

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩЕГО ФЕНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В БИЯДЕРНОМ ПИВАЛАТНОМ КОМПЛЕКСЕ МЕДИ(II) С 2,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-(3,5-*бис*(4-ПИРИДИЛ)ПИРИДИЛ)ФЕНОЛОМ

© 2022 г. В. Н. Дорофеева¹, А. В. Павлищук^{1,2}, М. А. Кискин^{3, *}, Н. Н. Ефимов³, В. В. Минин³, К. С. Гавриленко^{2, 4}, С. В. Колотилов¹, В. В. Павлищук¹, И. Л. Еременко^{3, 5}

¹Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

²Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Киев, Украина

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

⁴Научно-производственное предприятие “Енамин”, Киев, Украина

⁵Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: mkiskin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 27.12.2021 г.

Синтезирован новый биядерный комплекс меди(II) состава $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$, где Piv^- = пивалат, L = 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(3,5-*бис*(4-пиридил)пиридил)фенол, и определена его молекулярная и кристаллическая структура при температурах 160, 173 и 296 К (CCDC № 2144104, 2144105, 2144106 соответственно). Методом циклической вольтамперометрии найдено три необратимых процесса окисления в диапазоне потенциалов 0.5–1.2 В относительно потенциала пары Fc^+/Fc . На основе анализа зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ от температуры показано, что в комплексе доминируют антиферромагнитные взаимодействия ионов Cu^{2+} . Найдено, что окисление $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ при растирании с PbO_2 или обработке твердого образца водным раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ приводит к образованию долгоживущего феноксильного радикала, зафиксированного методом ЭПР.

Ключевые слова: биядерный комплекс, медь, карбоксилаты, феноксильный радикал, магнитные свойства, редокс-свойства

DOI: 10.31857/S0132344X22070040

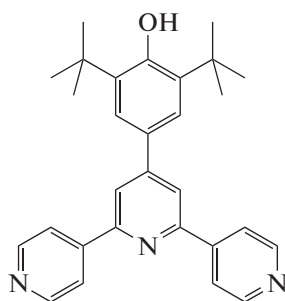
Комплексные соединения переходных металлов, в которых незначительные изменения химического состава при взаимодействии с другими веществами или при внешнем воздействии ведут к существенному изменению физических характеристик, рассматриваются как основа для создания новых молекулярных магнитов [1–3], мультифункциональных веществ и материалов с регулируемыми свойствами [5–10]. Такие материалы могут найти применение для создания магнитных материалов нового поколения, а также активных тел сенсоров, отклик которых обусловлен, например, изменением оптических, магнитных, электропроводящих характеристик [11–15], дисплеев [16], термоиндикаторных красок [17]. Для разработки таких материалов особенно интересны вещества, в которых такие изменения могут проходить обратимо. Одним из подходов к созданию

таких систем является генерирование стабильных радикалов в комплексах переходных металлов путем окисления или восстановления органических фрагментов в составе лигандов. Появление радикала в комплексном соединении может влиять на его магнитные свойства, поскольку неспаренный электрон радикала повышает магнитную восприимчивость соединения за счет увеличения полного спина молекулы [18, 19] или уменьшать магнитную восприимчивость из-за антиферромагнитных взаимодействий с ионом металла [20, 21]. Кроме того, образование свободного радикала может проводить к изменению оптических свойств координационного соединения из-за собственной окраски радикала [22] или гашения люминесценции другого структурного элемента [23]. Исследование влияния строения координационных соединений на возможность генерирования у них свободных ра-

дикалов является актуальной задачей современной координационной и физической химии. Большой вклад в развитие координационной химии металл-радикальных систем внесли работы академика РАН В.И. Овчаренко с сотрудниками, в которых были установлены закономерности влияния строения комплексов 3*d*-металлов с нитронилнитроксильными радикалами на их магнитные свойства [24, 25], а также были открыты аномальные изменения магнитных свойств, связанные со структурными перестройками отдельных представителей таких систем [26–28].

Ранее нами была показана возможность генерирования стабильного феноксильного радикала в координационных соединениях, содержащих фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола – в комплексах с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-карбоксифенолом [29], а также с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(3,5-бис(4-пиридил)пиридил)фенолом (**L**) [30, 31].

Цель настоящей работы – исследование строения и магнитных свойств биядерного пивалатного комплекса меди(II) с лигандом **L** и определение условий образования феноксильного радикала в составе такого соединения.



