

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Чегерев

Максим Геннадьевич

**Комплексы олова(II,IV) на основе пространственно-
затрудненных *o*-аминофенолов. Окислительно-
восстановительные превращения**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор РАН

Пискунов Александр Владимирович

Нижний Новгород

2017

Оглавление

Введение.....	4
Список сокращений	10
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Комплексы элементов 14 группы с бидентатными <i>o</i> -иминохиноновыми лигандами.....	11
1.1.1. Германий.....	12
1.1.2. Олово.....	14
1.1.3. Кремний, свинец	23
1.2. Комплексы элементов 14 группы с тридентатными <i>o</i> -иминохинонами	25
1.2.1. Комплексы на основе 3,5-ди-трет-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)имина.....	25
1.2.2. Комплексы на основе 1,2-бис-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)оксамида	32
1.2.3. Комплексы на основе 2,4,6,8-тетраксис-(трет-бутил)-9-гидрокси-феноксазин-1-она	33
1.3. Комплексы элементов 14 группы с тетрадентатными <i>o</i> -иминохинонами	35
1.3.1. Комплексы с глиоксаль-бис-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутиланилом).....	36
1.3.2. Комплексы на основе N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамин	37
1.4. Превращения в комплексах металлов с редокс-активными лигандами, сопровождающиеся образованием новых связей углерод-углерод	40
1.5. Заключение к литературному обзору	47
ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	48
2.1. <i>o</i> -Амидофенолятные комплексы олова(II,IV) в реакциях с алкилгалогенидами	48
2.1.1. Бис- <i>o</i> -амидофенолятный комплекс олова(IV) в реакциях с алкилгалогенидами	48
2.1.2. Моно- <i>o</i> -амидофенолятные комплексы олова в реакциях с алкилгалогенидами	56
2.1.3. Квантово-химическое изучение механизма присоединения йодистого аллила к бис- <i>o</i> -амидофеноляту олова(IV)	62
2.1.4. Реакционная способность продуктов присоединения (^R L)Sn(^{dipp} AP)Hal	73
2.2. Синтез, изучение строения и свойств низковалентных производных олова на основе N-замещённых <i>o</i> -аминофенолов.....	75
2.2.1. Теоретические аспекты электронного строения тяжёлых аналогов карбенов	75

2.2.2. Синтез N-алкил(арил)-замещённых <i>o</i> -аминофенолов.....	78
2.2.3. Синтез станниленов на основе <i>o</i> -аминофенолов.....	78
2.2.4. Реакционная способность <i>o</i> -амидофенолятных комплексов олова(II)	86
2.3. Изучение редокс-изомерных превращений в комплексах элементов 14 группы на основе <i>o</i> -иминохиноновых лигандов	100
2.3.1. Теоретическое моделирование потенциально редокс-изомерных систем в ряду бис-лигандных производных элементов Si, Ge, Sn и Pb	100
2.3.2. Синтез бис-лигандного комплекса олова(IV) и изучение его редокс-изомерных превращений	111
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	123
Общие сведения.....	123
Реакция комплекса 1 с алкилгалогенидами	129
Реакция комплекса 7 с аллилгалогенидами	132
Синтез <i>o</i> -аминофенолов.....	133
Общая методика синтеза станниленов 11-15	135
Реакция комплекса 13 с тетраметилтиурамдисульфидом	137
Реакция комплекса 11 с тетракарбонил никеля	137
Синтез комплекса 18	138
Реакция образования комплекса 19	139
Синтез комплекса 316	140
Получение комплекса 32	141
Выводы.....	142
Список литературы	143
Нумерация соединений.....	171

Введение

Актуальность темы исследования. Химия редокс-активных лигандов за последние десятилетия заметно эволюционировала от своих истоков — исключительно спектроскопического исследования нетривиальных электронных конфигураций. Истинный потенциал данных лигандов оказался значительно шире, и в настоящее время они представляют собой универсальные и полезные инструменты для расширения реакционной способности переходных и непереходных металлов. Использование производных редокс-активных лигандов в координационной и элементарорганической химии металлов позволило реализовать то, что считалось неосуществимым: облегчение окислительно-восстановительных превращений производных *s*, *p* и *d* металлов, реакции кросс-сочетания без изменения степени окисления металлоцентра, редокс-изомерия и ее практическое применение.

Расширение реакционной способности координационных соединений металлов посредством редокс-активных лигандов может достигаться несколькими способами: использование последних в качестве хранилища электронов; модификация Льюисовой кислотности металлоцентра; генерирование лиганд-центрированных радикалов, способных участвовать в реакциях образования новых либо разрыва существующих связей; одноэлектронный перенос с лиганда на координированный субстрат.

Пирокатехины, *o*-аминофенолы и α -диимины вследствие их способности участвовать в окислительно-восстановительных процессах рассматриваются в качестве лигандов комплексов элементов главных групп, для которых нехарактерно разнообразие степеней окисления. Упомянутые выше редокс-активные лиганды способны находиться в трех стабильных редокс-состояниях — нейтральном, анион-радикальном и дианионном. Использование комбинации «непереходный металл + редокс-активный лиганд» позволяет имитировать поведение комплексов переходных металлов. В частности, разнообразные каталитические превращения, присоединение молекул с кратными связями,

обратимое присоединение молекулярного кислорода и одноэлектронных окислителей, реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, а также получение полиспиновых систем, которые могут быть использованы в качестве строительных блоков молекулярных магнитов.

Соединения элементов 14 группы, имеющих две стабильные степени окисления, нашли применение в различных областях – от катализа до получения материалов. Можно ожидать, что введение редокс-активного лиганда в координационную сферу элемента подгруппы углерода позволит расширить реакционную способность получаемых на их основе производных. В этой связи изучение комплексов элементов 14 группы с редокс-лигандами является актуальным и многообещающим направлением современной химической науки.

Степень разработанности темы. Исходя из литературных данных, можно заключить, что химия элементов 14 группы на основе *o*-иминохиноновых лигандов изучена недостаточно широко. В ряде работ производные, включающие анион-радикальные лиганды, были исследованы лишь при помощи метода ЭПР-спектроскопии и в индивидуальном состоянии не выделялись. Сведения о низковалентных производных элементов подгруппы углерода практически отсутствуют.

Необходимо отметить, что в имеющихся публикациях исследователи в первую очередь обращали внимание на структуру и электронное строение полученных соединений, а их реакционная способность зачастую не изучалась.

Цель диссертационной работы заключалась в синтезе, исследовании строения и окислительно-восстановительных превращений комплексов олова(II,IV) на основе редокс-активных пространственно-затруднённых 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(R)-*o*-аминофенолов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– Разработка синтетических подходов для получения пространственно-затруднённых *N*-(R)-замещённых *o*-аминофенолов и комплексов олова(II,IV) на их основе;

- Изучение продуктов и механизма взаимодействия бис- и моно-*o*-амидофенолятных производных олова по отношению к алкилгалогенидам;
- Исследование строения низковалентных производных олова на основе *o*-аминофенолов, а также изучение химических превращений полученных соединений;
- Теоретический поиск и экспериментальное исследование потенциально редокс-изомерных систем в ряду бис-лигандных производных элементов 14 группы на основе *o*-иминохиноновых лигандов.

Объекты и методы исследования. *o*-Амидофенолятные комплексы олова(II,IV) на основе пространственно-затрудненных 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(*R*)-*o*-аминофенолов.

В результате проведенных исследований синтезировано 18 новых соединений. Строение 13 соединений в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для идентификации соединений и исследования их строения использованы современные физико-химические методы, включая ИК-, ЯМР-, ЭПР, ЯГР-спектроскопию, рентгеноструктурный анализ и измерение магнитной восприимчивости.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключаются в следующем:

- Исследована реакционная способность бис- и моно-*o*-амидофенолятных производных олова по отношению к алкилгалогенидам. Показано, что при взаимодействии *o*-амидофенолятных комплексов олова(IV) с алкилгалогенидами протекает лиганд-центрированная реакция окислительного присоединения, в ходе которой центральный атом металла сохраняет свою степень окисления, а превращению подвергается связанный с ним редокс-активный лиганд. В результате взаимодействия происходит образование диамагнитных иминоциклогекса-1,4-диенолятных производных, содержащих новую C-C связь между алкильным фрагментом и трансформированным редокс-активным лигандом. В случае производного олова(II) на первой стадии происходит

образованием комплекса олова(IV), который далее реагирует с алкилгалогенидами с образованием продуктов C-C сочетания. Показано, что на скорость реакции влияет как природа алкилгалогенида, так и количество *o*-амидофенолятных лигандов в комплексе: бис-лигандный комплекс легче вступает в реакции с алкилгалогенидами по сравнению с моно-лигандными производными.

– Механизм взаимодействия бис-*o*-амидофенолята олова(IV) с йодистым аллилом изучен посредством проведения квантово-химических расчетов. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является диссоциация молекулы алкилгалогенида, сопровождающаяся образованием связей Sn-I и C-C между алкильной группой и карбонильным атомом углерода.

– Разработана оригинальная методика синтеза пространственно-затруднённых N-(*R*)-замещённых *o*-аминофенолов, основанная на сплавлении 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина с первичными аминами в присутствии каталитических количеств молекулярного йода, которая не требует введения растворителя в реакционную смесь и позволяет получать *o*-аминофенолы как с арильными, так и алкильными заместителями с высокими выходами.

– Синтезирована серия низковалентных производных олова(II) на основе редокс-активных *o*-аминофенолов общей формулы $(^R\text{AP})\text{Sn}^{\text{II}}$. Молекулярная структура соединений изучена при помощи РСА. Установлено, что подобные комплексы дополняют свою координационную сферу за счет внутри- либо межмолекулярных донорно-акцепторных связей Sn-N. Показано, что полученные комплексы взаимодействуют с кислотами и основаниями Льюиса, одно- и двухэлектронными окислителями.

– Проведено квантово-химическое моделирование потенциально редокс-изомерных систем в ряду бис-лигандных производных элементов Si, Ge, Sn и Pb на основе *o*-иминохиноновых лигандов. Предсказано, что бис-лигандный комплекс олова с 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(*трет*-бутил)-*o*-аминофенолом является перспективным кандидатом для обнаружения в нём феномена редокс-изомерии.

– Синтезирован бис-*o*-амидофенолятный комплекс олова с *трет*-бутильными заместителями при атомах азота. Впервые экспериментально показано, что в неполярных углеводородных растворителях наблюдается равновесие двух редокс-изомерных форм комплекса – $(^t\text{-BuAP})_2\text{Sn}^{\text{IV}}$ и $(^t\text{-BuimSQ})_2\text{Sn}^{\text{II}}$ (где AP и imSQ – дианионная и анион-радикальная формы лиганда соответственно). Добавление в реакционную смесь донорных растворителей приводит к сольватации изомеров с образованием бис-*o*-амидофенолятного комплекса олова(IV), не участвующего в редокс-превращениях.

На защиту выносятся следующие положения:

- изучение реакционной способности бис- и моно-*o*-амидофенолятных комплексов олова(II,IV) по отношению к алкилгалогенидам;
- получение пространственно затруднённых N-(*R*)-замещённых *o*-аминофенолов и комплексов олова(II) на их основе, а также изучение строения и реакционной способности полученных соединений;
- теоретическое и экспериментальное исследование редокс-изомерных систем в ряду бис-лигандных производных элементов 14 группы на основе *o*-иминохиноновых лигандов.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, экспериментальная часть работы по синтезу и выделению соединений, проведение квантово-химических расчетов, выполнение экспериментов ЯМР и ЭПР-спектроскопии, а также интерпретация результатов спектрального анализа выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Регистрация спектров ЯГР выполнены к.ф.-м.н. Кубриным С.П. (НИИ физики ЮФУ), ИК спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О.В. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены д.х.н. Фукиным Г.К. (ИМХ РАН), магнетохимические измерения проведены к.х.н. Богомяковым А.С. (МТЦ СО РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 7 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на Международной конференции «Organometallic and coordination chemistry: fundamental and applied aspects» (Нижний Новгород, 2013 г.), Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014 г.), Международном семинаре по Магнитному Резонансу (Ростов-на-Дону, 2015 г.), Международной конференции «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015 г.), Кластере конференций по органической химии «Оргхим-2016» (Санкт-Петербург, 2016 г.), XVIII–XXI Нижегородских сессиях молодых ученых (2013 – 2016 гг.).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 210 наименований. Работа изложена на 172 страницах машинописного текста и включает 11 таблиц и 40 рисунков.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1., 2., 3. и 6. паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания (Пункт программы ФНИ №44 «Фундаментальные основы химии: природа химической связи, реакционная способность и механизмы реакции основных классов химических соединений»), а также при поддержке грантов РФФИ (№№ 15-33-20628 мол_а_вед, 13-03-97048-р_поволжье_а, 15-43-02351 р_поволжье_а), РНФ (14-03-01296), Президента Российской Федерации (НШ-1113.2012.3, НШ-271.2014.3), программы №8 Президиума РАН.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

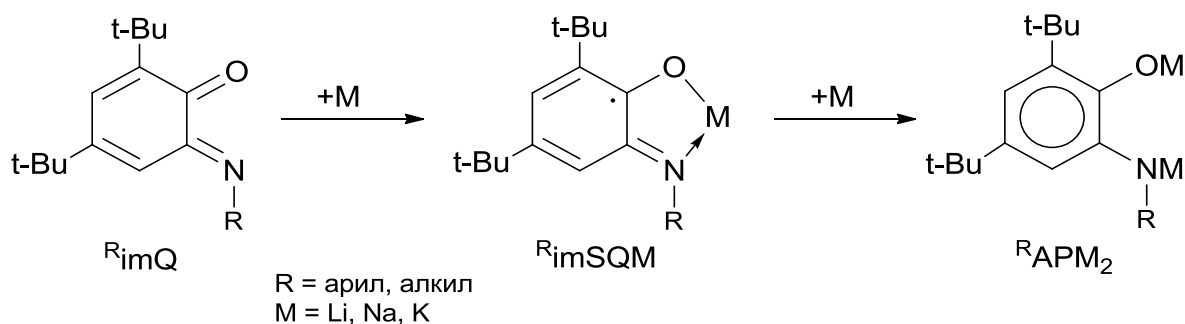
R_{AP}	<i>o</i> -амидофенолят
R_{imSQ}	<i>o</i> -иминосемихинолят
DFT	теория функционала плотности
dipp	2,6-ди- <i>изо</i> -пропилфенил
Ad	адамантил
THF	тетрагидрофуран
Pu	пиридин
diox	1,4-диоксан
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
НСМО	низшая свободная молекулярная орбиталь
РСА	рентгеноструктурный анализ
ТМТДС	тетраметилтиурамдисульфид
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ИК	инфракрасная спектроскопия
ЯГР	ядерный гамма-резонанс

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Комплексы элементов 14 группы с бидентатными *o*-иминохиноновыми лигандами

В настоящее время существует несколько общих методов получения комплексов с редокс-активными лигандами. Так, обменные реакции между *o*-хиноновыми производными щелочных металлов и галогенидами других металлов зарекомендовали себя как удобный инструмент для получения координационных соединений подобного рода [1-5]. *o*-Иминохиноны [6, 7] легко восстанавливаются избытком щелочного металла (Li, Na, K) как в среде сольватирующих, так и несольватирующих растворителей. В ходе реакции восстановления красно-коричневая окраска, характерная для свободных *o*-иминохинов, изменяется до темно-синей, присущей анион-радикальной форме и затем до светло-желтой, отвечающей полностью восстановленной дианионной форме (схема 1.1). Нейтральная (${}^R\text{imQ}$) и дианионная (${}^R\text{AP}^{2-}$) формы являются диамагнитными, а анион-радикальная (${}^R\text{imSQ}$) форма парамагнитна.

Схема 1.1



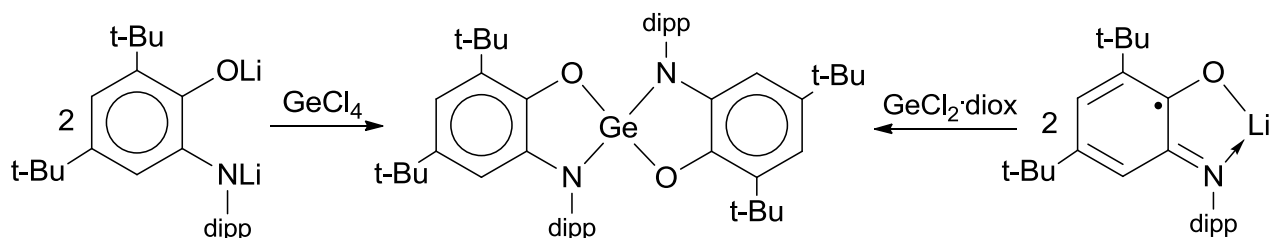
На данный момент известно большое количество работ, посвященных изучению устойчивых металлокомплексов на основе редокс-активных *o*-иминохинонов в различных редокс-состояниях. Далее будет рассмотрено текущее состояние исследований комплексов элементов 14 группы с редокс-активными *o*-иминохиноновыми лигандами.

1.1.1. Германий

Химия производных германия на основе бидентатных *o*-иминохинонов изучена довольно слабо, и в литературе имеется лишь одна работа [8], посвященная синтезу, исследованию строения и реакционной способности соединений германия на основе стерически затрудненного 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*o*-иминохинона - (^{dipp}imQ).

Так, при взаимодействии двух эквивалентов дилитйевой соли – ^{dipp}APLi₂ с тетрахлоридом германия в тетрагидрофуране (THF) или гексане (схема 1.2) происходит образование тетраэдрического диамагнитного бис-*o*-амидофенолята германия(IV). Показано, что даже использование в качестве растворителя сильнокоординирующего THF координационное число центрального атома осталось равным четырем, в отличие от известных пента- и гексакоординированных бис-катехолатных производных германия, содержащих координированные молекулы растворителей [3, 9].

Схема 1.2



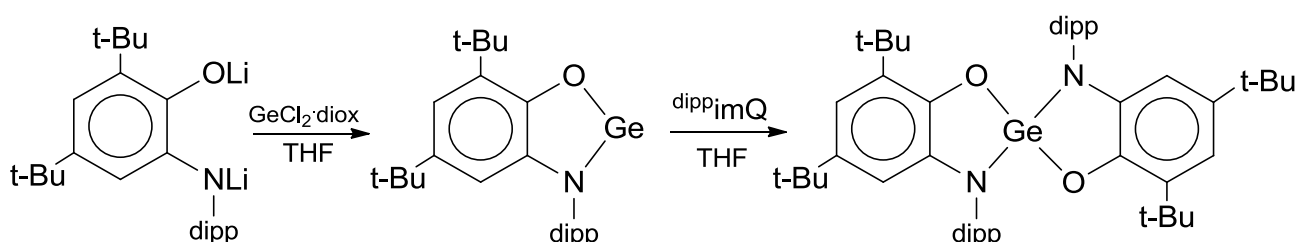
Реакция парамагнитного *o*-иминосемихинолята лития (^{dipp}imSQ)Li с диоксанатом дихлорида германия(II) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ (схема 1.2) также приводит к образованию диамагнитного (^{dipp}AP)₂Ge. Авторами [8] не было обнаружено каких-либо доказательств образования парамагнитного бис-*o*-иминосемихинолята двухвалентного германия – (^{dipp}imSQ)₂Ge^{II}, что, по всей видимости, связано с внутримолекулярным окислительно-восстановительным процессом и образованием диамагнитного (^{dipp}AP)₂Ge.

В отличие от бис-катехолата германия, который присоединяет один эквивалент свободного *o*-хинона с образованием трис-лигандного бирадикального

комплекса [10], бис-*o*-амидофенолят не реагирует с невосстановленным *o*-иминохиноном. Данный факт объясняется большей стерической загруженностью *o*-иминохинонового лиганда по сравнению с *o*-хиноном.

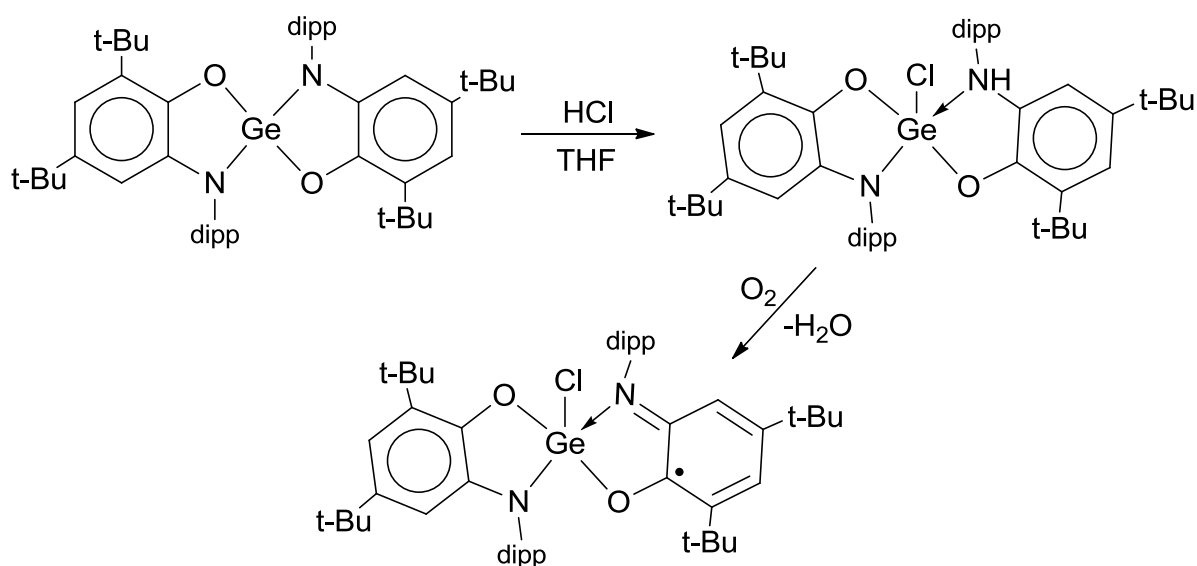
Взаимодействие $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ с *o*-амидофенолятом лития $^{\text{dipp}}\text{APLi}_2$ в тетрагидрофуране приводит к образованию аморфного O,N - хелатного гермилена $(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Ge}$ [8]. Полученный гермилен легко присоединяет один эквивалент $^{\text{dipp}}\text{imQ}$ с формированием описанного ранее бис-лигандного $(^{\text{dipp}}\text{AP})_2\text{Ge}$ (схема 1.3).

Схема 1.3



Кислотный гидролиз $(^{\text{dipp}}\text{AP})_2\text{Ge}$ сухим хлористым водородом приводит к разрыву одной из связей N-Ge и присоединению HCl с образованием пятикоординированного смешаннолигандного amino-амидофенолятного производного германия(IV) - $(^{\text{dipp}}\text{APH})\text{Ge}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Cl}$ (схема 1.4).

Схема 1.4



Данный комплекс легко окисляется кислородом воздуха в растворе ацетона с образованием парамагнитного *o*-иминосемихинолятного производного

$(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{GeCl}(^{\text{dipp}}\text{AP})$. Оба лиганда в комплексе практически эквивалентны, длины связей в них имеют промежуточные значения между соответствующими расстояниями в *o*-амидофенолятах и *o*-иминосемихинолятах металлов [11-14]. Авторы объясняют данный факт делокализацией заряда и спиновой плотности по обоим редокс-активным лигандам, что подтверждается данными ЭПР-спектроскопии и квантово-химических расчетов [8].

Стоит отметить, что комплекс $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Ge}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Cl}$ является редким примером устойчивого соединения германия, выделенного в индивидуальном состоянии и содержащего редокс-активный лиганд в анион-радикальной форме и выделенного в индивидуальном состоянии. На сегодняшний день известно лишь несколько примеров таких производных [15-19].

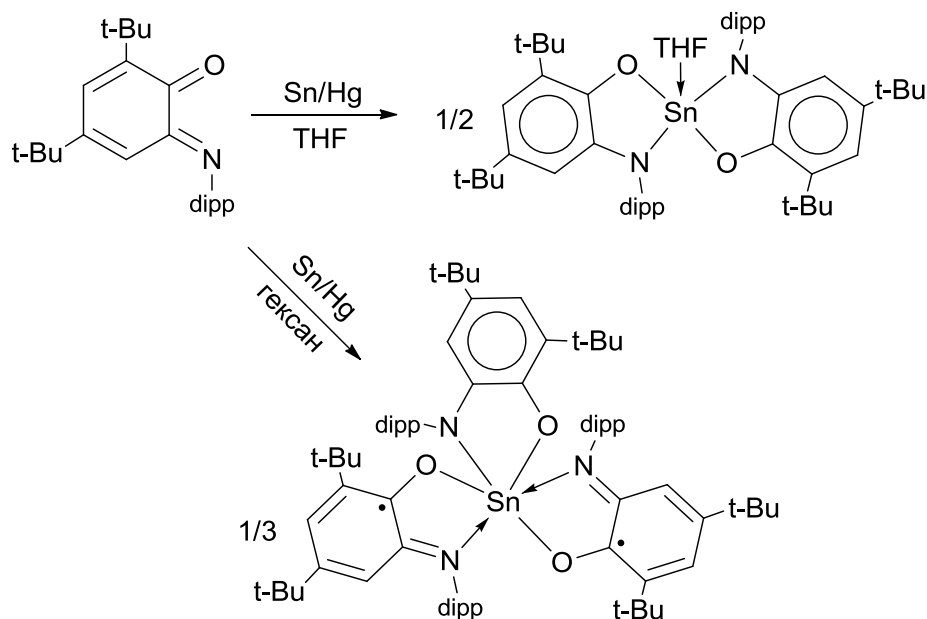
1.1.2. Олово

В отличие от производных германия, химия олова на основе бидентатных *o*-иминохиноновых лигандов изучена значительно шире. Согласно литературным данным, прямое восстановление *o*-хинонов амальгамой металла является удобным способом синтеза бис-катехолатных производных олова [20, 21]. Авторы [22, 23] применили данный подход для получения новых производных на основе замещённых *o*-иминохинонов.

Было установлено, что направление реакции прямого восстановления $^{\text{dipp}}\text{imQ}$ амальгамой олова сильно зависит от используемого растворителя (схема 1.5). Так, при проведении реакции в среде сильнокоординирующего THF единственным продуктом является диамагнитный пятикоординационный бис-*o*-амидофенолят тетрагидрофуранат олова(IV) – $(^{\text{dipp}}\text{AP})_2\text{Sn}\cdot\text{THF}$. Однако использование в качестве растворителя неполярного углеводорода, например *n*-гексана, приводит к получению парамагнитного трис-лигандного шестикоординированного комплекса олова(IV). *o*-Иминохиноновые лиганды в данном комплексе являются эквивалентными. На основании данных рентгеноструктурного анализа (РСА), в совокупности с данными спектроскопии

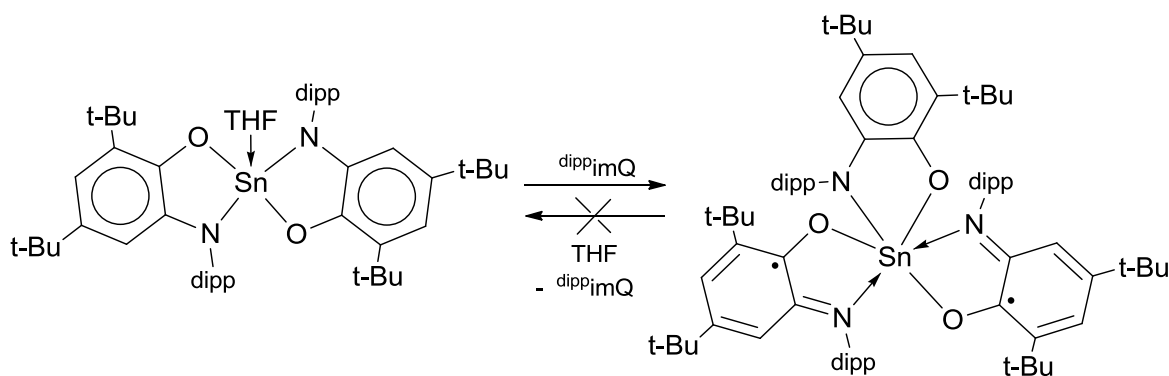
ЭПР и методов квантовой химии, авторами было выдвинуто утверждение, что данный трис-лигандный комплекс содержит два лиганда в анион-радикальной и один – в дианионной формах. Делокализация заряда и спиновой плотности по всем трем *o*-иминохиноновым лигандам приводит к их эквивалентности.

Схема 1.5



Смешивание бис-*o*-амидофенолятного производного $(^{\text{dipp}}\text{AP})_2\text{Sn}\cdot\text{THF}$ с эквимольным количеством $^{\text{dipp}}\text{imQ}$ как в гексане, так и в THF приводит к замещению координированной молекулы растворителя на *o*-иминохиноновый лиганд и образованию трис-лигандного $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})_2\text{Sn}(^{\text{dipp}}\text{AP})$ (схема 1.6).

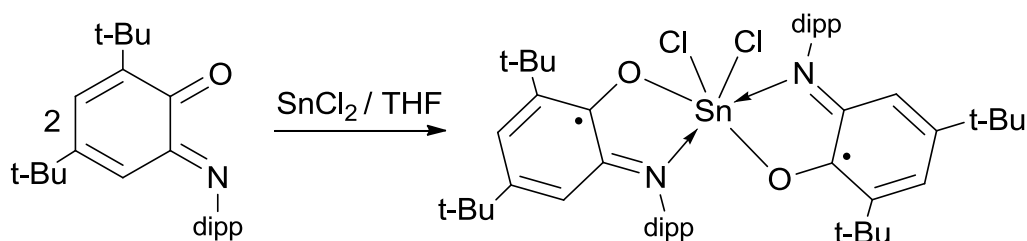
Схема 1.6



Окислительное присоединение свободного *o*-иминохинона к дихлориду олова приводит к образованию (схема 1.7) бис-лигандного бирадикального

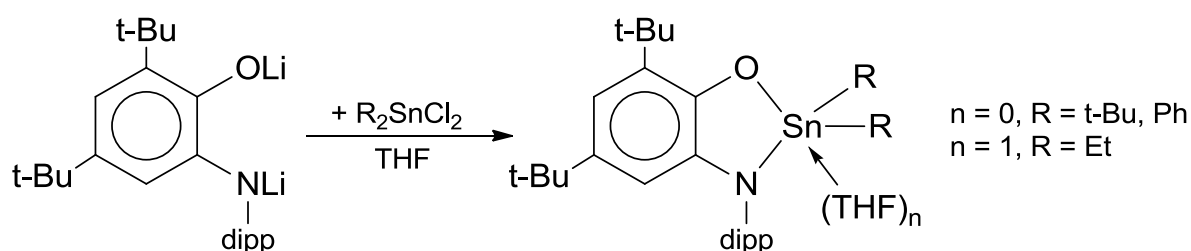
производного четырёхвалентного олова – $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})_2\text{SnCl}_2$ вне зависимости от начального соотношения реагентов [24]. Примечательно, что аналогичная реакция SnCl_2 с одним или двумя эквивалентами 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (3,6-Q) приводит только к монолигандному диамагнитному катехолату дихлороолова – $(3,6\text{-Cat})\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ [24].

Схема 1.7



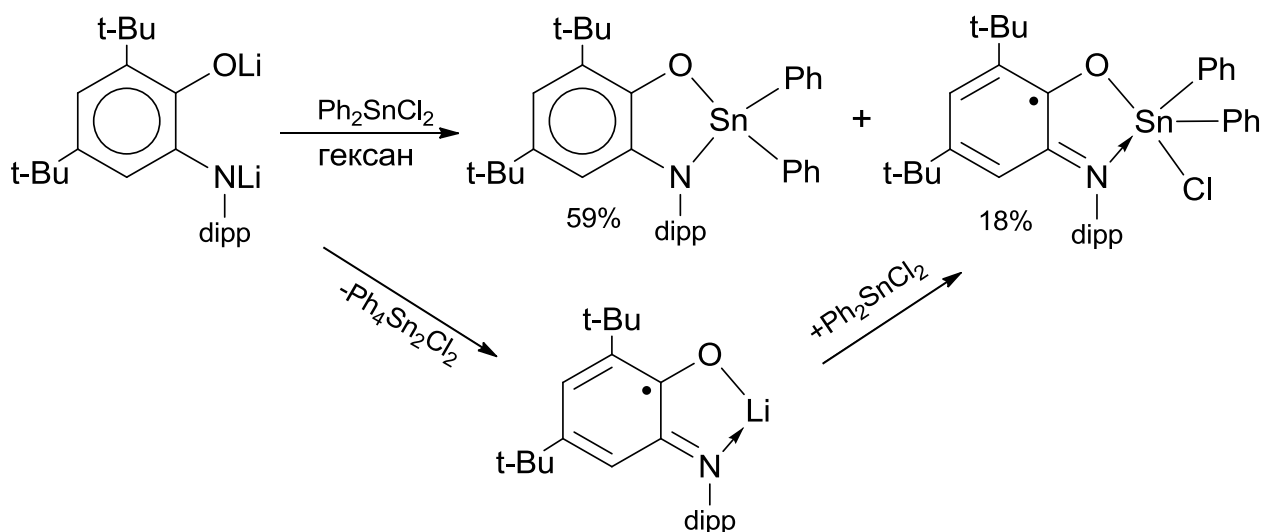
Проведение реакций обмена между щелочными производными *о*-иминохинонов и галогенидами или органогалогенидами олова также является удобным способом введения редокс-активных лигандов в координационную сферу металла. Использование в данной реакции различных алкил- или арилгалогенидных производных олова открывает пути к синтезу новых парамагнитных и диамагнитных комплексов, содержащих углеводородные заместители при металлоцентре, различающиеся электронными свойствами и стерической загруженностью [25]. Авторами показано, что взаимодействие $^{\text{dipp}}\text{APLi}_2$ с диорганодихлоридами олова(IV) с общей формулой R_2SnCl_2 в тетрагидрофуране протекает в течение нескольких минут при комнатной температуре и сопровождается образованием диамагнитных *о*-амидофенолятных комплексов: пентакоординированного ($\text{R} = \text{Et}$), содержащего одну молекулу растворителя, либо тетракоординированных ($\text{R} = \text{t-Bu}, \text{Ph}$) (схема 1.8).

Схема 1.8



При проведении реакции dippAPLi_2 и Ph_2SnCl_2 в неполярном углеводородном растворителе наряду с ожидаемым продуктом $(\text{dippAP})\text{SnPh}_2$ происходит образование парамагнитного производного $(\text{dippimSQ})\text{SnPh}_2\text{Cl}$ с 18% выходом (схема 1.9). Авторы объясняют появление этого продукта побочным окислительно-восстановительным процессом, приводящим к окислению дианионных *o*-амидофенолятных лигандов до анион-радикальной формы [25].

Схема 1.9



В растворе THF побочного окислительного процесса не происходит, поскольку сольватация [26] исходного диорганодигалогенида олова(IV) способствует увеличению полярности связи $\text{Sn}-\text{Cl}$, что повышает скорость гетеролитического процесса – реакции обмена [27]. неполярный углеводородный растворитель, напротив, смещает направление реакции в сторону гомолитического процесса [27] и, как следствие, увеличивает скорость окислительно-восстановительной реакции.

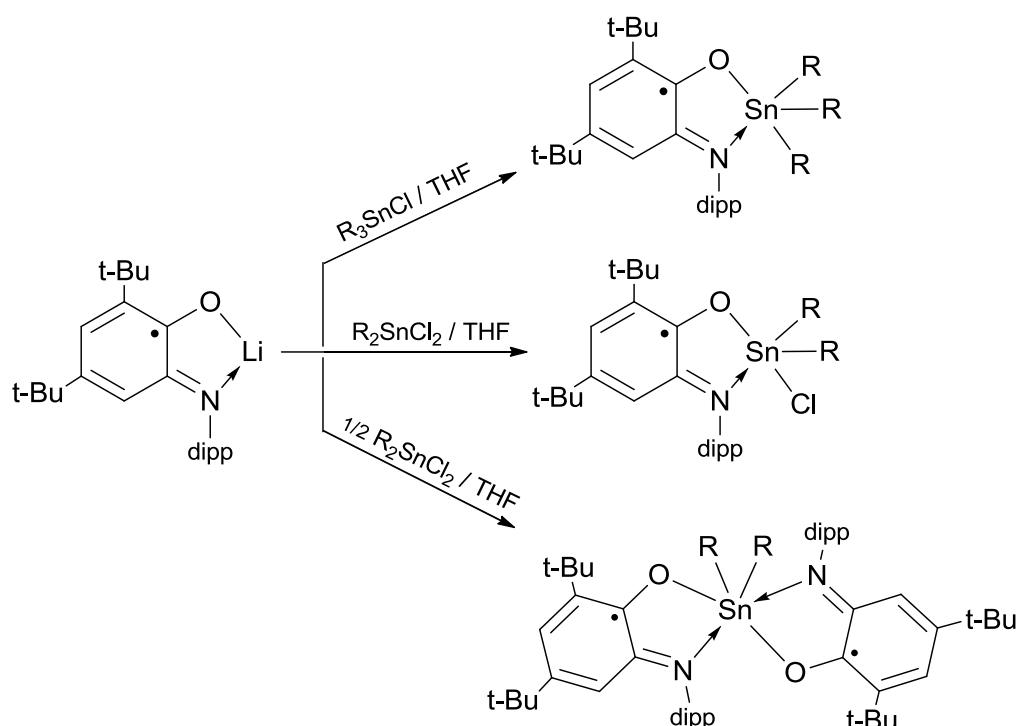
Стоит отметить, что *o*-семихиноновые металлоорганические алкильные или фенильные производные олова, как правило, являются неустойчивыми и быстро разлагаются в растворе по бимолекулярному механизму [28-30], за исключением случаев соединений с менее акцепторными фенантренхиноновыми лигандами [31, 32]. В случае α -дииминов, подобные производные вообще неизвестны.

Использование *o*-иминохинонов позволило авторам получить устойчивые анион-радикальные алкильные и арильные соединения олова(IV) [25, 33].

Для получения производных типа $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{SnR}_3$ или $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{SnR}_2\text{Cl}$ в работе [33] применяли обменные реакции между *o*-иминосемихинолятом лития $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Li}$ и триалкилхлоридами либо диалкилдихлоридами олова соответственно (схема 1.10). Трис-алкильные парамагнитные комплексы с $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ устойчивы в растворе и в твердом состоянии, однако производные с $\text{R} = \text{Et}, n\text{-Bu}$, в растворе быстро разлагаются с образованием неуставленных продуктов. Было обнаружено, что замена одного алкильного заместителя при атоме олова на атом галогена способствует увеличению стабильности получаемых соединений, что позволило выделить и охарактеризовать ряд производных типа $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{SnR}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, n\text{-Bu}, t\text{-Bu}$).

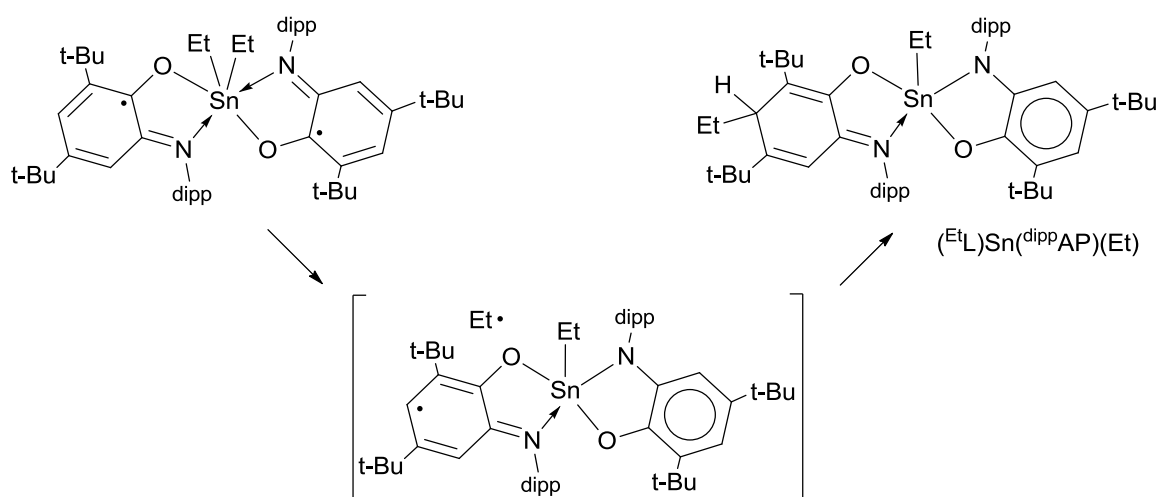
При проведении реакции R_2SnCl_2 и $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Li}$ в мольном соотношении 1:2 только в случае с $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ были получены устойчивые бирадикальные металлоорганические производные олова(IV). Этильный и *n*-бутильный комплексы неустойчивы в растворе и быстро разлагаются.

Схема 1.10



Продуктом превращения лабильного $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})_2\text{Sn}(\text{Et})_2$ является новый комплекс, в котором происходит перенос одной из этильных групп при атоме олова в положение 5 *o*-иминохинонового кольца с образованием иминоциклогекса-1,4-диенолятного лиганда $(^{\text{Et}}\text{L})$ (схема 1.11), содержащего sp^3 -гибридизованный атом углерода [33, 34].

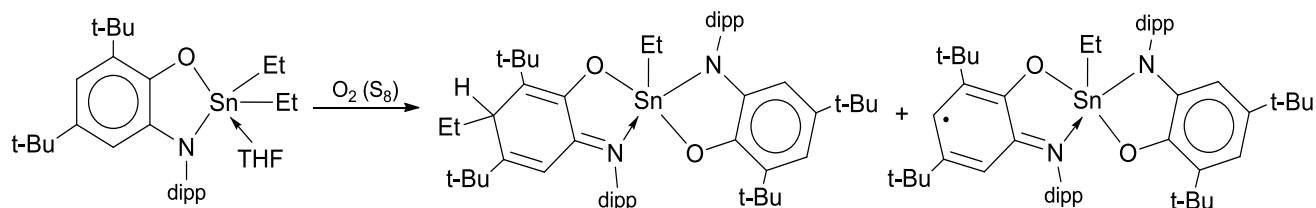
Схема 1.11



Авторами [34] была изучена реакционная способность диэтильного и дифенильного *o*-амидофенолятных производных олова $(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{SnR}_2$. Так, окисление дифенильного производного кислородом воздуха приводит к образованию устойчивого бирадикального бис-*o*-иминосемихинолята дифенилолова(IV) – $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})_2\text{SnPh}_2$, а реакция с элементарной серой сопровождается образованием бис-лигандного монорадикального комплекса $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Sn}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Ph}$. Помимо основных продуктов из реакционных смесей были выделены Ph_2SnO и $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{S}$ соответственно.

o-Амидофенолят диэтилолова также взаимодействует с O_2 и S_8 , однако среди продуктов не было обнаружено бирадикального производного типа $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})_2\text{Sn}(\text{Et})_2$. В качестве основного продукта был выделен рассмотренный ранее комплекс $(^{\text{Et}}\text{L})\text{Sn}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Et}$, содержащий иминоциклогекса-1,4-диенолятный лиганд, а также минорный монорадикальный парамагнитный продукт $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Sn}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Et}$ (схема 1.12).

Схема 1.12



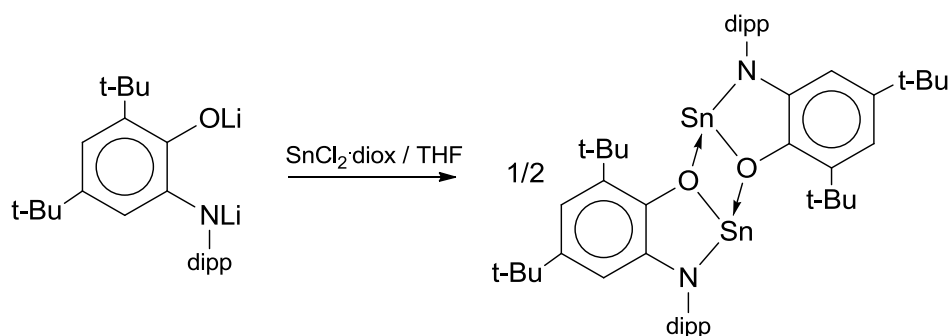
Для объяснения результатов, касающихся устойчивости полученных *o*-иминосемихинолятных производных олова(IV), авторы [33] выполнили оценку степени заполнения координационной сферы атома металла с использованием данных рентгеноструктурного анализа и квантовой химии [25, 33, 34]. Кроме того отмечалась необходимость учета разницы в значениях энергии связи Sn-C в зависимости от углеводородного заместителя. Согласно литературным данным, в производных типа SnR_4 наблюдается тенденция уменьшения энергии связи Sn-C при переходе от арильных заместителей к алкильным [35].

