39. *Yang J., Kersi D., Giles L.J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 4791.
  40. *Sobotka S., Noßler M., Ostericher A.L. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 1314.
  41. *Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z.* // *Russ. Chem. Rev.* 1999. V. 68. P. 345.
  42. *Koivisto B.D., Hicks R.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 2612.
  43. *Ratera I., Veciana J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 303.
  44. *Iwamura H.* // *Polyhedron.* 2013. V. 66. P. 3.
  45. *Faust T.B., D'Alessandro D.M.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 17498.
  46. *Vostrikova K.E.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. № 12–14. P. 1409.
  47. *Halcrow M.A.* N.Y.: John Wiley & Sons, Ltd., 2013. 576 p.
  48. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 291.
  49. *Paretzki A., Hubner R., Ye S. et al.* // *Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 4801.
  50. *Paretzki A., Bubrin M., Fiedler J. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 5414.
  51. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // *Polyhedron.* 2015. V. 102. P. 715.
  52. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Fukin G.K. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2017. V. 455. P. 213.
  53. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. P. 1618.
  54. *Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Protasenko N.A. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 1.
  55. *Пискунов А.В., Малеева А.В., Богомяков А.С. и др.* // *Коорд. химия.* 2019. Т. 45. № 5. С. 259 (*Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. P. 309).  
<https://doi.org/10.1134/S0132344X19050025>
  56. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* *Purification of Laboratory Chemicals.* Oxford: Perrin Pergamon Press, 1980. 568 p.
  57. *Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Арсеньев М.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72. № 5. С. 1192 (*Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Arsenyev M.V. et al.* // *Russ. Chem. Bul.* 2023. V. 72. № 5. P. 1192).
  58. *Пискунов А.В., Малеева А.В., Абакумов Г.А. и др.* // *Коорд. химия.* 2011. Т. 37. № 4. С. 243 (*Piskunov A.V., Maleeva A.V., Abakumov G.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2011. V. 37. P. 243).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328411030092>
  59. *Piskunov A.V., Mescheryakova I.N., Bogomyakov A.S. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2009. V. 12. P. 1067.

60. Bruker, APEX3, SAINT, and, SADABS. Madison (WI, USA): Bruker, AXS, Inc., 2016.
61. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
62. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
63. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
64. Spek A.L. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
65. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
66. Brown S.N. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 1251.
67. Glavinović M., Qi F., Katsenis A.D. et al. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 707.
68. Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Maleeva A.V. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. № 20. P. 3252.
69. Batsanov S.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. V. 36. № 12. P. 1694.
70. Emsley J. *Elements.* Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
71. Dankert F., Hänisch C. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 3518.
72. Sugimoto K., Takaya H., Maekawa M. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. P. 571.
73. Dange D., Choong S.L., Schenk C. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 9304.
74. Li F., Yin H., Wang D. // *Acta Crystallogr. E.* 2006. V. 62. P. m437.
75. Zábbranský M., Císařová I., Štěpnička P. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. Art. e14494.
76. Raston C.L., Whitaker C.R., White A.H. // *Aust. J. Chem.* 1989. V. 42. P. 1393.
77. Voegel J.C., Thierry J.C., Weiss R. // *Acta Crystallogr. B.* 1974. V. 30. P. 56.
78. Knölker H.-J., Baum E., Goesmann H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. P. 2064.
79. Ożarowski A., McGarvey B.R., Peppe C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 3288.
80. Ovcharenko V.I., Gorelik E.V., Fokin S.V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 10512.
81. Piskunov A.V., Ershova I.V., Bogomyakov A.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 6090.