(L)

В работе описан синтез нового комплекса $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$, где Piv^- = пивалат, определена его молекулярная и кристаллическая структура при трех температурах и проанализированы изменения структуры при разных температурах (зависимости $\chi_M T$ от T), изучены электрохимические и магнитные свойства, а также исследована возможность генерирования долгоживущего радикала при облучении УФ-светом и окислении разными окислителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Новые соединения синтезировали на воздухе с коммерчески доступными реагентами (Укроргсинтез, Химлаборреактив) и растворителей (Укроргсинтез) без дополнительной очистки. Исходный комплекс **I** получали по известной методике [32]. Лиганд **L** синтезировали, как описано ранее [30].

Синтез $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN}$. Горячий раствор 70 мг (0.3 ммоль) $\text{Cu}(\text{Piv})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл CH_3CN смешали с горячим раствором 100 мг (0.3 ммоль) **L** в 50 мл CH_3CN . При охлаждении смеси образуются зеленые кристаллы, которые через 24 ч отфильтровывали, промывали 5 мл холодного CH_3CN и высушивали на воздухе. Выход 140 мг (70%).

Найдено, %: C 62.0; H 7.05; N 6.27.
Для $\text{C}_{79.5}\text{H}_{111.25}\text{N}_{6.75}\text{O}_{15.5}\text{Cu}_2$
вычислено, %: C 62.1; H 7.30; N 6.15.

Состав массивного образца отличается от состава монокристаллов, которые хранили под маточным раствором и исследовали методом РСА. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры измерена для массивного образца состава $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN}$.

РСА монокристаллов комплекса $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ выполнен на дифрактометре Bruker Apex II (CCD-детектор, MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [33]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [34] с использованием OLEX 2 [35]. В структуре комплекса, определенной при 296 К, присутствуют разупорядоченные молекулы растворителя, вклад которых в интенсивность отражений оценен с помощью программы SQUEEZE/PLATON [36]. В результате решения структуры комплекса, определенной при 173 К, в кристаллографически неэквивалентном фрагменте локализованы две молекулы CH_3CN с фактором заполнения 1 и одна – с фактором заполнения 0.5; при 160 К – одна молекула CH_3CN локализована с фактором заполнения 1 и две – с фактором заполнения 0.5. Такое отличие, очевидно, не связано с десольватацией монокристалла при охлаждении и может быть объяснено разупорядочением молекул CH_3CN , связанном с их неравновесной переориентацией при быстром охлаждении монокристалла, и качеством конкретного кристалла. Одна из *трет*-бутильных групп в кристаллографически неэквивалентном фрагменте комплекса для всех экзимеров разупорядочена по двум позициям. Кристаллографические параметры приведены в табл. 1.

Полный набор кристаллографических параметров для $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ при разных температурах депонирован в Кембриджском банке структурных данных (№ 2144104 (160 К), 2144105 (173 К), 2144106 (296 К); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$

Параметр	Значение		
	160	173	296
Температура, К	160	173	296
Брутто-формула	$\text{C}_{86}\text{H}_{110}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Cu}_2$	$\text{C}_{88}\text{H}_{113}\text{N}_{11}\text{O}_{10}\text{Cu}_2$	$\text{C}_{78}\text{H}_{98}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Cu}_2$
<i>M</i>	1570.92	1611.97	1406.70
Сингония	Моноклинная		
Пр. гр.	$P2_1/c$		
<i>a</i> , Å	14.6615(13)	14.5609(17)	14.175(10)
<i>b</i> , Å	27.534(3)	27.392(3)	27.59(2)
<i>c</i> , Å	11.5852(11)	11.7917(13)	12.676(9)
β , град	96.295(2)	96.501(2)	93.926(12)
<i>V</i> , Å ³	4648.7(7)	4672.9(9)	4947(6)
<i>Z</i>	2		
ρ (выч.), г/см ³	1.122	1.146	0.944
μ , мм ⁻¹	0.514	0.513	0.476
<i>F</i> (000)	1668	1712	1492
Диапазон углов θ , град	2.26–28.27	1.59–25.03	2.06–24.71
Общее количество рефлексов	38766	30788	31468
Независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	11205 (0.1085)	8249 (0.1853)	8370 (0.1892)
Рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	4933	4417	2753
$R_1 (I > 2\sigma(I))^a$	0.0495	0.0586	0.0544
$wR_2 (I > 2\sigma(I))^b$	0.0983	0.1393	0.1117
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.644/–0.410	0.837/–0.554	0.276/–0.261

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)]^2} \right\}^{1/2}$$

Элементный С,Н,N-анализ выполняли с использованием прибора Carlo Erba 1106. Спектры ЭПР измеряли на спектрометре Bruker Elexsys II (X-диапазон) при комнатной температуре.