Учет приведённых выше данных позволил авторам [33] объяснить устойчивость изученных соединений. Так, среди соединений ряда $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{SnR}_3$ наиболее устойчивый трис-метильный комплекс обладает наименьшей степенью заполнения координационной сферы металла (79%). Замена одного алкила на галоген способствует уменьшению степени заполнения сферы и, как следствие, увеличению стабильности производных типа $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{SnR}_2\text{Cl}$. В ряду бис-*o*-иминосемихиноновых комплексов наблюдается аналогичная ситуация. $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})_2\text{SnMe}_2$ обладает наименьшей степенью заполнения координационной сферы металла (91%), а лабильный гексакоординационный $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})_2\text{SnEt}_2$ (96%) перегруппировывается в пентакоординационный, который характеризуется меньшей стерической загруженностью координационного центра (92%).

Химия низковалентных *o*-иминохиноновых производных олова изучена на примере одного соединения – $(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Sn}$, диамагнитного *o*-амидофенолята олова(II) [22]. В данной работе авторами использовалась обменная реакция между $^{\text{dipp}}\text{APLi}_2$ и $\text{SnCl}_2 \cdot \text{diox}$ в растворе THF (схема 1.13). Согласно данным РСА, комплекс димеризуется в кристалле за счет межмолекулярных донорно-

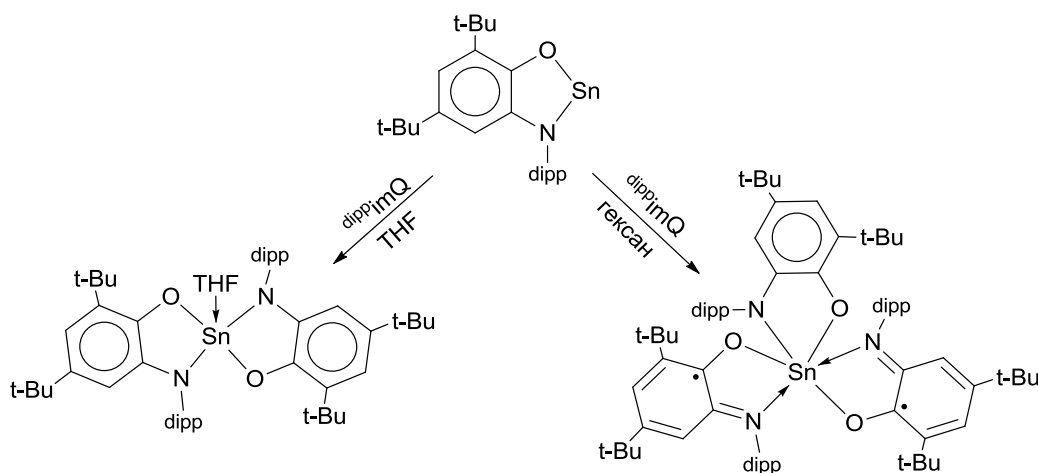
акцепторных связей Sn-O. Вакантная *p*-орбиталь при атоме олова выступает в качестве сильной кислоты Льюиса по отношению к неподелённой электронной паре гетероатома. Стоит отметить, что подобное поведение характерно как для катехолатного [20], так и для широкого ряда диамидных [36-42] производных олова(II).

Схема 1.13



Станнилен [22] легко вступает в реакцию окислительного присоединения с одним эквивалентом *o*-иминохинона ^{dipp}imQ (схема 1.14). Как и в случае реакции прямого восстановления *o*-иминохинона амальгамой олова, состав конечного продукта зависит от используемого растворителя. В растворе THF образуется диамагнитный (^{dipp}AP)₂Sn•THF [22], а в растворе гексана, независимо от исходного соотношения реагентов, происходит образование парамагнитного трис-лигандного комплекса (^{dipp}imSQ)₂Sn(^{dipp}AP) [23].

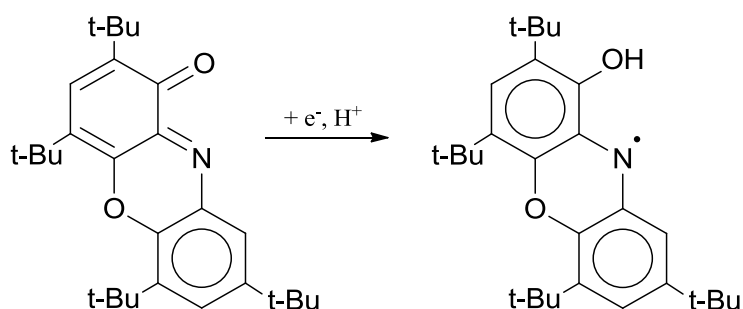
Схема 1.14



1Н-1-оксо-2,4,6,8-тетракис-(*трет*-бутил)-феноксазин (Phenox-imQ) также является устойчивым бидентатным *o*-иминохиноном (схема 1.15) и, вступая в

редокс-превращения, способен образовывать металлокомплексы различного состава [43, 44]. Кроме того он образует устойчивый 1-гидрокси-2,4,6,8-тетракис-(*трет*-бутил)-феноксазинильный радикал (Phenox-imSQ)H [43], который может быть использован в синтезах комплексов (схема 1.15).

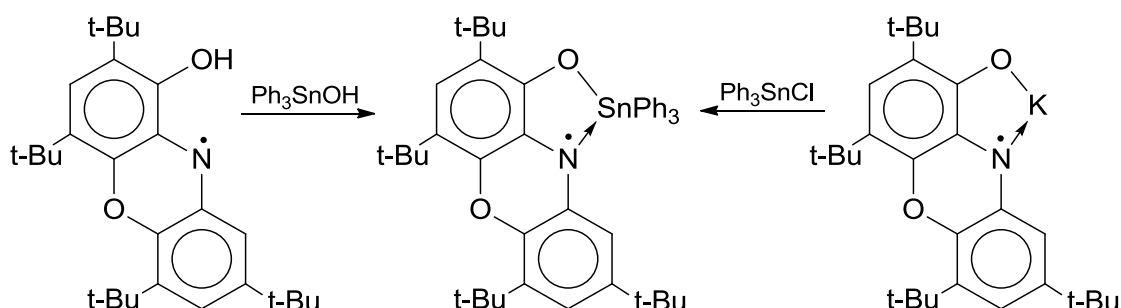
Схема 1.15



Прямое восстановление Phenox-imQ металлическим оловом на начальных этапах реакции приводит к образованию смеси парамагнитных продуктов олова [44]. Дальнейшее восстановление сопровождается образованием трис-лигандного производного олова(IV). Все превращения были отслежены спектроскопией ЭПР.

Феноксазиноновый радикал (Phenox-imSQ)H легко вступает в обменную реакцию (схема 1.16) с гидроксидом трифенилолова с образованием парамагнитного комплекса (Phenox-imSQ)SnPh₃ [43]. Взаимодействие калиевой соли (Phenox-imSQ)K с Ph₃SnCl также приводит к *о*-иминосемихиноляту олова (Phenox-imSQ)SnPh₃ [43]. Важно отметить, что полученные бис- и монолигандные феноксазиноновые комплексы олова не были выделены в индивидуальном состоянии, а исследованы только методом ЭПР-спектроскопии в растворе.

Схема 1.16



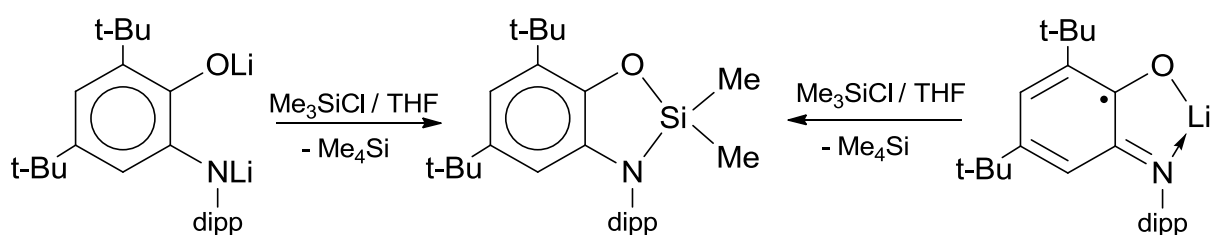
Однако недавно этой же группой авторов был получен и охарактеризован стабильный бирадикальный бис-феноксазиноновый комплекс дихлороолова по реакции окислительного присоединения двух эквивалентов невосстановленного Phenoх-imQ к дихлориду олова в метаноле в присутствии кислорода воздуха [45].

1.1.3. Кремний, свинец

В отличие от производных германия и олова, в литературе имеются лишь поверхностные сведения о синтезе и свойствах *o*-иминохиноновых производных кремния и свинца [46, 47].

Вне зависимости от условий реакции единственным продуктом взаимодействия Me_3SiCl как с диамагнитным $^{\text{dipp}}\text{APLi}_2$, так и с парамагнитным производным $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Li}$ является устойчивый *o*-амидофенолят диметилолова(IV) – $(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{SiMe}_2$. В качестве побочного продукта данных превращений был обнаружен тетраметилсилан. Следует отметить, что полученный продукт оказался инертным в окислительно-восстановительных превращениях, характерных для подобного рода соединений (схема 1.17).

Схема 1.17

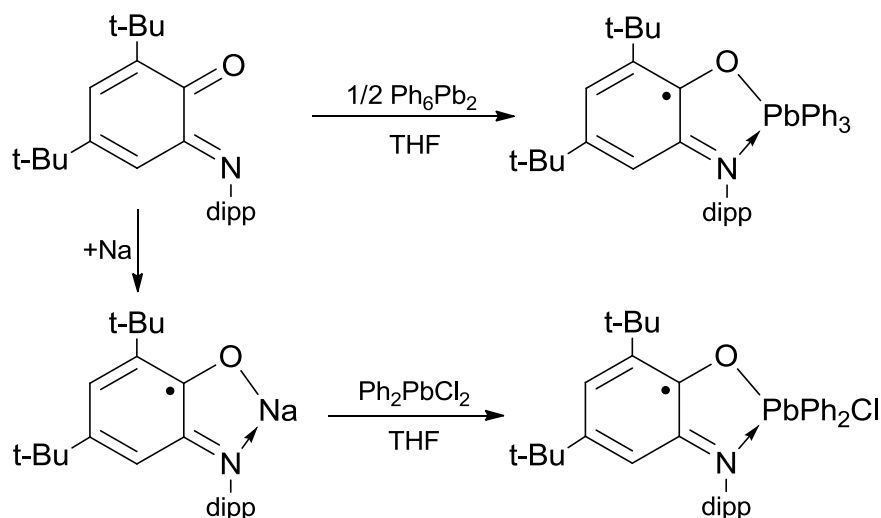


Взаимодействие парамагнитного $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Na}$ с трифенилхлорсиланом не происходит: из реакционной смеси были выделены исходные реагенты. Авторы объясняют наблюдаемую инертность соединений кремния большой степенью заполнения координационной сферы комплексообразователя [47].

Соединения свинца оказались более реакционноспособными по отношению к *o*-иминохинонам и их производным. Окислительным присоединением

свободного $^{\text{dipp}}\text{imQ}$ к гексафенилдиплomboбану, а также по реакции обмена между $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Na}$ с дифенилдихлоридом свинца(IV) (схема 1.18) были получены парамагнитные *o*-иминосемихинолятные производные.

Схема 1.18

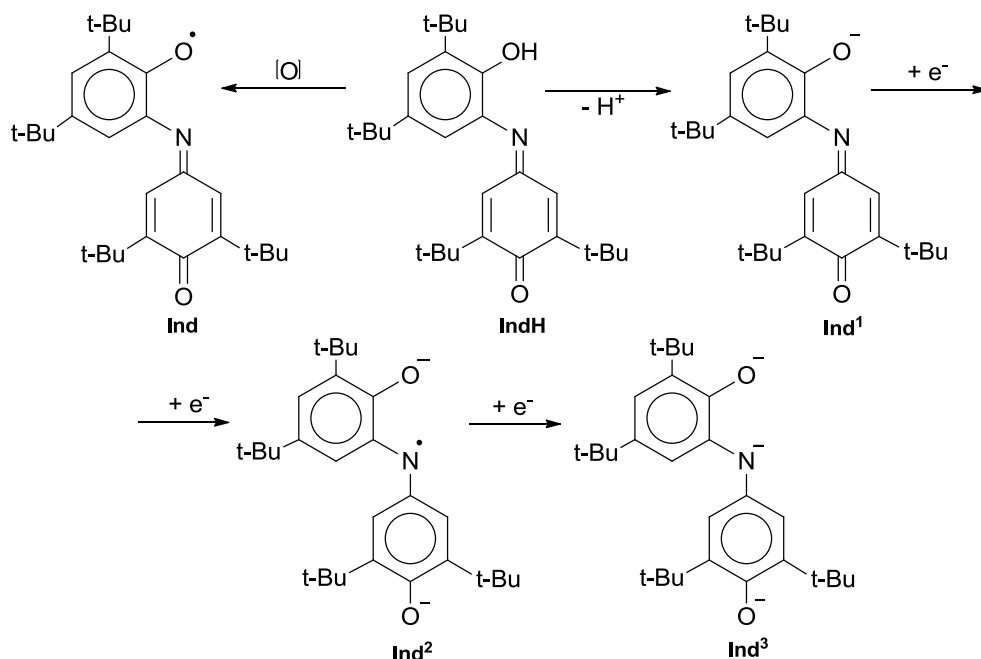


Образующиеся соединения были детектированы в растворе при помощи ЭПР-спектроскопии [47], однако попытки их выделения не увенчались успехом. В растворе постепенно происходит исчезновение сигнала ЭПР, свидетельствующее об их разложении. Авторы считают, что ключевым фактором лабильности рассматриваемых комплексов свинца является достаточно низкая энергия связи Pb-C [35]. Данный факт облегчает возможность гомолитического разрыва связей металл-углерод и, как следствие, разложение образующихся *o*-иминосемихиноновых производных.

Алкил-замещенные *o*-индофенолы (R)IndH также являются бидентатными *o*-иминохинонами [48]. Наличие в лиганде *para*-хиноновой группировки значительно расширяет круг редокс-состояний данного типа лигандов. *o*-Индофенолы способны обратимо принимать и отдавать электроны, образуя парамагнитные радикальные и диамагнитные формы (схема 1.19). Диамагнитный бис-лигандный комплекс свинца(II) типа $((3,5\text{-}t\text{-Bu})\text{Ind}^1)_2\text{Pb}$ был получен в метаноле по реакции $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ с *o*-индофенолом в присутствии гидроксида калия. Дальнейшее восстановление комплекса избытком металлического натрия

приводит к ступенчатому восстановлению двух редокс-активных лигандов с образованием комплекса $[(3,5\text{-}t\text{-Bu})\text{Ind}^3\text{Na}_2]_2\text{Pb}$. Все превращения были изучены спектроскопией ЭПР в растворе без выделения.

Схема 1.19



1.2. Комплексы элементов 14 группы с тридентатными *o*-иминохинонами

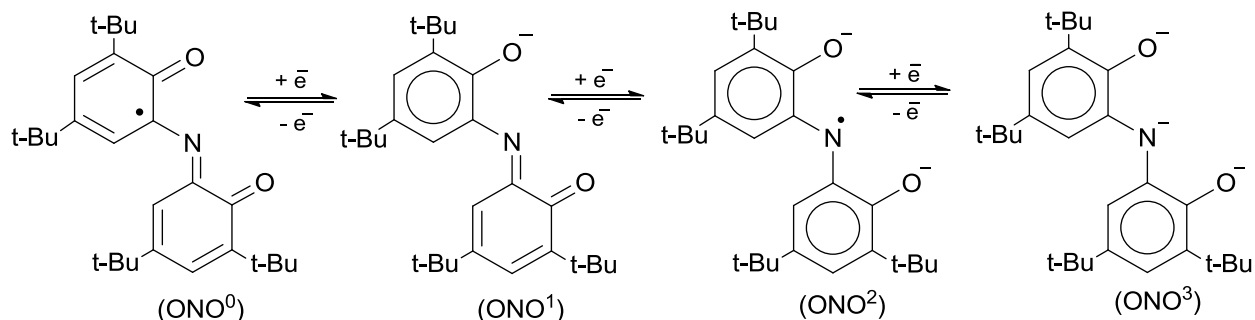
Данные по комплексам элементов 14 группы с три- и тетрадентатными *o*-иминохиноновыми лигандами разрознены, в связи с чем литература по этим соединениям систематизирована по типу лигандной системы.

1.2.1. Комплексы на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)имина

Ёще в 70-х годах прошлого века [17, 49, 50] производные металлов на основе тридентатного редокс-активного 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)имина (ONO) привлекли внимание нескольких групп исследователей. Особенности строения данного лиганда,

способного хелатировать металлоцентр двумя кислородными атомами и атомом азота, позволяют ему существовать в четырех различных редокс-состояниях [51] (схема 1.20).

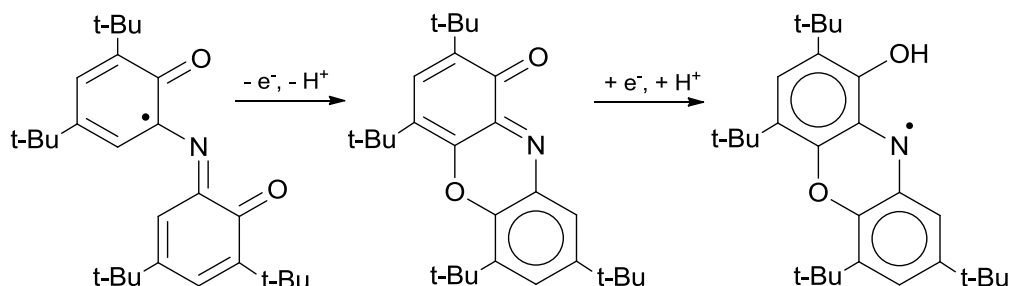
Схема 1.20



Парамагнитными являются нейтральная (ONO^0) и дважды восстановленная дианион-радикальная (ONO^2) формы, а моноанионная (ONO^1) и трианионная (ONO^3) формы лиганда диамагнитны [51]. При этом диамагнитные (ONO^1) и (ONO^3) формы лиганда могут существовать и в триплетном состоянии [52]. В литературе также описаны различные протонированные формы данного лиганда: (ONO^1H), (ONO^3H)²⁻ и (ONO^3H_4)⁺ [51, 53].

Важно отметить, что рассматриваемый тридентатный *o*-иминохинон не существует в индивидуальном состоянии в (ONO^0) форме, быстро превращаясь в описанный ранее бидентатный 1Н-1-оксо-2,4,6,8-тетракис-(*трет*-бутил)феноксазин (схема 1.21) [54, 55].

Схема 1.21



Производные элементов 14 группы как с данным бидентатным феноксазином, так и с сопряженным с ним радикалом были рассмотрены ранее при обсуждении работ [43-45].

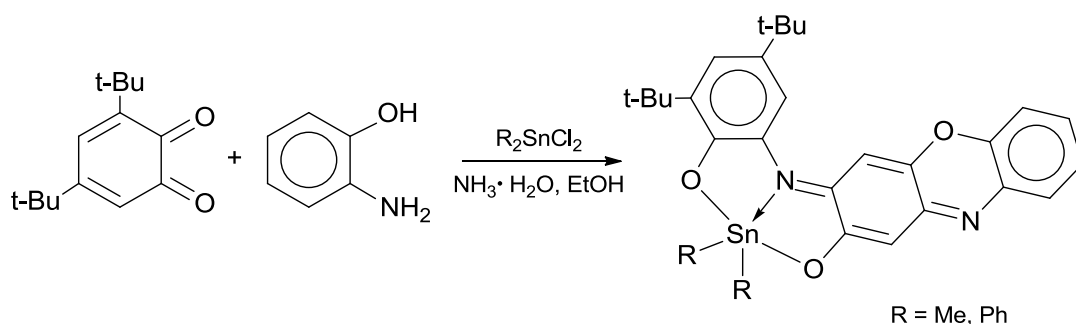
Ввиду того, что свободный (ONO^0) лиганд неустойчив, существует два основных подхода к синтезу металлокомплексов на его основе: темплатный синтез из 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина ($3,5\text{-CatH}_2$), аммиака и солей соответствующих металлов в спиртовой среде в присутствии кислорода воздуха [15, 17, 50, 56-59], а также взаимодействие протонированных форм лиганда с соответствующими галогенидами или органогалогенидами элементов 14 группы в ацетонитриле в присутствии триэтиламина и кислорода воздуха [60].

Авторами [15] было установлено, что при темплатном синтезе из GeCl_4 или SnCl_2 с $3,5\text{-CatH}_2$ в аммиачно-спиртовой среде в присутствии кислорода воздуха удается получить бис-лигандные производные четырехвалентных металлов типа $\text{M}(\text{ONO}^2)_2$. Использование в аналогичной реакции PbF_2 приводит к образованию бис-лигандного диамагнитного производного свинца(II) – $\text{Pb}(\text{ONO}^1)_2$ [57]. Анализ электронного строения комплекса $\text{Sn}(\text{ONO}^2)_2$ показал, что он находится в основном триплетном состоянии, в котором неспаренные электроны делокализованы по двум редокс-активным лигандам [57]. Согласно квантово-химическим расчетам, ферромагнитный обмен между органическими радикалами обусловлен вовлечением во взаимодействие вакантных $4p$ -орбиталей атома олова [61].

Металлоорганические производные элементов 14 группы, содержащие органические заместители при металлоцентре, получают взаимодействием диалкил- и диарилгалогенидов соответствующих металлов с $3,5\text{-CatH}_2$ в среде аммиака и кислорода воздуха. Взаимодействие приводит к образованию монолигандных производных типа $(\text{ONO}^2)\text{MR}_2$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{R} = \text{алкил}, \text{арил}$) [17, 50, 56, 58, 59]. Использование в данной реакции триорганогалогенидов олова R_3SnHal также приводит к $(\text{ONO}^2)\text{SnR}_2$ производным [50, 59]. Введение в реакцию *n*-бутил-трихлорстаннана сопровождается образованием монолигандного дихлорного производного $(\text{ONO}^1)\text{Sn}(n\text{-Bu})\text{Cl}_2$, в котором редокс-активный лиганд находится в моноанионной форме [56].

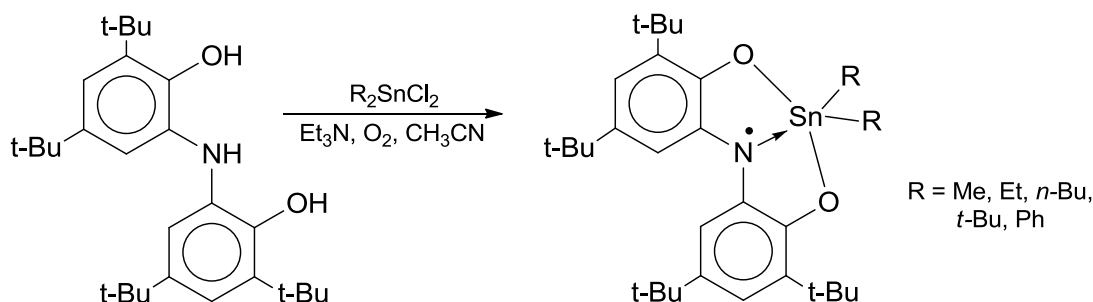
Авторы работы предприняли попытку темплатного синтеза пятикоординационных комплексов олова(IV) на основе несимметричного тридентатного лиганда (схема 1.22). Было показано, что сборка нового лиганда в координационной сфере металла не заканчивается присоединением одного эквивалента аминифенола, а происходит конденсация второй молекулы аминифенола. Результатом данной реакции являются пятикоординационные комплексы олова с новым диамагнитным тридентатным лигандом [62].

Схема 1.22



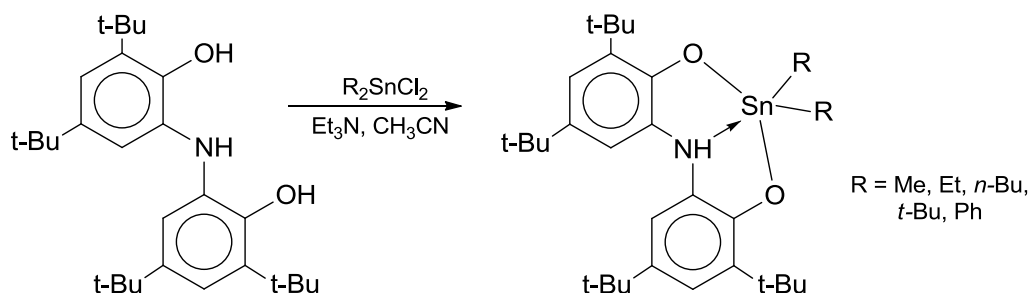
Как было показано ранее, комплексы олова на основе тридентатного ONO лиганда также можно получить по реакции протонированной формы $(\text{ONO}^3)\text{H}_3$ с органогалогенидами металла в присутствии кислорода воздуха [60]. Посредством взаимодействия $(\text{ONO}^3)\text{H}_3$ и диорганогалогенидов олова в присутствии Et_3N и O_2 авторам [60] удалось получить производные олова типа $(\text{ONO}^2)\text{SnR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Bu}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$) с высокими выходами. В среде ацетонитрила данная реакция заканчивается в течение нескольких минут (схема 1.23). Этот подход оказался значительно эффективнее темплатного синтеза, для которого характерны меньшие выходы и наблюдается образование побочных продуктов.

Схема 1.23



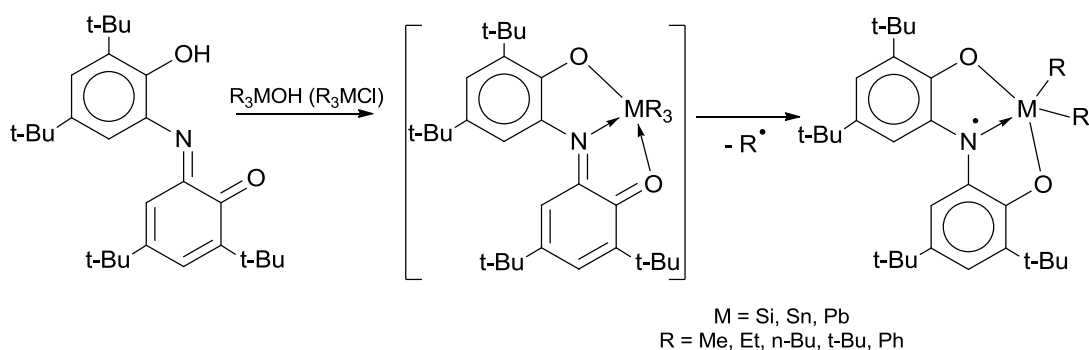
Авторы отмечают, что при проведении данной реакции в отсутствие кислорода воздуха происходит образование диамагнитных *o*-аминофенолятных комплексов металла (схема 1.24). Однако последующее окисление раствора комплекса кислородом воздуха сопровождается моментальным окрашиванием реакционной смеси в фиолетовый цвет и появлением сигнала в спектре ЭПР [60].

Схема 1.24



Использование в качестве исходного реагента монопротонированной формы лиганда $(ONO^1)H$ также оказалось продуктивным [60]. Добавление Ph_3SnOH к раствору лиганда приводит к образованию рассмотренного ранее парамагнитного дифенилпроизводного олова $(ONO^2)SnR_2$. Авторы предполагают, что на первой стадии реакции происходит образование неустойчивого трис-арильного комплекса $(ONO^1)MR_3$, в котором происходит элиминирование одного из углеводородных радикалов при атоме металла с последующим образованием парамагнитного комплекса $(ONO^2)MR_2$. Помимо олова в данную реакцию могут быть введены органические производные кремния и свинца (схема 1.25). Образующиеся комплексы также неустойчивы и превращаются по представленной ниже схеме.

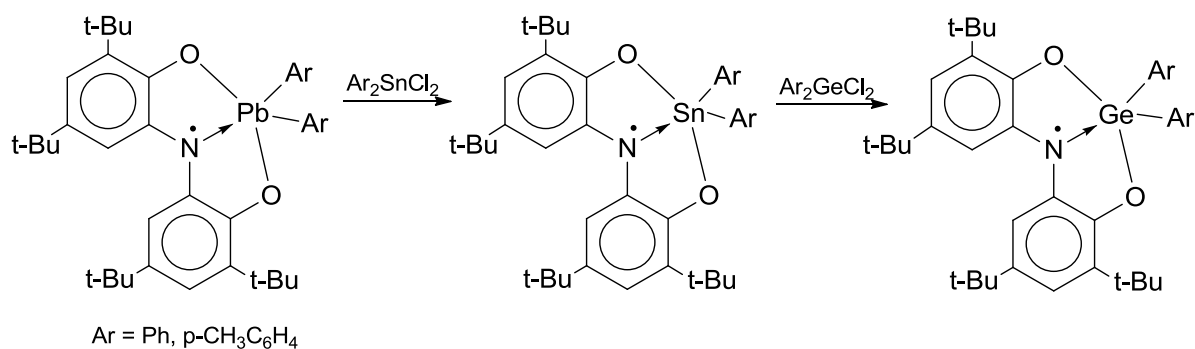
Схема 1.25



Использование триэтиламина позволило провести данную реакцию не только с гидроксидными металлами, но и с соответствующими триорганогалогенидами. В случае производных кремния авторами была отмечена особенность их получения и устойчивости. Реакция (ONO^1H) и Me_3SiCl приводит к образованию парамагнитного комплекса $(\text{ONO}^2)\text{SiMe}_2$, содержащего алкильные заместители при атоме кремния, чего не удавалось добиться в случае *o*-хинонов [30] и *o*-иминохинонов [46, 47]. Однако использование в данной реакции Me_2SiCl_2 не приводит к образованию какого-либо производного кремния, а в спектре ЭПР реакционной смеси был обнаружен сигнал от свободного феноксазинового радикала [60].

Стоит отметить, что диарилдихлориды 14 группы Ar_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) способны вытеснять элементы, расположенные ниже в ряду периодической системы из комплексов вида $(\text{ONO}^2)\text{MAr}_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) в соответствии со схемой 1.26 [17].

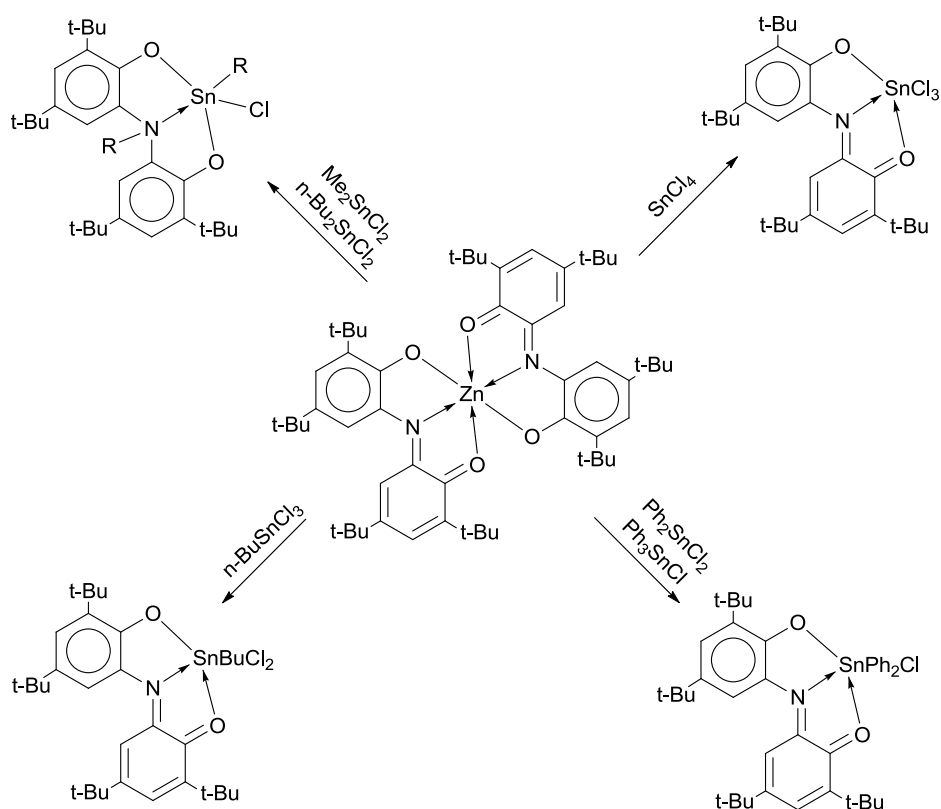
Схема 1.26



Кардинально новый синтетический подход к получению комплексов четырёхвалентного олова с редокс-активным тридентатным лигандом разработан группой авторов [63]. Новизна подхода заключается в использовании ранее известного [51, 64] октаэдрического комплекса цинка $\text{Zn}(\text{ONO}^1)_2$, который легко вступает в реакцию трансметаллирования с органогалогенидами олова различного состава. Взаимодействие приводит к образованию пяти- и шестикоординационных комплексов с тридентатным лигандом в различных редокс-состояниях (схема 1.27).

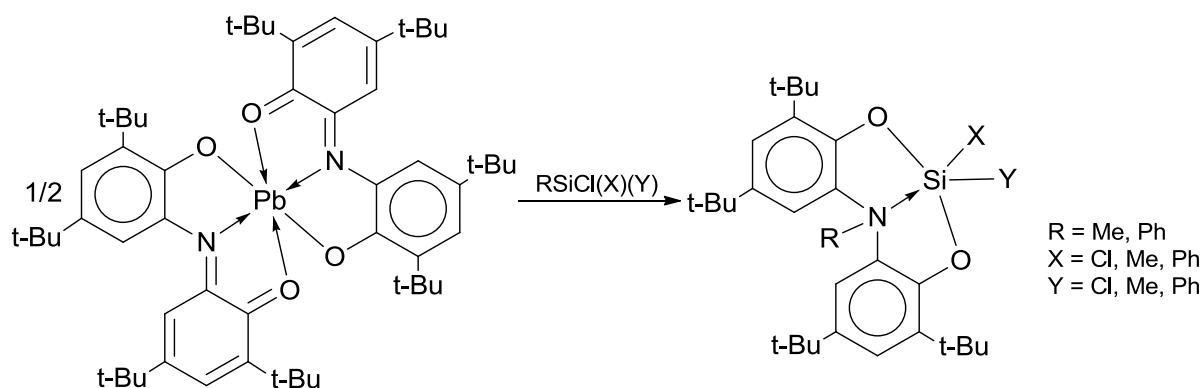
Интересно, что трансметаллирование диалкилгадогенидов металла приводит к образованию пентакоординационных диамагнитных производных, в которых происходит миграция одной из алкильных групп с металлоцентра на атом азота органического лиганда. В случае арильных производных олова данной трансформации не наблюдается [63].

Схема 1.27



Аналогичные превращения характерны и для производных кремния [65], которые могут быть получены трансметаллированием из комплекса свинца $(\text{ONO}^1)_2\text{Pb}$ [57] и органохлоридов кремния. Авторами было обнаружено, что как для алкильных, так и для арильных комплексов кремния наблюдается миграция углеводородного радикала с атома кремния на атом азота (схема 1.28).

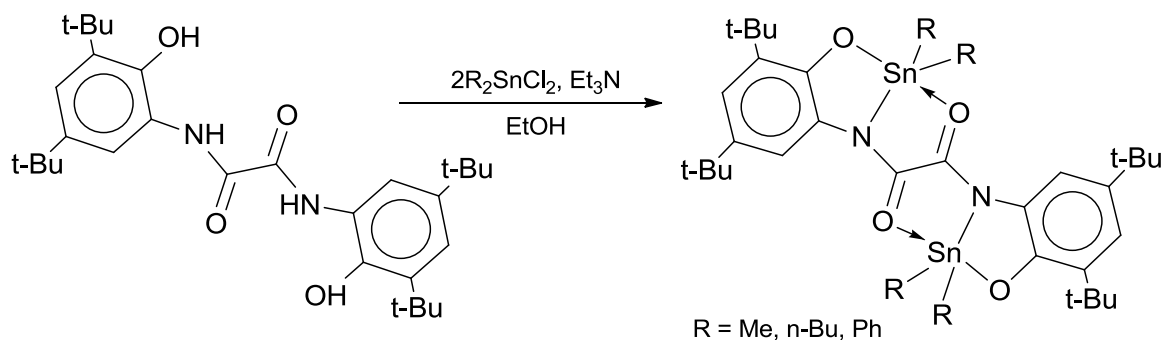
Схема 1.28



1.2.2. Комплексы на основе 1,2-бис-(3,5-ди-*терт*-бутил-2-гидроксифенил)оксамида

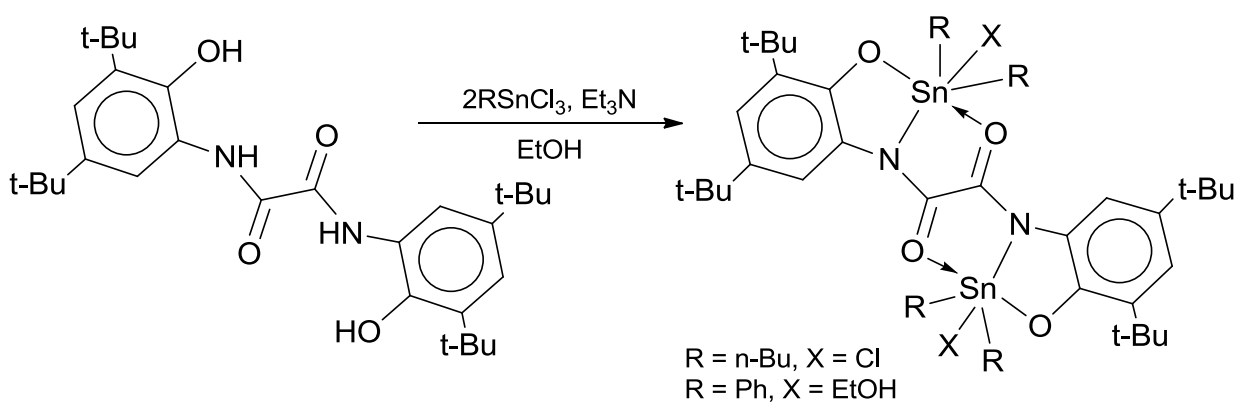
В качестве *о*-иминохинонового тридентатного лиганда может быть рассмотрен 1,2-бис-(3,5-ди-*терт*-бутил-2-гидроксифенил)оксамид (bbpo) H_4 , который, благодаря наличию нескольких донорных центров, способен образовывать биядерные комплексы металлов [66-68]. Один эквивалент (bbpo) H_4 легко взаимодействует с двумя эквивалентами диалкилдихлоридов олова в присутствии триэтиламина с образованием диалкил-*о*-амидофенолятных комплексов металла (схема 1.29) [67].

Схема 1.29



Проведение реакции $(\text{bbpo})\text{H}_4$ и RSnCl_3 ($\text{R} = n\text{-Bu, Ph}$) в спиртовой среде в присутствии Et_3N приводит к образованию октаэдрических производных олова [68]. В реакции с $n\text{-BuSnCl}_3$ образуется *ate*-комплекс олова с *n*-бутильным заместителем и двумя атомами хлора при металлоцентре. В качестве противоиона выступает катион триэтиламмония. В случае с PhSnCl_3 происходит образование нейтрального соединения, содержащего координированную молекулу EtOH (схема 1.30) [68].

Схема 1.30.

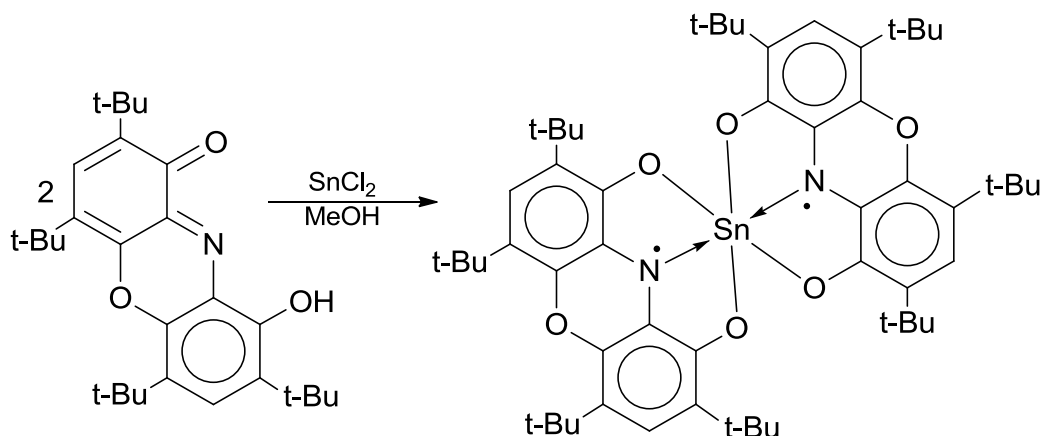


1.2.3. Комплексы на основе 2,4,6,8-тетраксис-(*трет*-бутил)-9-гидрокси-феноксазин-1-она

Триидентатный лиганд на основе замещенного феноксазина – 2,4,6,8-тетраксис-(*трет*-бутил)-9-гидрокси-феноксазин-1-он ($\text{Phenox-ONO}^{\text{QH}}$), полученный в работе [69], устойчив в свободном состоянии и способен образовывать хелатные комплексы с металлами [69, 70].

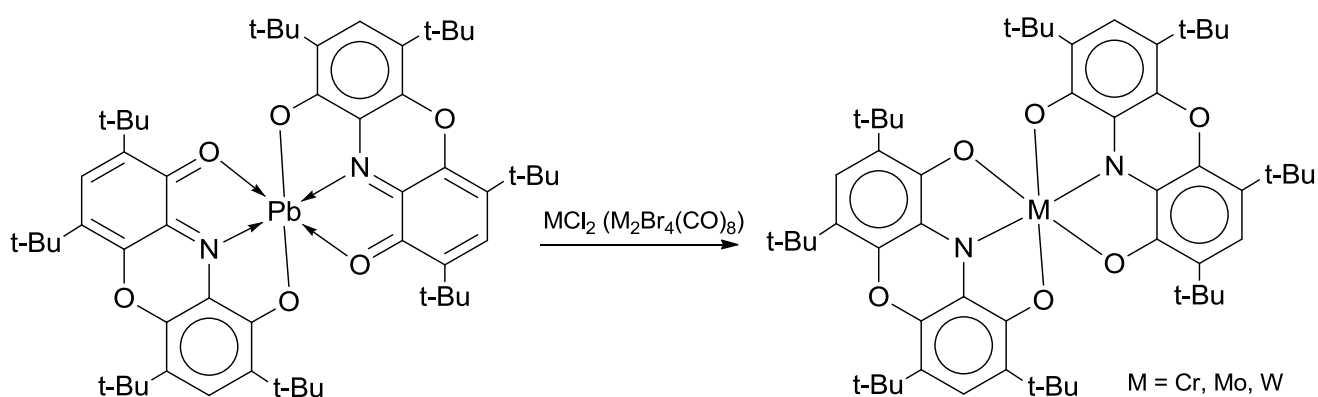
Авторами [45] был синтезирован парамагнитный бирадикальный комплекс четырёхвалентного олова при взаимодействии двух эквивалентов $(\text{Phenox-ONO})\text{H}$ и одного эквивалента дихлорида олова в метаноле. В данном комплексе наблюдается слабый ферромагнитный обмен между радикальными центрами (схема 1.31).

Схема 1.31



Аналогичное производное свинца было получено в работе [71]. Однако, в отличие от парамагнитного комплекса олова $(\text{Phenox-ONO}^{\text{SQ}})_2\text{Sn}$, соединение свинца диамагнитно. Металлоцентр находится в степени окисления +2, а оба лиганда – в моноанионной форме. Авторы также показали, что $(\text{Phenox-ONO}^{\text{Q}})_2\text{Pb}$ оказался удобным реагентом для реакции трансметаллирования, и использовали его для получения бис-лигандных производных элементов 6 группы (Cr, Mo, W) (схема 1.32) [71].