Магнитные свойства мелкокристаллического порошка соединения $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN}$ измеряли с помощью автоматизированного комплекса измерения физических свойств PPMS-9 Quantum Design. Температурные зависимости намагниченности измеряли в интервале температур $T = 9\text{--}300$ К во внешнем магнитном поле напряженностью $H = 5$ кЭ. Вводили поправку на магнитные свойства прободержателя, а

также на диамагнетизм соединения с использованием схемы Паскаля [37].

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) измерили циклические вольтамперограммы с использованием потенциостата ПИ-50 с платиновым рабочим и вспомогательным электродами и Ag/AgNO_3 (0.1 М, CH_3CN) как электродом сравнения. Для контроля потенциала электрода сравнения использовали раствор ферроцена (Fc), все потенциалы в тексте приведены относительно потенциала пары Fc^+/Fc . Потенциал пары Fc^+/Fc в условиях эксперимента составлял 35 мВ, что близко к ожидаемому значению 37 мВ [38]. Концентрация раствора $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ в CH_3CN со-

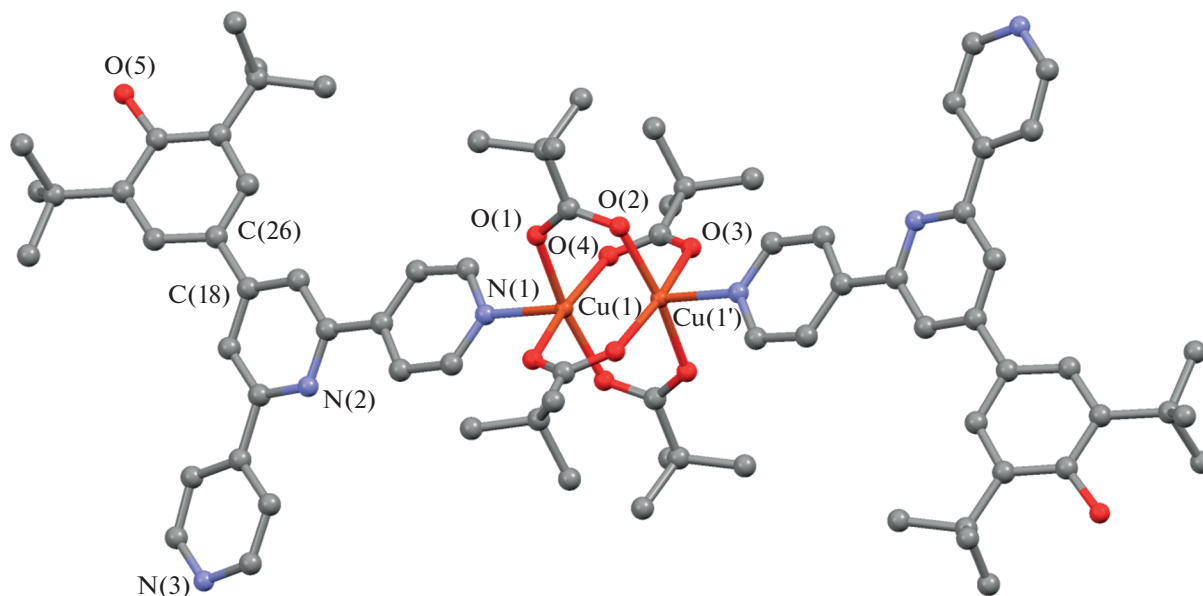


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ при 160 К. Атомы водорода не показаны.

ставляла 3×10^{-3} М, скорость развертки потенциала 100 мВ/с, другие параметры и концентрации указаны в тексте.

Эксперименты по генерированию радикалов проводили, как описано в [30]. Для генерирования радикалов использовали два метода – облучение УФ-светом и химическое окисление с использованием PbO_2 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В работе исследовали облучение твердых образцов комплекса I УФ-светом в кварцевой ампуле в атмосфере аргона, окисление диоксидом свинца твердого образца комплекса при растирании с добавлением капли CH_2Cl_2 , окисление диоксидом свинца раствора комплекса в CH_2Cl_2 в атмосфере аргона (реакционную смесь фильтровали и измеряли спектр ЭПР фильтрата), окисление суспензии твердого $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ водным раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в атмосфере аргона (реакционную смесь фильтровали и измеряли спектр ЭПР твердого остатка). Для облучения УФ-светом использовали газоразрядную лампу Philips TUV-6 ($\lambda_{\text{макс}} = 256$ нм, полное поглощение УФ-излучения при $\lambda_{\text{макс}} < 185$ нм). Концентрации растворов и другие параметры соответствовали данным, приведенным в [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ получен путем взаимодействия пивалата меди(II) с лигандом L при соотношении $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 1$ в растворе в ацетонитриле. По данным монокристалльного РСА, это вещество кристаллизуется с шестью молекулами CH_3CN на формульную единицу (не все молекулы CH_3CN удалось надежно локализовать при уточнении

кристаллических структур), но при высушивании на воздухе большая часть захваченного ацетонитрила меняется на воду.

Структура $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ установлена методом монокристалльного РСА при трех разных температурах – 160, 173 и 296 К. Это координационное соединение имеет молекулярное строение, молекулы $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ кристаллизуются в виде сольвата с пятью молекулами ацетонитрила. Молекула $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ центросимметрична и может быть описана как биядерный пивалат меди(II) со структурой “китайского фонарика”, у которого аксиальные позиции ионов меди заняты атомами азота пиридиновых групп из состава L (рис. 1). Соответственно, в каждом лиганде L только один “терминальный” фрагмент пиридина связан с ионом меди(II). Строение комплекса типично для биядерных карбоксилатов меди, содержащих лиганды с пиридиновыми группами, длины связей $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{N}$ лежат в ожидаемых пределах (табл. 2) [39, 40]. При уменьшении температуры длины связей ожидаемо сокращаются, а расстояние $\text{Cu} \dots \text{Cu}$ уменьшается от 2.6211(18) (296 К) до 2.5883(7) Å (160 К).

В кристаллической решетке $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ за счет водородных связей между атомами азота пиридиновых колец и гидроксогруппами ди-*трет*-бутилфенольных фрагментов соседних молекул формируются почти плоские 2D-слои “сотого” типа (рис. 2) с полостями размером около 19 Å (определено как кратчайшее расстояние между атомами водорода *трет*-бутильных групп, расположенных по разные стороны от центра полости). Наличие больших полостей в

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$

Расстояние	Температура, К		
	160	173	296
Cu(1)–O(2)	1.959(2)	1.966(3)	1.976(4)
Cu(1)–O(4)	1.959(2)	1.972(3)	1.969(4)
Cu(1)–O(1)	1.965(2)	1.976(3)	1.966(4)
Cu(1)–O(3)	1.966(2)	1.979(3)	1.972(4)
Cu(1)–N(1)	2.140(2)	2.150(3)	2.166(4)
Cu(1)...Cu(1)	2.5883(7)	2.5944(10)	2.6211(18)

кристаллической решетке согласуется с найденными отличиями в сольватном составе массивного образца и монокристалла, который хранили под маточным раствором.

Соседние 2D-слои в кристаллической решетке $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ связаны π -стекинг-взаимодействиями между ароматическими циклами лигандов (рис. 3). Такие слои располагаются в плоскостях, параллельных векторам b и $(a - c)$ и перпендикулярно к вектору $(a + c)$. При уменьшении температуры с 296 до 160 К параметр ячейки b практически не меняется, тогда как параметр a увеличился на 3%, а параметр c умень-

шился на 9%. Такие изменения параметров связаны с переориентацией молекул в 2D-слоях, которая наиболее существенно выражается в сжатии кристалла вдоль вектора $(a + c)$. Так, ближайшие контакты между атомами в ароматических циклах, участвующих в π -стекинг-взаимодействиях, уменьшаются с 3.44 Å (при 296 К) до 3.31 Å (при 160 К) – это уменьшение отражается в сжатии кристалла в направлении $(a + c)$. Расстояния N...O, характеризующие межмолекулярные водородные связи в пределах 2D-слоя, практически не меняются (увеличиваются от 2.70 до 2.74 Å), что отражается в практической неизменности параметра b .