Схема 1.32

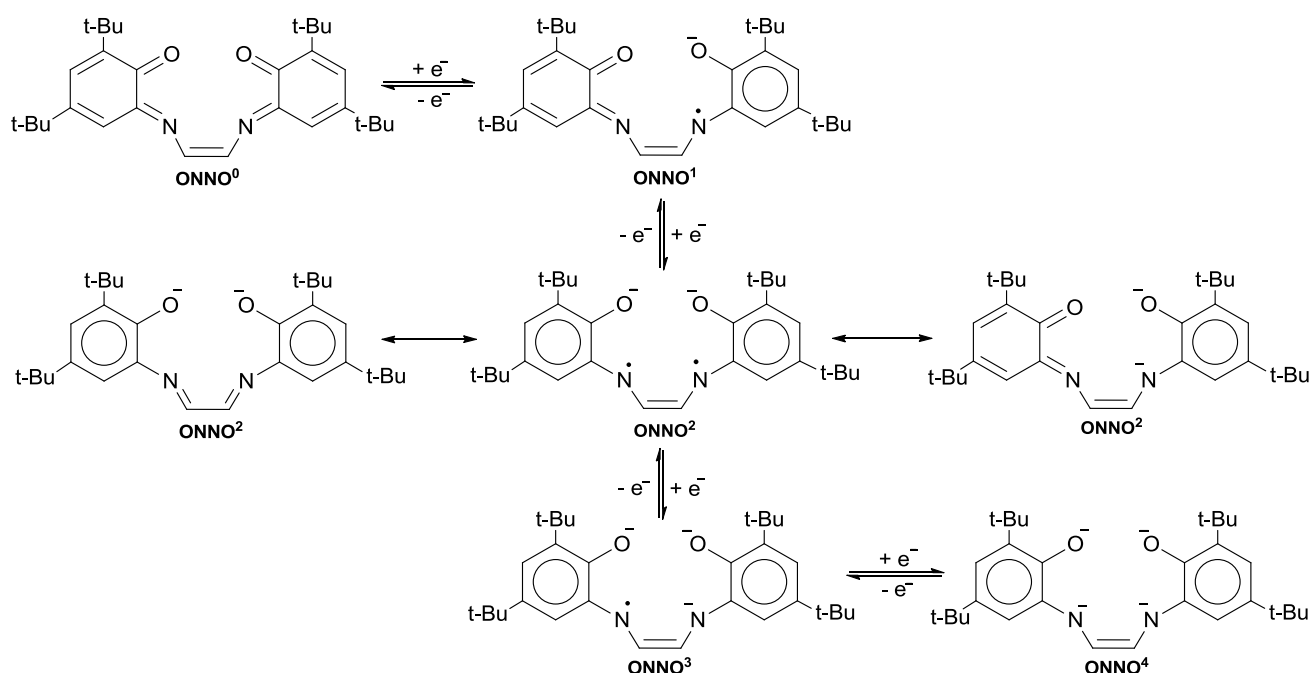


1.3. Комплексы элементов 14 группы с тетрадентатными *о*-иминохинонами

Объединение двух *о*-иминохиноновых фрагментов посредством углеводородного мостика открывает пути к получению нового семейства тетрадентатных хелатных лигандов. Варьирование строения и длины мостика позволяет получить широкий ряд лигандов и металлокомплексов на их основе [72]. Лиганды данного типа способны взаимодействовать с металлоцентром двумя атомами кислорода и двумя атомами азота. Наиболее изученными являются соединения на основе глиоксаль-бис-(2-гидрокси-ди-*трет*-бутиланила) [73] и *N,N'*-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина [74]. Основной способ синтеза комплексов на их основе заключается в непосредственном взаимодействии лиганда с солями металлов в различных условиях.

Химия элементов 14 группы с тетрадентатными *о*-иминохиноновыми лигандами представлена работами [75-77]. В комплексах с металлами рассматриваемые лиганды способны находится в пяти различных редокс-состояниях (схема 1.33) [74].

Схема 1.33

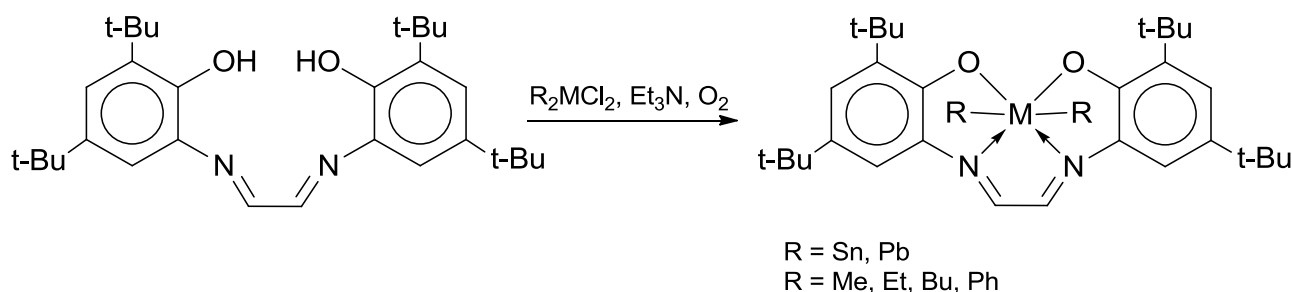


Нейтральная (ONNO^0), дианионная (ONNO^{2-}) и тетраанионная (ONNO^{4-}) формы являются диамагнитными, в то время как моно- (ONNO^{1-}) и трианионная (ONNO^{3-}) формы парамагнитны.

1.3.1. Комплексы с глиоксаль-бис(2-гидрокси-3,5-ди-*tert*-бутиланилом)

Удобным с синтетической точки зрения оказался подход, заключающийся в использовании дважды протонированной $(\text{ONNO}^{2-})\text{H}_2$ формы тетрадендатного глиоксаль-бис-(2-гидрокси-ди-*tert*-бутиланил) лиганда [74, 75]. Так, авторами было установлено, что диорганогалогениды олова и свинца легко вступают в реакцию с $(\text{ONNO}^{2-})\text{H}_2$ в присутствии триэтиламина с образованием алкил- либо арилсодержащих металлокомплексов. Тетрадендатный лиганд в таких соединениях находится в дианионном состоянии (схема 1.34) [75].

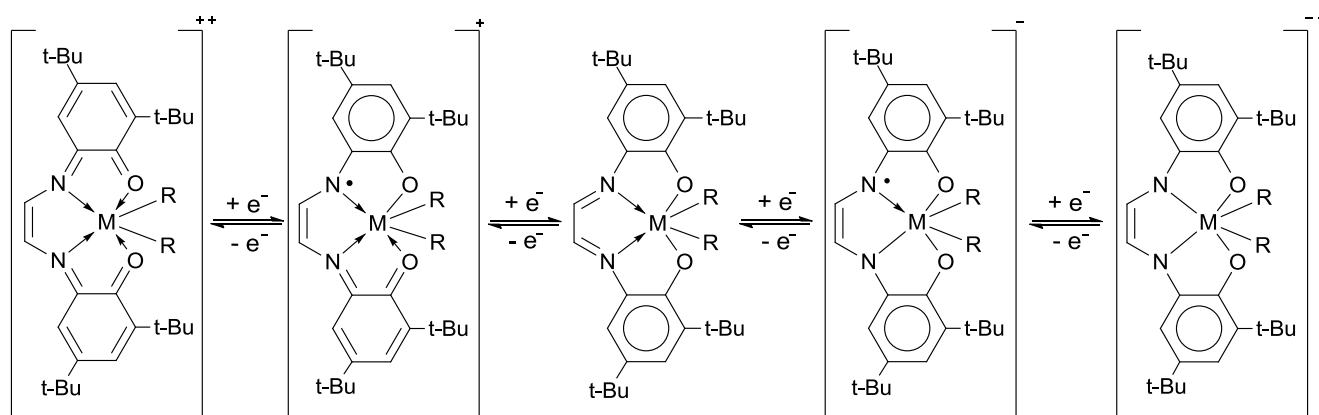
Схема 1.34



Полученные комплексы являются диамагнитными, что позволяет сделать вывод о нереализуемости в данном случае бирадикальной электронной структуры (схема 1.33). Согласно данным РСА, соединения представляют собой бис-феноляты металла с двумя донорно-акцепторными связями металл-азот. Также любопытно отметить, что авторами было обнаружено явление сольватохромии для полученных соединений. Гексакоординированные производные оказались способными к координации дополнительной молекулы растворителя с образованием гептакоординированных, что было доказано данными электронной спектроскопии и ^{119}Sn ЯМР [75].

Методом циклической вольтамперометрии была показана редокс-амфотерность комплексов $(\text{ONNO}^2)\text{MR}_2$. Для них наблюдается наличие четырех обратимых одноэлектронных пиков окисления и восстановления. Происходящие превращения отвечают изменению редокс-состояния лиганда в комплексах согласно схеме 1.35. Квантово-химические расчеты подтвердили полученные экспериментальные данные [75]. Стоит отметить, что авторам также удалось провести химическое окисление полученных комплексов тетрафторборатом серебра (AgBF_4) и восстановление металлическим калием (K). Образующиеся парамагнитные соединения были зарегистрированы методом спектроскопии ЭПР в растворе без выделения [75].

Схема 1.35

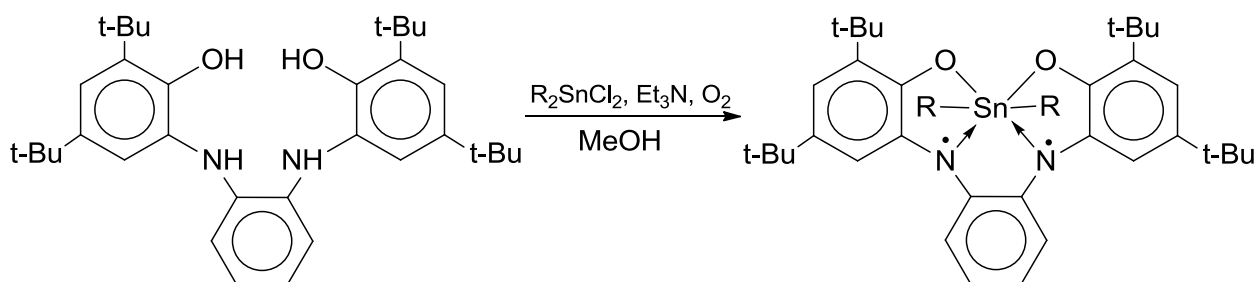


1.3.2. Комплексы на основе *N,N'*-бис-(3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина

Тетрадентатный лиганд на основе *N,N'*-бис-(3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина устойчив в свободном состоянии лишь в полностью протонированной форме, поэтому основным способом получения комплексов на его основе является взаимодействие лиганда $(\text{ONNO}^4)\text{H}_4$ и диорганогалогенидов олова в метаноле с образованием соединений типа

(ONNO²)SnR₂ [77]. Авторы проводили синтез в две последовательные стадии: 1) смешивание исходных реагентов в отсутствие кислорода воздуха и получение комплексов олова с сохранением N-H связей в лиганде, 2) окисление продуктов эквимольным количеством кислорода воздуха (схема 1.36).

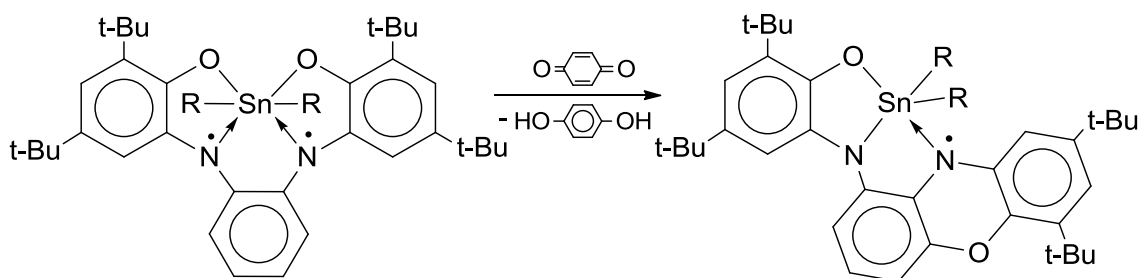
Схема 1.36



Лиганд в комплексе не является плоским, а имеет форму «ванны». Анализ длин связей в комплексе показал, что тетрадентатный лиганд представляет собой бис-*o*-иминосемихинолят, т.е. входит в состав комплекса в виде бирадикала. Подобное искажение геометрии и ненулевой магнитный момент наблюдались и в аналогичном комплексе циркония на основе ONNO-лиганда Zr(ONNO²)Cl₂•3THF [78]. На основании данных ЯМР, РСА и магнетохимии для комплексов (ONNO²)SnR₂ авторы [77] предполагают, что в них имеется два близлежащих спиновых состояния – основное синглетное и возбужденное триплетное, которые при комнатной температуре находятся в равновесии.

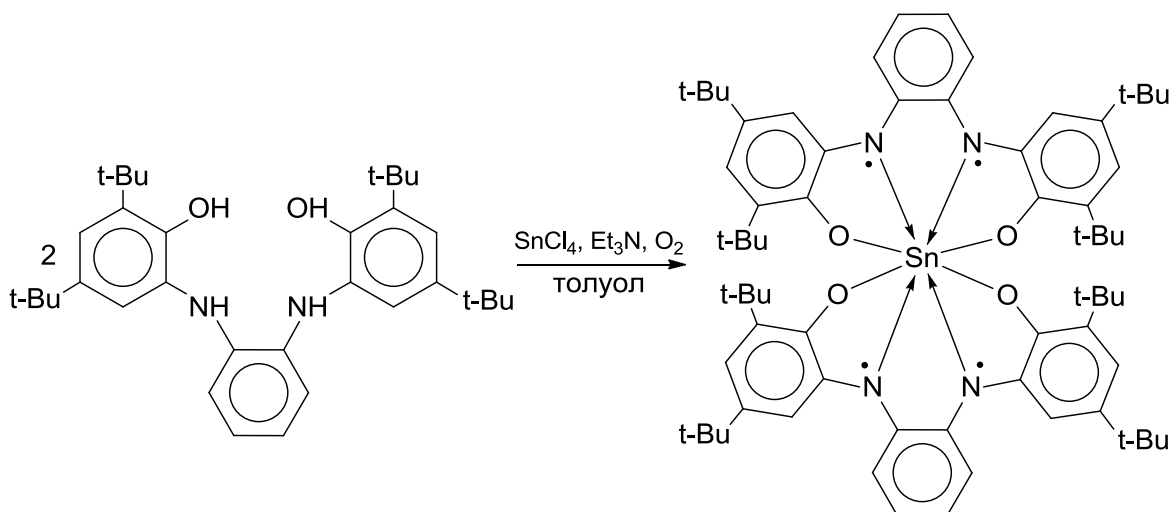
Авторами также была предпринята попытка химического окисления комплексов типа (ONNO²)SnR₂ *para*-хиноном. При этом, в ходе реакции произошла трансформация тетрадентатного лиганда в тридентатный, т.е. наряду с окислением происходит его циклизация (схема 1.37). Новый тридентатный парамагнитный лиганд представляет собой *o*-иминохинон с дополнительным феноксазинильным фрагментом. Спиновая плотность в таком дианион-радикале делокализована по всему лиганду [77].

Схема 1.37



Необычным оказался результат взаимодействия SnCl_4 и $(\text{ONNO}^4)\text{H}_4$ в толуоле в присутствии триэтиламина [76]. Продуктом данной реакции является бис-лигандный комплекс олова $\text{Sn}(\text{ONNO}^2)_2$ (схема 1.38).

Схема 1.38



Восьмикоординационный атом олова в данном комплексе имеет искаженное тригонально-додекаэдрическое окружение, а два редокс-активных лиганда практически ортогональны друг другу. Проанализировав длины связей в органических лигандах авторы пришли к выводу, что тетрадентатные редокс-активные лиганды содержат два радикальных *o*-иминосемихиноновых фрагмента, связанных *o*-фениленовым мостиком (схема 1.38). Парамагнитные центры взаимодействуют антиферромагнитно, что приводит к суммарному диамагнитному состоянию соединения.

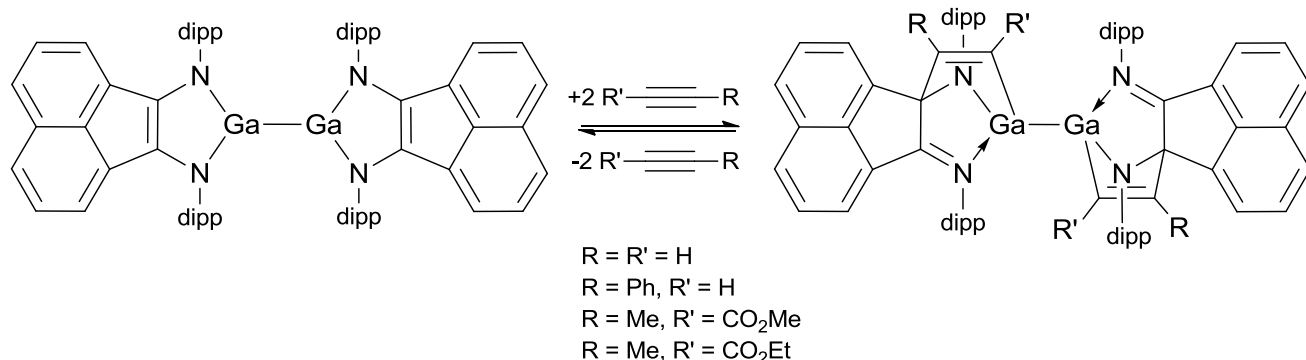
1.4. Превращения в комплексах металлов с редокс-активными лигандами, сопровождающиеся образованием новых связей углерод-углерод

Производные комплексов металлов с редокс-активными лигандами проникают практически во все области современной химии. Наличие нескольких устойчивых редокс-состояний данного типа лигандов в металлокомплексах способствует значительному повышению их реакционной способности, и, как следствие, широкой области их применения – от катализа до получения материалов с заданными свойствами. Зачастую редокс-активный лиганд в данных превращениях является только «резервуаром для электронов», необходимых для осуществления различного рода химических реакций. Однако в литературе имеются данные о превращениях комплексов с редокс-активными лигандами, в результате которых происходит не только электронное, но и химическое (или структурное) видоизменение лиганда. Как правило, такого рода превращения сопровождаются образованием новых С-С связей между лигандом и восстановленным/окисленным субстратом.

Комплексов металлов на основе 1,2-бис-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)имино-аценафтена (dipp-BIAN) демонстрируют широкий спектр реакционной способности по отношению к субстратам различного типа. Так, группой И.Л. Федюшкина была обнаружена уникальная реакционная способность dipp-BIAN комплексов непереходных металлов (Mg, Al, Ga) по отношению к алкинам [79-82], винилкетонам [83, 84] и алкилгалогенидам [85, 86].

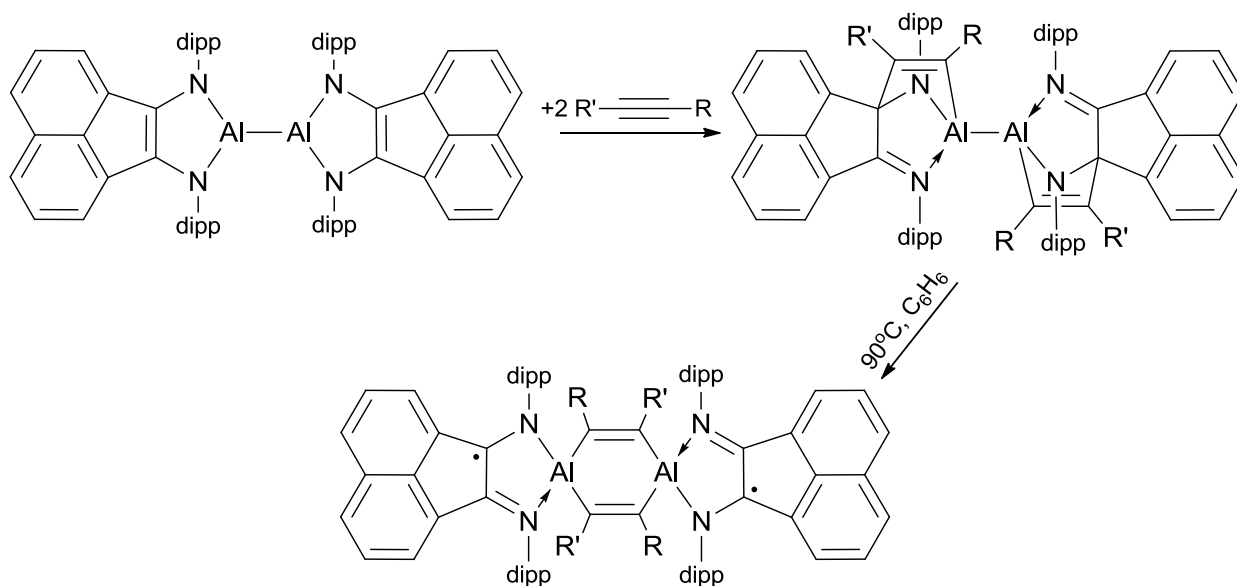
Авторами было установлено, что комплекс галлия (dipp-BIAN)₂Ga₂ на основе дианиона dipp-BIAN обратимо присоединяет два эквивалента ацетилен или его производных при комнатной температуре. Нагревание реакционной смеси приводит к элиминированию алкина с восстановлением исходных реагентов. Процесс представляет собой [2+3] циклоприсоединение алкина к дигаллану и сопровождается образованием новых связей С-С и Ga-C (схема 1.39). Важно отметить, что в ходе реакции не происходит разрыва связи металл-металл [79, 80].

Схема 1.39



Для аналогичного комплекса алюминия $(dipp-BIAN)_2Al_2$ также наблюдается феномен циклоприсоединения алкинов. Реакция легко проходит в толуоле при комнатной температуре [81]. В отличие от производных галлия, дальнейшее нагревание реакционной смеси не сопровождается выбросом алкина, а приводит к образованию нового парамагнитного продукта (схема 1.40).

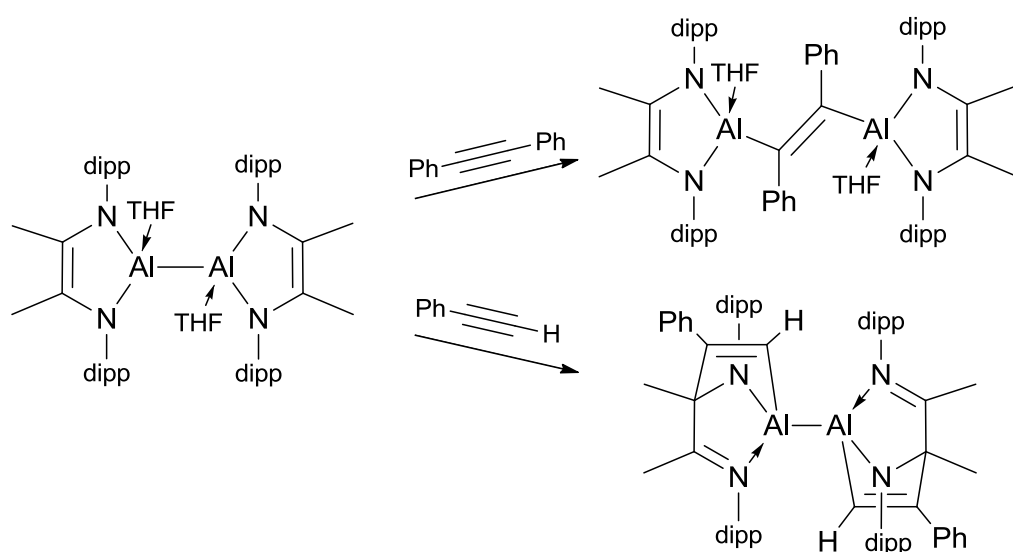
Схема 1.40



При нагревании в продукте циклоприсоединения происходит разрыв связей Al-Al и C-C с окислением лигандов до анион-радикального состояния. Любопытно, что при этом алкиновые фрагменты трансформируются в два алкен-1,2-диоловых мостика [81]. Необходимо отметить, что и монолигандные комплексы алюминия и галлия типа $(dipp-BIAN)ML$ также реагируют с алкинами с образованием продуктов циклоприсоединения [84, 87].

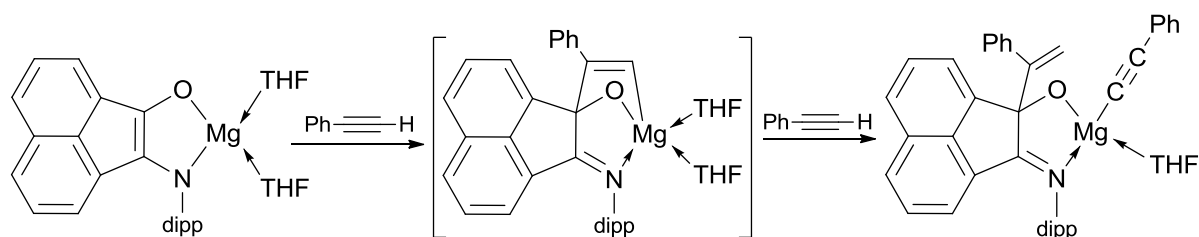
Схожая реакционная способность была продемонстрирована и для дииминового комплекса алюминия на основе N-арилзамещённого диазабутадиена (DAD)Al-Al(DAD) [88]. Авторами было установлено, что фенилацетилен реагирует с диаланом с образованием продукта циклоприсоединения. В то же время реакция с дифенилацетиленом приводит к разрыву связи металл-металл и образованию двух новых связей Al-C, а алкиновый фрагмент трансформируется в алкеновый мостик (схема 1.41).

Схема 1.41



Комплекс магния на основе моно-иминоаценафтенона ((2,6-ди-изо-пропилфенилимино)аценафтенон) – (dipp-mian)Mg(THF)₂ также вступает в реакцию с фенилацетиленом [89]. Так, при нагревании реакционной смеси в толуоле происходит циклоприсоединение одного эквивалента PhC≡CH к исходному комплексу. Дальнейшее нагревание приводит к присоединению ещё одного эквивалента фенилацетилена и сопровождается разрушением циклоаддукта с последующим образованием ацетиленидного производного магния (схема 1.42).

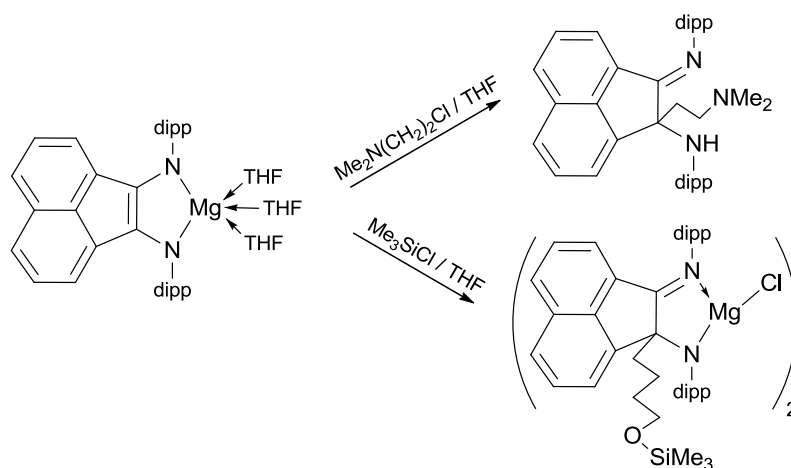
Схема 1.42



Авторами [85] было установлено, что диамагнитный комплекс магния ($\text{dipp-BIAN})\text{Mg}(\text{THF})_3$ вступает в реакцию с галоидными алкилами с образованием новых связей C-C (схема 1.43). В результате реакции комплекса с 2-(диметиламином)этил хлоридом происходит деметаллирование, а алкильная группа образует связь с атомом углерода в дииминном лиганде [85].

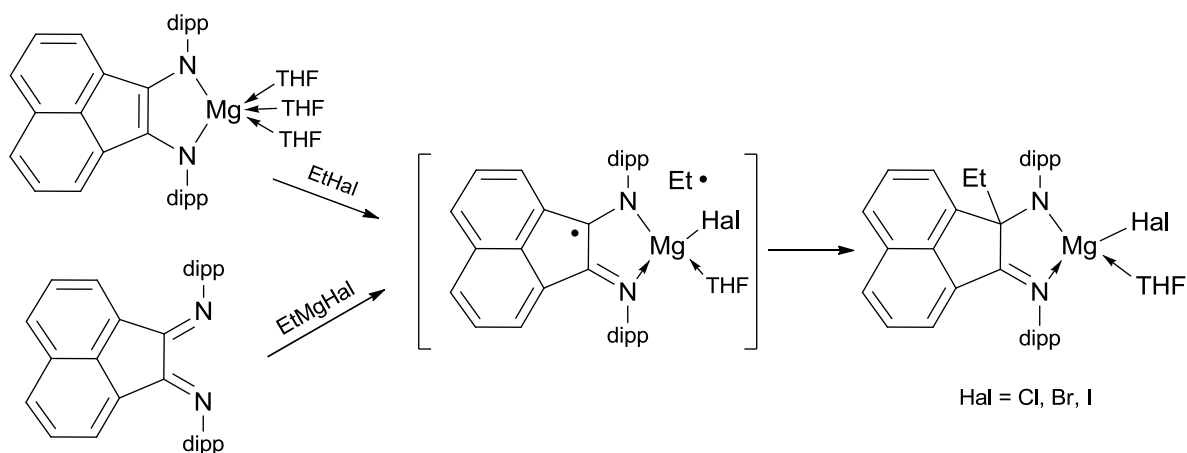
Взаимодействие комплекса с триметилхлорсиланом в растворе THF приводит к расщеплению тетрагидрофуранового цикла. В результате реакции происходит образование новых связей Mg-Cl, а также C-C между алкильным фрагментом и иминным атомом углерода (схема 1.43) [85].

Схема 1.43



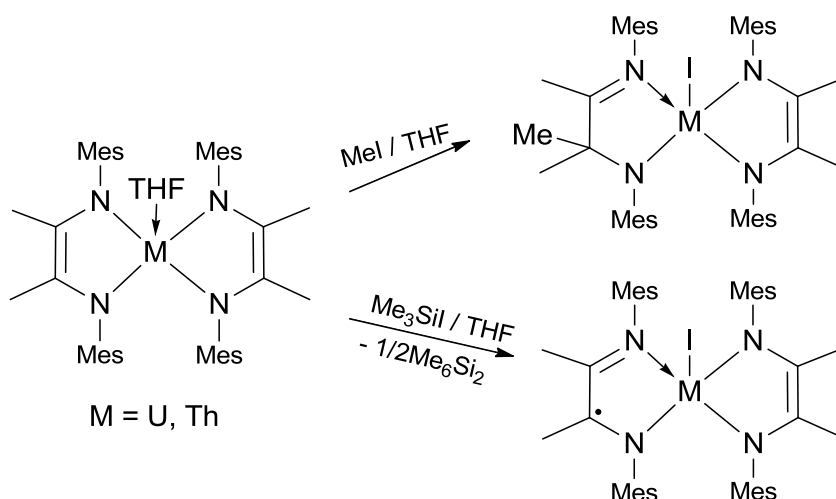
Реакция $(\text{dipp-BIAN})\text{Mg}(\text{THF})_3$ с EtHal ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) проходит легко, при этом также наблюдается образование диамагнитных комплексов, в которых происходит миграция этильной группы в лиганд. Интересно, что окисление этилмагнийгалогенидов свободным dipp-BIAN приводит к аналогичным продуктам (схема 1.44). Авторы полагают, что обе реакции проходят по механизму одноэлектронного переноса (single electron transfer – SET) [86].

Схема 1.44



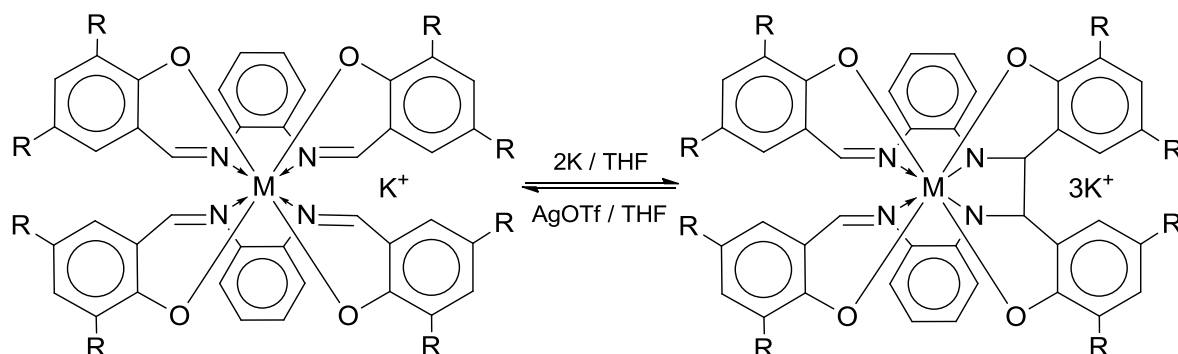
Как было показано [90, 91], бис-лигандные диазабутадиеновые комплексы тория(IV) и урана(IV) общей формулы $(\text{DAD})_2\text{M}(\text{THF})$ также вступают в реакцию с галоидными алкилами. Реакция с йодистым метилом сопровождается трансформацией лиганда: метильная группа мигрирует в лиганд с образованием продукта C-C сочетания, а атом металла образует связь с галогеном. Взаимодействие комплекса тория [90] с триметилйодсиланом сопровождается редокс-процессом, в результате которого происходит окисление одного из редокс-активных лигандов до анион-радикального состояния (схема 1.45).

Схема 1.45



Бис-лигандные комплексы лантаноидов $\text{K}[\text{LnL}_2]$ на основе тетрадентатных салицилальдиминовых лигандов показали необычную реакционную способность, инициируемую переносом электрона (схема 1.46) [92].

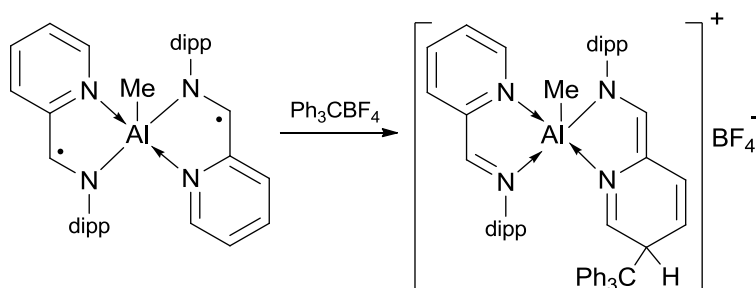
Схема 1.46



Авторами было показано, что при восстановлении комплексов металлическим калием происходит C-C сочетание между двумя иминными атомами углерода двух лигандов. В то же время, окисление продукта сочетания трифлатом серебра (AgOTf) или фенантренином (phenQ) приводит к разрыву связи C-C и восстановлению начальной структуры $K[LnL_2]$. Изоструктурный комплекс урана(IV) проявляет себя в данных реакциях аналогично [93].

Комплексы металлов на основе моно- и дииминопиридинов также вступают в окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся C-C сочетанием. Так, в работе [94] было показано, что бис-лигандный парамагнитный комплекс алюминия на основе замещённого 2-иминопиридина $(^{dipp}IP)_2AlMe$ восстанавливает Ph_3CBF_4 с образованием трифенилметильного радикала. Последний, взаимодействуя с одним из лигандов, образует продукт C-C сочетания (схема 1.47).

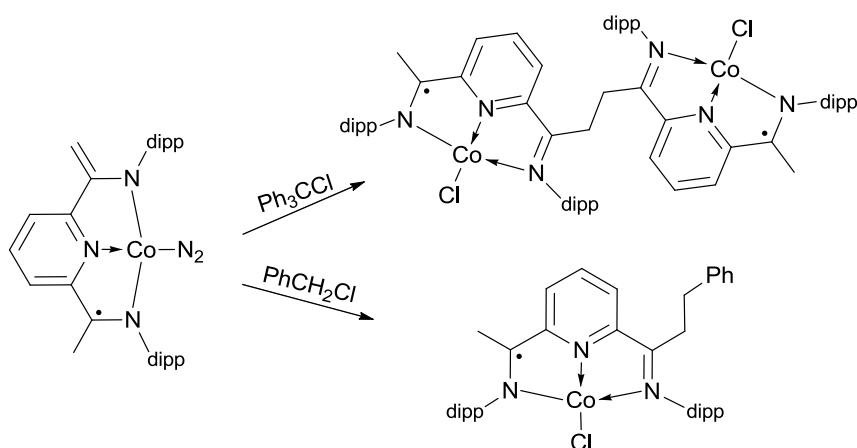
Схема 1.47



Дииминопиридиновый комплекс кобальта (DIP)CoL обратимо вступает в реакции с галоидными алкилами [95]. Реакция с Ph_3CCl сопровождается димеризацией двух молекул комплекса с образованием биядерного соединения

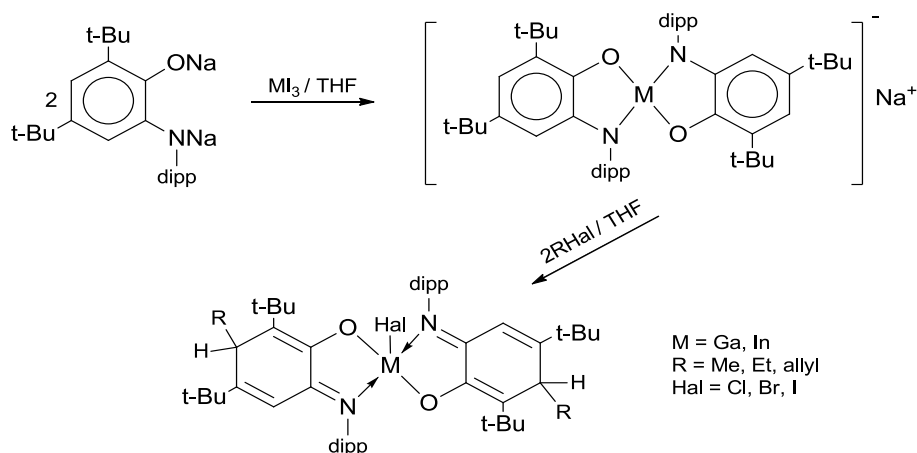
(схема 1.48). В то же время реакция с менее стерически загруженными галогеналканами (PhCH_2Cl , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$), наряду с продуктом димеризации, приводит к алкилированию иминного атома углерода. Восстановление продукта димеризации NaBEt_3H приводит к образованию исходного мономерного комплекса $(\text{DIP})\text{CoL}$.

Схема 1.48



В работах [96, 97] было показано, что бис-*o*-амидофенолятные комплексы галлия(III) и индия(III) вступают в реакцию с алкилгалогенидами. В результате реакции происходит присоединение двух эквивалентов алкилгалогенида, которое сопровождается миграцией алкильных радикалов в положение 5 двух *o*-иминохиноновых лигандов (схема 1.49). Атом металла при этом образует связь с атомом галогена.

Схема 1.49



1.5. Заключение к литературному обзору

Исходя из рассмотренных выше литературных данных, можно заключить, что химия элементов 14 группы на основе би-, три- и тетрадентатных *o*-иминохиноновых лигандов изучена недостаточно широко. В ряде случаев производные, включающие анион-радикальные лиганды, были исследованы лишь при помощи метода ЭПР-спектроскопии и в индивидуальном состоянии не выделялись. Наиболее изученными являются диа- и парамагнитные комплексы на основе бидентатных *o*-иминохинонов, среди которых больше всего информации по соединениям олова, ввиду их стабильности, доступности и разнообразию исходных реагентов. Комплексы кремния и свинца практически не изучены, что обусловлено неустойчивостью подобного рода производных.

В случае низковалентных производных элементов подгруппы углерода литературные данные практически отсутствуют. Имеющиеся работы относятся только к *o*-амидофенолятным комплексам германия и олова на основе бидентатного *o*-иминохинона.

Необходимо отметить, что в имеющихся публикациях исследователи в первую очередь обращали внимание на структуру и электронное строение полученных соединений, а их реакционная способность зачастую не изучалась. Таким образом, исследование реакционной способности *o*-иминохиноновых производных элементов 14 группы по отношению к разного рода галоген-содержащим субстратам, малым молекулам и одно- и двухэлектронным окислителям представляет значительный интерес.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. о-Амидофенолятные комплексы олова(IV) и олова(II) в реакциях с алкилгалогенидами

2.1.1. Бис-о-амидофенолятный комплекс олова(IV) в реакциях с алкилгалогенидами [98]

Одной из важнейших задач современной химии является активация связи углерод-галоген в различных химических превращениях с последующим образованием новых связей углерод-углерод или углерод-гетероатом. В настоящее время данные процессы осуществляются каталитически, в основном с использованием комплексов металлов платиновой группы [99, 100]. Приоритетная роль соединений этих металлов в реакциях образования новых С-С связей обусловлена химическими особенностями металлоцентра, а именно его способностью подвергаться одноступенчатому двухэлектронному окислению и восстановлению. Данное свойство является необходимым условием в реакциях С-С сочетания, поскольку основные каталитические стадии, такие как окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, являются двухэлектронными.

Введение редокс-активных лигандов, способных изменять свою степень окисления, в координационную сферу металлов позволяет перенести реакционный центр на лиганд и тем самым сделать процесс С-С сочетания индифферентным к природе металлоцентра. Для производных непереходных металлов малохарактерны редокс-процессы, однако в сочетании с лигандами о-хинонового типа существенно расширяется круг окислительно-восстановительных возможностей соединений металлов такого типа.

В литературе имеются данные о реакционной способности амидофенолятных производных металлов в реакциях с алкилгалогенидами. Как было рассмотрено ранее [96, 97], бис-о-амидофенолятные комплексы галлия и индия довольно легко реагируют с избытком $RH\text{al}$. В результате окислительно-

восстановительной реакции происходит присоединение двух эквивалентов RHal сопровождающееся миграцией алкильных фрагментов в оба *o*-иминохиноновых кольца.

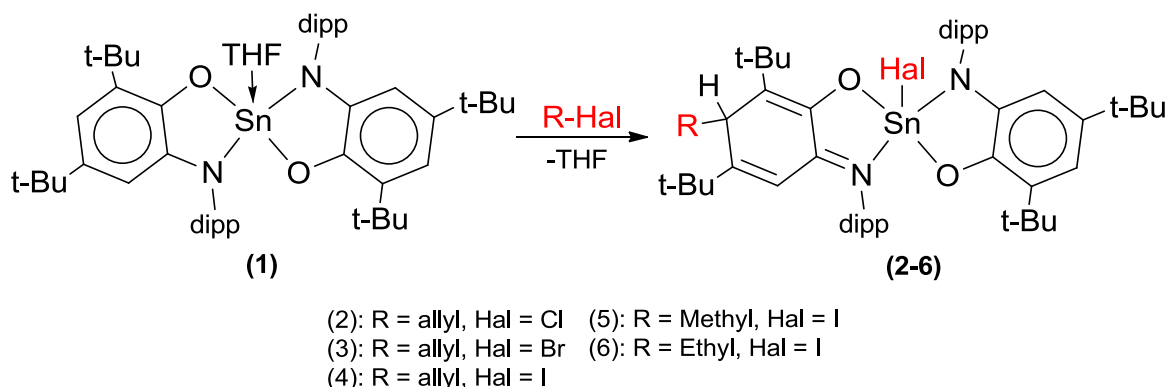
Группой Сопера (Soper), на примере плоскоквадратных бис-*o*-амидофенолятных комплексов кобальта $[\text{Co}(\text{}^{\text{R}}\text{AP})_2]^-$ [101, 102] было показано, что соединения данного типа могут быть использованы для реакций кросс-сочетания. В результате взаимодействия $[\text{Co}(\text{}^{\text{R}}\text{AP})_2]^-$ с алкилгалогенидами происходит окисление редокс-активных лигандов до анион-радикального состояния, а алкильная группа образует связь с атомом кобальта, в отличие от рассмотренных комплексов галлия и индия. Дальнейшая реакция с цинкорганическими соединениями приводит к элиминированию продукта C-C сочетания и восстановлению исходного $[\text{Co}(\text{}^{\text{R}}\text{AP})_2]^-$.

Нами было установлено, что бис-*o*-амидофенольный комплекс олова(IV) $(\text{}^{\text{dipp}}\text{AP})_2\text{Sn}\cdot\text{THF}$ (**1**) на основе стерически затрудненного 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*o*-иминохинона достаточно легко реагирует как с активированными ($\text{R} = \text{allyl}$), так и с неактивированными алкилгалогенидами ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) [98]. Необходимо отметить, что винилгалогениды и галогенарены не вступают во взаимодействие с комплексом **1** при данных условиях проведения реакции.

При добавлении к раствору **1** в толуоле трехкратного избытка аллилгалогенида (allHal , где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) протекает реакция, которая заканчивается в течение 3-х дней при комнатной температуре для аллилхлорида, в течение суток для аллилбромиды, а в случае йодистого аллила реакция заканчивается в течение нескольких часов. Необходимо отметить, что в случае с MeI и EtI взаимодействие не начинается без нагревания, однако при 100°C реакция заканчивается уже в течение 3-х часов. В ходе взаимодействия окраска реакционной смеси во всех случаях изменяется с желто-коричневой на интенсивно-красную. По окончании реакции из реакционных смесей с выходами, превышающими 70%, были выделены твёрдые диамагнитные кристаллические

вещества **2-6** красно-коричневого цвета, идентифицированные по данным РСА, ЯМР, ИК - спектроскопии и элементного анализа (схема 2.1). Установлено, что все эти комплексы представляют собой продукты лиганд-центрированного окислительного присоединения одного эквивалента алкилгалогенида к исходному бис-*o*-амидофенолятному комплексу **1** общей формулы $R^L(\text{dippAP})\text{SnHal}$. В результате реакции образуется новая ковалентная связь олово-галоген с вытеснением из координационной сферы металла координированной молекулы тетрагидрофурана. При этом алкильная группировка образует новую связь С-С с атомом углерода в положении 5 бензольного кольца *o*-амидофенолятного лиганда (схема 2.1). Обнаружено, что в данных условиях происходит присоединение только одного моля аллилгалогенида к комплексу, даже при трёхкратном его избытке.