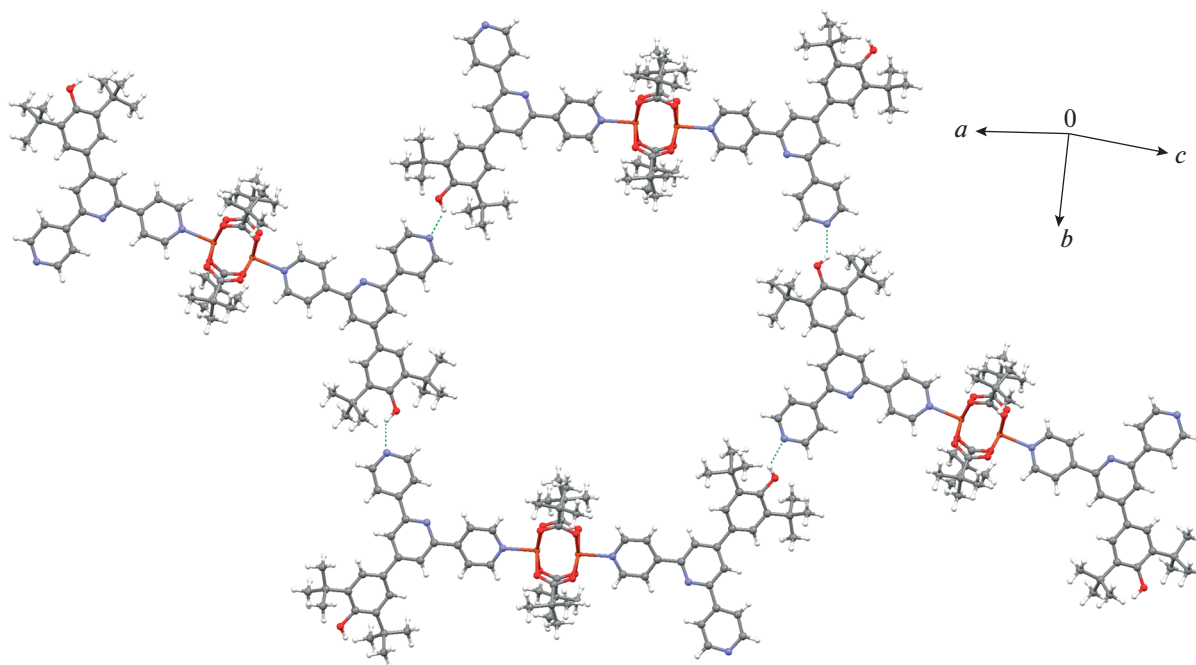


Рис. 2. Фрагмент 2D-слоя в кристаллической решетке $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$, образованного водородными связями (показаны пунктиром). Рисунок сделан по данным РСА при 160 К. Молекулы CH_3CN не показаны.