Схема 2.1



ИК-спектры соединений **2-6** характеризуются сложным набором линий, обусловленных наличием как *o*-амидофенолятного фрагмента, так и нового трансформированного органического лиганда. Интенсивные полосы поглощения в интервале $1620\text{--}1625\text{ см}^{-1}$ отвечают колебаниям двойной связи $\text{C}=\text{N}$.

В ^1H ЯМР спектрах комплексов **2–6** протон при sp^3 -гибризованном атоме углерода проявляется в виде мультиплетов в области $3.7\text{--}3.8$ м.д. В спектре ^{13}C ЯМР иминному атому углерода соответствует сигнал в области $\delta_{\text{C}} \sim 165$ м.д. Sp^3 -гибризованному атому углерода в шестичленном цикле, связанному

непосредственно с алкильной группировкой, соответствует сигнал при $\delta_c \sim 44\text{--}45$ м.д.

Молекулярная структура соединения **4** была установлена методом РСА (рисунок 2.1.). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены из концентрированного гексанового раствора. Элементарная ячейка комплекса **4** содержит одну молекулу растворителя (*n*-гексан). Геометрию координационного полиэдра в **4** можно рассматривать как искаженную квадратную пирамиду либо как искаженную тригональную бипирамиду.

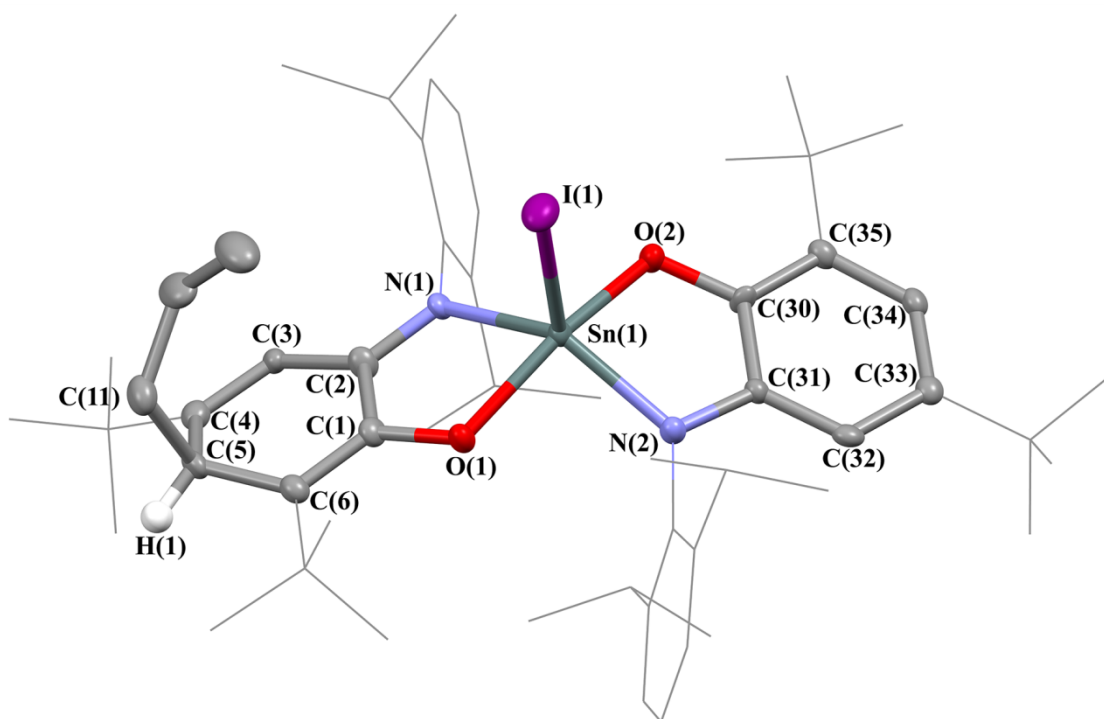


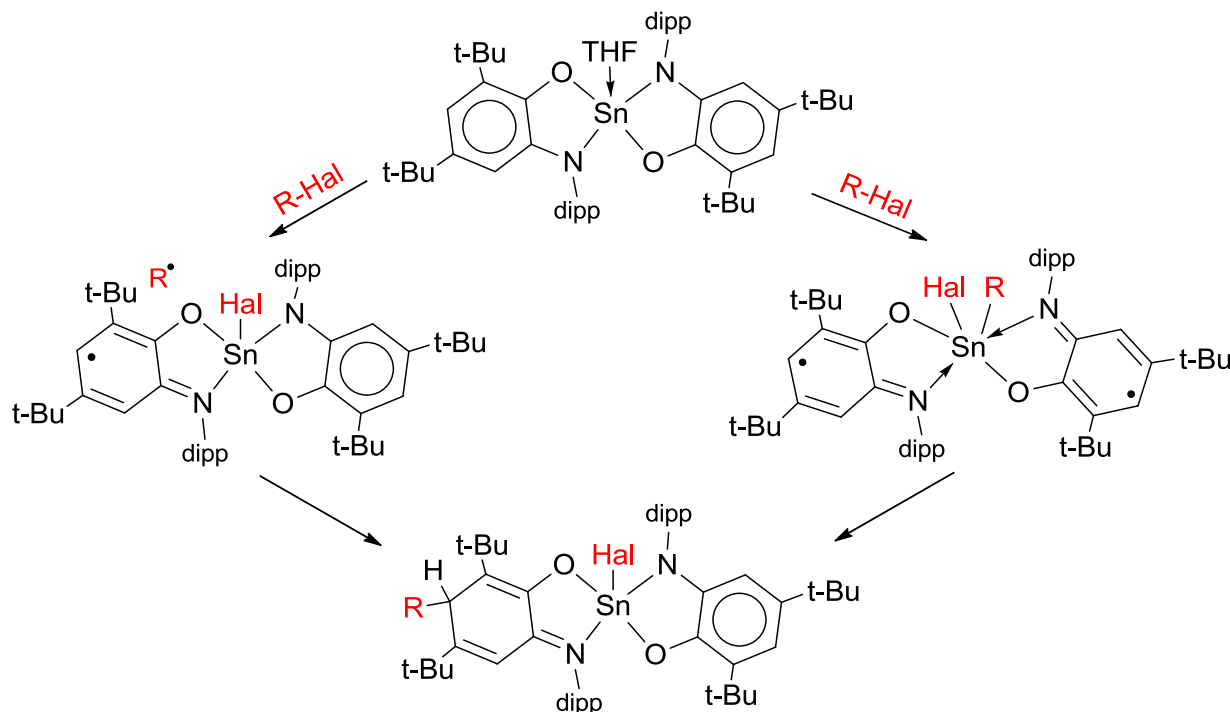
Рисунок 2.1. Молекулярная структура комплекса **4**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода, за исключением H(1), опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Sn(1)-O(1) 2.033(2), Sn(1)-O(2) 2.021(2), Sn(1)-N(1) 2.158(3), Sn(1)-N(2) 2.027(3), Sn(1)-I(1) 2.7005(3), C(1)-O(1) 1.344(4), C(30)-O(2) 1.364(4), C(2)-N(1) 1.324(4), C(31)-N(2) 1.413(4), C(1)-C(2) 1.453(5), C(2)-C(3) 1.454(5), C(3)-C(4) 1.351(4), C(4)-C(5) 1.496(5), C(5)-C(6) 1.511(5), C(1)-C(6) 1.362(4), C(5)-C(11) 1.606(5), C(30)-C(31) 1.417(4), C(31)-C(32) 1.385(5), C(32)-C(33) 1.400(5), C(33)-C(34) 1.388(5), C(34)-C(35) 1.414(5), C(30)-C(35) 1.414(4), O(1)-Sn(1)-N(1) 77.99(10), O(1)-Sn(1)-I(1) 98.70(7), N(1)-Sn(1)-I(1) 108.22(8), O(1)-Sn(1)-O(2) 158.00(10), O(2)-Sn(1)-N(2) 82.33(10), O(2)-Sn(1)-I(1) 102.69(7), N(2)-Sn(1)-I(1) 117.69(8), N(1)-Sn(1)-N(2) 134.01(11).

Ранее было предложено [103] использовать параметр τ для определения геометрии координационного полиэдра в пентакоординированных производных. Для идеальной квадратно-пирамидальной геометрии параметр $\tau = 0$, а в случае идеальной тригонально-бипирамидальной геометрии $\tau = 1$. В случае с комплексом **4** параметр $\tau = 0.4$, что позволяет рассматривать геометрию полиэдра как тригонально-искаженную квадратную пирамиду. Атомы N(1), N(2), O(1) и O(2) образуют основание пирамиды, а то время как атом йода I(1) занимает апикальное положение. Атом олова выходит из плоскости N(1)N(2)O(1)O(2) на 0.599 Å. Диэдральный угол между двумя хелатными лигандами равен 140.7°. Известно, что укорочение и удлинение длин связей в комплексе является удобным индикатором для определения редокс-состояния лиганда. Длины связей Sn(1)–O(2) 2.021(2) Å и Sn(1)–N(2) 2.027(3) Å сравнимы с таковыми в *o*-амидофенолятах олова [22, 67]. Расстояния C(30)–O(2) 1.364(4) Å и C(31)–N(2) 1.413(4) Å, а также C–C в шестичленном кольце C(30)–C(35) (1.385(5) - 1.417(4) Å) лежат в интервале, характерном для дианионной формы *o*-иминобензохинонового лиганда [104]. В случае второго хелатного лиганда расстояние Sn(1)–O(1) 2.033(2) Å типично для одинарной связи Sn–O в *o*-амидофенолятах олова [22, 67]. С другой стороны, длина связи Sn(1)–N(1) 2.158(3) Å больше, чем сумма ковалентных радиусов элементов (2.12 Å) [105] и длиннее, чем Sn(1)–N(2) в *o*-амидофенолятном фрагменте. Длина связи C(30)–O(2) 1.364(4) Å сравнима по величине с C(1)–O(1) 1.344(4) Å и характерна для одинарной связи углерод-кислород. В то же время, связь C(2)–N(1) 1.324(4) Å короче связи C(31)–N(2) 1.413(4) Å, что позволяет отнести её к двойной. Углеродное кольцо C(1)–C(6) имеет иминоциклогекса-1,4-диенолятый характер [34, 96, 97], где двойные связи C=C разделены двумя одинарными C–C. Также в лиганде имеется sp^3 -гибридизованный атом углерода C(5), связанный с аллильной группой. Необходимо отметить, что атом йода и аллильная группа имеют исключительно *цис*- пространственное расположение в комплексе **4**. Это отличает полученный продукт от изученных ранее соединений галлия и индия, в которых наблюдаются как *цис*-, так и *транс*-изомеры [96, 97].

Любопытно, что образовавшаяся связь C(5)–C(11) 1.615(4) Å значительно длиннее типичной связи между sp^3 -гибридизованными атомами углерода (1.54 Å). Данный факт позволяет ожидать её лабильность и повышенную реакционную способность. В кристаллографической базе CCDC имеются данные лишь о небольшом количестве структур, содержащих деароматизированные бензольные кольца со связью C–C длиннее, чем 1.6 Å [96, 97, 106].

Нами было предложено два вероятных пути, по которым может происходить данное взаимодействие: 1) одноэлектронное окисление (single electron transfer - SET) одного из *o*-амидофенолятных лигандов галогеналканом с образованием анион-радикала алкилгалогенида и оловосодержащего катион-радикала с их последующей рекомбинацией; 2) два одноэлектронных окисления 2-х редокс-активных лигандов с образованием связей олово-галоген и олово аллил с дальнейшей миграцией аллильного радикала в кольцо (схема 2.2).

Схема 2.2



Для установления истинного механизма реакции нами был проведен мониторинг реакции комплекса **1** с **all-Br** методом спектроскопии ЭПР в толуоле.

На начальном этапе реакции наблюдается появление сигнала в изотропном спектре ЭПР (рисунок 2.2.):

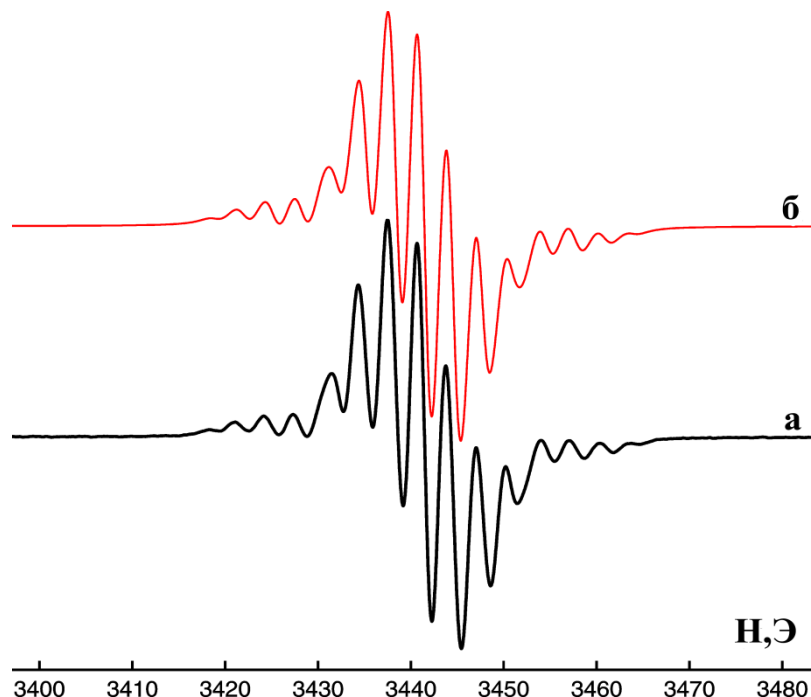


Рисунок 2.2. Спектр ЭПР реакционной смеси **1+all-Br** в толуоле при 290 К (а – экспериментальный, б – симулированный). Параметры спектра: $a_i(2\text{H}) = 2.4$ Э, $a_i(2\text{N}) = 3.5$ Э, $a_i(^{117}\text{Sn}) = 25.5$ Э, $a_i(^{119}\text{Sn}) = 26.6$ Э, $g_i = 2.0021$.

Сверхтонкая структура наблюдаемого спектра обусловлена сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами ^{14}N (99.63%, $I = 1$, $\mu_N = 0.4037$) и двумя эквивалентными протонами ^1H (99.98%, $I = 1/2$, $\mu_N = 2.7928$) [107] с сателлитным расщеплением на магнитных изотопах олова ^{117}Sn (7.68%, $I = 1/2$, $\mu_N = 1.000$) и ^{119}Sn (8.58%, $I = 1/2$, $\mu_N = 1.046$) [107]. Наличие СТВ с двумя эквивалентными протонами и ядрами азота, а также величины констант СТВ с указанными ядрами, которые вдвое меньше значений, наблюдаемых для моно-*o*-иминосемихиноновых комплексов олова(IV) [33] указывают на образование в реакционной системе частицы, содержащей два *o*-иминохиноновых лиганда в различной степени окисления [34]. Вероятно, такой частицей при протекании реакции (схема 2.2.) является катион-радикальный комплекс олова типа $[(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Sn}(^{\text{dipp}}\text{AP})]^{+\bullet}$ (где $^{\text{dipp}}\text{AP}$ – дианионная, а $^{\text{dipp}}\text{imSQ}$ – анион-радикальная формы *o*-иминохинонового лиганда). По ходу реакции

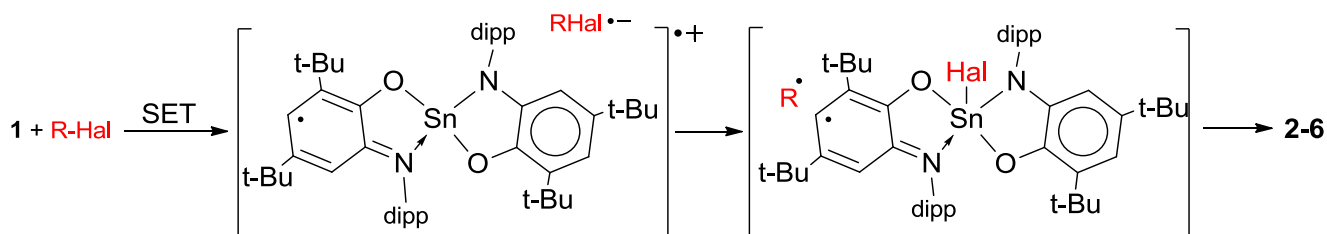
интенсивность сигнала увеличивается, и, достигая некоторого значения, рост интенсивности замедляется. Образование парамагнитных частиц в растворе свидетельствует о протекании процесса одноэлектронного окисления исходного соединения **1** галогеналканом с образованием радикалов. Последующая их рекомбинация приводит к образованию конечных продуктов **2–6**.

Необходимо отметить, что в замороженной матрице толуола при 150К в спектре ЭПР нами не было обнаружено какого-либо сигнала отвечающего бирадикальным частицам, что может являться дополнительным свидетельством в пользу механизма одноэлектронного окисления.

В качестве альтернативного механизма также можно было бы предложить нуклеофильную атаку лиганда на алкилгалогенид. Однако, согласно литературным данным, реакции фенолятов олова с ацил- и алкилгалогенидами приводят к продуктам О-алкилирования [108-110].

На основании экспериментальных данных можно предложить следующий механизм данной реакции: одноэлектронное окисление (SET) одного из *o*-амидофенолятных лигандов галогеналканом сопровождается образованием двух радикальных частиц – анион-радикала алкилгалогенида и оловосодержащего катион-радикала. Далее $[RHal]^{\bullet+}$ распадается на алкильный радикал и анион галогена. Последующая рекомбинация образовавшихся частиц в ячейке растворителя приводит к образованию конечных продуктов **2–6** (схема 2.3).

Схема 2.3



2.1.2. Моно-*o*-амидофенолятные комплексы олова в реакциях с алкилгалогенидами [111]

В ходе дальнейших исследований нами было установлено, что не только бис-, но и моно-*o*-амидофенолятные комплексы олова вступают в реакцию с алкилгалогенидами. Объектом нашего исследования был выбран четырёхкоординационный *o*-амидофенолят-ди-*трет*-бутилолова(IV) – (^{dipp}AP)Sn(t-Bu)₂ (**7**).

Несмотря на то, что комплекс **7** был получен ранее и охарактеризован ЯМР и ИК - спектроскопией [25], молекулярная структура комплекса оставалась неизвестной. Кристаллы комплекса **7** были получены из насыщенного гексанового раствора. Согласно данным РСА (рисунок 2.3.), центральный атом олова в соединении **7** имеет искаженное тетраэдрическое окружение, составленное из атомов O(1) и N(1) *o*-амидофенолятного лиганда и атомов углерода C(27) и C(31) *трет*-бутильных заместителей.

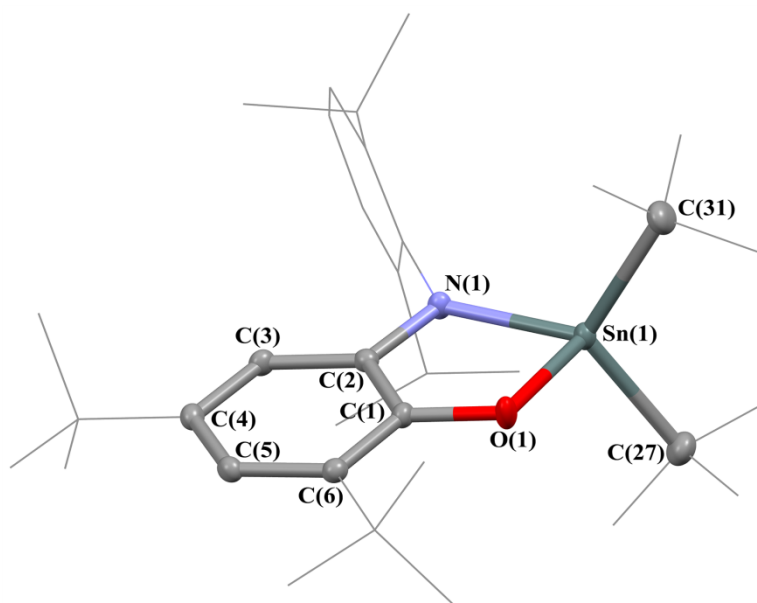
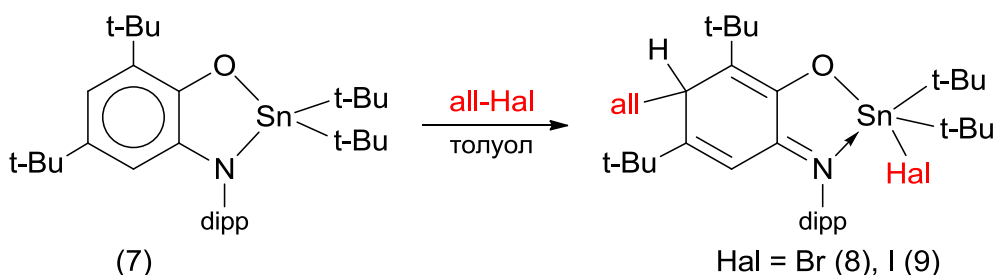


Рисунок 2.3. Молекулярная структура комплекса **7**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Sn(1)-O(1) 1.9996(9), Sn(1)-N(1) 2.0612(11), C(1)-O(1) 1.3670(15), C(2)-N(1) 1.4111(16), C(1)-C(2) 1.4149(17), C(2)-C(3) 1.3901(17), C(3)-C(4) 1.3939(18), C(4)-C(5) 1.3911(18), C(5)-C(6) 1.4027(17), C(1)-C(6) 1.4000(18), O(1)-Sn(1)-N(1) 83.25(4), O(1)-Sn(1)-C(31) 107.66(5), O(1)-Sn(1)-C(27) 101.62(5), N(1)-Sn(1)-C(31) 115.70(5), N(1)-Sn(1)-C(27) 121.19(5).

Длины связей C(1)–O(1) 1.3670(15) Å и C(2)–N(1) 1.4111(16) Å лежат в интервале, характерном для дианионной формы *o*-иминобензохинонового лиганда [104]. Расстояния Sn(1)–O(1) 1.9996(9) Å и Sn(1)–N(1) 2.0612(11) Å сравнимы с таковыми в известных *o*-амидофенолятных комплексах олова [22, 67]. Хелатный редокс-активный лиганд практически плоский. Расстояния C–C в шестичленном кольце (1.3901(17)–1.4149(17) Å) лежат в интервале, характерном для дианионной формы *o*-иминобензохинонового лиганда [104].

Мы обнаружили, что комплекс **7** реагирует с избытком аллилгалогенидов с образованием диамагнитных тёмно-коричневых продуктов **8** и **9** общей формулы (^{all}L)Sn(t-Bu)₂Hal (схема 2.4). Реакционная способность соединения **7** по отношению к аллилгалогенидам сильно зависит от природы галогена. Так, реакция с all-I заканчивается в течение 10 часов при комнатной температуре, в то время как реакция с all-Br требует 5 дней для окончания при данных условиях. Важно отметить, что (^{dipp}AP)Sn(t-Bu)₂ не реагирует с аллилхлоридом, а также с MeI и EtI даже при нагревании. Продукты **8** и **9** оказались термически нестабильными, что делает невозможным их получение при нагревании. Можно заключить, что реакционная способность моно-лигандного производного олова(IV) **7** по отношению к алкилгалогенидам оказалась ниже, чем у соответствующего бис-лигандного производного **1**. Последний реагирует как с аллилхлоридом, так и с Me-I и Et-I.

Схема 2.4



ЯМР спектры соединений **8** и **9** практически идентичны, и здесь будет рассмотрен спектр комплекса **9**. ¹H ЯМР спектр **9** в бензоле-d₆ характеризуется большим числом резонансов по сравнению с исходным соединением **7**. Два

дублета при 7.03 и 6.36 м.д. *o*-амидофенолятного кольца в **7** трансформируются в синглет и триплет при 5.89 и 3.85 м.д. соответственно. Аллильные протоны проявляются в спектре как мультиплеты при 5.28, 4.91 и 2.64 м.д. Две *трет*-бутильные группы в исходном соединении являются эквивалентными и проявляются как синглет при 1.23 м.д., в то время как в продукте **9** они неэквивалентны и находятся при 1.45 и 1.39 м.д. Спектр ^{13}C ЯМР демонстрирует сигнал, принадлежащий иминному атому углерода в области δ_{C} 166.9 м.д. Резонанс от sp^3 -гибридизованного атома углерода, связанного с аллильной группой, находится в районе 42.92 м.д. Сигнал от иона олова проявляется при δ_{Sn} - 128.7 м.д. в ^{119}Sn ЯМР спектре продукта **9**.

Колебания двойной связи $\text{C}=\text{N}$ в продуктах **8** и **9** проявляются в ИК-спектре как сильные полосы поглощения в интервале 1623-1625 cm^{-1} .

Молекулярная структура $(^{\text{all}}\text{L})\text{Sn}(\text{t-Bu})_2\text{I}$ (**9**) была определена при помощи РСА и представлена на рисунке 2.4. Геометрию координационного полиэдра в **9** можно рассматривать как квадратную пирамиду либо как тригональную бипирамиду. Параметр τ равен 0.68, что позволяет определить полиэдр как искаженную тригональную бипирамиду [103]. Атомы N(1), C(30) и C(34) образуют основание бипирамиды, в то время как атомы O(1) и I(1) занимают апикальные позиции. Длина Sn(1)–O(1) 2.1258(19) Å типична для одинарной связи Sn–O в *o*-амидофенолятах олова [22, 67]. С другой стороны, длина связи Sn(1)–N(1) 2.249(2) Å больше суммы ковалентных радиусов элементов (2.12 Å) [105] и лежит в интервале, характерном для пентакоординированных производных олова(IV), связанных с иминным атомом азота [112, 113]. Данный факт говорит о донорно-акцепторном характере данной связи. Связь C(2)–N(1) 1.324(3) Å короче таковой в исходном комплексе **7** и имеет характер двойной связи. Углеродное кольцо C(1)–C(6) имеет циклогекса-1,4-диеноновый характер как и в случае рассмотренном выше, для комплекса **4**.

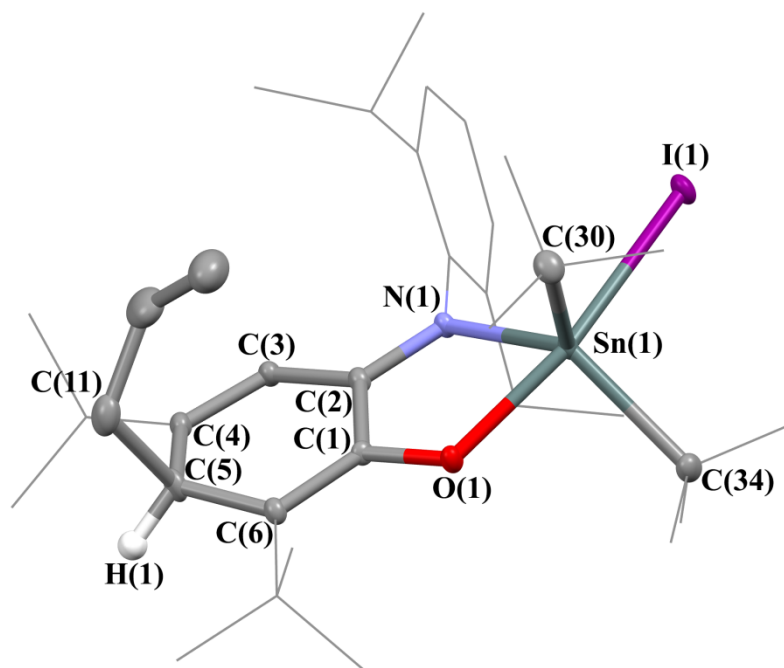


Рисунок 2.4. Молекулярная структура комплекса **9**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода, за исключением H(1), опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Sn(1)-O(1) 2.126(2), Sn(1)-N(1) 2.249(2), Sn(1)-I(1) 2.8795(3), C(1)-O(1) 1.321(3), C(2)-N(1) 1.323(3), C(1)-C(2) 1.468(4), C(2)-C(3) 1.438(4), C(3)-C(4) 1.353(4), C(4)-C(5) 1.490(4), C(5)-C(6) 1.491(4), C(1)-C(6) 1.374(3), C(5)-C(11) 1.615(4), O(1)-Sn(1)-N(1) 73.64(7), O(1)-Sn(1)-I(1) 159.35(5), N(1)-Sn(1)-I(1) 86.18(5), N(1)-Sn(1)-C(30) 118.6(1), N(1)-Sn(1)-C(34) 123.2(1).

Реакция комплекса **7** с аллилбромидом также была исследована методом ЭПР спектроскопии. На начальном этапе реакции наблюдается появление сигнала в изотропном спектре ЭПР (рисунок 2.5.). По ходу реакции интенсивность сигнала увеличивается, и, достигая некоторого значения, рост интенсивности замедляется. Сверхтонкая структура спектра ЭПР обусловлена СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами ^1H (99.98%, $I = 1/2$, $\mu_N = 2.7928$), ^{14}N (99.63%, $I = 1$, $\mu_N = 0.4037$), ^{117}Sn (7.68%, $I = 1/2$, $\mu_N = 1.000$) и ^{119}Sn (8.58%, $I = 1/2$, $\mu_N = 1.046$) [107]. Обнаружение СТВ с одним протоном и с одним ядром атома азота указывает на формирование в реакционной системе частицы, содержащей *о*-иминосемихиноновый лиганд. Образование в реакционной смеси радикалов свидетельствует об одноэлектронном окислении редокс-активного лиганда галогеналканом.

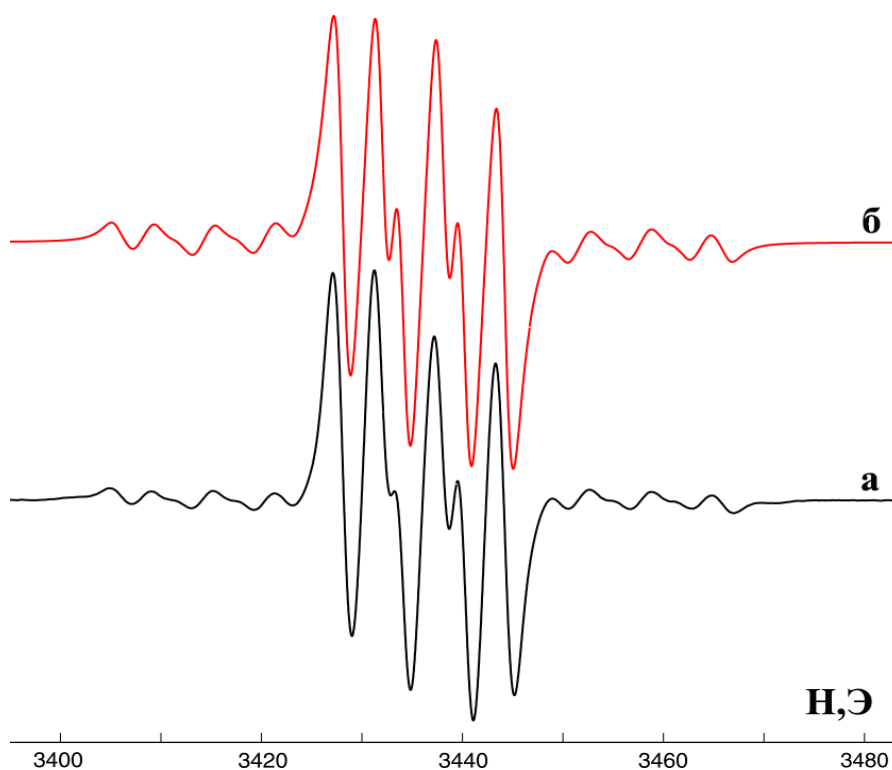
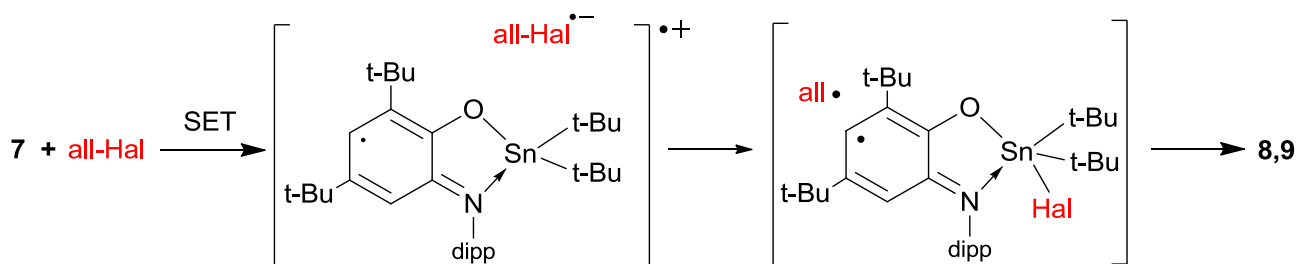


Рисунок 2.5. ЭПР спектр реакционной смеси **7** + **all-Br** в толуоле при 293К (а – экспериментальный, б - симулированный). Параметры расщепления: $a_i(^1\text{H}) = 4.1$ Э, $a_i(^{14}\text{N}) = 6.1$ Э, $a_i(^{117}\text{Sn}) = 42.6$ Э, $a_i(^{119}\text{Sn}) = 44.6$ Э, $g_i = 2.0031$.

На основании полученных данных можно предположить механизм данной реакции, подобный тому, что был описан в случае бис-*o*-амидофенолятного комплекса **1**. При окислении исходного комплекса металла галогеналкилом происходит образование двух радикальных частиц – анион-радикала алкилгалогенида и катион-радикала $[(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Sn}(\text{t-Bu})_2]^{\bullet+}$. Рекомбинация последних в ячейке растворителя приводит к образованию конечных диамагнитных продуктов **8** и **9** (схема 2.5).

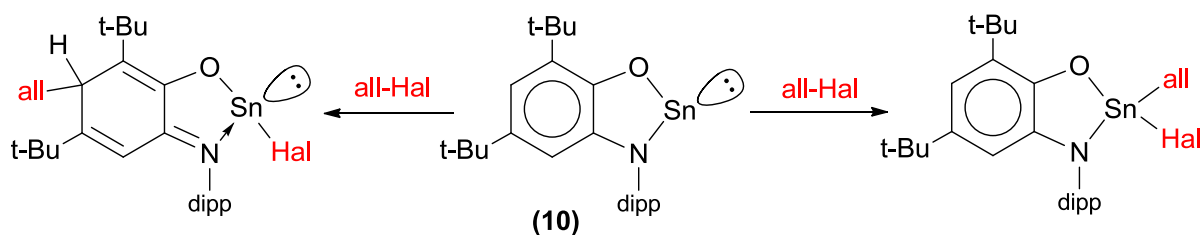
Схема 2.5



Таким образом, нами показано, что при взаимодействии *o*-амидофенолятных комплексов олова(IV) с различными алкилгалогенидами протекает лиганд-центрированная реакция окислительного присоединения, в ходе которой центральный атом металла сохраняет свою степень окисления, а превращению подвергается редокс-активный лиганд, связанный с ним. В результате взаимодействия происходит образование новой связи углерод-углерод.

В качестве ещё одного моно-лигандного *o*-амидофенолятного комплекса олова нами был выбран станнилен – (^{dipp}AP)Sn^{II} (**10**). Данный комплекс представляет особый интерес в реакции с алкилгалогенидами благодаря наличию у него двух реакционных центров, способных реагировать с RHal, а именно редокс-активный лиганд и неподелённая пара электронов при атоме олова. Алкилгалогенид способен окислить редокс-активный лиганд с последующим образованием продуктов присоединения, аналогичных рассмотренным ранее. Альтернативным вариантом взаимодействия является окислительное присоединение галогеналкана по неподелённой паре электронов атома олова с образованием производных олова(IV) (схема 2.6).

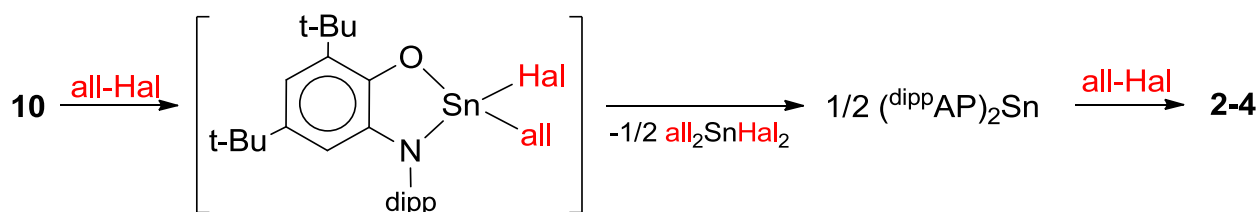
Схема 2.6



Так, нами было установлено, что комплекс **10** легко вступает в реакцию с аллилгалогенидами при комнатной температуре в толуоле. Окраска реакционной смеси в течение нескольких часов изменяется с насыщенно оранжевой на красно-коричневую. Одновременно с изменением цвета в ходе реакции наблюдалось выпадение белого осадка. Аналитическими методами было установлено, что выпавший осадок является all₂SnHal₂. Удивительным оказался тот факт, что по окончании реакции из реакционных смесей были выделены красно-коричневые диамагнитные продукты, идентичные полученным ранее (^{all}L)Sn(^{dipp}AP)Hal (**2-4**).

На основании полученных продуктов мы предположили механизм данного превращения (схема 2.7), вовлекающий во взаимодействие оба реакционных центра комплекса **10**. На первой стадии происходит окислительное присоединение молекулы алкилгалогенида к станнилену **10** с образованием лабильного *o*-амидофенолятного производного олова(IV) – $[(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Sn}(\text{all})(\text{Hal})]$. Последний, по всей видимости, неустойчив и претерпевает превращение, связанное с перераспределением лигандов, в результате которого происходит появление $\text{all}_2\text{SnHal}_2$ и $(^{\text{dipp}}\text{AP})_2\text{Sn}$. Бис-*o*-амидофенолят олова(IV) реагирует с присутствующим в реакционной смеси allHal с образованием конечного продукта.

Схема 2.7



2.1.3. Квантово-химическое изучение механизма присоединения йодистого аллила к бис-*o*-амидофеноляту олова(IV)

С целью установления подробного механизма реакции бис-*o*-амидофенолятного комплекса олова(IV) с алкилгалогенидами нами были выполнены квантово-химические расчеты. В качестве модельной реакции выбрано взаимодействие комплекса **1** с йодистым аллилом.

Как показали результаты расчетов в приближении B3LYP/DGDZVP, первая стадия изучаемой реакции связана с выходом растворителя из внутренней координационной сферы комплекса. Этот безбарьерный процесс протекает в результате приближения молекулы йодистого аллила к тетрагидрофурану, которые образуют слабосвязанный донорно-акцепторный комплекс ($\Delta E_{\text{стаб}} \sim 2$ ккал/моль), стабилизирующийся на расстоянии около 5 Å от металлического центра (рисунок 2.6.).

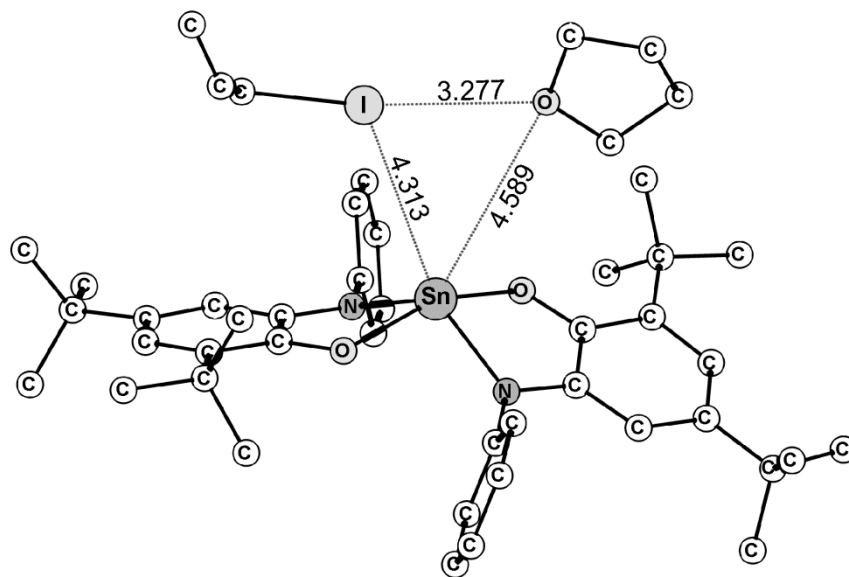


Рисунок 2.6. Оптимизированная геометрия донорно-акцепторного комплекса (DFT B3LYP/DGDZVP).

Затем формируется предреакционный интермедиат **A**, включающий бис-*o*-амидофенолят олова(IV) и йодистый аллил (рисунок 2.7.). В данной структуре расстояние Sn-I составляет 3.27Å, а аллильная группа ориентирована вверх относительно хелатных циклов. Приведенные далее энергетические характеристики вычислены относительно этой структуры.

На первом участке реакционного пути система попадает в переходное состояние (ПС) **ПС1**, отстоящее от структуры **A** на 11.6 ккал/моль и соответствующее разрыву связи йод-аллил (таблица 2.1.). Вычисленный барьер этой стадии хорошо согласуется с экспериментальными данными, свидетельствующими о протекании реакции в мягких условиях. Градиентный спуск из переходного состояния **ПС1** приводит к структуре **Б**, в которой атом йода координирован к атому олова, а аллильная группа связана с атомом углерода, соседствующим с атомом кислорода. Найденная структура стабилизирована на 10.0 ккал/моль относительно предреакционного комплекса **A**.

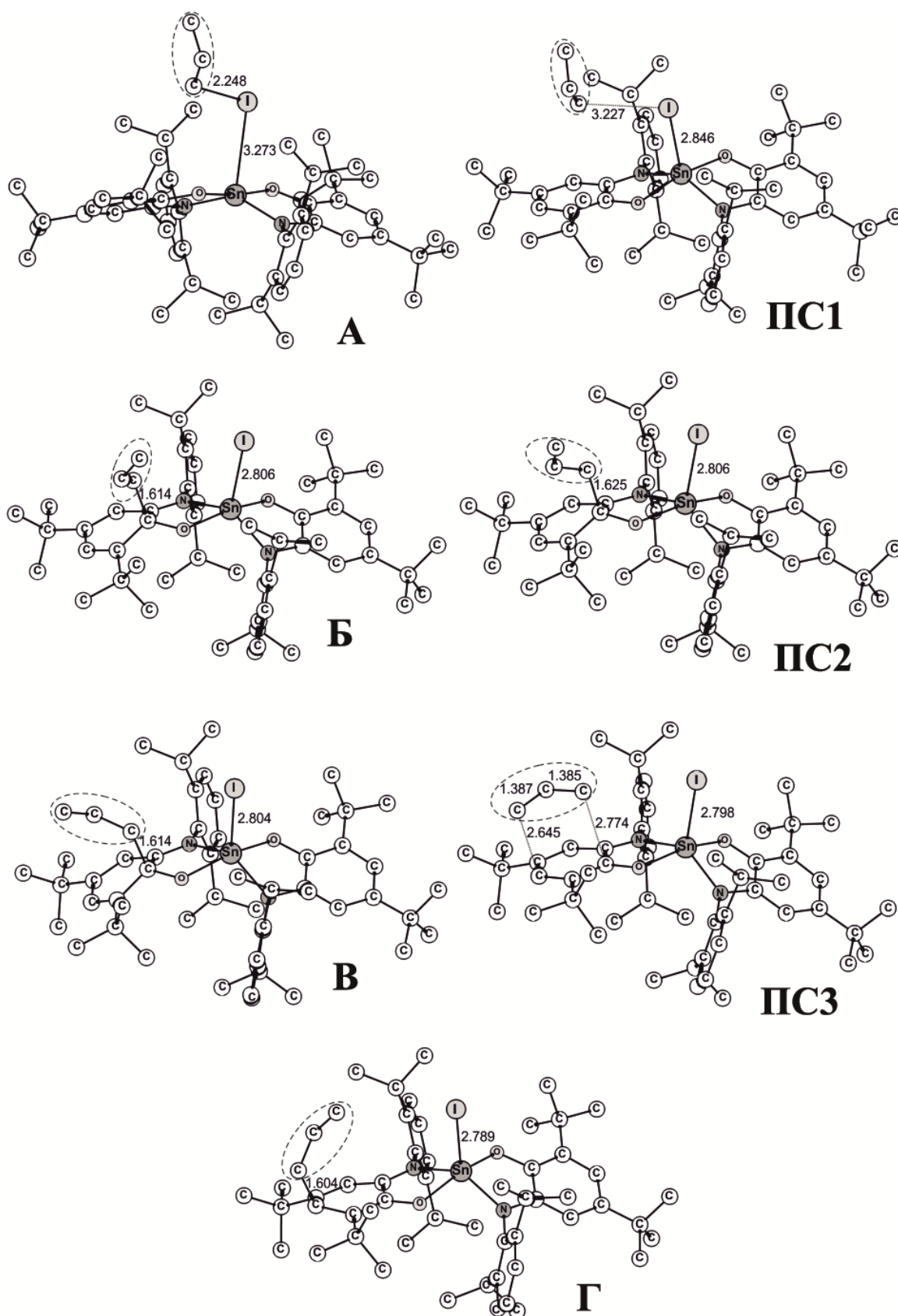


Рисунок 2.7. Геометрические характеристики структур А-Г и ПС1-ПС3, вычисленные методом DFT B3LYP/DGDZVP. Здесь и на рисунках 2.9, 2.11, 2.12 длины связей даны в Å, атомы водорода опущены.

Таблица 2.1. Полная энергия ($E_{\text{полн}}$) и относительная энергия (ΔE), полная энергия ($E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$) и относительная энергия (ΔE^{ZPE}) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, полная энергия (E_{solv}) и относительная энергия (ΔE_{solv}) с учетом неспецифической сольватации (IEFPCM, растворитель – толуол) структур **А–Ж** и **ПС1–ПС7**, рассчитанные методом DFT B3LYP/ DGDZVP.

Структура	$E_{\text{полн}}$, ат.ед.	ΔE , ккал/моль	$E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$, ат.ед.	ΔE^{ZPE} , ккал/моль	E_{solv} , ат.ед.	ΔE_{solv} , ккал/моль
А	-15348.2901	0.0	-15347.0700	0.0	-15348.3088	0.0
ПС1	-15348.2717	11.6	-15347.0538	10.1	-15348.2894	12.2
Б	-15348.3060	-10.0	-15347.0831	-8.2	-15348.3243	-9.7
ПС2	-15348.3034	-8.3	-15347.0810	-6.9	-15348.3203	-7.2
В	-15348.3117	-13.5	-15347.0887	-11.8	-15348.3300	-13.3
ПС3	-15348.2911	-0.6	-15347.0710	-0.6	-15348.3086	0.2
Г	-15348.3248	-21.8	-15347.1012	-19.6	-15348.3441	-21.1
ПС4	-15348.2997	-6.0	-15347.0777	-4.8	-15348.3184	-6.0
Д	-15348.30829	-11.4	-15347.0855	-9.7	-15348.3251	-10.2
ПС5	-15348.2794	6.7	-15347.0593	6.7	-15348.2969	7.5
Е	-15348.3081	-11.3	-15347.0855	-9.7	-15348.3251	-10.2
ПС6	-15348.3008	-6.7	-15347.0791	-5.7	-15348.3177	-5.6
Ж	-15348.3122	-13.9	-15347.0897	-12.4	-15348.3309	-13.8
ПС7	-15348.2710	12.0	-15347.0513	11.7	-15348.2910	11.2

Далее в результате низкобарьерного вращения аллильной группы по связи С-С (через переходное состояние **ПС2**), реакционная система переходит в структуру **В**, которая на 3.5 ккал/моль предпочтительнее структуры **Б**. Последней стадией данного маршрута является 3,3-сдвиг [114] аллильной группы через переходное состояние **ПС3**, полная энергия которого меньше, чем у предреакционного комплекса **А**. В результате реализации последней перегруппировки реакционная система попадает в целевую структуру **Г**,

энергетическая предпочтительность которой над предреакционным комплексом **A** составляет 21.5 ккал/моль. На рисунке 2.8. приведено схематическое представление предсказанного механизма.

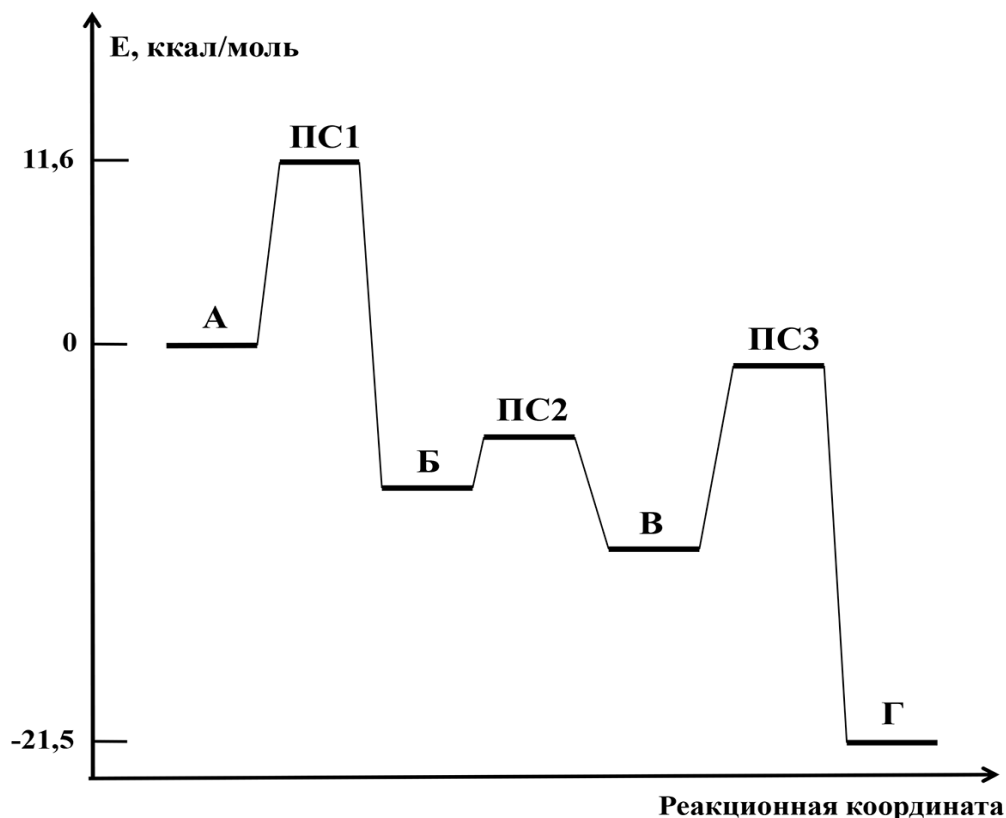


Рисунок 2.8. Энергетический профиль реакции (1)+all-I по результатам расчетов методом DFT B3LYP/DGDZVP (маршрут 1).

Детальное исследование топологии поверхности потенциальной энергии в области изучаемой реакции позволило выявить иной возможный путь присоединения йодистого аллила (рисунок 2.9.). Первая стадия этого маршрута повторяет описанную выше и заключается в разрыве связи йод-аллил с последующим переходом в структуру **Б**. Основное отличие данного механизма от рассмотренного выше заключается в наличии на реакционном пути двух последовательных 1,2-сдвигов вместо одного 3,3-сдвига. Согласно расчетам, структура **Б** в результате инверсии через ПС4 трансформируется в структуру **Д**, стабилизированную относительно предреакционного комплекса **A** на 11.4 ккал/моль (рисунок 2.9., таблица 2.1.).

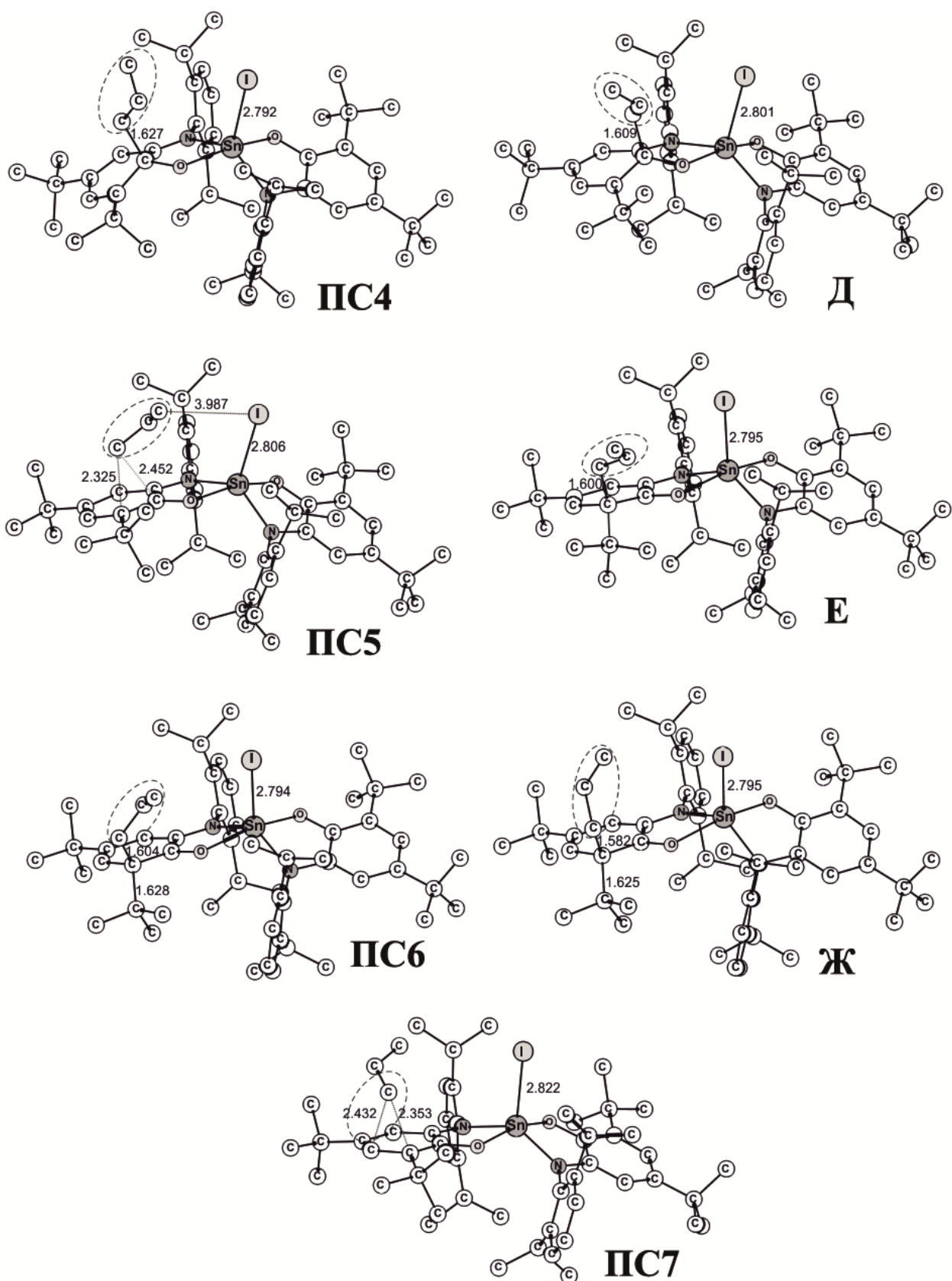


Рисунок 2.9. Геометрические характеристики структур ПС4–ПС7 и Д–Ж, вычисленные методом DFT B3LYP/DGDZVP.

Далее, через **ПС5** происходит 1,2-сдвиг аллильной группы к атому углерода, содержащему *трет*-бутильный заместитель. Низкобарьерное вращение (через **ПС6**) мигрирующей группы переводит систему из структуры **Е** в структуру **Ж**, имеющую конформацию, необходимую для реализации заключительной стадии реакции – 1,2-сдвига в целевую структуру **Г** через переходное состояние **ПС7** (рисунок 2.9). Обращает на себя внимание дестабилизация переходной структуры **ПС7** относительно предреакционного комплекса на 12.0 ккал/моль. Это значение сравнимо с энергией разрыва связи йод-аллил. Основной причиной столь высокого барьера заключительной стадии реакции являются стерические препятствия, создаваемые двумя близлежащими *трет*-бутильными группами.

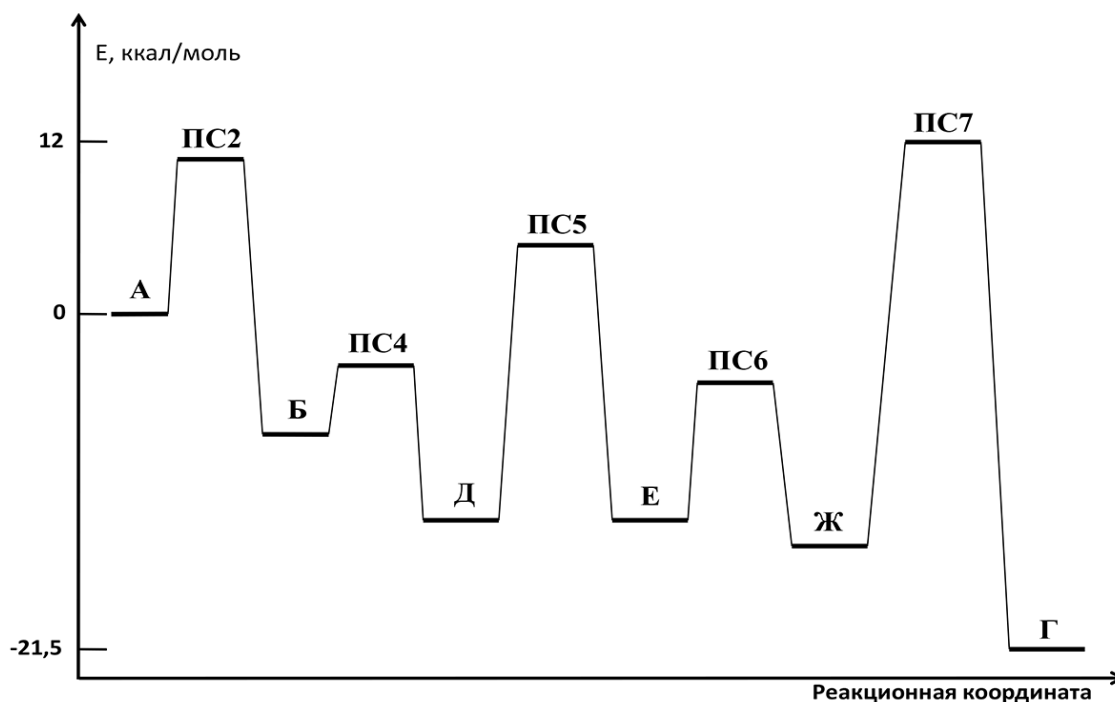


Рисунок 2.10. Энергетический профиль реакции (1)+all-I по результатам расчетов методом DFT B3LYP/DGDZVP (маршрут 2).

Для оценки влияния неспецифической сольватации на механизм изучаемой реакции были проведены расчеты с использованием модели поляризационного континуума (IEFPCM, растворитель – толуол). Они показали незначительное влияние растворителя на механизм реакции присоединения йодистого аллила к бис-*о*-амидофеноляту олова(IV). Разницы энергий с учетом эффекта растворителя

отличаются от предсказанных для газовой фазы не более чем на 1 ккал/моль (таблица 2.1).

Таблица 2.2. Полная энергия ($E_{\text{полн}}$) и относительная энергия (ΔE), полная энергия ($E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$) и относительная энергия (ΔE^{ZPE}) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний структур А– ПС7, рассчитанные методом DFT B3LYP/Def2-SVP.

Структура	$E_{\text{полн}}$, ат.ед.	ΔE , ккал/моль	$E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$, ат.ед.	ΔE^{ZPE} , ккал/моль
А	-2913.88828	0.0	-2912.67699	0.0
ПС1	-2913.85895	18.4	-2912.64848	17.9
Б	-2913.89326	-3.1	-2912.67744	-0.3
ПС2	-2913.89042	-1.3	-2912.67534	1.0
В	-2913.89905	-6.8	-2912.68347	-4.1
ПС3	-2913.88009	5.1	-2912.66699	6.3
Г	-2913.91258	-15.3	-2912.69647	-12.2
ПС4	-2913.88671	1.0	-2912.67200	3.1
Д	-2913.89352	-3.3	-2912.67782	-0.5
ПС5	-2913.86833	12.5	-2912.65535	13.6
Е	-2913.89827	-6.3	-2912.68319	-3.9
ПС6	-2913.89160	-2.1	-2912.67701	0.0
Ж	-2913.90265	-9.0	-2912.68737	-6.5
ПС7	-2913.85895	18.4	-2912.64647	19.2

Следует отметить, что нами был найден ещё один вероятный путь данной реакции, кардинально отличающийся от предложенных двух. Согласно результатам проведенных расчетов, предреакционному комплексу соответствует структура **З**, которая предпочтительнее исходных соединений (комплекс + йодистый аллил) на 1.7 ккал/моль (рисунок 2.11.). Небольшая энергия стабилизации данной структуры связана с наличием только слабых дисперсионных взаимодействий, на что указывает отсутствие перекрывания ван-дер-ваальсовых радиусов исходных молекул.

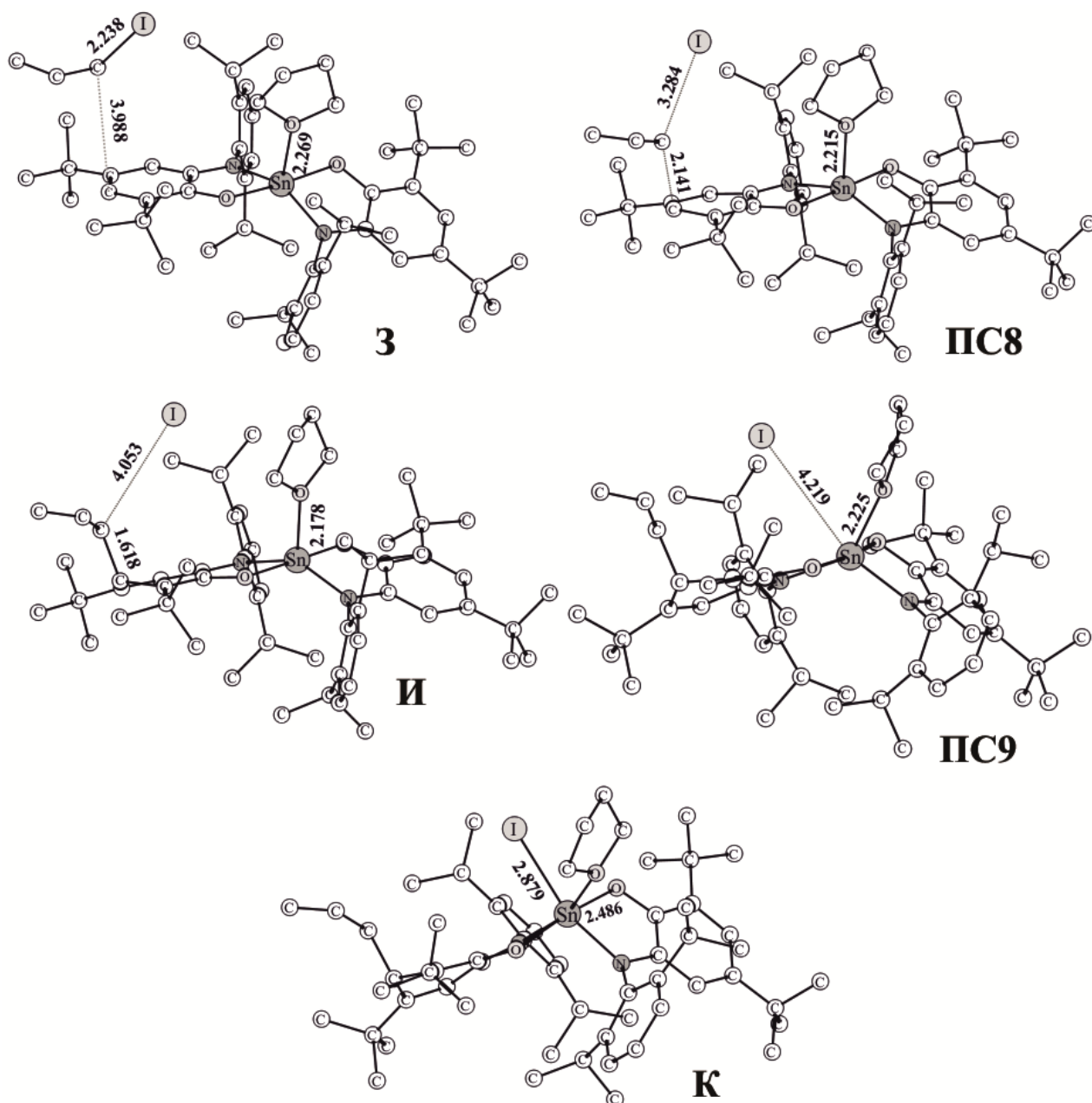


Рисунок 2.11. Геометрические характеристики структур **3–К** и **ПС8–ПС9**, вычисленные методом DFT B3LYP/DGDZVP.

На первом этапе изучаемой реакции происходит диссоциация молекулы йодистого аллила. Переходному состоянию этого процесса соответствует структура **ПС8**, дестабилизированная относительно предреакционного комплекса **3** на 29.3 ккал/моль (таблица 2.3.). Учет неспецифической сольватации в модели поляризационного континуума способствует понижению барьера до 24.7 ккал/моль. Градиентный спуск из переходной структуры **ПС8** приводит в локальный минимум **И**, в котором аллильная группа связана с наиболее

доступным по стерическим соображениям атомом углерода *o*-иминобензохинонового лиганда, а анион йода находится над комплексом. Вхождение йода во внутреннюю координационную сферу металла происходит через переходное состояние **ПС9**. Разность энергий между структурами **И** и **ПС9** составляет 2.4 ккал/моль, что указывает на низкобарьерное протекание данного процесса.

Таблица 2.3. Полная энергия ($E_{\text{полн}}$) и относительная энергия (ΔE), полная энергия ($E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$) и относительная энергия (ΔE^{ZPE}) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, полная энергия (E_{solv}) и относительная энергия (ΔE_{solv}) с учетом неспецифической сольватации (IEFPCM, растворитель – толуол) структур **3-М**, рассчитанные методом DFT B3LYP/ DGDZVP.

Структура	$E_{\text{полн}}$, ат.ед.	ΔE , ккал/моль	$E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$, ат.ед.	ΔE^{ZPE} , ккал/моль	E_{solv} , ат.ед.	ΔE_{solv} , ккал/моль
З	-15580.79262	0.0	-15579.45312	0.0	-15580.81553	0.0
ПС8	-15580.74587	29.3	-15579.4062	29.4	-15580.77616	24.7
И	-15580.76376	18.1	-15579.42081	20.3	-15580.80301	7.9
ПС9	-15580.75995	20.5	-15579.41541	23.7	-15580.78845	17.0
К	-15580.78116	7.2	-15579.43811	9.4	-15580.80529	6.4
ПС10	-15580.77916	8.5	-15579.43611	10.7	-15580.80277	8.0
Л	-15580.80619	-8.5	-15579.46477	-7.3	-15580.83337	-11.2
ПС11	-15580.80235	-6.1	-15579.46146	-5.2	-15580.82943	-8.7
М	-15580.80888	-10.2	-15579.46736	-8.9	-15580.83633	-13.1

Движение по переходному вектору из **ПС9** приводит к структуре **К**, в которой к иону металла координированы молекула THF и анион йода. Эти монодентатные лиганды создают значительное стерическое напряжение в координационном узле, приводящее к удлинению одной из связей Sn–N до 2.33 Å. Диссоциация THF реализуется через переходную структуру **ПС10** с преодолением барьера 1.3 ккал/моль. Градиентный спуск из данного переходного состояния приводит к структуре **Л**, энергетическая предпочтительность которой по отношению к предреакционному комплексу **З** составляет 8.5 ккал/моль. Как следует из рисунка 2.12., эта структура характеризуется координацией аниона

йода к катиону металла, в то же время молекула THF находится на значительном расстоянии от комплекса.

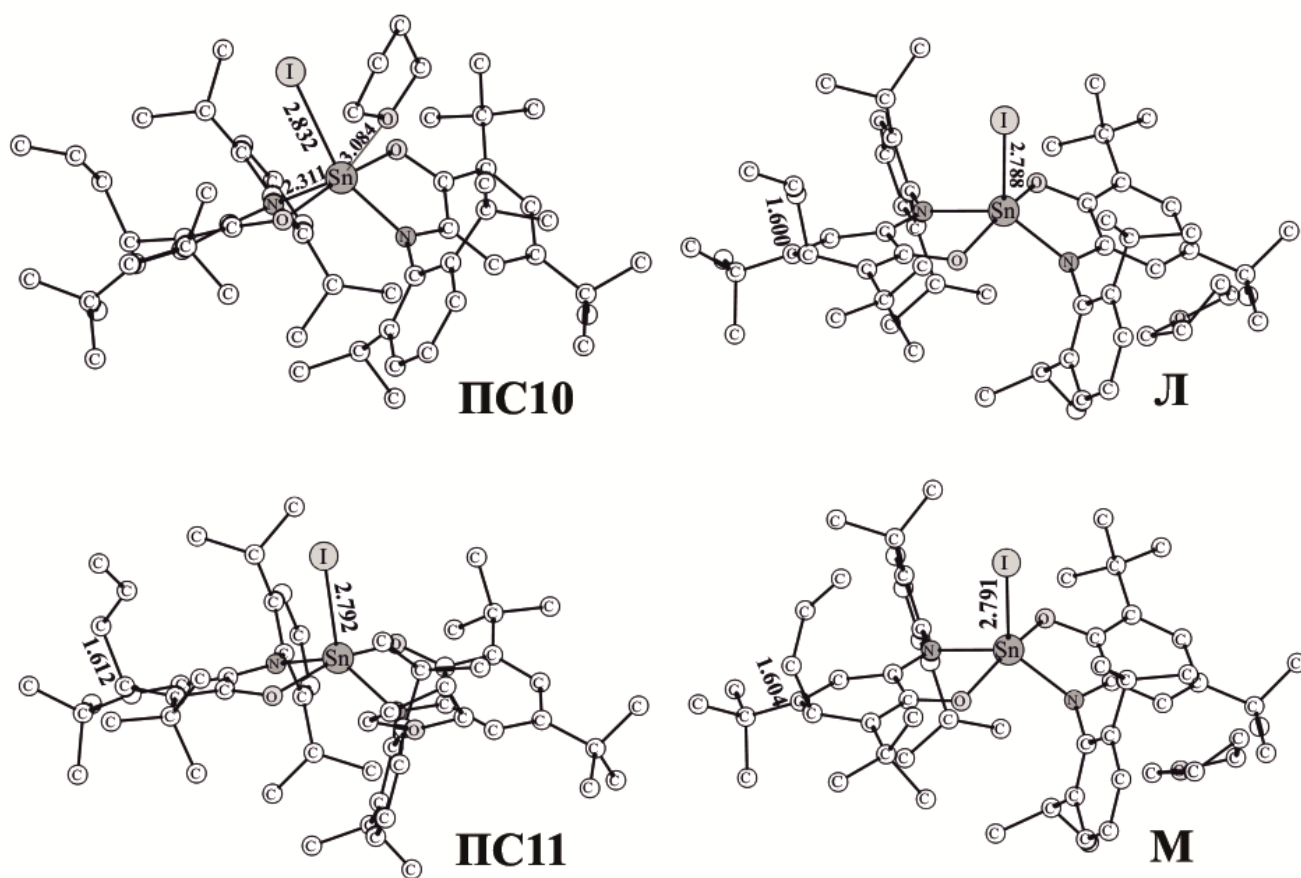


Рисунок 2.12. Геометрические характеристики структур ПС10-М, вычисленные методом DFT B3LYP/DGDZVP.

На завершающей стадии реакции происходит низкобарьерное вращение аллильной группы ($\Delta E=2.4$ ккал/моль) через переходную структуру ПС11, приводящее к продукту реакции – М. Эта структура является глобальным минимумом изучаемой системы, она на 10.2 ккал/моль предпочтительнее структуры 3. На рисунке 2.13. представлено схематическое изображение реакционного пути изученного процесса.

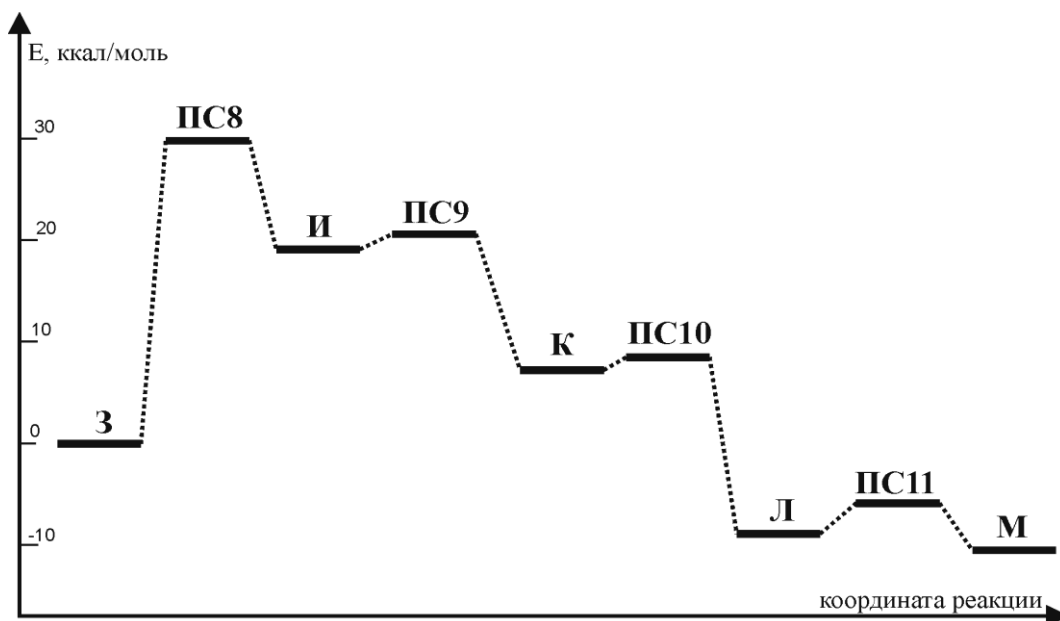


Рисунок 2.13. Энергетический профиль реакции йодистого аллила с бис-*o*-амидофенолятным комплексом Sn(IV) по результатам расчетов методом DFT B3LYP/DGDZVP.

Таким образом, проведенные методом DFT (B3LYP/DGDZVP) расчеты механизма взаимодействия йодистого аллила с бис-*o*-амидофенолятным комплексом Sn(IV) показывают, что определяющей стадией реакции является разрыв связи йод-аллил. Далее возможна реализация трёх альтернативных маршрутов, различающихся типом перегруппировок с участием аллильной группы. Близкие величины барьеров найденных маршрутов позволяют ожидать их сосуществование в условиях эксперимента.

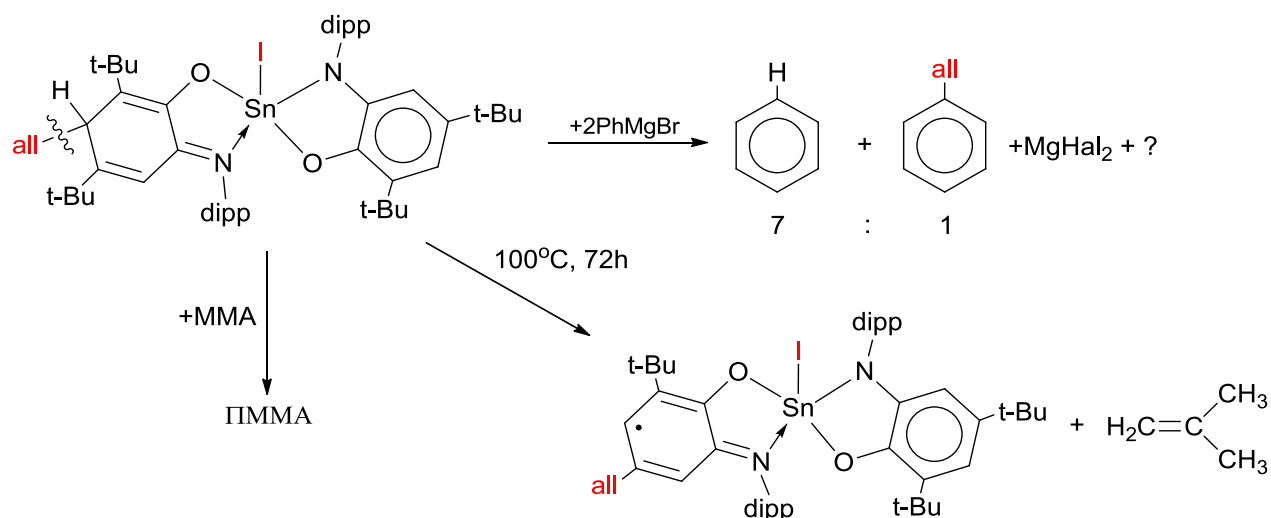
2.1.4. Реакционная способность продуктов присоединения (^RL)Sn(AP)Hal

Анализ данных рентгеноструктурного анализа для комплексов **4** и **9** выявил, что образовавшаяся связь C-C между атомом углерода аллильной группы и атомом углерода *o*-иминохинонового кольца достаточно велика – 1.60-1.61 Å. В то же время длина классической одинарной связи между sp^3 -гибридизованными атомами углерода составляет 1.54 Å. Данный факт наводит нас на мысль, что рассматриваемая нами связь C-C может быть достаточно лабильной и активной в химических превращениях.

Для проверки этого предположения была проведена реакция комплекса **4** с двумя эквивалентами PhMgBr с целью получения продукта кросс-сочетания – аллилбензола. Реакция протекает в течение двух часов при комнатной температуре в среде THF. Хромато-масс-спектрометрический анализ жидкой фазы указал на наличие в реакционной смеси бензола и аллилбензола в соотношении 7:1. Столь неожиданный результат можно объяснить, по всей видимости, высокой подвижностью протона при sp^3 -гибридизованном атоме углерода *o*-иминохинонового кольца по сравнению с аллильной группой.

Дальнейшие исследования реакционной способности такого типа производных показали, что они оказались термически неустойчивы. При термолизе комплекса **4** в толуоле при 90°C в течение 3 суток в газовой фазе над реакционной смесью был обнаружен изобутилен, а в спектре ЭПР реакционной смеси появился изотропный сигнал, характерный для моно-*o*-иминосемихинолятов олова(IV). На основании наблюдаемых продуктов реакции можно предположить, что за превращения отвечает лабильная связь углерод-углерод. Нагревание раствора способствует гомолитическому разрыву связи C-C с последующим образованием двух радикальных частиц – $\text{all}^\bullet$ и $(^{\text{dipp}}\text{imSQ})\text{Sn}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Cl}$. Далее, аллильный радикал атакует молекулу металлокомплекса с вытеснением из *o*-иминохинонового кольца *трет*-бутильного радикала, который превращается в изобутилен, обнаруженный в газовой фазе. Появление аллильного радикала при термолизе может быть также подтверждено тем фактом, что при нагревании комплекса **4** в среде метилметакрилата (ММА) происходит радикальная полимеризация последнего с образованием полимера ПММА. Стоит отметить, однако, что степень конверсии в данном случае не превышала 40%. Результаты рассмотренных превращений представлены на схеме 2.8.

Схема 2.8



2.2. Синтез, изучение строения и свойств низковалентных производных олова на основе *N*-замещённых *o*-аминофенолов

2.2.1. Теоретические аспекты электронного строения тяжёлых аналогов карбенов

Тяжёлые аналоги карбенов — силлилены, гермилены, станнилены и плумбилены (также металлены) — это синглетные производные двухвалентного кремния, германия, олова и свинца (E). В основном состоянии металлены содержат неподелённую пару электронов и вакантную *p*-орбиталь при атоме металла. Тяжёлые аналоги карбенов являются ключевыми интермедиатами в многочисленных реакциях и промышленно важных процессах. В целом, металлены являются более значимыми производными в химии элементов 14 группы, чем карбены в органической химии. Гермилены и станнилены впервые были рассмотрены в качестве аналогов карбенов в 60-х годах, в работах Вольпина [115] и позже Нефёдова [116]. Несмотря на то, что незамещённые гермилены и станнилены являются высокореакционными частицами, которые могут быть охарактеризованы только низкотемпературными спектроскопическими

исследованиями либо по продуктам их превращений [117], использование объемных заместителей, содержащих в своем составе гетероатомы (N, O, S), значительно стабилизирует двухвалентное состояние исследуемых элементов [118-120]. Благодаря своей электронной структуре данные аналоги карбенов способны образовывать комплексы с кислотами и основаниями Льюиса. Более того, подобно карбенам, металлены могут быть использованы в качестве лигандов в комплексах с переходными металлами.

Как правило, карбены и их аналоги являются нейтральными производными с двумя ковалентными связями $E^{II}-R$ и шестью электронами в валентной оболочке атома. Спаривание неподелённых электронов при атоме E на sp^2 -орбитали приводит к основному синглетному состоянию с искаженной геометрией ER_2 фрагмента. Если же эти электроны не спарены, то это приводит к триплетному основному состоянию с двумя вырожденными p_x и p_y орбиталями и линейной конфигурации ER_2 фрагмента. Возбужденное синглетное состояние с двумя антиферромагнитно связанными неспаренными электронами также возможно для карбенов и их аналогов (рисунок 2.14.).

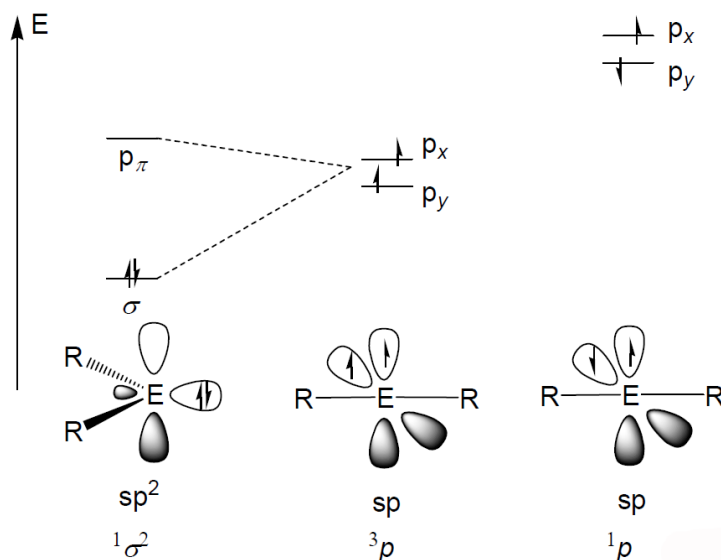


Рисунок 2.14. Электронная конфигурация карбенов и их аналогов.

Синглетные карбены и их аналоги обладают амфифильными характером из-за наличия неподеленной электронной пары и вакантной p -орбитали у атома E. Введение в координационную сферу атома E π -электронов донорных групп (OR,

SR, NR₂, PR₂) повышает разницу между основным и возбужденным электронными состояниями за счет мезомерного эффекта, и регибридизация из sp^2 -состояния становится в этом случае энергетически невыгодной. Вследствие этого дигалокарбены демонстрируют только основное синглетное состояние $^1\sigma^2$, а моногалоген-замещённые карбены способны термически возбуждаться $^1\sigma^2 \rightarrow ^3p$ за счет малой разницы энергий между σ - и p -орбиталями. Практически все аналоги карбенов демонстрируют $^1\sigma^2$ синглетное основное состояние за редким исключением некоторых силлиленов, в которых объемистые заместители способствуют увеличению угла R–Si–R почти до 180° [121].

Валентные ns и np электроны играют важную роль в химии элементов главных групп, аналогично d -электронам в химии переходных металлов. На рисунке 2.15. показаны радиусы атомных орбиталей (максимальная электронная плотность), рассчитанные для элементов 14 группы [122]. Следует отметить, что валентные ns и np атомные орбитали демонстрируют большую разницу в своих размерах для более тяжелых атомов (Si, Ge, Sn, Pb), в то время как размеры $2s$ и $2p$ орбиталей атома углерода практически равны. Это способствует тому, что тяжелые атомы имеют меньшую тенденцию к образованию sp -гибридных орбиталей с высоким p -характером и предпочитают сохранить ns^2np^2 электронную конфигурацию, в отличие от атома углерода (рисунок 2.15.).

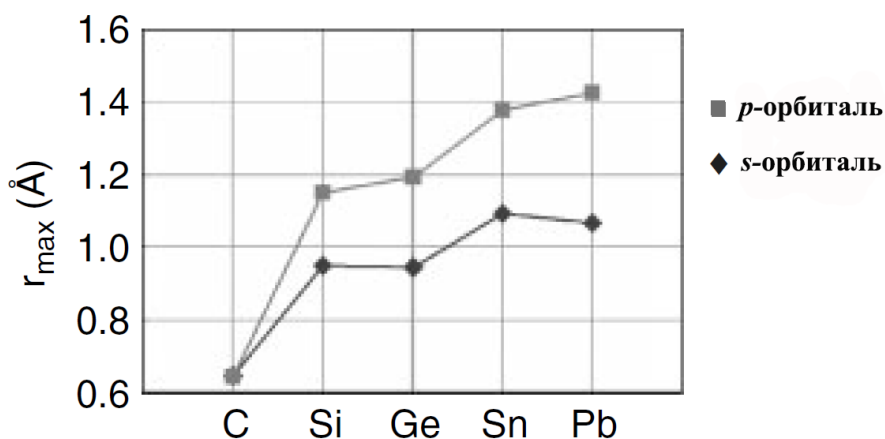


Рисунок 2.15. Размеры валентных ns и np атомных орбиталей элементов 14 группы.

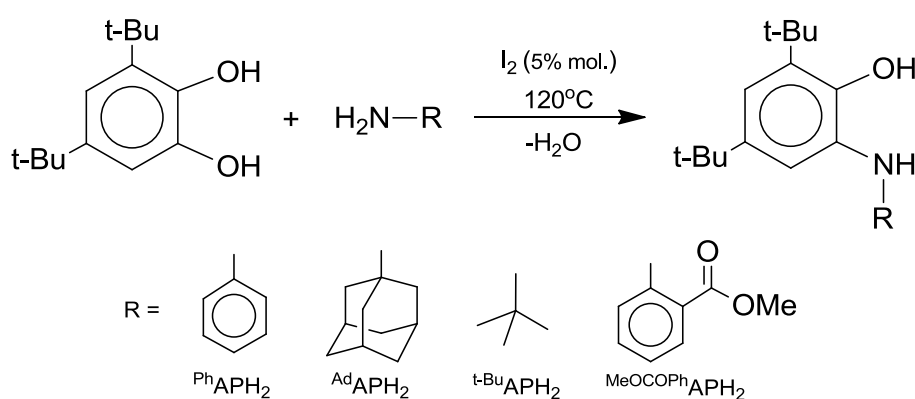
В настоящее время известно большое количество стабильных силлиленов, гермиленов, станниленов и плюмбиленов на основе различных гетероциклов.

Варьирование гетероатомов в хелатных фрагментах различных металленов позволяет производить тонкую настройку стерической загруженности и, как следствие, их реакционной способности. Наиболее изученными на данный момент являются комплексы на базе N,N- O,N- и O,O-хелатов. Упомянутые выше лиганды являются редокс-активными, что значительно расширяет реакционную способность соединений данного типа. В частности, они являются удобными объектами для ЭПР исследований.

2.2.2. Синтез N-алкил(арил)-замещённых o-аминофенолов

Исследуемые o-аминофенолы общей формулы $^R\text{APH}_2$ были получены по оригинальной методике сплавлением в инертной атмосфере эквимольных количеств 3,5-ди-*трет*-бутил-замещённого пирокатехина (3,5-CatH₂) и соответствующего амина R-NH₂ при 120°C в присутствии каталитического количества йода (схема 2.9). Данный способ не требует использования растворителей и позволяет получать необходимые o-аминофенолы с высокими выходами (>80%). Все полученные лиганды являются кристаллическими веществами и устойчивы на воздухе в твердом состоянии.

Схема 2.9

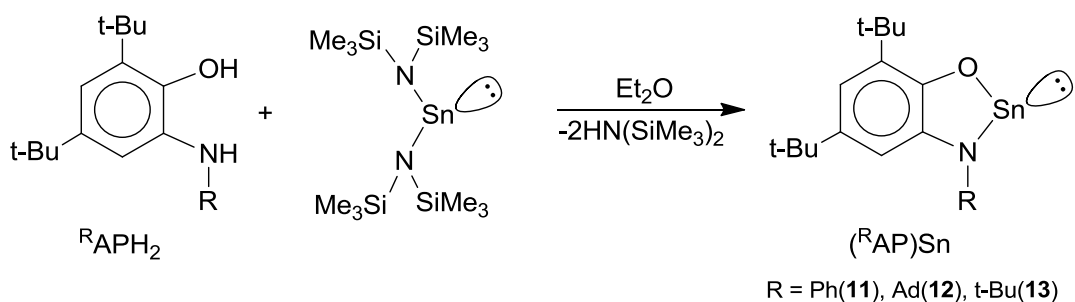


2.2.3. Синтез станниленов на основе o-аминофенолов[123]

Для синтеза станниленов использована реакция элиминирования амина (схема 2.10) между соответствующим o-аминофенолом и бис-(бис-

(триметилсилил)амидом олова(II) [124]. Взаимодействие реагентов легко проходит в течение часа при комнатной температуре в Et₂O с высокими выходами (>80%). Окраска реакционной смеси в ходе реакции во всех случаях изменяется с бледно-желтой на интенсивно оранжевую. Взаимодействие приводит к образованию диамагнитных кристаллических продуктов **11-14** желто-оранжевого цвета. Все полученные станнилены чувствительны к кислороду и влаге воздуха.