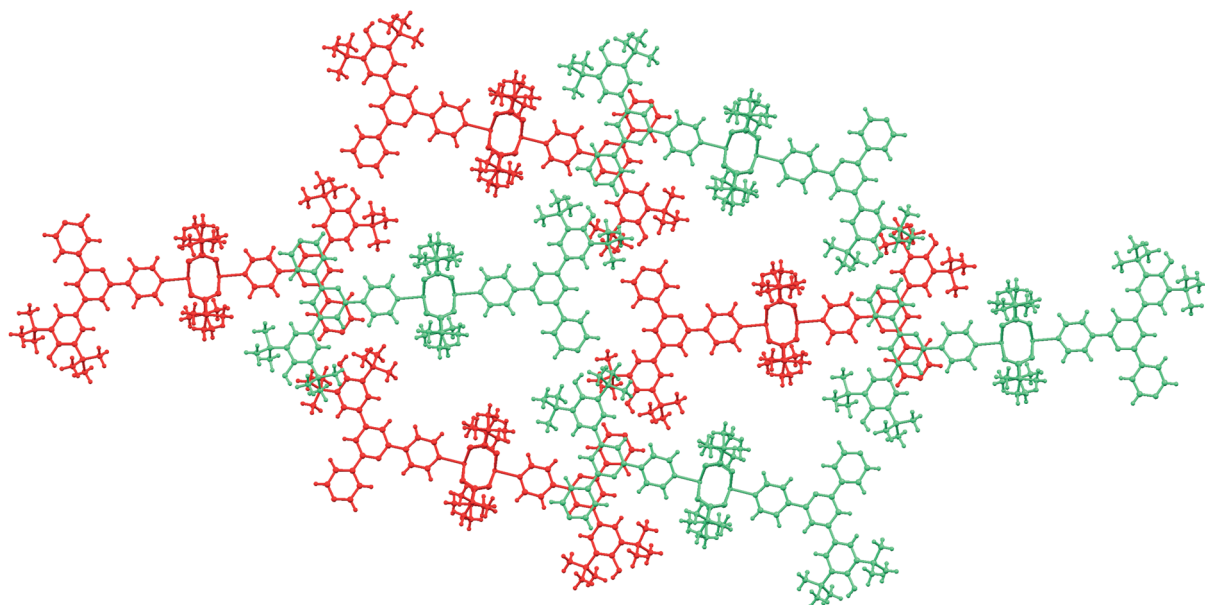


Рис. 3. Взаимное расположение соседних 2D-слоев в кристаллической решетке $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (рисунок сделан по данным РСА при 160 К. Молекулы CH_3CN не показаны).

Значение $\chi_{\text{M}}T$ (χ_{M} = молярная магнитная восприимчивость на формульную единицу Cu_2) $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN}$ при комнатной температуре равняется $0.59 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$, что существенно ниже значения, ожидаемого для системы, состоящей из двух невзаимодействующих ионов меди(II) со спинами $S = 1/2$ ($0.75 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ при $g = 2.0$). Существенно заниженное значение, по сравнению с ожидаемым, может объясняться сильными антиферромагнитными взаимодействиями в биядерном фрагменте $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4$, что типично для карбоксилатных димеров меди(II) такого типа [41]. При 2 К величина $\chi_{\text{M}}T$ составляет

$0.006 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$; низкое значение $\chi_{\text{M}}T$ может быть признаком отсутствия металлсодержащей парамагнитной примеси. Необычная температурная зависимость $\chi_{\text{M}}T$ в диапазоне температур от 2 до 300 К (рис. 4), а именно завышенные значения $\chi_{\text{M}}T$ по сравнению с зависимостью, ожидаемой для биядерного комплекса меди(II), может быть описана как суперпозиция $\chi_{\text{M}}T$ биядерного фрагмента (Cu_2) и кислорода, адсорбированного в порах кристаллической решетки комплекса [42].

Для расчета параметров обменных взаимодействий в димерном фрагменте $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ была использована модель, основанная на гамильтониане (1), и было сделано предположение, что обменные взаимодействия между соседними блоками пренебрежимо малы [43]:

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2. \quad (1)$$

Применение такого подхода позволило описать экспериментальные данные в диапазоне температур 300–85 К с параметрами $J = -182(5) \text{ см}^{-1}$, $g = 2.0$ (фиксированное), $tip = 8.2(5) \times 10^{-4}$ ($R^2 = 2.0 \times 10^{-4}$, $R^2 = \sum(\chi_{\text{M}}T_{\text{расч}} - \chi_{\text{M}}T_{\text{эксп}})^2 / \sum(\chi_{\text{M}}T_{\text{эксп}})^2$). Учет межмолекулярных взаимодействий с использованием модели молекулярного поля не привел к снижению R^2 .

Методом ЦВА установлено, что в растворах лиганда L в CH_3CN в диапазоне потенциалов от -1 до 2.3 В , в ДМФ в диапазоне потенциалов от -2 до 1.9 В , в CH_2Cl_2 в диапазоне потенциалов от 0 до 3 В отсутствуют пики каких-либо окисли-

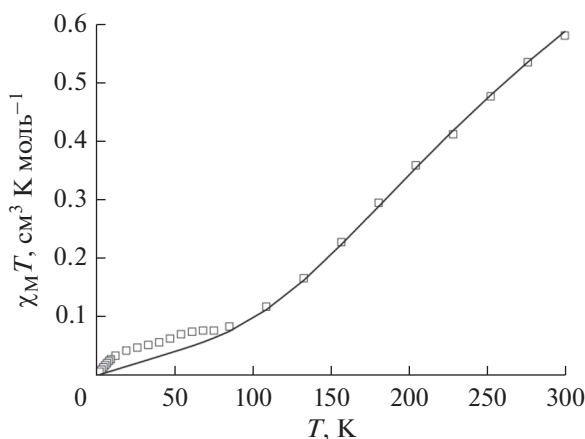


Рис. 4. Зависимость $\chi_{\text{M}}T$ для $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN}$ от температуры (точки) и кривая, рассчитанная с приведенными в тексте параметрами.