Схема 2.10



Кристаллическая структура полученных станниленов **11-13** была изучена при помощи метода РСА (рисунки 2.16. – 2.18.). Значения избранных длин связей и валентных углов в комплексах представлены в таблице 2.3. Согласно данным РСА, станнилены **11-13** димеризуются в твердом состоянии посредством сильных межмолекулярных контактов Sn...N (2.31-2.35 Å) (сумма ковалентных радиусов Sn и N = 2.21 Å [105]). Вакантная *p*-орбиталь при атоме олова выступает в качестве сильной кислоты Льюиса по отношению к неподелённой паре атома азота соседней молекулы. Данное свойство определяет агрегационный характер станниленов [36-42]. Примечательно, что полученный ранее станнилен ^{dipp}APSn (**10**) на основе более стерически-загруженного ^{dipp}imQ димеризуется посредством межмолекулярных Sn...O контактов [22]. Таким образом можно заключить, что при переходе к менее объёмистым заместителям при атоме азота происходит изменение характера димеризации комплексов с Sn...O на Sn...N.

Атом олова имеет искаженное тригонально-пирамидальное лигандное окружение. Атомы O(1), N(1) и N(1A) RAP лиганда образуют основание пирамиды. Неподелённая пара электронов занимает место в вершине пирамиды. Плоскости *o*-амидофенолятных лигандов практически параллельны друг другу.

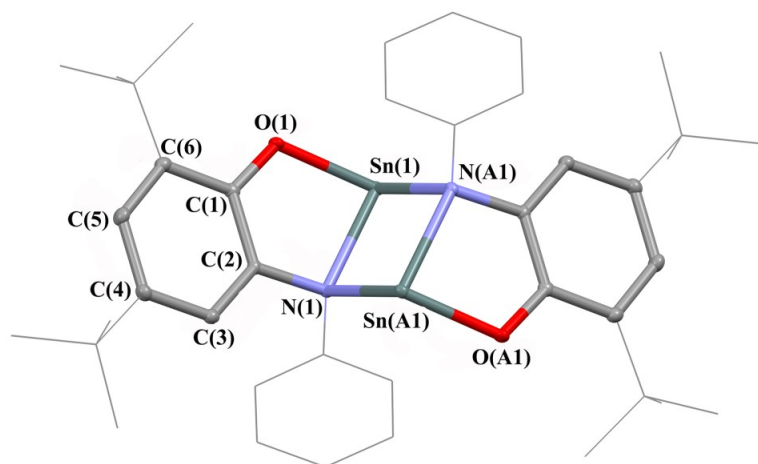


Рисунок 2.16. Молекулярная структура комплекса **11**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Здесь и на рисунках 2.17–2.21 атомы водорода не показаны.

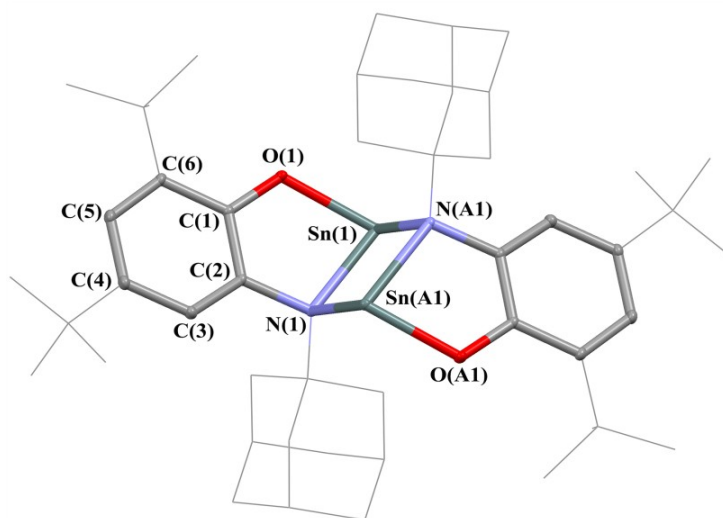


Рисунок 2.17. Молекулярная структура комплекса **12**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности.

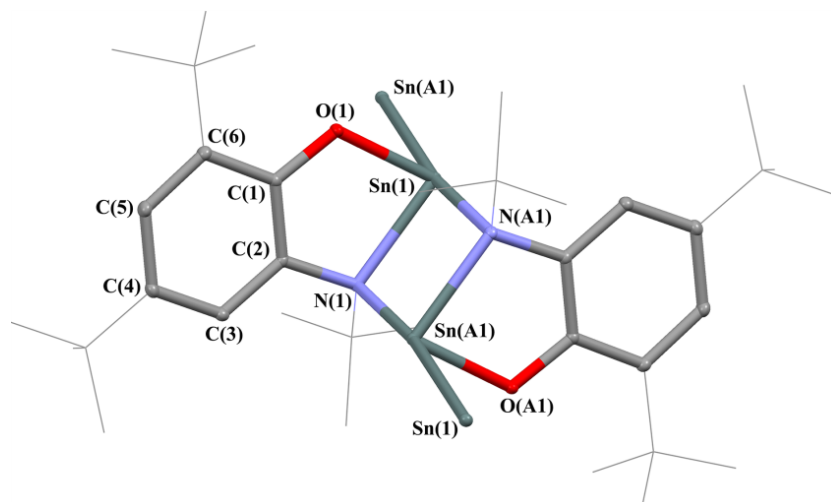
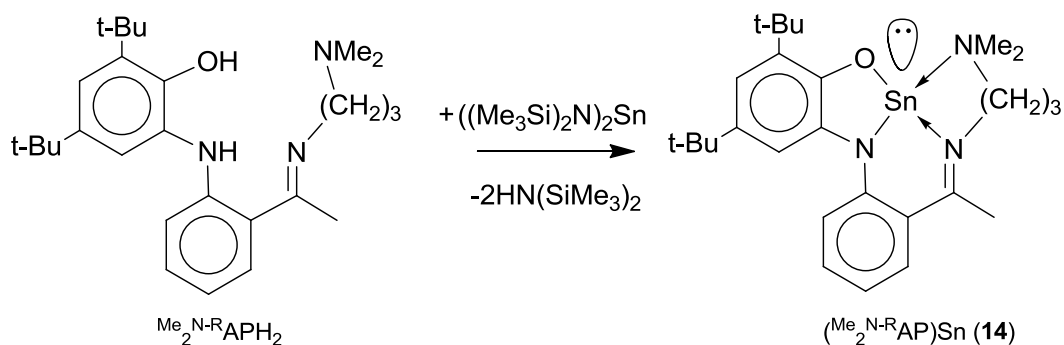


Рисунок 2.18. Молекулярная структура комплекса **13**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности.

Станнилен **14** на основе *o*-аминофенола $\text{Me}_2^{\text{N-R}}\text{APH}_2$, содержащего дополнительные координирующие группы в N-фенильном фрагменте, также был получен по реакции бис-(бис-(триметилсилил)амида олова(II) с *o*-аминофенолом (схема 2.11).

Схема 2.11



Согласно данным РСА, в отличие от производных **11-13**, комплекс **14** мономерен в кристалле (рисунок 2.19.). В данном случае атом низковалентного олова заполняет свою координационную сферу за счет образования двух внутримолекулярных донорно-акцепторных связей $\text{Sn} \cdots \text{N}$ с атомами азота в N-фенильном фрагменте.

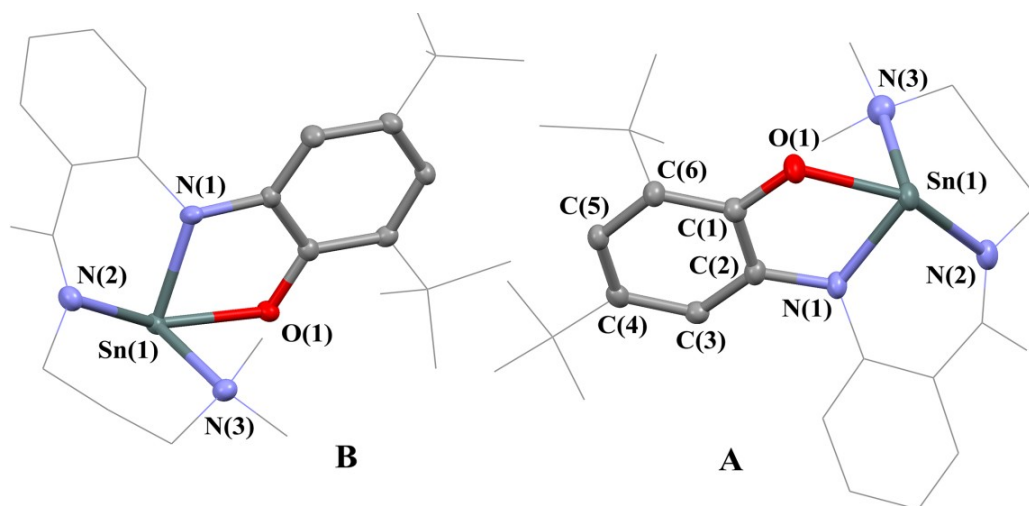


Рисунок 2.19. Молекулярные структуры двух стереоизомеров (А) и (В) комплекса **14**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности.

Атом олова в продукте **14** имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение. Атомы O(1) и N(2) находятся в апикальных позициях, а атомы N(1), N(3) и неподелённая пара электронов образуют основание пирамиды. В элементарной ячейке **14** присутствуют оба стереоизомера (А и В), длины связей и

валентные углы в которых близки по значению. В таблице 2.3 приведены данные для одного из энантиомеров (A). Длины связей C(1)–O(1) Å и C(2)–N(1) в комплексах **11–14** лежат в интервале, характерном для дианионной формы редок-активного лиганда [104]. Расстояния C–C в шестичленном углеродном кольце (~1.40 Å) близки к ароматическим. Величины связей Sn(1)–N(1) и Sn(1)–O(1) сравнимы с таковыми в известных *o*-амидофенолятах олова [22, 67].

В кристаллических структурах полученных станниленов **11–13** имеются некоторые любопытные особенности упаковки: помимо сильного Sn···N взаимодействия, обеспечивающего димеризацию, в упаковке комплекса **11** наблюдаются слабые межмолекулярные контакты Sn···η⁶-C₆ (p-π контакт равный 3.373 Å) между атомами олова и фенильными кольцами соседних димеров (рисунок 2.20.). Подобные слабые (Sn···арил) взаимодействия известны для производных олова(II) [40]. Ещё более интригующим оказался то факт, что в ряду станниленов **11–13** нами обнаружен короткий контакт металл-металл Sn···Sn между соседними димерами. В случае производных (^{Ph}AP)Sn (**11**) и (^{Ad}AP)Sn (**12**) длина контакта составляет 3.548 Å и 3.536 Å соответственно, а для наименее стерически загруженного (^{t-Bu}AP)Sn (**13**) этот эффект оказался наиболее выраженным и расстояние Sn···Sn равно всего 3.346 Å. Полученные величины значительно короче двойного ван-дер-ваальсова радиуса ионов олова, равного 4.4 Å [105], и лишь немногим больше двойного ковалентного радиуса (3.26 Å).

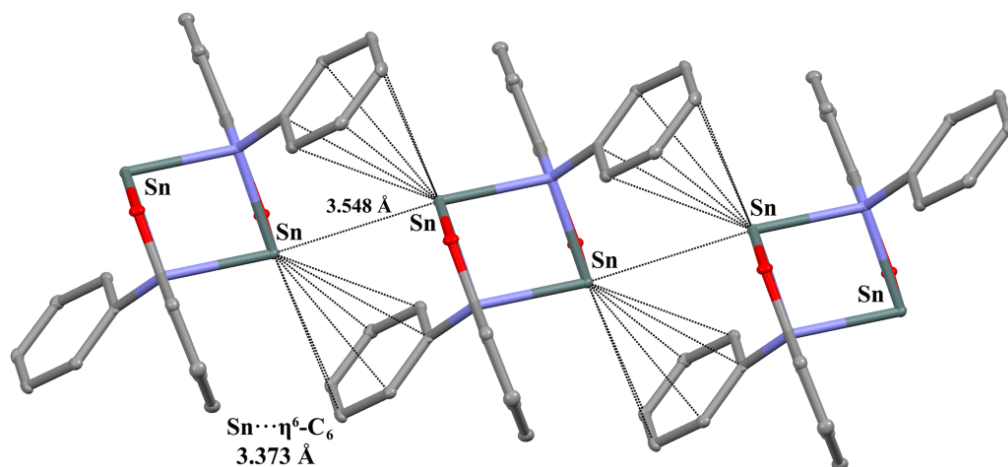


Рисунок 2.20. Межмолекулярные контакты в кристаллической упаковке комплекса **11**.

Молекулы комплекса **13** образуют одномерные цепочки в кристалле (рисунок 2.21). Для установления наличия возможного связывания между атомами олова нами были выполнены квантово-химические расчеты (DFT B3LYP/def2svp) для тетрамерного фрагмента кристаллической упаковки $[(^t\text{-BuAP})\text{Sn}]_4$. Действительно, при анализе молекулярных орбиталей (МО), была обнаружена каноническая орбиталь ВЗМО-11 (-7,56 эВ), отвечающая за связывание между двумя атомами металла. Характер взаимодействия между атомами был установлен при помощи NBO (Natural Bond Orbital) анализа. Согласно NBO неподелённая электронная пара одного атома Sn (характер орбитали – s(89.94%), p(10.05%)), взаимодействует с вакантной орбиталью (характер орбитали – s(2.01%), p(97.83%)) атома олова из соседнего димера, и наоборот.

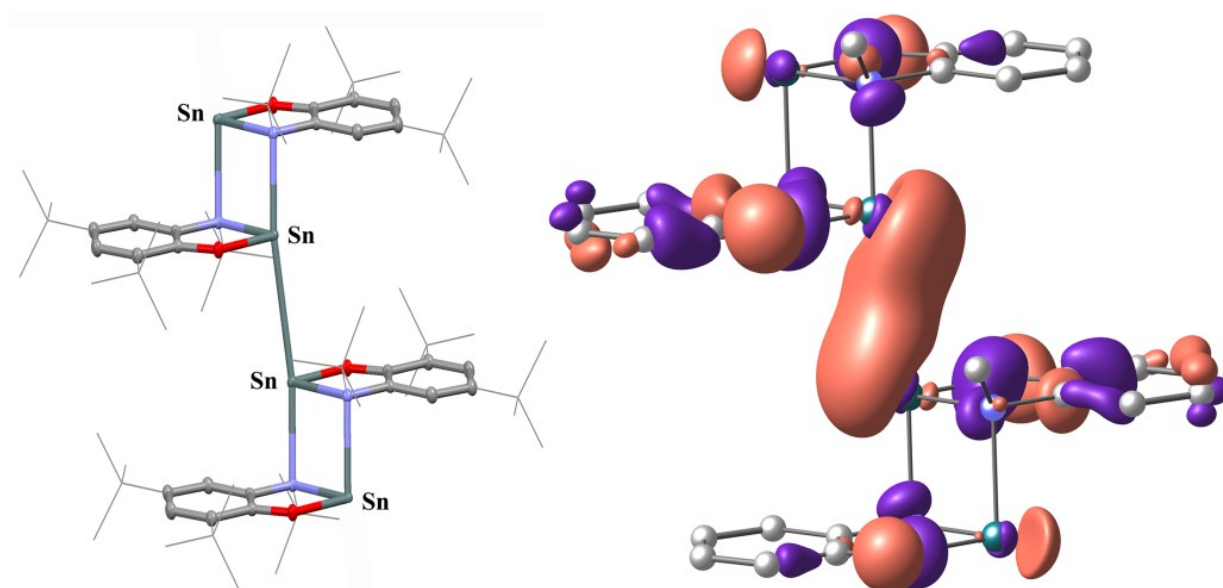


Рисунок 2.21. Фрагмент одномерного мотива в кристаллической упаковке **13** (слева). Вид молекулярной орбитали ВЗМО-11, согласно расчетам методом DFT B3LYP/def2svp. (справа).

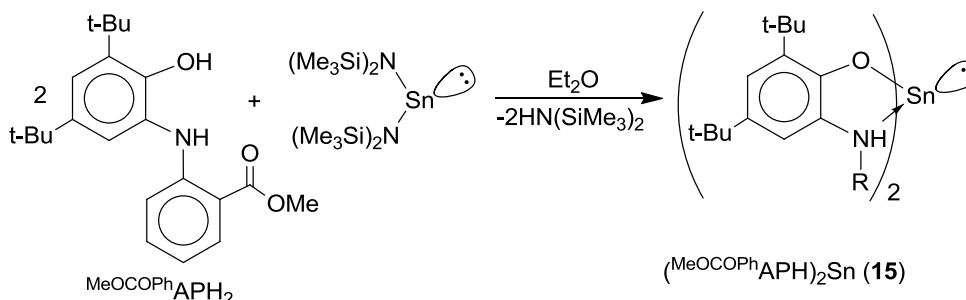
Важно отметить, что отличной от рассмотренных выше *o*-аминофенолов реакционной способностью обладает лиганд на основе метилантранилатного заместителя при атоме азота – MeOCOPhAPh_2 .

Таблица 2.3. Значения избранных длин связей (Å) и углов (°) для комплексов **11–14**

Связь, Å	11	12	13	14
Sn(1)-O(1)	2.0438(11)	2.0538(6)	2.0494(8)	2.134(2)
Sn(1)-N(1)	2.2583(12)	2.2425(7)	2.2225(9)	2.127(2)
Sn(1)-N(A1)	2.3514(13)	2.3142(7)	2.3136(9)	-
Sn(1)-N(2)	-	-	-	2.524(3)
Sn(1)-N(3)	-	-	-	2.443(3)
O(1)-C(1)	1.3546(18)	1.3489(10)	1.3516(13)	1.351(3)
N(1)-C(2)	1.451(2)	1.4624(11)	1.4537(13)	1.417(3)
C(1)-C(2)	1.404(2)	1.4134(12)	1.4062(14)	1.409(4)
C(1)-C(6)	1.410(2)	1.4154(12)	1.4153(15)	1.417(4)
C(2)-C(3)	1.397(2)	1.3996(12)	1.3980(15)	1.399(4)
C(3)-C(4)	1.382(2)	1.3925(12)	1.3829(15)	1.385(4)
C(4)-C(5)	1.405(2)	1.3980(13)	1.4005(16)	1.400(4)
C(5)-C(6)	1.393(2)	1.4001(13)	1.3904(15)	1.393(4)
Углы, °				
O(1)-Sn(1)-N(1)	78.65(4)	80.11(3)	79.78(3)	77.18(8)
O(1)-Sn(1)-N(1A)	101.10(4)	100.82(3)	97.08(3)	-
C(1)-O(1)-Sn(1)	117.25(9)	115.97(5)	115.93(6)	114.84(18)
C(2)-N(1)-Sn(1)	107.60(9)	106.29(5)	107.39(6)	112.97(19)

Реакция с силиламидом олова не приводит к образованию монолигандного *o*-амидофенолятного станнилена ни при соотношении реагентов 1:1, ни при двукратном избытке $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{Sn}$ (схема 2.12). По окончании реакции из реакционной смеси были выделены прозрачные кристаллы бис-*o*-аминофенолята двухвалентного олова – $(^{\text{MeOCOPh}}\text{APH})_2\text{Sn}$ (**15**). Данный факт обусловлен, по всей видимости, низкой активностью протона при атоме азота – находящаяся в *орто*-положении N-фенильного заместителя карбонильная группа способствует делокализации протона по системе сопряженных связей и значительно ограничивает его реакционную способность.

Схема 2.12



Кристаллическая структура комплекса была изучена при помощи РСА (рисунок 2.22.), согласно данным которого атом олова в соединении **15** имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение. Атомы N(1) и N(2) находятся в апикальных позициях, а атомы O(1), O(4) и неподелённая пара электронов образуют основание пирамиды. В данном случае атом низковалентного олова дополняет свою координационную сферу за счет образования двух внутримолекулярных донорно-акцепторных связей $\text{Sn}\cdots\text{N}$ с атомами азота новых *o*-аминофенолятных лигандов.

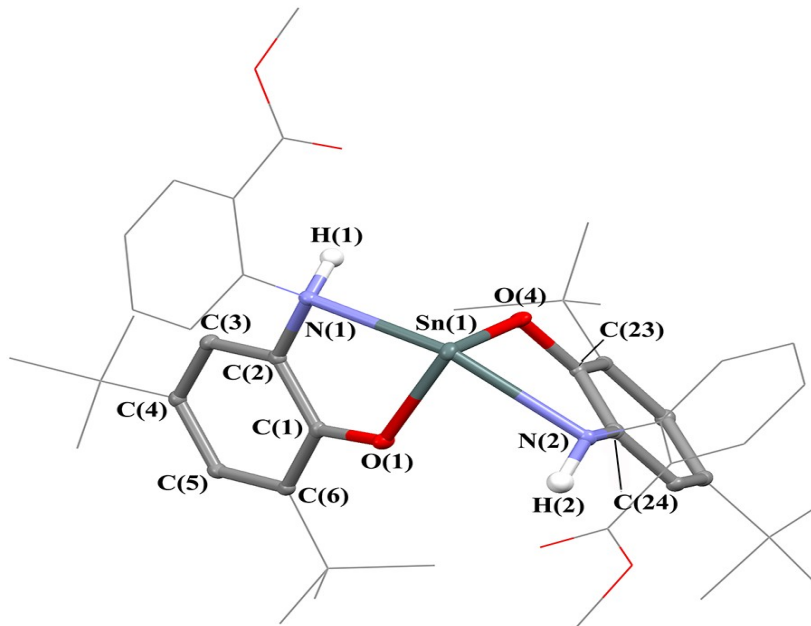


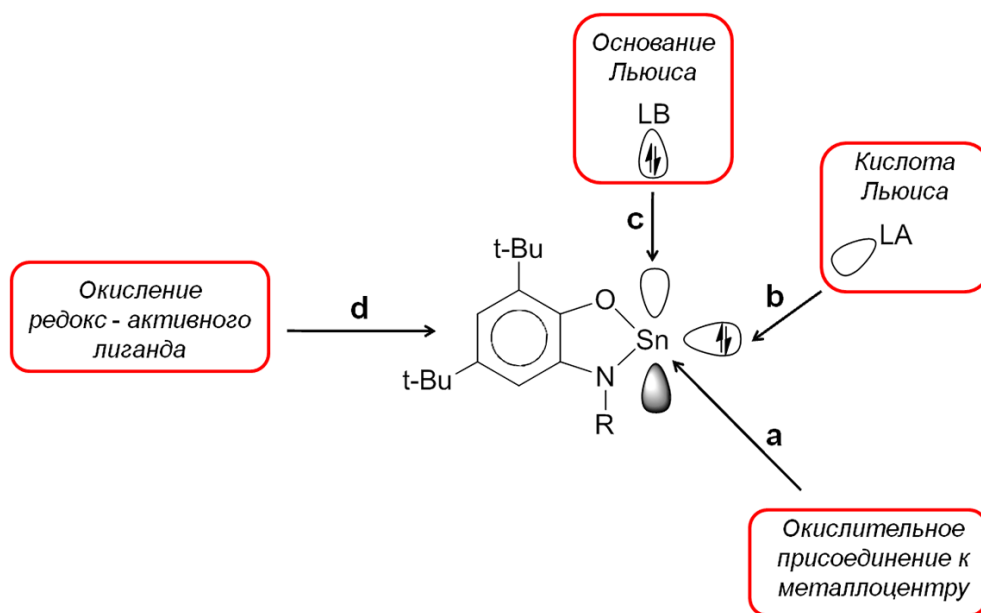
Рисунок 2.22. Молекулярная структура комплекса **15**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода, за исключением H(1) и H(2), не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Sn(1)-O(1) 2.0734(9), Sn(1)-O(4) 2.0760(9), Sn(1)-N(2) 2.4832(10), Sn(1)-N(1) 2.4971(10), O(1)-C(1) 1.3511(15), O(4)-C(23) 1.3470(15), N(1)-C(2) 1.4488(17), N(2)-C(24) 1.4544(16), O(1)-Sn(1)-O(4) 92.01(4), N(2)-Sn(1)-N(1) 144.20(4).

Длины связей C(1)–O(1) 1.3511(15) Å, O(4)–C(23) 1.3470(15) Å, N(1)–C(2) 1.4488(17) Å и N(2)–C(24) 1.4544(16) Å в комплексе **15** характерны для дианионного состояния *o*-иминохинонового лиганда [104]. Связи C–C обоих лигандов являются ароматическими (~1.41 Å). Расстояния Sn(1)–O(1) 2.0734(9) Å и Sn(1)–O(4) 2.0760(9) Å типичны для *o*-амидофенолятных комплексов олова [22, 67]. Длины связей Sn(1)–N(1) и Sn(1)–N(2) значительно больше суммы ковалентных радиусов атомов олова и азота (2.12 Å) [105] и равны 2.4971(10) Å и 2.4832(10) Å соответственно, что позволяет отнести их к донорно-акцепторным. Пирамидализация атома азота, по сравнению с практически плоской геометрией в случае *o*-амидофенолятов металлов, объясняется наличием при нем протона, что указывает на *o*-аминофенолятную форму лиганда.

2.2.4. Реакционная способность *o*-амидофенолятных комплексов олова(II)[123]

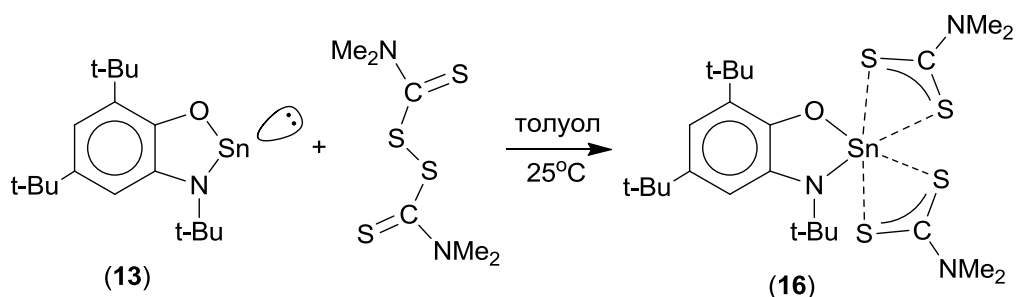
Изучаемые в данном разделе *o*-амидофенолятные комплексы олова(II) могут проявлять множественную реакционную способность: а) низковалентный атом олова Sn(II) может быть вовлечен в реакции окислительного присоединения с образованием производных Sn(IV); б) станнилен способен донировать неподелённую пару электронов на кислоты Льюиса, такие как переходные металлы; в) вакантная *p*-орбиталь при атоме олова обуславливает льюисово-кислотные свойства подобных соединений; г) редокс-активный лиганд, который может быть вовлечен в редокс-превращения без изменения степени окисления металла (схема 2.13).

Схема 2.13



Путь (а): окислительное присоединение. Гомолитический разрыв связи является удобным способом исследования лиганд-центрированной реакционной способности металлокомплексов на основе редокс-активных лигандов. Дисульфиды являются универсальными реагентами для изучения данного типа превращений [125-128]. Так, нами было установлено, что комплекс **13** не реагирует с Ph_2S_2 даже при нагревании, однако легко взаимодействует с эквимольным количеством тетраметилтиурамдисульфида (ТМТДС) с образованием фиолетового кристаллического диамагнитного продукта **16** с высоким выходом. Реакция заканчивается в течение нескольких часов при комнатной температуре. Необходимо отметить, что при выбранных условиях проведения реакции не происходит гомолитической диссоциации связи S-S в дисульфиде, поскольку диссоциация ТМТДС происходит при $T = 130-150^\circ\text{C}$ [129]. Следовательно, изучаемый процесс сопровождается внедрением атома низковалентного олова по связи S-S с последующим образованием нового шестикоординированного комплекса олова(IV) – $(^t\text{-BuAP})\text{Sn}(\text{S}_2\text{R})_2$ (**16**) (схема 2.14). Полученный продукт оказался крайне чувствительным к кислороду и влаге воздуха.

Схема 2.14



Кристаллическая структура **16** была установлена при помощи рентгеноструктурного анализа (рисунок 2.23.). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены из смеси *n*-гексан – CH_2Cl_2 . Элементарная ячейка наряду с молекулой комплекса содержит одну молекулу CH_2Cl_2 . Однозначное определение геометрии координационного полиэдра в **16** затруднительно, поскольку её можно описать как искажённую тригональную призму либо как октаэдр. Ранее было предложено использовать торсионный угол α между координирующими центрами бидентатных лигандов для характеристики геометрии металлоцентра в гексакоординированных комплексах [130]. Параметр α равен 0° для идеальной призмы, тогда как для чистого октаэдра $\alpha = 60^\circ$. В случае соединения **16** средняя величина параметра α равна 47.3° , следовательно, координационный полиэдр корректнее описывать как искажённый октаэдр. Длины связей $\text{Sn}(1)-\text{O}(1)$ 2.0349(18) Å и $\text{Sn}(1)-\text{N}(1)$ 2.094(2) Å в продукте **16** меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов (2.09 Å для $\text{Sn}-\text{O}$, 2.1 Å для $\text{Sn}-\text{N}$ [105]) и близки к таковым в *o*-амидофенолятах олова(IV) [22, 67].

Расстояния $\text{C}(1)-\text{O}(1)$ 1.358(3) Å и $\text{C}(2)-\text{N}(1)$ 1.403(3) Å лежат в интервале, характерном для дианионной формы *o*-иминохинонового лиганда [104]. Связи $\text{C}-\text{C}$ в шестичленном кольце близки к типично ароматическим значениям ~ 1.40 Å. Полученные метрические параметры указывают на дианионное состояние редокс-активного лиганда в **16**. Каждый дитиокарбаматный фрагмент бидентатно хелатирует металлоцентр, образуя четырёхчленные циклы $\{\text{CS}_2\text{Sn}\}$. Углы $\text{S}-\text{Sn}-\text{S}$ внутри циклов близки к 70° . Длины связей $\text{Sn}(1)-\text{S}(1,2,3,4)$ практически равны и лежат в интервале от 2.5275(7) Å до 2.5931(7) Å. Расстояния $\text{C}-\text{S}$ в

дитиокарбаматных фрагментах имеют среднюю величину 1.726 ± 0.01 Å, что является промежуточным значением между одинарной и двойной связями сера-углерод. Этот результат указывает на значительную делокализацию заряда в рассматриваемом фрагменте [131-133].

В ^{119}Sn ЯМР спектре комплекса **16** (бензол- d_6) сигнал от иона олова проявляется при δ_{Sn} -654.8 м.д. Эта область δ_{Sn} (от -500 до -750 м.д.) характерна для гексакоординированных бис-дитиокарбаматных соединений олова(IV) [133-135].

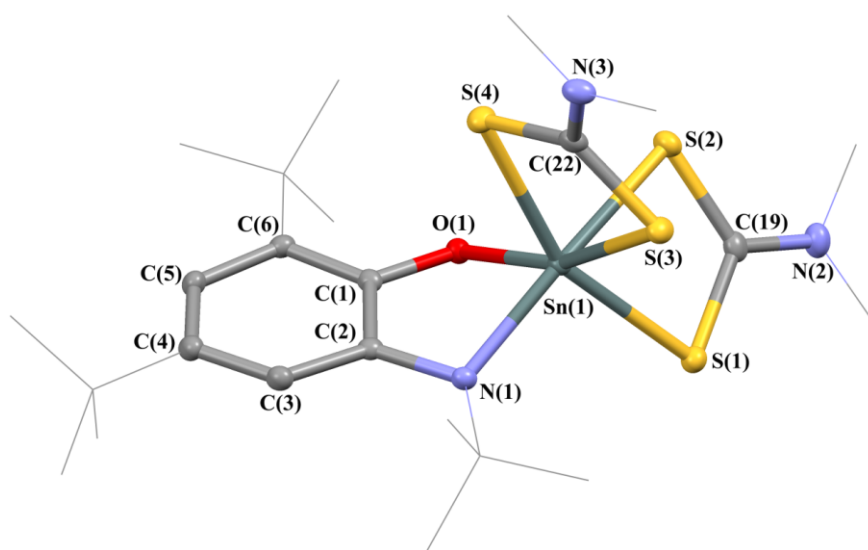
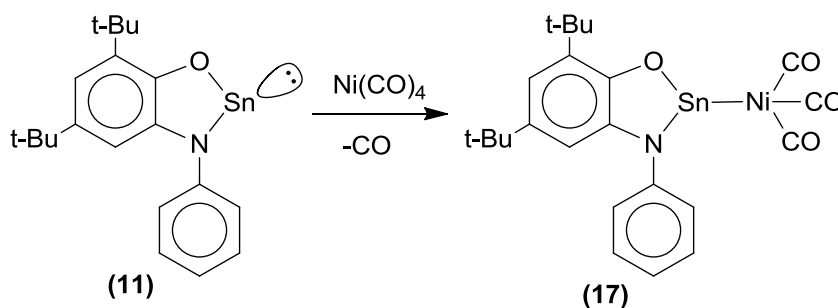


Рисунок 2.23. Молекулярная структура комплекса **16**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å): Sn(1)-O(1) 2.0349(18), Sn(1)-N(1) 2.094(2), O(1)-C(1) 1.358(3), N(1)-C(2) 1.403(3), Sn(1)-S(1) 2.5275(7), Sn(1)-S(3) 2.5500(7), Sn(1)-S(2) 2.5818(7), Sn(1)-S(4) 2.5931(7), S(1)-C(19) 1.735(3), S(2)-C(19) 1.717(3), S(3)-C(22) 1.732(3), S(4)-C(22) 1.728(3).

Путь (b): реакция с кислотами Льюиса. В литературе описаны аддукты станниленов с такими кислотами Льюиса как производные бора и алюминия [136-139]. Также имеются обширные данные о комплексообразовании низковалентных производных олова с переходными металлами [140, 141]. Зачастую такого рода производные дополнительно стабилизированы координированными молекулами растворителя. Необходимо отметить, что в данном случае станнилены выступают в качестве оснований Льюиса.

Нами были предприняты попытки синтеза подобного рода соединений на основе *o*-амидофенолятных производных олова(II). Реакция комплекса **11** с $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в растворе тетрагидрофурана сопровождается мгновенным выпадением белого творожистого осадка, нерастворимого в органических растворителях. К сожалению, идентифицировать образовавшийся продукт не удалось. Однако было установлено, что станнилен **11** достаточно легко реагирует с эквимольным количеством $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при комнатной температуре в растворе толуола (схема 2.15). Реакция сопровождается выделением монооксида углерода и заканчивается в течение 2-х суток. В ходе взаимодействия желтая окраска раствора не изменяется. В отличие от N-гетероциклических станниленов [142] взаимодействие **11** с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ приводит к образованию монозамещённого диамагнитного производного $(^{\text{Ph}}\text{AP})\text{SnNi}(\text{CO})_3$ (**17**). Образовавшийся продукт был идентифицирован ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn ЯМР исследованиями, а также методом ИК-спектроскопии. В ^1H ЯМР спектре соединения **17** наблюдается незначительное смещение всех сигналов по сравнению со спектром исходного станнилена **11**. Спектр ЯМР ^{13}C характеризуется появлением новых сигналов, принадлежащих карбонильным группам, при δ_{C} 191.4 и 195.2 м.д. Химический сдвиг иона олова в ^{119}Sn ЯМР несколько смещён относительно исходного станнилена **11** и находится в области δ_{Sn} -201.6 м.д.

Схема 2.15



Колебания карбонильных CO связей в продукте **17** проявляются в ИК-спектре как сильные полосы поглощения в интервале $1970\text{--}2080\text{ см}^{-1}$. Необходимо отметить, что подобные монозамещённые производные общего вида $\text{R}_2\text{Sn-}$

$\text{Ni}(\text{CO})_3$ образуются в реакции тетракарбонилникеля с диалкокси- [143], диалкилоловом(II) [144] и триамидостаннатным анионом [145].

К сожалению, все попытки получить кристаллы, пригодные для РСА, не увенчались успехом. Геометрия комплекса была установлена при помощи квантово-химического моделирования (DFT B3LYP/def2svp) (рисунок 2.24.). Длины связей в редокс-активном лиганде указывают на его дианионное состояние [104]. Молекула комплекса имеет слегка искаженную геометрию – угол L-Sn-Ni равен 151° .

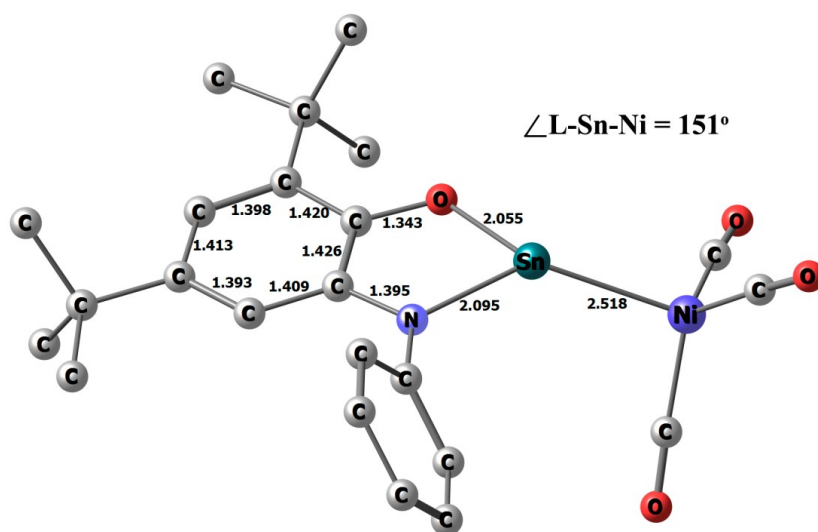


Рисунок 2.24. Оптимизированная геометрия комплекса **17** (DFT B3LYP/def2svp). Атомы водорода опущены для ясности. Длины связей приведены в (Å).

Путь (с): реакция с основаниями Льюиса. Наличие у атома олова вакантной p -орбитали обуславливает льюисово-кислотные свойства рассматриваемых станниленов и их способность взаимодействовать с соединениями, содержащими неподелённые электронные пары. Реакционная способность производных двухвалентного олова (^RAP)Sn по этому направлению обсуждалась выше – на примере станниленов, димеризация которых в кристалле осуществляется посредством межмолекулярных донорно-акцепторных Sn-O или Sn-N связей.

Представлялось интересным получить мономерный аддукт станнилена **10** с таким сильным основанием Льюиса как пиридин. Свежеприготовленный мелкокристаллический o -амидофенолятный комплекс **10** был растворён в

пиридине. Кристаллы комплекса (^{dipp}AP)Sn(Py) (**18**), пригодные для РСА, были получены из насыщенного толуольного раствора. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, геометрия координационного полиэдра в **18** наилучшим образом описывается как искаженная тригональная пирамида (рисунок 2.25.). Длины связей C(1)-O(1) (1.364 Å), C(2)-N(1) (1.403 Å), а также Sn(1)-O(1) (2.0411(7) Å) и Sn(1)-N(1) (2.0892(8) Å) сравнимы с таковыми в *o*-амидофенолятных комплексах олова [22, 67]. Величина связи Sn(1)-N(2) 2.4090(9) Å больше суммы ковалентных (2.21 Å) [105], но значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.8 Å) соответствующих элементов [105]. Данный факт говорит о донорно-акцепторной природе обсуждаемой связи. Хелатный *o*-амидофенолятный лиганд плоский. Координированная молекула пиридина практически ортогональна плоскости лиганда (93.64°). Сумма углов вокруг атома олова в комплексе **18** равна 264.4°, при этом эндоциклический угол O(1)-Sn(1)-N(1) составляет 79.8°. Эти метрические параметры указывают на формально p^3 геометрию координационного узла с невзаимодействующей, стереохимически активной неподелённой парой электронов.

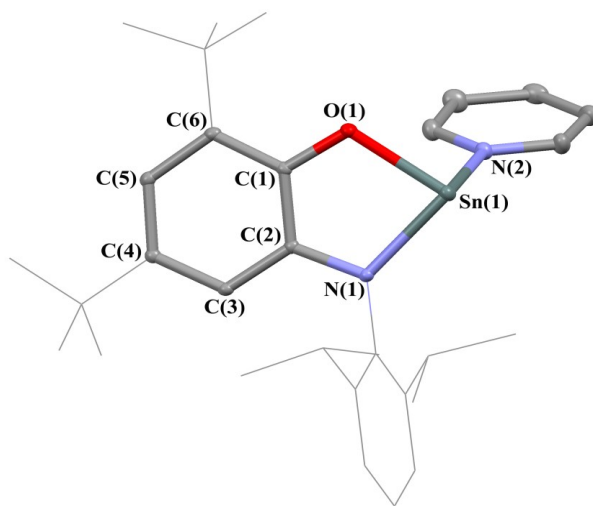


Рисунок 2.25. Молекулярная структура комплекса **18**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Sn(1)-O(1) 2.0411(7), Sn(1)-N(1) 2.0892(8), Sn(1)-N(2) 2.4090(9), O(1)-C(1) 1.3642(12), N(1)-C(2) 1.4027(12), C(1)-C(6) 1.4001(14), C(1)-C(2) 1.4215(13), C(2)-C(3) 1.3951(13), C(3)-C(4) 1.4031(13), C(4)-C(5) 1.3933(14), C(5)-C(6) 1.4103(14), O(1)-Sn(1)-N(1) 79.84(3), O(1)-Sn(1)-N(2) 84.84(3), N(1)-Sn(1)-N(2) 99.74(3), C(1)-O(1)-Sn(1) 114.78(6), C(2)-N(1)-Sn(1) 112.56(6).

Путь (d): окисление редокс-активного лиганда. Из литературных данных известно, что комплексы на основе *o*-хинонов и α -дииминов в дианионном состоянии при действии различных окислителей и свободных радикалов способны превращаться в анион-радикальные производные [128, 146, 147].

Образующиеся продукты зачастую имеют хорошо разрешенные и информативные спектры ЭПР. Это позволяет проводить мониторинг реакционных систем при помощи ЭПР-спектроскопии в процессе взаимодействия реагентов. Окисление дианионных производных редокс-активных лигандов непосредственно в координационной сфере металлов позволяет получать парамагнитные комплексы, недоступные классическими методами [148].

Как было показано ранее, станнилен **13** реагирует с ТМТДС через *путь (a)*, включающий окисление атома низковалентного олова с образованием производных олова(IV) (схема 2.14). В ходе данной реакции редокс-активный лиганд не изменяет своей степени окисления.

Нами были исследованы реакции полученных *o*-амидофенолятов олова(II) **11-14** с такими одноэлектронными окислителями как соли ртути HgHal_2 (где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а также феноксильным радикалом ($\text{RO}^\bullet$). В качестве $\text{RO}^\bullet$ был использован стабильный 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксильный радикал (далее феноксил) [149]. Следует отметить, что комплекс **14** оказался абсолютно инертным к перечисленным окислителям и более того, устойчив на воздухе в течение суток.

Было установлено, что при взаимодействии желтого раствора станнилена **11** в THF с феноксилом окраска реакционной смеси мгновенно изменялась на желто-коричневую. В спектре ЭПР не было обнаружено сигнала, отвечающего парамагнитным частицам. После обработки реакционной смеси пиридином (Py) были выделены желтые кристаллы бис-*o*-амидофенолятного комплекса четырехвалентного олова $(^{\text{Ph}}\text{AP})_2\text{Sn}^\bullet(\text{Py})_2$ (**19**). Среди побочных продуктов был обнаружен бис-фенолят $\text{Sn}(\text{OR})_2$. Согласно данным PCA (рисунок 2.26.), в шестикоординированном комплексе **19** параметр $\alpha_{\text{среднее}}$ равен 57.1° , что близко к

идеальному октаэдру ($\alpha = 60^\circ$) [130]. Молекула **19** имеет центр инверсии, который совпадает с атомом олова.

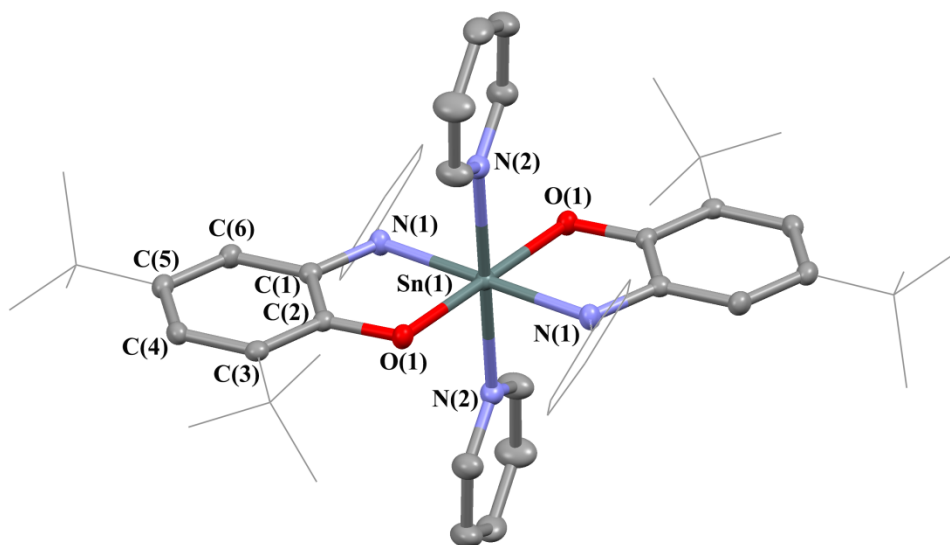


Рисунок 2.26. Молекулярная структура комплекса **19**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы ($^\circ$): Sn(1)-O(1) 2.0303(9), Sn(1)-N(1) 2.0714(11), Sn(1)-N(2) 2.2946(12), O(1)-C(2) 1.3678(15), N(1)-C(1) 1.4053(16), C(1)-C(6) 1.3930(18), C(1)-C(2) 1.4210(18), C(2)-C(3) 1.4040(18), C(3)-C(4) 1.4066(18), C(4)-C(5) 1.3942(19), C(5)-C(6) 1.3950(18), O(1)-Sn(1)-N(1) 82.80(4), N(1)-Sn(1)-N(1A) 180.0, O(1)-Sn(1)-O(1A) 180.0, O(1)-Sn(1)-N(2) 91.24(4).

Длины связей Sn(1)–O(1) 2.0303(9) Å и Sn(1)–N(1) 2.0714(11) Å меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов (2.09 Å для Sn–O, 2.1 Å для Sn–N [105]) и близки к таковым в известных *o*-амидофенолятных комплексах олова [22, 67]. Расстояния C(2)–O(1) 1.3678(15) Å и C(1)–N(1) 1.4053(16) Å лежат в интервале, характерном для дианионной формы *o*-иминохинонового лиганда [104]. Связи C–C в шестичленном кольце имеют значения, близкие к ароматическим ~ 1.40 Å. Полученные метрические параметры однозначно указывают на дианионное состояние редокс-активных лигандов в комплексе **19**.

На основании обнаруженных в реакционной смеси продуктов можно заключить, что бис-лигадный комплекс олова(IV) **19** мог образоваться из станнилена **11** только посредством симметризации двух молекул промежуточного

продукта типа ($^{\text{Ph}}\text{imSQ})\text{SnX}$. Вероятный механизм процесса будет приведен далее, на схеме 2.16. Неустойчивость подобных несимметричных парамагнитных производных характерна для элементов 14 группы [147, 150, 151].

Данное предположение было подтверждено нашими дальнейшими исследованиями реакционной способности комплексов **12** и **13** по отношению к $\text{RO}\cdot$. При переходе к N-алкильным производным нам удалось зарегистрировать сигналы от промежуточных парамагнитных производных низковалентного олова общего вида ($^{\text{R}}\text{imSQ})\text{SnOR}$ в спектрах ЭПР в растворе. Так, в условиях ЭПР-эксперимента при окислении комплекса **13** феноксилом окраска реакционной смеси становилась интенсивно зелёной, а в спектре наблюдался хорошо разрешённый сигнал, свидетельствующий об образовании соответствующего моно-*o*-иминосемихинолятного производного олова(II) ($^{\text{t-Bu}}\text{imSQ})\text{SnOR}$ (**20**) (рисунок 2.27.). Спектр полученного анион-радикального комплекса **20** представляет собой триплет (1:1:1) дублетов (1:1) дублетов (1:1). Сверхтонкая структура спектра обусловлена СТБ неспаренного электрона с двумя неэквивалентными магнитными ядрами атома водорода ^1H (99.98%, $I = 1/2$, $\mu_{\text{N}} = 2.7928$) [107] и атома азота ^{14}N (99.63%, $I = 1$, $\mu_{\text{N}} = 0.4037$) [107], кроме того, наблюдается сателлитное расщепление на магнитных изотопах олова ^{117}Sn (7.68%, $I = 1/2$, $\mu_{\text{N}} = 1.000$) и ^{119}Sn (8.58%, $I = 1/2$, $\mu_{\text{N}} = 1.046$) [107]. Параметры спектра ЭПР, наблюдаемого в ходе реакции комплекса **13** с феноксилом, а именно большие значения констант СТБ $a_{\text{i}}(^{119}\text{Sn}) = 145.0$ Э, $a_{\text{i}}(^{117}\text{Sn}) = 138.6$ Э, существенно отличаются от полученных ранее для *o*-иминосемихинолятов олова(IV) [33]. Для последних характерны более низкие величины констант СТБ $a_{\text{i}}(^{117}, ^{119}\text{Sn})$ (20-50 Э). Соединения двухвалентного олова, напротив, обычно характеризуются большими значениями констант СТБ ($a_{\text{i}}(^{117}, ^{119}\text{Sn}) \geq 90$ G) [152-154].

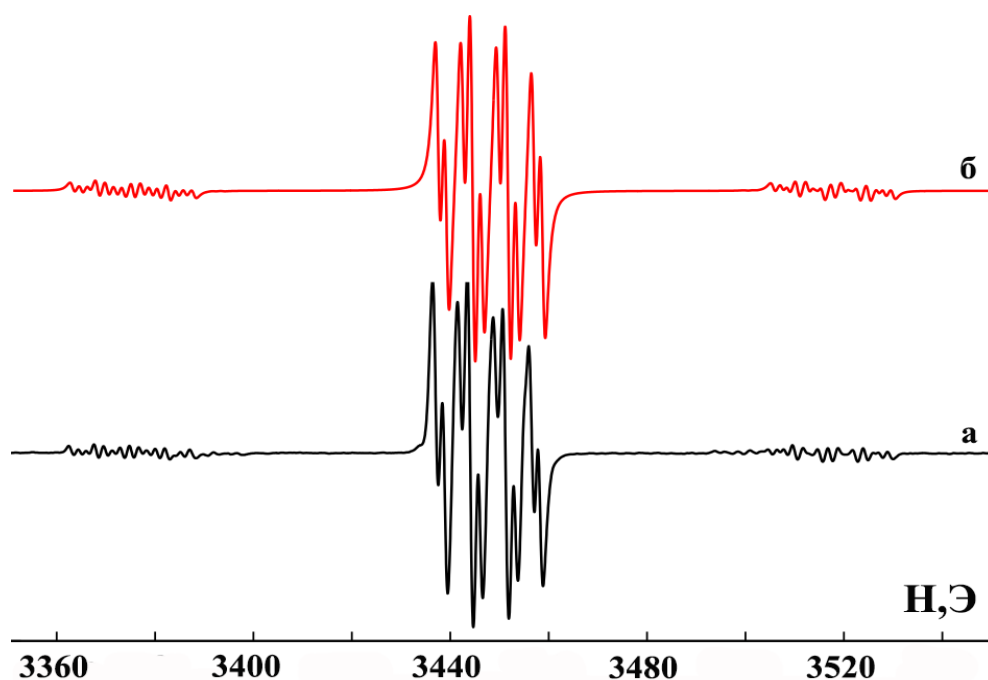


Рисунок 2.27. Изотропный спектр ЭПР комплекса **20** в THF (а – экспериментальный, б - симулированный) при 298 К. Параметры расщепления: $a_i(^1\text{H}) = 2.0$ Э, $a_i(^1\text{H}) = 5.1$ Э, $a_i(^{14}\text{N}) = 7.2$ Э, $a_i(^{119}\text{Sn}) = 145.0$ Э, $a_i(^{117}\text{Sn}) = 138.6$ Э, $g_i = 2.00082$.

Обнаруженные различия в величинах констант СТВ с магнитными изотопами металла в высоко- и низковалентном состоянии являются типичными как для олова, так и для других элементов [147, 155, 156]. На основании данных спектроскопии ЭПР можно однозначно заключить, что в реакционной смеси присутствуют частицы, содержащие *o*-иминосемихиноновый лиганд и металлоцентр в низкой степени окисления.

В ходе реакции насыщенная зелёная окраска растворов исчезает ($\sim 1,5$ ч), и раствор окрашивается в желтый цвет. Этот процесс сопровождается исчезновением в спектрах ЭПР сигнала от парамагнитных частиц. Аналогичное поведение демонстрирует станнилен **12**, реакция которого с феноксилом приводит к образованию парамагнитного производного ($^{\text{Ad}}\text{imSQ}$)SnOR (**21**) (таблица 2.5.). Таким образом, стабильность *o*-иминосемихинолятов олова(II) с N-алкильными производными оказалась выше, чем с N-арильными.

Важно отметить, что комплексы **12** и **13** способны взаимодействовать с такими окислителями, как галогениды ртути(II). В случае комплекса **12** нам удалось зарегистрировать спектры ЭПР от парамагнитных несимметричных

галогенсодержащих производных ($^{Ad}imSQ$)SnCl (**22a**) и ($^{Ad}imSQ$)SnBr (**22б**) (таблица 2.5.). Спектр ЭПР комплекса (**22б**) представлен на рисунке 2.28. Продукт с йодным заместителем зарегистрировать не удалось ввиду его быстрого превращения.

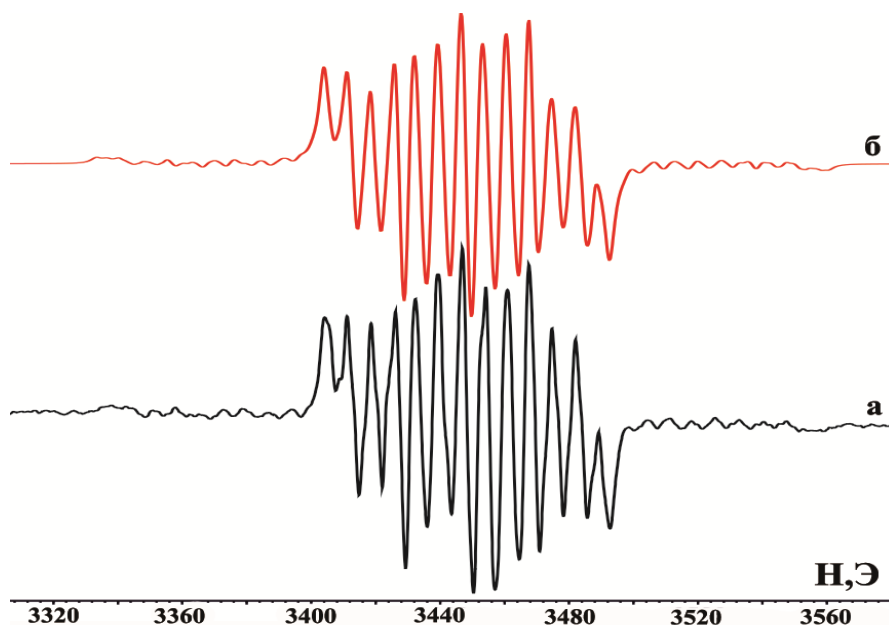
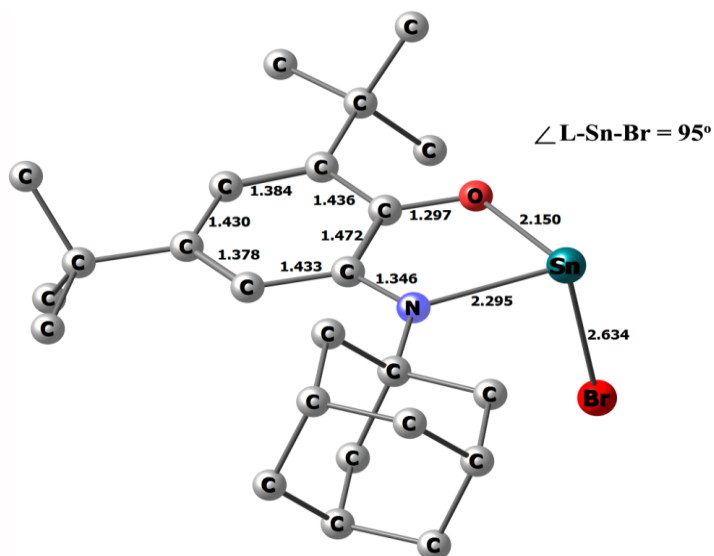


Рисунок 2.28. Изотропный спектр ЭПР комплекса **22б** (а – экспериментальный, б – симулированный) в THF при 298K. Параметры расщепления: $a_i(^1H) = 1.2$ Э, $a_i(^1H) = 5.4$ Э, $a_i(^{14}N) = 7.2$ Э, $a_i(^{81}Br) = 20.5$ Э, $a_i(^{79}Br) = 17.0$ Э, $a_i(^{119}Sn) = 138.4$ Э, $a_i(^{117}Sn) = 132.3$ Э, $g = 2.0013$.

Сверхтонкая структура спектра обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя неэквивалентными магнитными ядрами атома водорода 1H , атомом азота ^{14}N и с магнитными изотопами брома $^{79,81}Br$. Также наблюдается сателлитное расщепление на магнитных изотопах олова $^{117,119}Sn$. Столь большое значение констант СТВ с магнитными изотопами галогеновых заместителей свидетельствует о том, что $\sigma(\sigma^*)$ -орбитали Sn-Hal вносят заметный вклад в π -МО, занятую неспаренным электроном.

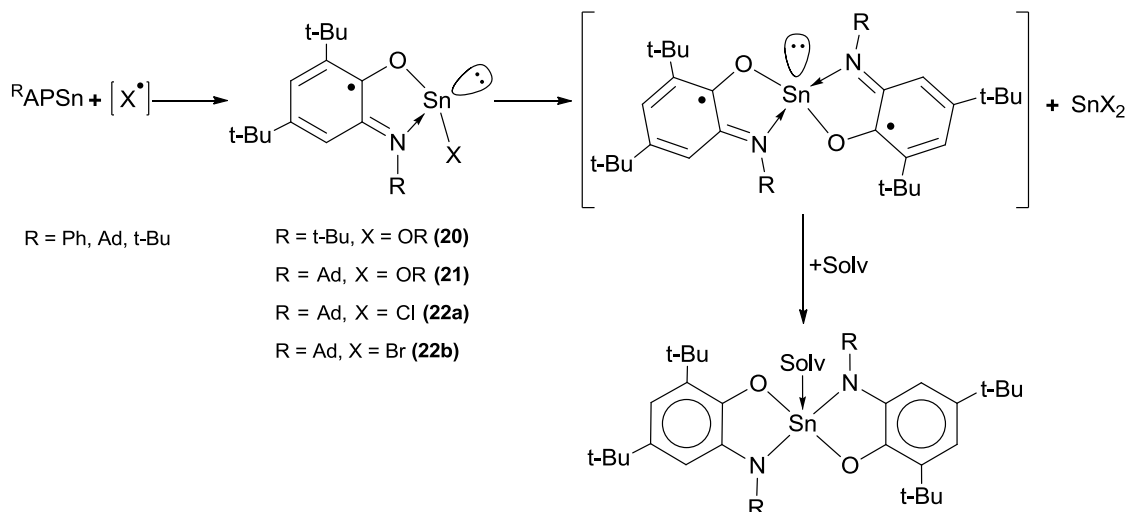
Наиболее вероятная геометрия образующегося промежуточного станнилена **22б** была предложена при помощи квантово-химического моделирования (DFT B3LYP/def2svp) (рисунок 2.29.). Атом олова в соединении **22б** имеет тригонально-пирамидальное окружение. Атом галогена практически ортогонален плоскости

редокс-активного лиганда (угол L-Sn-Br равен 95°), что обеспечивает эффективное перекрывание орбитали неспаренного электрона и $\sigma(\sigma^*)$ -орбитали Sn-Hal.



На основании полученных результатов по окислению рассматриваемых станниленов можно заключить, что образующиеся несимметричные производные олова(II) общего вида $(^R\text{imSQ})\text{SnX}$ неустойчивы в растворе. Все попытки выделить парамагнитные продукты не увенчались успехом. По окончании взаимодействия из реакционных смесей были выделены только продукты их симметризации – диамагнитные бис-*o*-амидофеноляты олова(IV) и SnX_2 (где $\text{X} = \text{Hal}, \text{OR}$). На основании данных спектроскопии ЭПР и продуктов реакций можно предложить следующий механизм окисления комплексов **11-13** (схема 2.16).

Схема 2.16



На первой стадии происходит одноэлектронное окисление исходного станнилена с образованием парамагнитного производного олова(II) общего вида $(^R\text{imSQ})\text{SnX}$. Комплексы такого рода неустойчивы в растворе и симметризируются с образованием бирадикальных продуктов типа $(^R\text{imSQ})_2\text{Sn}^{\text{II}}$ и диамагнитных SnX_2 . На последней стадии в присутствии сольватирующих растворителей (THF, Py) производные $(^R\text{imSQ})_2\text{Sn}^{\text{II}}$ претерпевают внутримолекулярный редокс-процесс, заключающийся в окислении металлоцентра до четырёхвалентного состояния и переходе редокс-активных лигандов в дианионную форму. Важно отметить, что данный переход является фактически редокс-изомерным – $(^R\text{imSQ})_2\text{Sn}^{\text{II}} \leftrightarrow (^R\text{AP})_2\text{Sn}^{\text{IV}}$. Изучению подобных внутримолекулярных окислительно-восстановительных превращений посвящен следующий раздел настоящей диссертации.

2.3. Изучение редокс-изомерных превращений в комплексах элементов 14 группы на основе о-иминохиноновых лигандов

2.3.1. Теоретическое моделирование потенциально редокс-изомерных систем в ряду бис-лигандных производных элементов Si, Ge, Sn и Pb [157]

Редокс-изомерия, так же именуемая валентной таутомерией (ВТ), представляет собой уникальный феномен, наблюдаемый в координационных соединениях переходных металлов [158-163]. Он обусловлен обратимым переносом электрона между редокс-активным лигандом (или лигандами) и металлом в результате внешних воздействий: температура, давление, облучение светом, электрическое поле. Как правило, этот процесс сопровождается изменением магнитных свойств комплексов: появлением/исчезновением локализованных на редокс-активных лигандах неспаренных электронов и изменением спинового состояния металла. Такие превращения легко достижимы в комплексах переходных элементов. Основным требованием для осуществления термически наведённого ВТ превращения является достаточно низкий энергетический барьер (около 10 ккал/моль) между двумя изомерами.

Феномен редокс-изомерии был впервые обнаружен Пьерпонт (Pierpont) в 1980 году в октаэдрическом комплексе кобальта на основе замещённого *о*-хинона [158]. Два года позднее аналогичный эффект был обнаружен Абакумовым в тетракоординированном комплексе меди [164]. К настоящему моменту ВТ превращения известны для большого числа комплексов переходных металлов, таких как Cr [165], Mn [166], Fe [167], Co [168-171], Ni [172], Ru [173, 174], Rh [163, 175, 176], Ir [177], и Cu [178, 179] в растворе и в твердом состоянии. Недавно группой И.Л. Федюшкина был продемонстрирован редкий пример редокс-изомерного превращения в иттербиевом комплексе на основе дииминоаценафтенowego лиганда [180, 181].

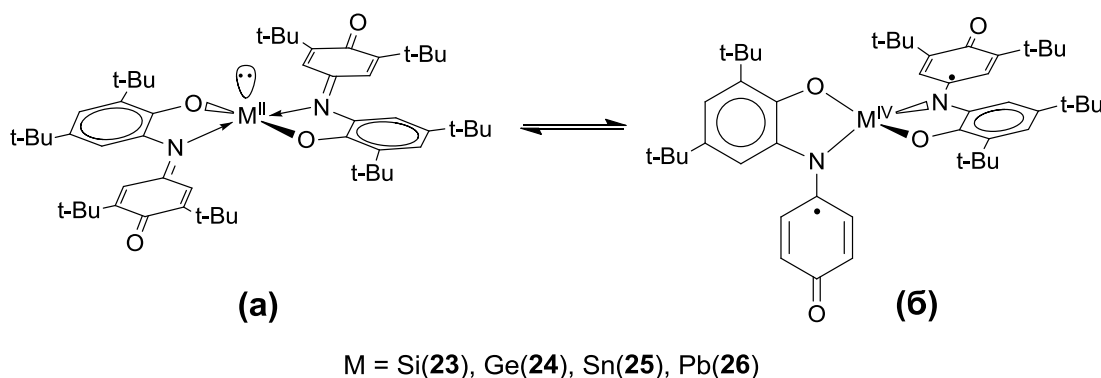
В настоящее время активно изучаются металлоорганические соединения непереходных элементов с редокс-активными лигандами, которые способны проявлять свойства комплексов переходных металлов. Однако феномен редокс-изомерии не был обнаружен в комплексах элементов главных групп [182].

Тем не менее, в литературе имеются работы, в которых обсуждалась возможность существования двух редокс-изомерных форм в бис-лигандных комплексах олова на основе 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона [20, 21, 183-185]. Согласно данным [184, 185], при восстановлении амальгамы олова *о*-бензохиноном наблюдается образование бирадикального производного олова(II) – $(SQ)_2Sn^{II}$, содержащего два анион-радикальных лиганда. Следует отметить, что данный комплекс является редокс-изомером бис-катехолатного комплекса олова $(Cat)_2Sn^{IV}$, содержащего два дианионных лиганда и металлоцентр в степени окисления +4. Однако в более поздних работах было показано, что образование изомера $(SQ)_2Sn^{II}$ невозможно, и все попытки его целенаправленного получения приводят к производному олова(IV) [20, 21, 183]. Аналогично, взаимодействие двух моль 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинолята натрия с $GeCl_2 \cdot diox$ сопровождается окислительно-восстановительным процессом и приводит к образованию бис-(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)германия(IV) [3]. Вероятно, ключевым фактором в данной ситуации является высокий окислительный потенциал *о*-семихиноновой формы лиганда по отношению к атому низковалентного металла. *о*-Иминохиноны являются структурными аналогами *о*-хинонов, однако обладают более низкими потенциалами окисления, что позволяет ожидать стабилизацию состояний с двумя анион-радикальными лигандами и атомами двухвалентных кремния, германия и олова.

С целью поиска координационных соединений непереходных металлов, обладающих валентно-таутомерными свойствами нами выполнено теоретическое моделирование методом DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD) ряда бис-хелатных комплексов элементов 14 группы (Si, Ge, Sn и Pb) на основе редокс-активных *о*-индофенола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)имино)-

циклогекса-2,5-диенон) и 4,6-ди-*tert*-бутил-*N*-(*R*)-*o*-аминофенолов (*R* = Ph, *t*-Bu) (схемы 2.17 и 2.18).

Схема 2.17



Рассматриваемые элементы в зависимости от степени окисления могут образовывать координационные соединения с различной стереохимией координационного узла. Бис-хелаты, включающие центральный атом в степени окисления 4+, формируют тетраэдрический координационный узел. В то же время комплексы элементов 14-й группы в степени окисления 2+, благодаря наличию неподелённой электронной пары на центральном атоме, стабилизируются в виде тетрагональной пирамиды. При определенных условиях включение в состав комплекса редокс-активных лигандов позволит наблюдать переходы между изомерными (электромерными [186]) структурами, включающими лиганды в различных окислительных состояниях. Этот процесс будет сопровождаться возникновением/исчезновением в комплексах неспаренных электронов, то есть приводить к изменению магнитных свойств.

Исследование было начато с бис-хелатных комплексов элементов 14 группы на основе *o*-индофенола: (Ind)₂Si (**23**), (Ind)₂Ge (**24**), (Ind)₂Sn (**25**), (Ind)₂Pb (**26**). Данный лиганд привлекателен тем, что в нем имеется *para*-хиноновый фрагмент при атоме азота, который может принимать участие в редокс-процессах [48]. Исследуемый IndH является аналогом ONOH лиганда, комплексы на основе которого были рассмотрены ранее [15, 17, 50, 58, 61].

Согласно результатам расчетов, в ряду бис-индофенолятных производных 14 группы феномен редокс-изомерии маловероятен (таблица 2.6.). В комплексе кремния (Ind)₂Si (**23**) происходит стабилизации изомера с тетраэдрической геометрией хелатного узла, которому соответствует минимум **23б** на триплетной поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Как следует из анализа распределения спиновой плотности в состоянии BS (Broken symmetry [187]), локализованные на редокс-активных лигандах неспаренные электроны практически не взаимодействуют. Согласно вычисленным геометрическим характеристикам структуры **23а**, в ее состав входят два моноанионных лиганда и Si²⁺. Разность энергий между структурами **23а** и **23б**, составляющая 47.5 ккал/моль в пользу последней, свидетельствует о низкой вероятности существования изомера двухвалентного кремния.

Таблица 2.6. Спин (S), полная энергия (E_{полн}), относительная энергия (ΔE), полная энергия (E_{полн}^{ZPE}) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, относительная энергия (ΔE^{ZPE}) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, энергия обменных взаимодействий (J) для комплексов **23–26**, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD.

Элемент	Структура	S	E _{полн} , ат.ед.	ΔE, ккал/моль	E _{полн} ^{ZPE} , ат.ед.	ΔE ^{ZPE} , ккал/моль	J, см ⁻¹
<i>Si</i>	23а	0	-2882.81428	47.5	-2881.57523	46.4	-1
	23б	2/2	-2882.88999	0.0	-2881.64924	0.0	
	23б BS		-2882.89000	0.0			
<i>Ge</i>	24а	0	-4670.31313	0.0	-4669.07559	0.0	1
	24б	2/2	-4670.30486	5.2	-4669.06723	5.2	
	24б BS		-4670.30485	5.2			
	24МЕСР		-4670.27997	20.8			
<i>Sn</i>	25а	0	-2596.70363	0.0	-2595.46616	0.0	1
	25б	2/2	-2596.64184	38.8	-2595.40566	38.0	
	25б BS		-2596.64183	38.8			
<i>Pb</i>	26	0	-2596.74396		-2595.50757		

В комплексе германия (Ind)₂Ge (**24**) предсказана инверсия относительных энергий изомерных форм, и основному состоянию этого соединения отвечает тетрагонально-пирамидальная структура **24a** на синглетной ППЭ. Структура **24б**, являющаяся минимумом на триплетной ППЭ, имеет тетраэдрическую геометрию координационного узла. Наличие спиновой плотности на атомах кислорода и азота в совокупности с незначительной альтернативой связей атомов углерода шестичленных циклов свидетельствует о дианион-радикальной форме лигандов в структуре **24б**, между неспаренными электронами которых предсказаны слабые обменные взаимодействиями ферромагнитного типа ($J = 0.3 \text{ см}^{-1}$).

Как следует из приведенных в таблице 2.6. результатов расчетов, разница энергий между электромерами в комплексе германия **24** невелика и составляет 5.2 ккал/моль, что позволяет ожидать существования между ними термически наведенных переходов. С целью установления механизма и энергетических характеристик внутримолекулярного редокс-процесса в комплексе **24** осуществлен поиск МЕСР (Minimum energy crossing point) с применением программного кода, разработанного Харви (Harvey) [188], который локализовал структуру **24МЕСР**, имеющую одинаковую полную энергию на синглетной и триплетной ППЭ. Градиентный спуск из МЕСР по соответствующим ППЭ привел к структурам **24a** и **24б**, что подтверждает её нахождение на пути внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции. Дестабилизация **24МЕСР** относительно основного состояния **24a** составляет 20.8 ккал/моль. Эта величина, определяющая верхнюю границу барьера спин-запрещённой перегруппировки, превышает значения для ВТ комплексов переходных металлов [189, 190], что делает невозможным редокс-изомерный переход **24a** ↔ **24б**.

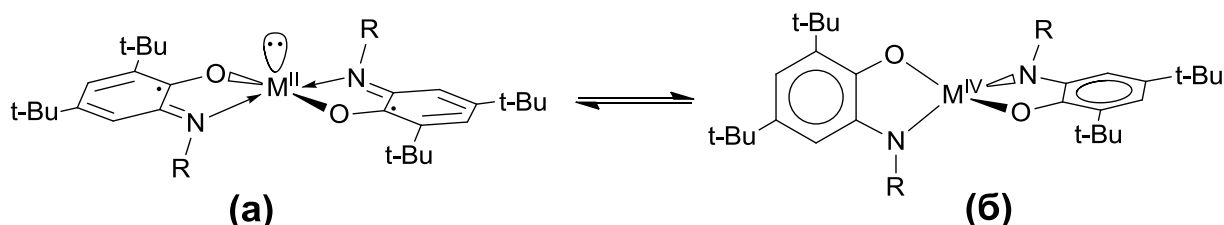
Результаты моделирования комплекса олова указывают на значительную стабилизацию пирамидальной низкоспиновой структуры **25a** по отношению к тетраэдрической структуре **25б** на триплетной ППЭ. Вычисленная разность энергий двух форм комплекса, составляющая 38.8 ккал/моль, не позволяет ожидать термически индуцированного редокс-процесса. Следовательно, комплекс

олова будет представлен изомером **25a** с пирамидальным координационным центром, который включает моноанионные лиганды и двухвалентный атом металла.

Независимо от выбранной начальной геометрии, оптимизация комплекса свинца **26** приводит к структуре с тетрагонально-пирамидальной геометрией координационного полиэдра. Рассчитанные длины связей в шестичленных кольцах *o*-индофенольных лигандов соответствуют их моноанионной форме, в то время как металлоцентр находится в степени окисления +2. Таким образом, на основании полученных расчетных данных, можно заключить, что в ряду бис-лигандных *o*-индофенолятных комплексов элементов 14 группы явление редок-изомерии неосуществимо.

Далее нами были выполнены расчёты бис-лигандных комплексов элементов 14 группы (комплексы **27-31**) на основе N-(R)-замещённых *o*-аминофенолов (R = Ph, t-Bu) (схема 2.18). Результаты расчетов приведены в таблице 2.7. и на рисунках 2.30. – 2.32.

Схема 2.18



M = Si(27), Ge(28), Sn(29), Pb(30)

Структура **27a** отвечает изомеру комплекса Si на триплетной ППЭ. Её координационный узел представляет собой пирамиду, основание которой составляют атомы кислорода и атомы азота двух лигандов, а неподеленная электронная пара направлена в вершину пирамиды. Структура **27б**, которой соответствует минимум на синглетной ППЭ, имеет тетраэдрический координационный узел и характеризуется выравниванием связей в шестичленном цикле. Это указывает на дианионную форму лигандов и, соответственно, атом кремния в степени окисления +4. Вычисленная разность энергий между

структурами **27a** и **27б** превышает 60 ккал/моль в пользу последней. Следовательно, единственной формой комплекса кремния **27** будет структура **27б**, включающая центральный атом в степени окисления +4.

Таблица 2.7. Спин (S), полная энергия ($E_{\text{полн}}$), относительная энергия (ΔE), полная энергия ($E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, относительная энергия (ΔE^{ZPE}) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, энергия обменных взаимодействий (J) для комплексов **27–30**, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD.

Элемент	Структура	S	$E_{\text{полн}}$, ат.ед.	ΔE , ккал/моль	$E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$, ат.ед.	ΔE^{ZPE} , ккал/моль	J, см ⁻¹
Si	27a	2/2	-2104.39236	60.3	-2103.58590	58.4	-
	27б	0	-2104.48838	0.0	-2103.67900	0.0	
Ge	28a	2/2	-3891.86924	20.4	-3891.06518	19.0	25
	28a BS		-3891.86913	20.5			
	28б	0	-3891.90177	0.0	-3891.09540	0.0	
Sn	29a	2/2	-1818.26119	0.0	-1817.45783	0.0	46
	29a BS		-1818.26098	0.1			
	29б	0	-1818.23652	15.5	-1817.43199	16.2	
Pb	30a	2/2	-1818.30039	0.0	-1817.49828		4
	30a BS		-1818.30037	0.0			

Замена центрального атома на германий приводит к понижению разности энергий изомеров **28a** и **28б** до 20 ккал/моль, что, как и в случае соединения кремния, не позволяет ожидать термического перехода между диамагнитной тетраэдрической и парамагнитной тетрагонально-пирамидальной формами комплекса. Расчет состояния BS для структуры **28a** предсказывает существование в ней слабых обменных взаимодействий.

Теоретическое изучение комплекса олова **29** показало изменение относительной устойчивости редокс-изомеров. Основному состоянию соответствует структура **29a**, которая на 15.5 ккал/моль предпочтительнее структуры **29б**, включающей два дианионных лиганда (рисунок 2.31.). Столь большая разница в энергии практически исключает возможность термически

наведенной ВТ перегруппировки из тетрагонально-пирамидальной формы в тетраэдрическую. Согласно расчетам состояния BS, в структуре **29a** возможно слабое ферромагнитное упорядочивание ($J = 46 \text{ см}^{-1}$) неспаренных электронов, локализованных на *o*-иминосемихиноновых лигандах.

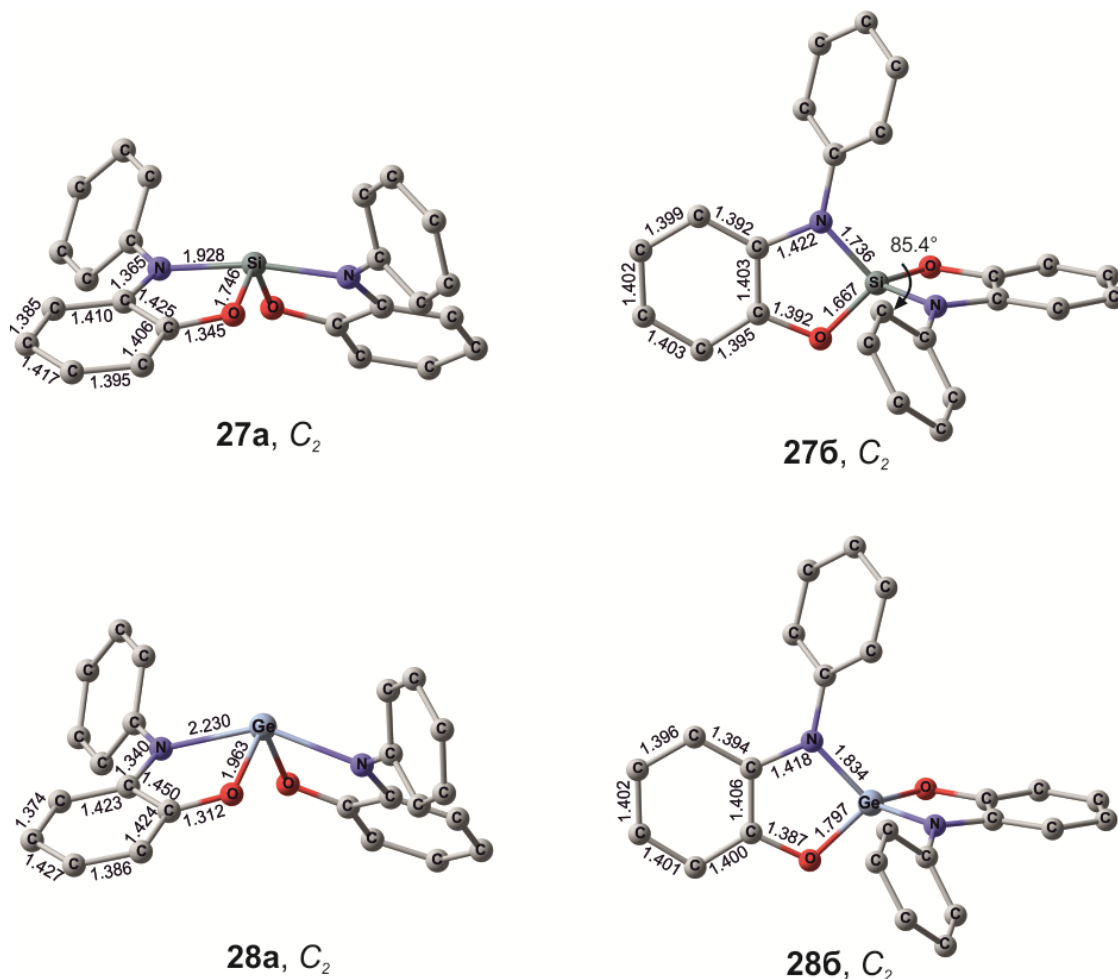


Рисунок 2.30. Оптимизированные геометрии изомерных форм комплексов **27** и **28** рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD. Здесь и на рисунках 2.31 и 2.32 атомы водорода и трет-бутильные заместители в хиноновом кольце опущены для ясности. Длины связей приведены в (Å).

Как и в соединении **26** с *o*-индофенольным лигандом, в комплексе свинца **30** ожидается стабилизация только тетрагонально-пирамидальной формы **30a**. Альтернация длин связей в шестичленных *o*-иминохиноновых циклах указывает на их анион-радикальную форму. Длины Pb-N и Pb-O, составляющие 2.53 Å и 2.30 Å, хорошо согласуются с экспериментально найденными величинами, характерными для комплексов двухвалентного свинца. Изучение обменных

взаимодействий между неспаренными электронами, локализованными на анион-радикальных лигандах, предсказывает существование между ними слабого ферромагнитного обмена ($J = 4 \text{ cm}^{-1}$).

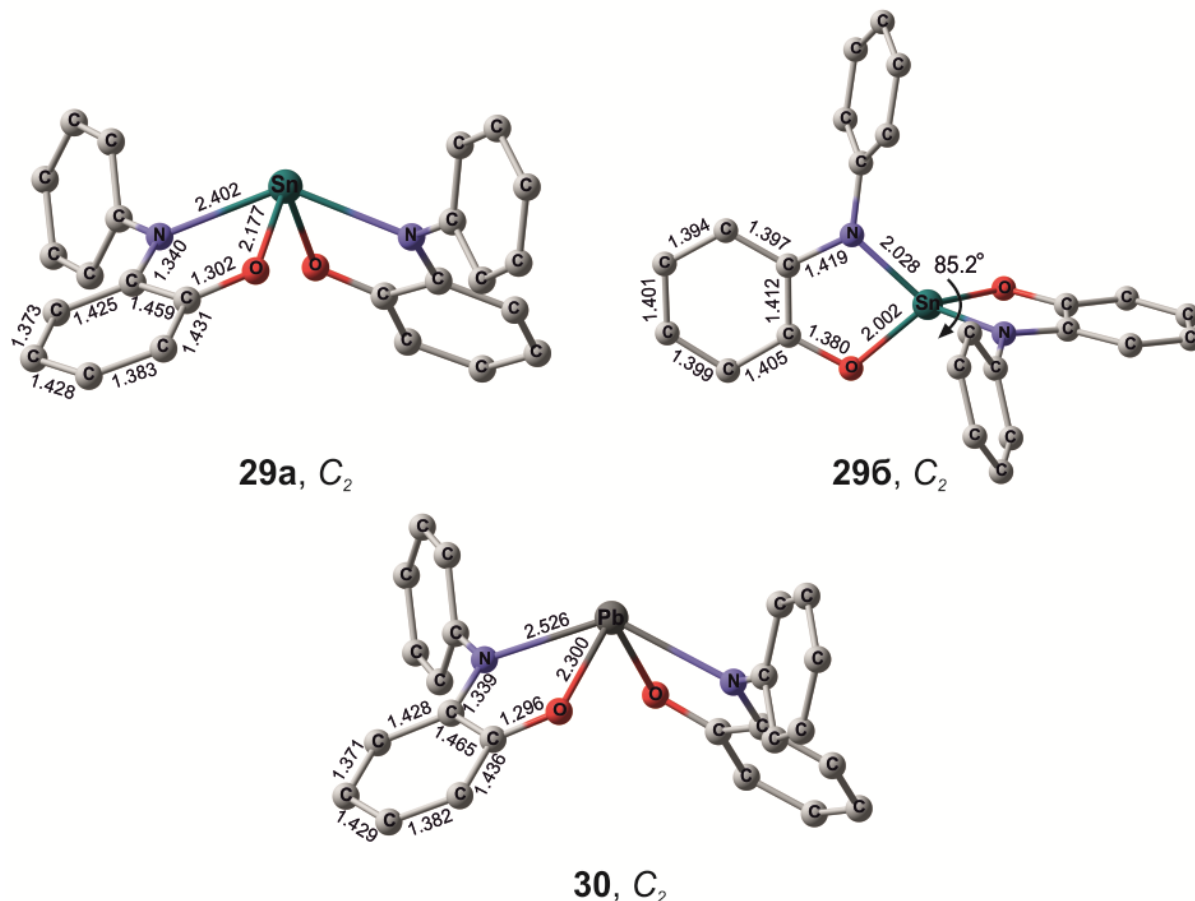


Рисунок 2.31. Оптимизированные геометрии изомерных форм комплексов **29** и **30** рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD.

На основе проведенных расчетов можно заключить, что валентная таутомерия маловероятна в серии бис-лигандных производных на основе N-фенильного *o*-аминофенола. В наиболее перспективном комплексе олова энергетическая разница между электромерами ($\Delta E = 15.5$ ккал/моль) превышает значения, характерные для ВТ перестроек в производных переходных металлов. Однако при переходе к N-*tert*-бутил-замещённому *o*-аминофенолу были достигнуты желаемые результаты. Такой лиганд содержит объёмистый алкильный заместитель при атоме азота, создающий большие стерические затруднения для образования координационного узла тетрагонально-

пирамидального типа, по сравнению с N-фенильным производным, что позволит ожидать уменьшения разности энергий между электромерными формами в комплексе олова **31**.

Согласно расчетам, наличие спиновой плотности на атомах кислорода и азота в изомере **31a** на триплетной ППЭ указывает на анион-радикальную форму редокс-активных лигандов, неспаренные электроны которых слабо ($J = 45 \text{ см}^{-1}$) взаимодействуют (таблица 2.8., рисунок 2.32.). В структуре **31b** на синглетной ППЭ выравнивание связей углерод - углерод указывает на *o*-амидофенолятную форму лигандов и, следовательно, металлоцентр в состоянии Sn^{IV} . Рассчитанная разница энергий (7.0 ккал/моль) между тетрагонально-пирамидальной (**31a**) и тетраэдрической (**31b**) редокс-формами попадает в диапазон значений, характерных для ВТ комплексов [182].

Таблица 2.8. Спин (S), полная энергия ($E_{\text{полн}}$), относительная энергия (ΔE), полная энергия ($E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, относительная энергия (ΔE^{ZPE}) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, энергия обменных взаимодействий (J) для комплекса **31**, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD.

Элемент	Структура	S	$E_{\text{полн}}$, ат.ед.	ΔE , ккал/моль	$E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$, ат.ед.	ΔE^{ZPE} , ккал/моль	J, см^{-1}
Sn	31a	2/2	-1670.61718	0.0	-1669.75132	0.0	45
	31a BS		-1670.61697	0.1			
	31b	0	-1670.60600	7.0	-1669.73861	8.0	
	31 МЕСР		-1670.59855	11.7			

Поиск МЕСР между синглетной и триплетной ППЭ привёл к структуре **31МЕСР**, дестабилизированной всего на 11.7 ккал/моль по сравнению с основным состоянием **31a**. Данный факт дает основания ожидать обратимый внутримолекулярный перенос электрона (редокс-изомерный переход) между двумя электромерами **31a** и **31b** в комплексе олова **31**.

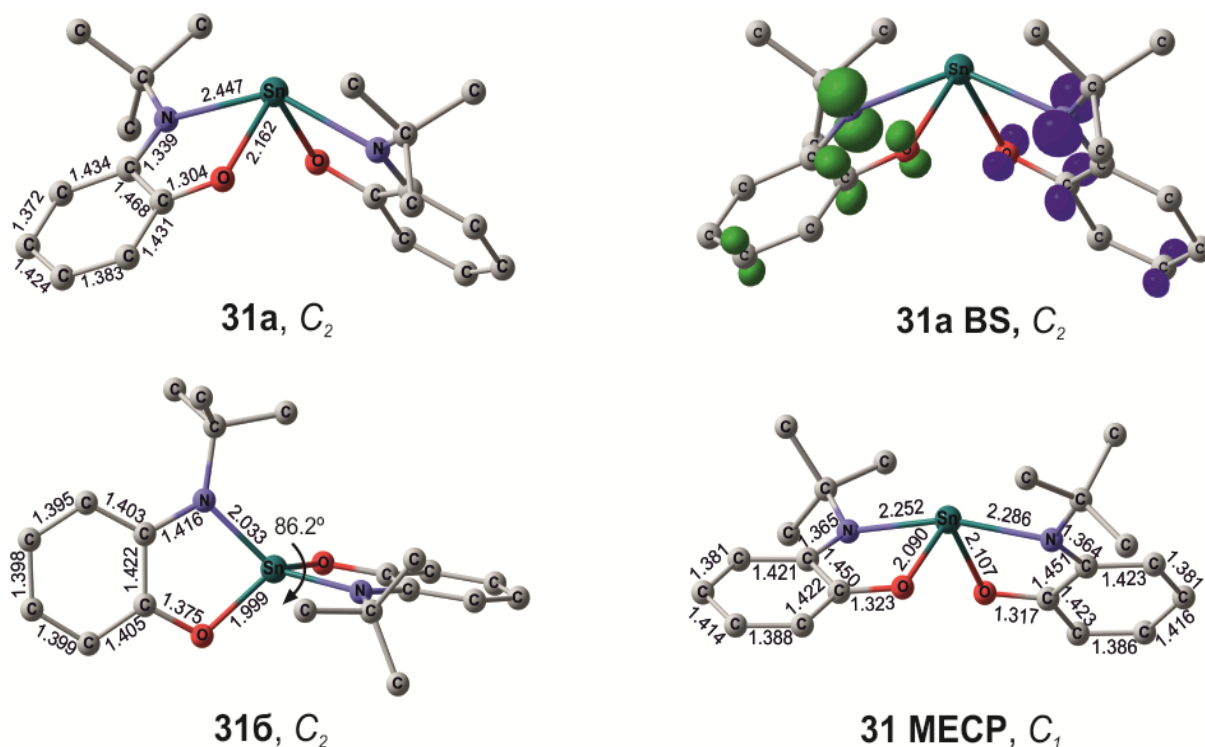


Рисунок 2.32. Оптимизированные геометрии изомерных форм комплекса **31** рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD. Распределение спиновой плотности в состоянии BS **31a** (cutoff=0.05 a.u.).