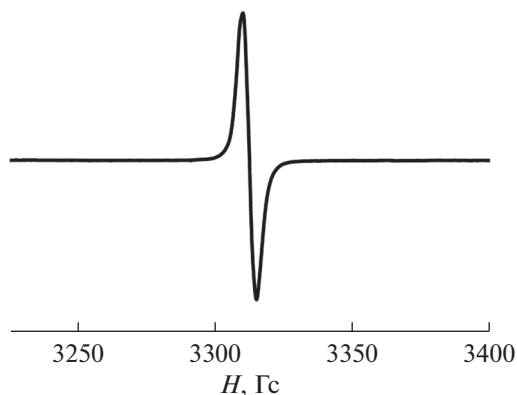


Рис. 5. Спектр ЭПР раствора $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ после обработки PbO_2 и фильтрации.

тельно-восстановительных процессов (во всех случаях $c(\text{L}) = 9 \times 10^{-3}$ моль/л, фоновый электролит $0.1 \text{ M NEt}_4\text{BF}_4$, платиновый электрод, потенциалы приведены относительно пары относительно пары Fc^+/Fc). В аналогичных экспериментах при исследовании раствора L в CH_3CN с фоновым электролитом NaClO_4 ($c = 0.1$ моль/л) в диапазоне потенциалов от 0 до 2.5 В, а также при проведении эксперимента с использованием платинового электрода с нанесенным L (электролит – 0.1 M раствор NEt_4BF_4 в CH_3CN) в диапазоне потенциалов от -1 до 2.3 В проявлений электрохимической активности L также не найдено.

На циклической вольтамперограмме раствора $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ в CH_3CN найдены три последовательных слабовыраженных анодных процесса при потенциалах 0.5, 0.9 и 1.2 В (относительно потенциала пары Fc^+/Fc), первый из которых на основании сравнения с аналогичными системами может быть отнесен к необратимому процессу окисления L до феноксила [29]. Отнесение двух последующих процессов неоднозначно – по аналогии с результатами исследования редокс-свойств карбоксилатных димеров меди(II) эти процессы могут относиться к последовательным процессам окисления двух ионов Cu^{2+} до Cu^{3+} в составе $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4$ [44], однако не исключено, что они могут быть связаны с необратимым окислением феноксила до хинона и окисления иона Cu^{2+} до Cu^{3+} соответственно.

Генерирование долгоживущих феноксильных радикалов при облучении раствора L или окислении L в растворе суспензией PbO_2 описано нами ранее [30]. Для исследования возможности генерирования феноксильных радикалов при окислении $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ были измерены спектры ЭПР образцов после облучения на воздухе или в вакууме, а также спектры реакционных смесей, полученных путем растирания этого комплексного

соединения с PbO_2 . Установлено, что описанные выше методы не приводят к образованию феноксила (как минимум количество феноксила недостаточно для детектирования методом ЭПР). В то же время сигналы в спектрах ЭПР с $g = 2.00$, которые могут быть отнесены к феноксильным радикалам, были найдены в растворе, полученном после обработки раствора $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ в CH_2Cl_2 суспензией PbO_2 (рис. 5), а также в твердом образце, полученном в результате интенсивного перемешивания суспензии $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ с водным раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметим, что в растворах биядерных пивалатов меди(II), в отличие от моноядерных комплексов, сигнал ЭПР ионов Cu^{2+} не наблюдается из-за быстрой релаксации комплекса, ведущей к существенному уширению сигнала ЭПР [45].

Сигнал в спектре ЭПР образца комплекса после обработки раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ был повторно зафиксирован в течение как минимум месяца. Эти результаты согласуются с опубликованными ранее результатами окисления комплексов кобальта(II) с L – обработка твердых образцов $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]_n$, $[\text{Co}_3(\text{L})_2(\text{OH})(\text{Piv})_5]_n$ и $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})_2\text{Cl}_6$ раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ приводила к появлению устойчивого сигнала ЭПР в спектрах, который мог быть отнесен к феноксильному радикалу [30]. Как и в случае описанных ранее комплексов кобальта, связывание L в составе координационного соединения меди(II) ведет к заметному повышению стабильности радикала (по сравнению с радикалом, полученным из L в растворе), что можно объяснить меньшей скоростью реакций, ведущих к его гашению в твердом образце. В то же время окисление твердого образца, по-видимому, ведет к генерированию феноксильных радикалов только на поверхности кристаллов.

Таким образом, при взаимодействии пивалата меди с L получен комплекс $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ (I) молекулярного строения. Из-за особенностей упаковки в кристаллической решетке комплекса I образуются поры, что проявляется как в способности этого соединения захватывать растворитель, так и в проявлении вклада захваченного кислорода на зависимости $\chi_M T$ от T . Установлено, что L в составе $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$ может окисляться как электрохимически, так и химически, при этом электрохимическое окисление необратимо. При химическом окислении L образуется феноксильный радикал, устойчивость которого в твердом образце заметно превышает стабильного аналогичного радикала, генерированного в растворе L .

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

А.В. Павлищук, В.В. Павлищук, В.Н. Дорофеева, С.В. Колотилов, К.С. Гавриленко благодарят НАН Украины (проект “Металоорганические каркасы и полиядерные комплексы: химическое конструирование, структурно-адсорбционные и магнето-люминесцентные свойства” по результатам совместного конкурса НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований 2012 г.). М.А. Кискин, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, И.Л. Еременко благодарят Минобрнауки России за финансирование исследования, выполненного в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Авторы благодарят А.С. Литвиненко (Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины) за помощь в измерении циклических вольтамперограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rinehart J.D., Long J.R. // Chem. Sci. 2011. V. 2. P. 2078.
- Craig G.A., Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 2135.
- Liu J.-L., Chen Y.-C., Tong M.-L. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 2431.
- D'Alessandro D.M. // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 8957.
- Falcaro P., Ricco R., Doherty C.M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5513.
- DeGayner J.A., Jeon I.-R., Sun L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 4175.
- Feng T., Ye Y., Liu X. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 21752.
- Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 16571.
- Sasaki K., Yamate H., Yoshino H. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 12961.
- Li H.-Y., Zhao S.-N., Zang S.-Q. et al. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 6364.
- Li Z., Wang G., Ye Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 18025.
- Espallargas M.G., Coronado E. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533.
- Zhou Y., Yu F., Su J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 18763.
- Pasha S.S., Yadav H.R., Choudhury A.R. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 9651.
- García-Valdivia A.A., Pérez-Yáñez S., García J.A. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 8843.
- Wang Z., Yuan X., Cong S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 15065.
- Kragt A.J.J., Zuurbier N.C.M., Broer D.J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 28172.
- Shimizu D., Ide Y., Ikeue T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 5023.
- Woods T.J., Stout H.D., Dolinar B.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 12094.
- Kumar P., SantaLucia D.J., Kaniewska-Laskowska K. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 16178.
- Alexandropoulos D.I., Vignesh K.R., Xie H. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 9122.
- Liu J. // Dyes Pigments. 2019. V. 160. P. 476.
- Tansakul C., Lilie E., Walter E.D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 7793.
- Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. P. 971.
- Ovcharenko V. // In Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds / Ed. Hicks R.G. John Wiley and Sons, 2010. P. 461.
- Ovcharenko V.I., Maryunina K.Yu., Fokin S.V. et al. // Russ. Chem. Bul. 2004. V. 53. P. 2406.
- Fedin M., Veber S., Gromov I. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 11405.
- Romanenko G.V., Maryunina K.Y., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 6597.
- Yakovenko A.V., Kolotilov S.V., Addison A.W. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 932.
- Dorofeeva V.N., Pavlishchuk A.V., Kiskin M.A. et al. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 203.
- Dorofeeva V.N., Lytvynenko A.S., Kiskin M.A. et al. // Book of abstracts of VI International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”, Rostov on Don (Russia), 2012. P. 92.
- Денисова Т.О., Амельченкова Э.В., Прусс И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 7. С. 1098.
- SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- Spek A.L. PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht (The Netherlands): Utrecht University, 2006.
- Kahn O. Molecular Magnetism. VCH Publishers Inc. Weinheim, 1993.
- Pavlishchuk V.V., Addison A.W. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 298. P. 97.
- Dorofeeva V.N., Mishura A.M., Lytvynenko A.S. et al. // Theor. Exp. Chem. 2016. V. 52. P. 111.
- Полунин Р.А., Бурковская Н.П., Колотилов С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 1. С. 252.
- Reger D.L., Debreczeni A., Smith M.D. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1068.
- Kawamura K., Makishima Y., Ochiai Y. // Carbon – Sci. Tech. 2009. V. 2. P. 73.
- Калинников В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
- Fomina I., Dobrokhotova Z., Aleksandrov G. et al. // Polyherdron. 2010. V. 29. P. 1734.
- Carrington A., McLachlan A.D. // Introduction to Magnetic Resonance: With Applications to Chemistry and Chemical Physics (Science Books). Chapman and Hall Ltd., 1979. 266 p.