Таким образом, проведенные методом DFT расчеты электронного строения серии бис-хелатов элементов 14-й группы (Si, Ge, Sn и Pb) на основе редокс-активных *o*-иминохиноновых лигандов позволили выявить зависимость между степенью окисления центрального атома и свойствами заместителей при атомах азота. Значительная стабилизация изомеров Si^{4+} в комплексах кремния не позволяет ожидать в них редокс-изомерные переходы. В *o*-индофенолятном соединении германия **24** разность энергий двух форм составляет всего 5.2 ккал/моль, однако энергетический барьер спин-запрещённого перехода (MECP) возрастает до 20.8 ккал/моль, что не позволяет ожидать термически наведенных редокс-процессов. Рассчитанная разность энергий между электромерными формами (7.0 ккал/моль) в бис-хелатном соединении олова **31** с *N*-*трет*-бутильными заместителями, а также небольшая величина MECP (11.7 ккал/моль) делают данный комплекс наиболее подходящим кандидатом на обнаружение в нем редокс-изомерных превращений. В соединениях свинца изомеры с

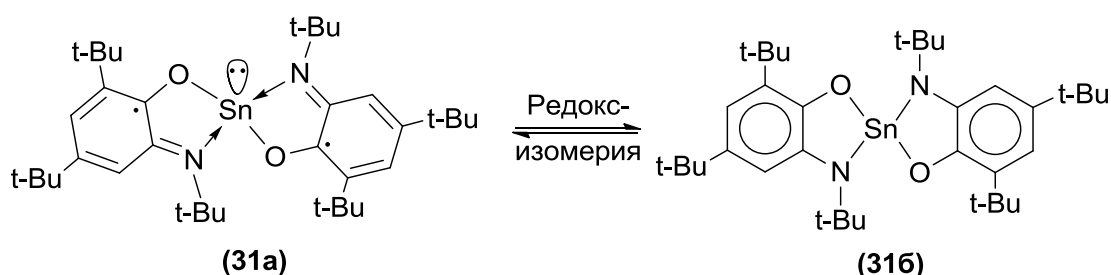
тетраэдрическим хелатным узлом не образуются, оптимизация геометрии приводит только к структурам с пирамидальным координационным узлом.

Важным отличием механизма предсказанных валентно-таутомерных взаимопревращений в комплексах 14 группы от ранее изученных редокс-изомерных превращений в соединениях переходных металлов [182] является кардинальное изменение геометрии координационного узла с тетраэдрической на пирамидальную. В случае редокс-изомерных переходов в твердом состоянии в комплексах *d*-элементов не происходит значительного изменения геометрии полиэдра. Таким образом, можно заключить, что предсказанные нами ВТ превращения в производных элементов 14 группы могут быть осуществимы только в растворе.

2.3.2. Синтез бис-лигандного комплекса олова(IV) и изучение его редокс-изомерных превращений

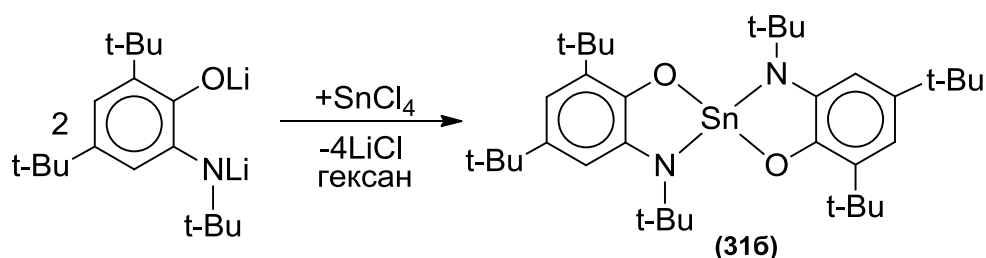
Как было показано выше, бис-лигандный комплекс олова **31** на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(*трет*-бутил)-*о*-аминофенола характеризуется узкой энергетической щелью между тетрагонально-пирамидальной **31a** и тетраэдрической **31б** электромерными формами и низким энергетическим барьером для их взаимопревращений (схема 2.19). В литературе имеются данные об аналогичных значительных изменениях геометрии в растворе для валентно-таутомерных *о*-семихинолятных комплексов меди (плоский квадрат – тетраэдр) [179, 191, 192] и родия (квадратная пирамида – тригональная бипирамида) [176].

Схема 2.19



Комплекс **31** был получен по реакции обмена между SnCl_4 и дилитиевой солью *o*-аминофенола ${}^{\text{t-Bu}}\text{APLi}_2$ в растворе гексана. Дилитиевое производное было получено металлизацией ${}^{\text{t-Bu}}\text{APH}_2$ двумя эквивалентами *n*-BuLi и использовано *in situ*. Формирование **31** проходит со скоростью смешения реагентов при комнатной температуре. Реакционная смесь мгновенно окрашивается в жёлто-зелёный цвет. Бис-лигандный комплекс **31** был выделен с 70% выходом в диамагнитной форме **31b** из концентрированного гексанового раствора в виде оранжевых кристаллов (схема 2.20).

Схема 2.20



Согласно данным РСА, геометрия координационного полиэдра в **31b** лучше всего описывается как незначительно искаженный тетраэдр (рисунок 2.33.), в вершинах которого расположены атомы О и N двух *o*-амидофенолятных лигандов. Хелатные лиганды практически плоские, а диэдральный угол между ними равен 89.94° . Расстояния $\text{Sn}(1)\text{--O}(1)$ 1.9697(8) Å и $\text{Sn}(1)\text{--N}(1)$ 1.9938(9) Å меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов (2.09 Å для $\text{Sn}\text{--O}$, 2.1 Å для $\text{Sn}\text{--N}$ [105]) и сопоставимы с таковыми в *o*-амидофенолятах олова [22, 67]. Длины связей $\text{C}(1)\text{--O}(1)$ 1.3670(15) Å, $\text{C}(2)\text{--N}(1)$ 1.4111(16) Å, а также $\text{C}\text{--C}$ в ароматическом кольце (1.3901(17)–1.4149(17) Å) указывают на дианионное состояние редокс-активного лиганда в комплексе **31b** [104].

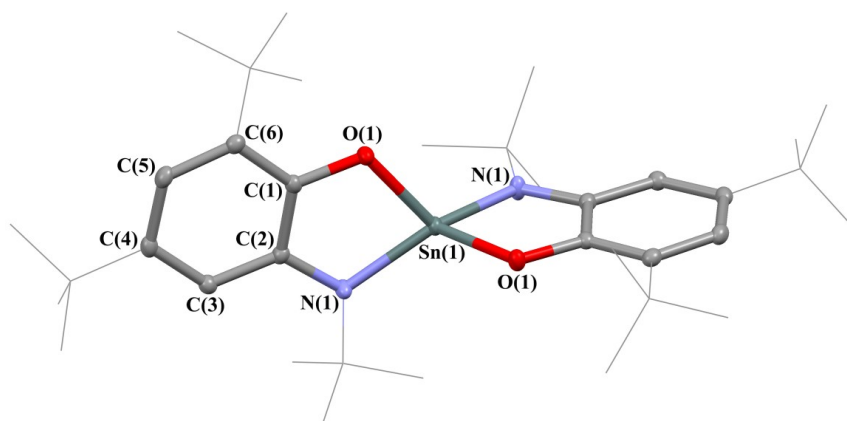


Рисунок 2.33. Молекулярная структура комплекса **316**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Sn(1)-O(1) 1.9697(8), Sn(1)-N(1) 1.9938(9), O(1)-C(1) 1.3670(15), O(4)-C(23) 1.3470(15), N(1)-C(2) 1.4111(16), C(1)-C(6) 1.3978(14), C(1)-C(2) 1.4111(14), C(2)-C(3) 1.3933(15), C(3)-C(4) 1.3884(15), C(4)-C(5) 1.3898(16), C(4)-C(7) 1.5286(16), C(5)-C(6) 1.3910(15), O(1)-Sn(1)- N(1) 84.96(3), O(1)-Sn(1)-O(A1) 112.50(5), N(1)-Sn(1)-O(A1) 120.94(4).

Магнетохимические исследования кристаллической формы **316** показали отсутствие какого-либо парамагнетизма в твёрдой фазе, что указывает на его диамагнитную природу. Однако нами было обнаружено, что растворение оранжевых диамагнитных кристаллов **316** в неполярных растворителях, таких как толуол или гексан, приводит к мгновенному окрашиванию раствора в желто-зелёный цвет. Появление зелёной окраски характерно для *o*-иминосемихинолятов олова, на основании чего можно предположить, что растворах **316** происходит редокс-изомерный переход, и в реакционной смеси появляется парамагнитная форма **31a** (схема 2.19). Измерение магнитной восприимчивости в растворе методом Эванса показали, что при 313 К эффективный магнитный момент системы (μ_{eff}) равен 0.25 μ_{B} . Понижение температуры до 223К приводит к увеличению магнитного момента вплоть до 0.87 μ_{B} . Важно отметить, что наблюдаемые изменения полностью обратимы (таблица 2.9.).

Таблица 2.9. Температурная зависимость эффективного магнитного момента раствора комплекса **31** в толуоле.

Температура (К)	313	293	273	253	223
Магнитный момент (μ_B)	0.25	0.47	0.59	0.72	0.87

В ЭПР спектре раствора комплекса **31** в толуоле при комнатной температуре наблюдается широкий неразрешённый синглет. Однако в замороженной матрице растворителя при 150 К в спектре появляется сигнал (рисунок 2.34.), характерный для хаотично ориентированных триплетных частиц ($g_{\text{среднее}} = 2.0026$). Также зарегистрирован сигнал в половинном поле, отвечающий запрещенному переходу $\Delta m_S = 2$. Параметры расщепления в нулевом поле $D = 239$ Э и $E = 46$ Э сравнимы с таковыми для полученных ранее бирадикальных комплексов олова [23, 33, 34, 193].

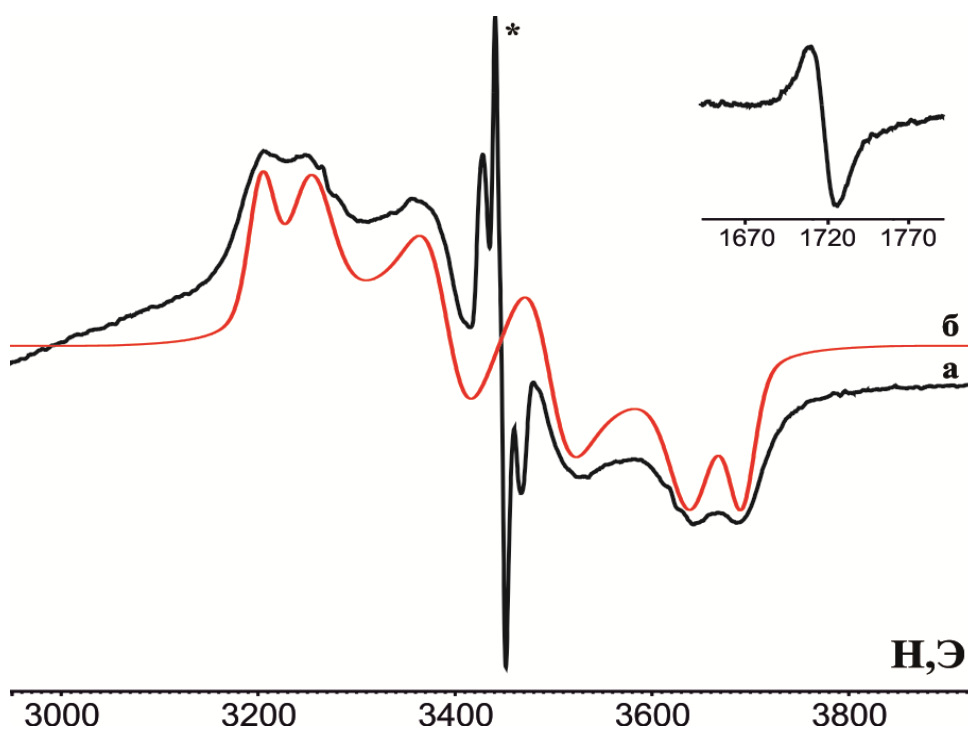


Рисунок 2.34. Спектр ЭПР в замороженной матрице толуола ($T = 150$ К) для соединения **31** (а - экспериментальный, б – симулированный; звездочкой отмечен сигнал от дублетной примеси). Вставка: сигнал при $g = 4$.

В ^1H ЯМР спектре комплекса **31** в растворе толуола- d_8 в дополнение к сигналам, принадлежащим бис-*o*-амидофенолятной форме **31б**, наблюдаются

широкие неразрешённые резонансы от парамагнитной формы **31a** при 12.2, -3.2 и -6.2 м.д.

В электронном спектре раствора комплекса **31** в толуоле при 293К наблюдаются интенсивная полоса при 415 нм и широкий сигнал в регионе 600-900 нм (рисунок 2.35.). Наличие в спектре широкой полосы при 600-900 нм характерно для комплексов, содержащих в своём составе два анион-радикальных *o*-иминосемихиноновых лиганда [5, 194]. Повышение температуры от 293К до 363К сопровождается понижением интенсивности данной полосы, что обусловлено, по всей видимости, уменьшением равновесной концентрации бирадикальных частиц **31a** в растворе.

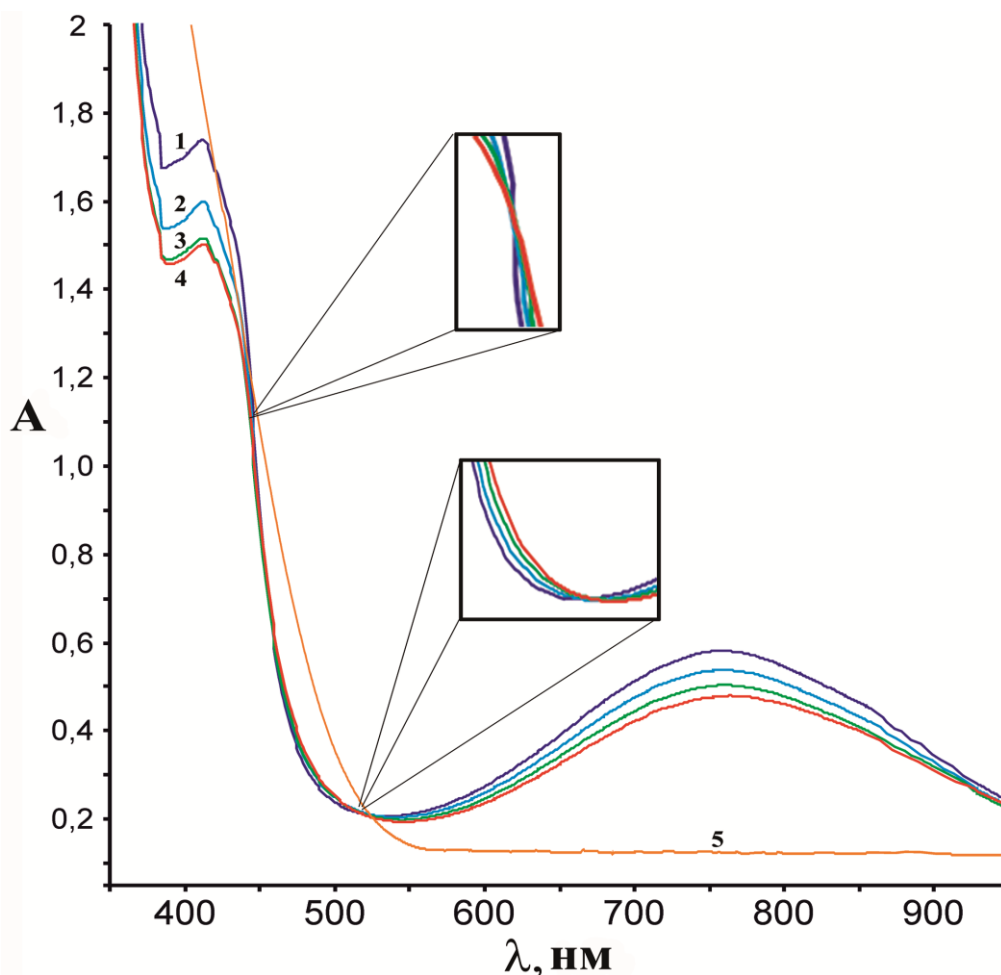


Рисунок 2.35. Температурная зависимость электронного спектра комплекса **31** в толуоле (1 – 293 К, 2 – 323 К, 3 – 343 К, 4 – 363 К). Линия 5 соответствует спектру соединения **32** в пиридине при 293 К. ($C = 2.0 \times 10^{-3}$ М, $L = 1$ см). Вставки: изобестические точки в областях 430 и 520 нм.

Результаты расчетов электронных переходов, выполненные нестационарным (time-dependent) методом теории функционала плотности (TD-DFT B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD) находятся в согласии с экспериментальными данными (рисунки 2.36. и 2.37). Формы молекулярных орбиталей (МО) в соединении **31a** указывают на то, что длинноволновые переходы соответствуют внутрилигандному переносу заряда (intraligand charge transfer (ILCT)) в сочетании со значительным вкладом переноса заряда с металла на лиганд (metal to ligand charge transfer (MLCT)), в которые вовлечены однократно занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) β -МО.

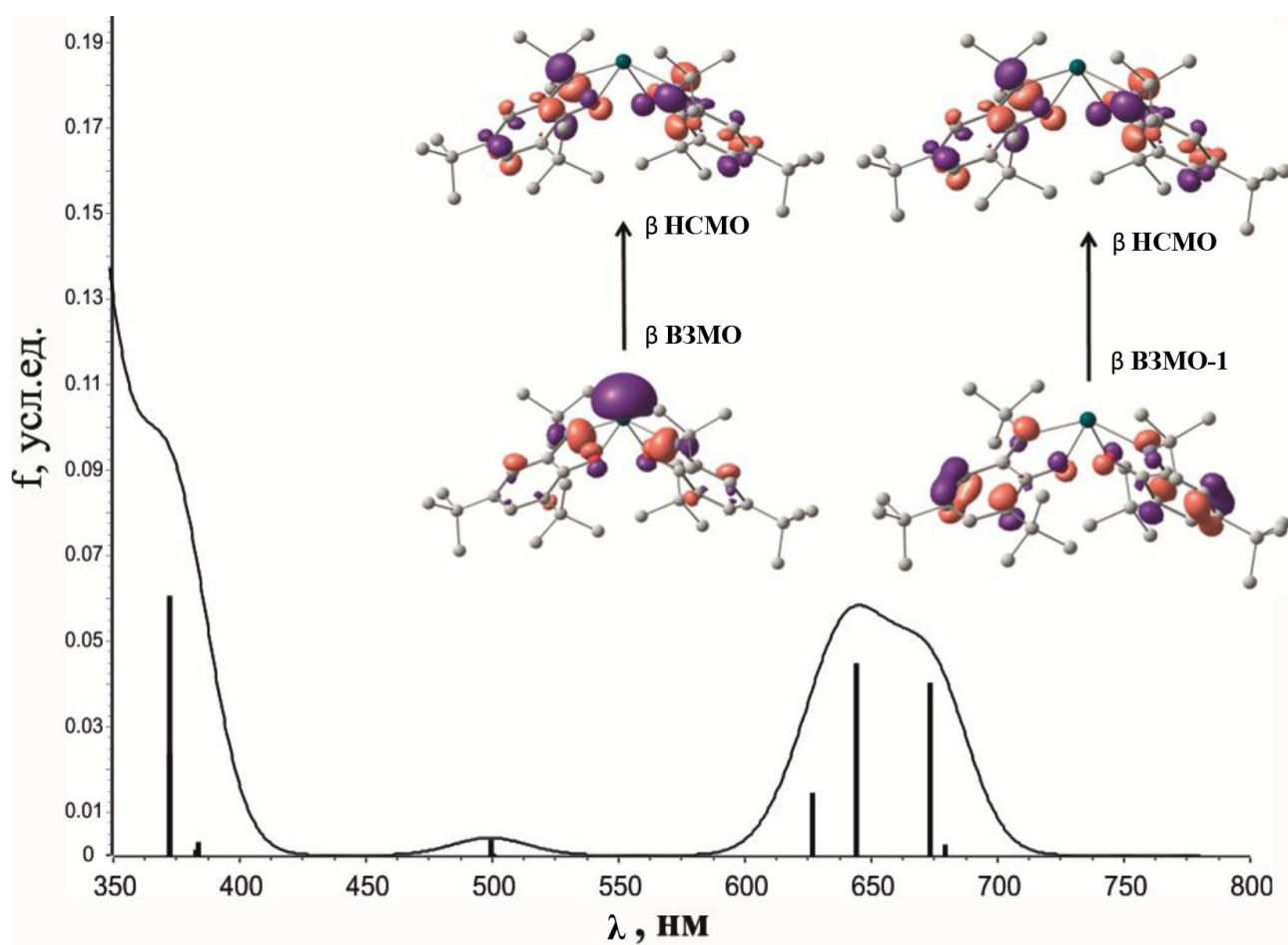


Рисунок 2.36. Электронный спектр соединения **31a**, рассчитанный методом TD-DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD) с учетом неспецифической сольватации (модель IEFPCM, растворитель = толуол) и формы молекулярных орбиталей, преобладающие в длинноволновых переходах (cutoff=0.06 a.u.).

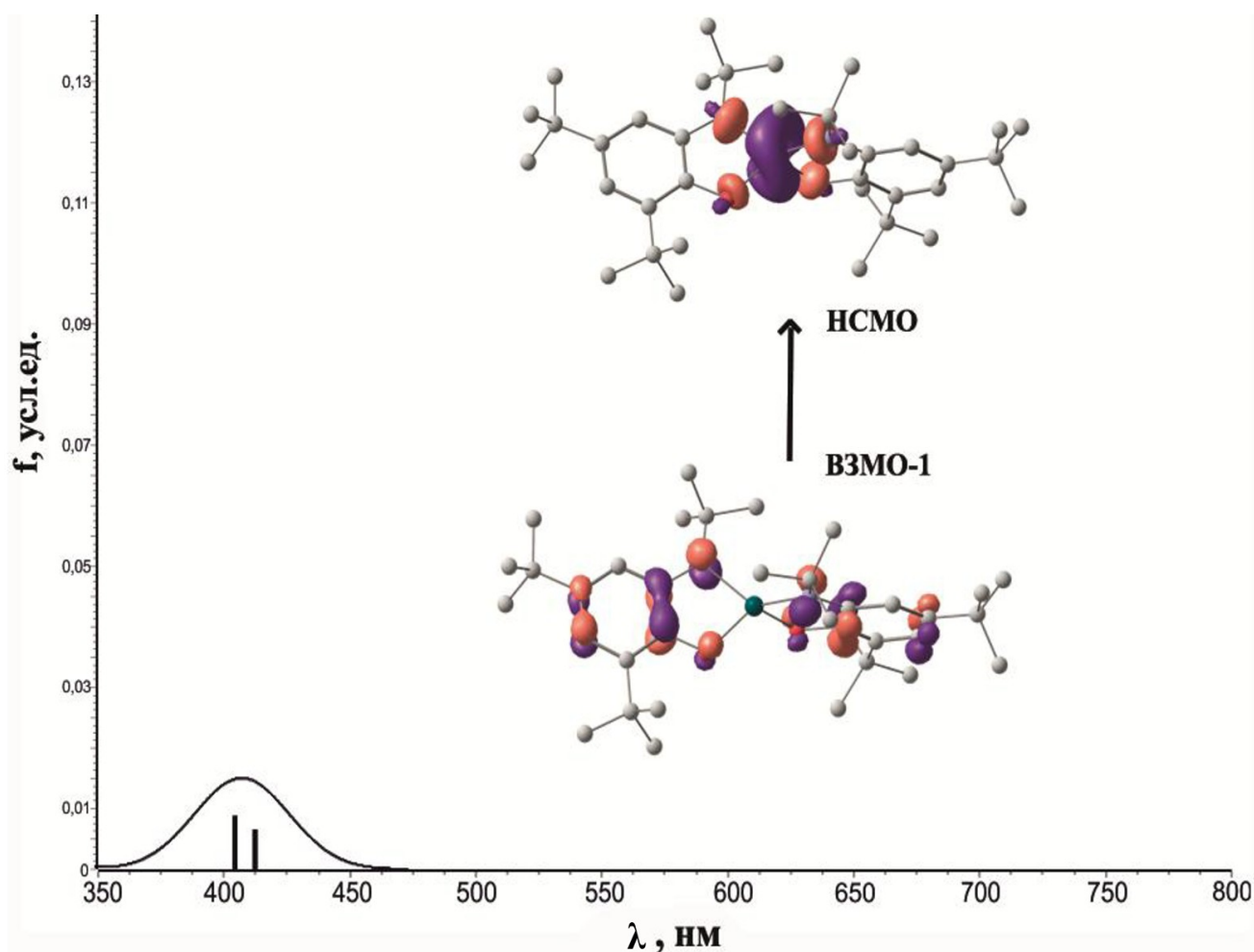


Рисунок 2.37. Электронный спектр соединения **316**, рассчитанный методом TD-DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD) с учетом неспецифической сольватации (модель IEFPCM, растворитель = толуол) и формы молекулярных орбиталей, преобладающие в коротковолновых переходах (cutoff=0.06 a.u.).

Для однозначной идентификации в растворе исследуемого редокс-изомерного комплекса **31** ионов олова в различных степенях окисления (Sn^{+4} и Sn^{+2}) были выполнены исследования методом мёссбауэровской спектроскопии (ЯГР - Ядерный гамма резонанс), которые проводились как для кристаллического образца **316**, так и для замороженного толуольного раствора. На рисунке 2.38. представлены спектры образца комплекса **316**. Параметры спектров приведены в таблице 2.10. При комнатной температуре мёссбауэровский спектр кристаллов **316** представляет собой несимметричный дублет Д1 с изомерным сдвигом (δ), равным 0.79 мм/с. Обнаруженная величина изомерного сдвига характерна для ионов Sn^{+4} [195, 196]. Наличие квадрупольного расщепления ($\Delta = 1.83$ мм/с),

вероятно, обусловлено присутствием сильных локальных кристаллических искажений. Наблюдаемая асимметрия дублета исчезает с понижением температуры, что характерно для эффекта Гольданского-Карягина [197]. Важно отметить, что каких-либо других сигналов в спектре не обнаружено, что позволяет говорить о наличии только одной фазы в твёрдом образце.

Спектры ЯГР замороженного толуольного раствора (рисунок 2.39.) состоят из двух дублетов Д1 и Д2 ($\delta_1 = 0.69$ мм/с и $\delta_2 = 2.04$ мм/с) (таблица 2.10.). Изомерный сдвиг (δ_1) соответствует ионам Sn^{4+} , в то время как величина (δ_2) характерна для Sn^{2+} [195, 196]. Наличие сильного квадрупольного расщепления для станнилена **31a** ($\Delta = 4.38$ мм/с) свидетельствует об искажении локальной симметрии ближайшего окружения ионов Sn. Таким образом, можно заключить, что замороженный толуольный раствор комплекса **31** содержит как ионы олова Sn^{2+} , так и Sn^{4+} . При понижении температуры какого-либо изменения спектра не наблюдается.

Таблица 2.10. Параметры мёссбауэровских спектров кристаллического образца и замороженного толуольного раствора. (δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, G – ширина линий, χ – критерий Пирсона)

Фаза	T, К	Компонента	$\delta \pm 0.02$, мм/с	$\Delta \pm 0.02$, мм/с	$G \pm 0.02$, мм/с	χ^2
Кристалл	300	Д1	0.79	1.83	0.81	0.812
	200	Д1	0.79	1.87	0.80	0.91
	100	Д1	0.80	1.87	0.94	0.993
	13	Д1	0.81	1.85	1.25	1.358
Раствор	100	Д1	0.69	1.39	1.74	1.046
		Д2	2.04	4.38	0.92	
	13	Д1	0.74	1.47	1.88	1.35
		Д2	2.07	4.37	1.36	

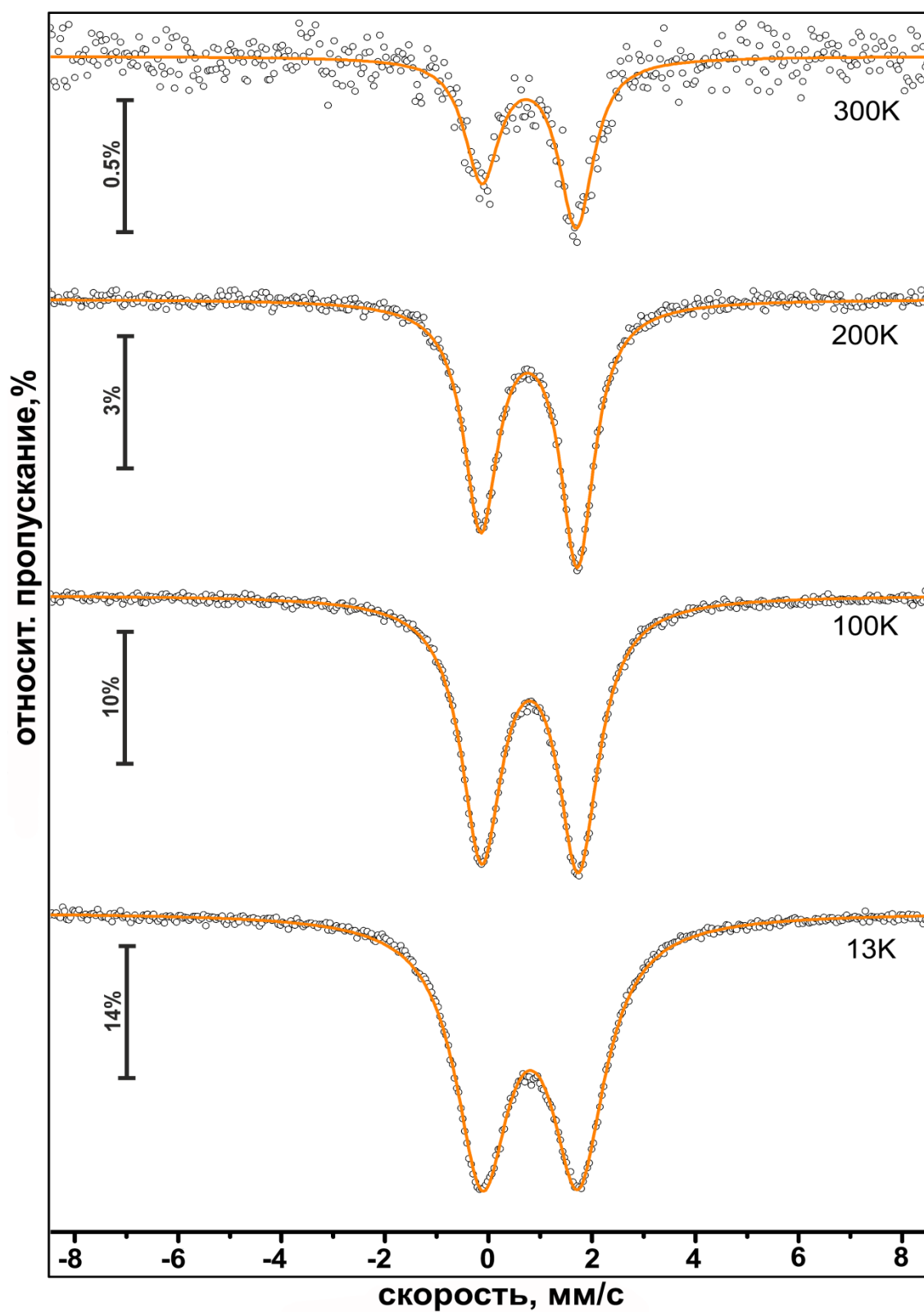


Рисунок 2.38. Экспериментальные ^{119}Sn мёсбауэровские спектры для кристаллического образца 316 и их симуляция (сплошная оранжевая линия).

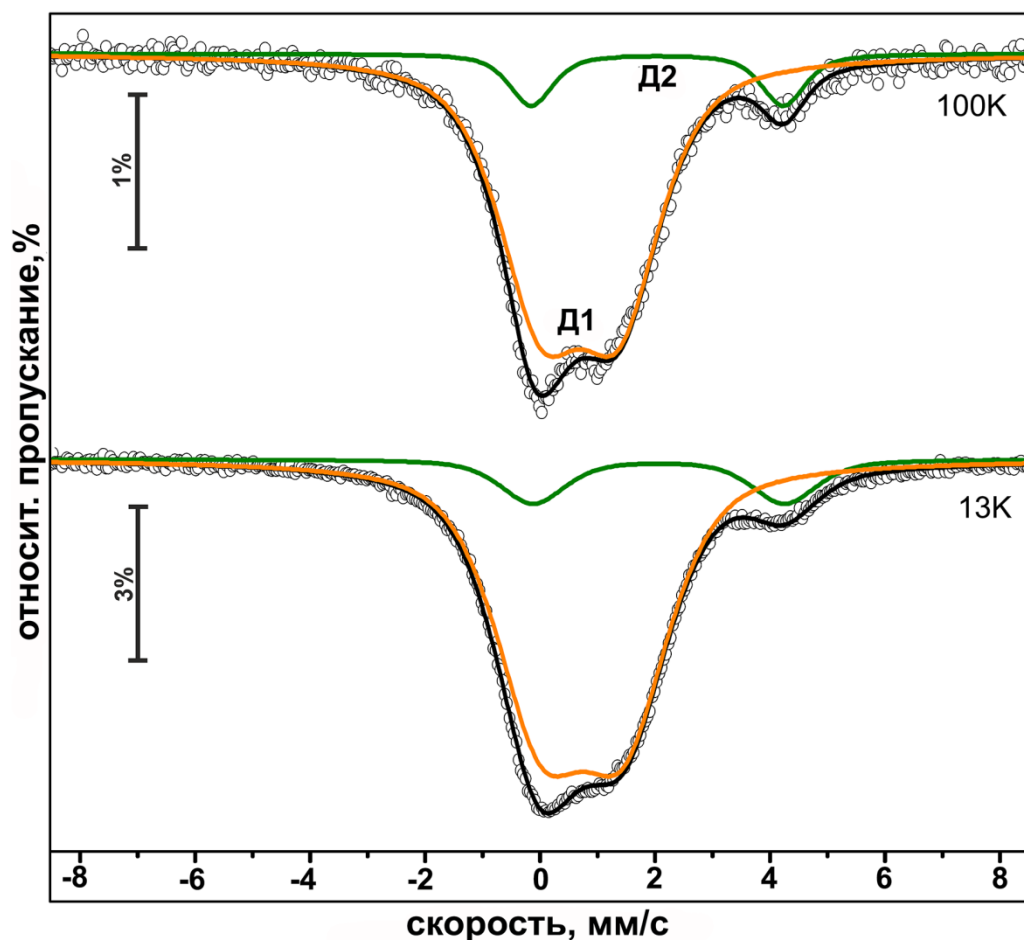


Рисунок 2.39. Экспериментальные ^{119}Sn мёссбауэровские спектры для замороженного толуольного раствора **31** и их симуляция (сплошная оранжевая линия отвечает Д1, зелёная Д2).

Было обнаружено, что при добавлении к толуольному раствору комплекса **31** пиридина приводит к изменению цвета раствора с жёлто-зелёного на интенсивно-оранжевый. При непосредственном растворении кристаллов **316** в пиридине также происходит мгновенное окрашивание реакционной смеси в оранжевый цвет. При этом в спектре ЭПР пропадает сигнал от парамагнитных частиц. В электронном спектре исчезает сигнал в области 600-900 нм, характерный для бирадикальных частиц (Линия 5, рисунок 2.35.). Данный факт объясняется образованием диамагнитного комплекса **32**, кристаллы которого были выделены из насыщенного пиридинового раствора. Согласно данным РСА, координационный полиэдр в **32** представляет собой искаженный октаэдр, в вершинах которого находятся атомы О и N двух хелатных лигандов и атомы N(3) и N(4), принадлежащие координированным молекулам пиридина (рисунок 2.40.).

Диэдральный угол между двумя редокс-активными лигандами равен 72.14° . Длины связей C-O, C-N, Sn-O и Sn-N в хелатных фрагментах сопоставимы с таковыми в бис-*o*-амидофенолятном производном **31b** и указывают на их дианионное состояние [104]. Обе молекулы пиридина в комплексе **32** имеют *цис*-пространственное расположение. Расстояния Sn(1)–N(3) 2.3385(11) Å и Sn(1)–N(4) 2.3624(11) Å больше суммы ковалентных (2.12 Å), но значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых (3.8 Å) радиусов соответствующих элементов [105]. Данный факт указывает на донорно-акцепторную природу данных связей.

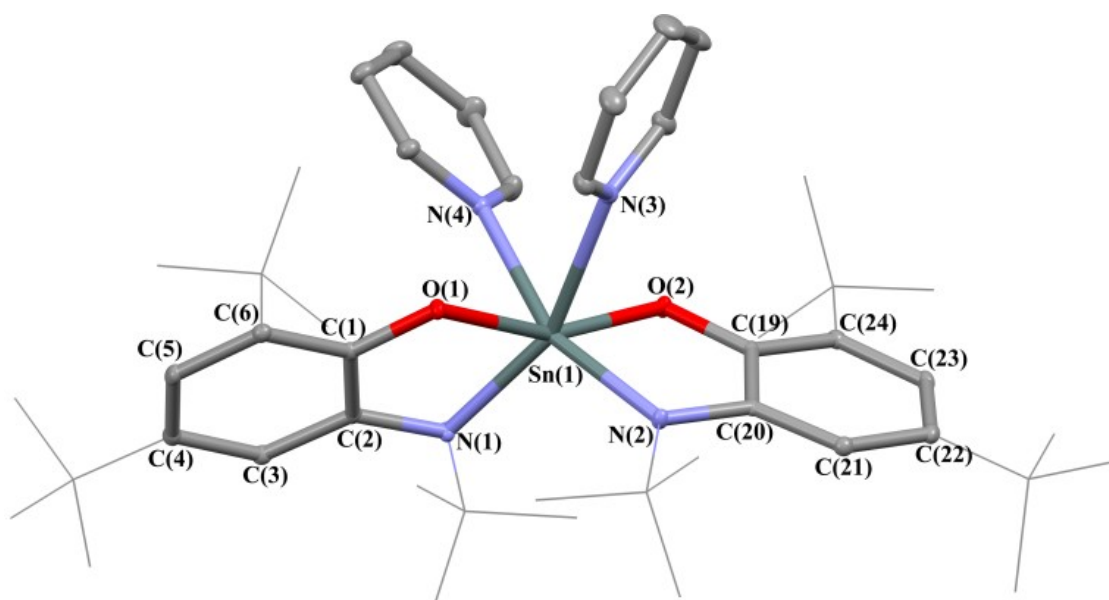


Рисунок 2.40. Молекулярная структура комплекса **32**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) и углы ($^\circ$): C(1)–O(1) 1.3649(15), C(19)–O(2) 1.3620(15), C(2)–N(1) 1.3991(16), C(20)–N(2) 1.3943(16), Sn(1)–O(1) 2.0182(9), Sn(1)–O(2) 2.0251(9), Sn(1)–N(1) 2.0769(10), Sn(1)–N(2) 2.0790(11).

Важно отметить, что комплекс **32**, являющийся единственным продуктом взаимодействия электромеров **31a** и **31b** с пиридином (схема 2.21), не участвует в редокс-изомерных превращениях. Данное утверждение было подтверждено квантово-химическими расчетами (DFT B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD)), согласно которым образование комплекса **32** на 17 ккал/моль выгоднее по сравнению с суммой энергий изолированной молекулы **31b** и двух молекул пиридина (таблица

2.11.). Комплекс **32** может быть перекристаллизован из толуола без потери координированных молекул пиридина.

Схема 2.21

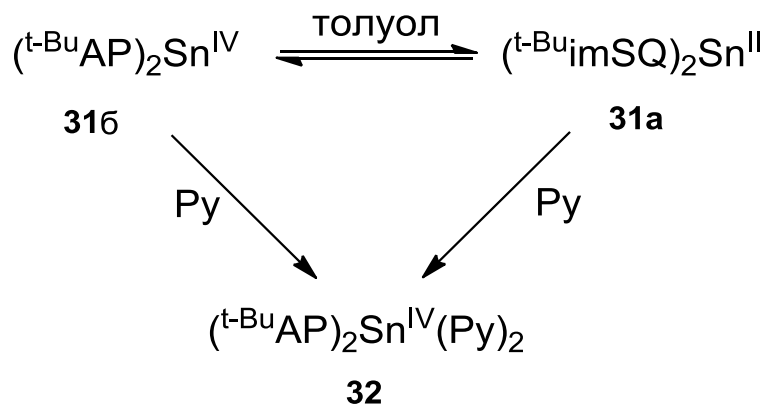


Таблица 2.11. Полные энергии без учета (E) и с учетом (E^{ZPE}) энергии нулевых колебаний для пиридина, изомера **31a** и комплекса **32**, энергия стабилизации комплекса **32** без учета ($E_{\text{стаб}}$) и с учетом ($E_{\text{стаб}}^{\text{ZPE}}$) энергии нулевых колебаний, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD.

Структура	E	$E_{\text{стаб}}^*$	E^{ZPE}	$E_{\text{стаб}}^{\text{ZPE}}$
Пиридин	-248.35127		-248.26291	
Изомер 31a	-1670.60600		-1669.73861	
Комплекс 32	-2167.33570	17.0	-2166.286361	13.8

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие сведения

Все операции по синтезу *o*-амидофенолятных комплексов олова, а также их химические превращения проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Используемые в работе растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам [198, 199]. Коммерчески доступные реактивы (MeI, EtI, allCl, allBr, allI, *n*-BuLi, тетраметилтиурамдисульфид (ТМУДС), I₂, PhMgBr, Ph₂S₂, HgCl₂, HgBr₂, HgI₂, SnCl₄, *t*-BuNH₂, адамантиламин, анилин, Ni(CO)₄) использовали без дополнительной очистки. Следующие соединения синтезировали согласно известным методикам: **1** [22], **7** [25], **10** [22], ^{Me}OCOPhAPh₂ [200], бис-(бис-(триметилсилил)амид олова(II) [124], димер 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксила [149]. *o*-Аминофенол ^{Me}₂^{N-R}APh₂ был любезно предоставлен сотрудниками лаборатории ХЭОС.

ИК-спектры регистрировали в вазелиновом масле в кюветах из KBr на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (диапазон 4000-450 см⁻¹). С, Н, N – анализ проведен на элементном анализаторе Euro EA 3000. Спектры ЭПР зарегистрированы на спектрометре Bruker-EMX (рабочая частота ~ 9.7 ГГц). В качестве стандарта при определении *g*-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (*g*_i = 2.0037). Симуляция спектров ЭПР произведена при помощи WinEPR SimFonia (Bruker) и программного пакета Easyspin для Matlab [201]. Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker DPX-200 (200 МГц) и Bruker Avance III (400 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан. Точное отнесение сигналов в спектрах ЯМР проводили с привлечением 2D *ge*-COSY и *ge*-HSQC методик. Спектры электронного поглощения фиксировали на спектрометре Perkin-Elmer λ25. Измерение магнитной восприимчивости в растворе для комплекса **31** было осуществлено по методу Эванса [202] на спектрометре Bruker Avance III (400 МГц). Магнитная восприимчивость соединения **31b** была измерена на магнетометре MPMS-5S SQUID в интервале температур 2-300 К в магнитном

поле 0.5 Тл. Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием программного пакета Gaussian09 [203] методом теории функционала плотности (DFT) с применением функционала B3LYP [204]. Стандартный базисный набор 6-311++G(d,p) был использован для всех атомов, кроме Sn и Pb, для которых применён эффективный остовный потенциал и базис SDD. Так же был использован базис Def2svp. Учет неспецифической сольватации выполнялся с использованием модели поляризационного континуума (IEFPCM, растворитель – толуол) [205]. Спин-запрещённые реакции изучались посредством расчета МЕСР (minimum energy crossing point) – точки, имеющей минимальную энергию на шве, лежащем на пересечении двух поверхностей потенциальной энергии, с применением программного кода, разработанного Harvey и соавторами [188]. Обменные взаимодействия между спинами неспаренных электронов оценивались с использованием подхода «нарушенной симметрии» («broken symmetry») [187]. Константы обменного взаимодействия (J) рассчитывались по формуле Yamaguchi [206].

Спектры ядерного гамма-резонанса (мёссбауэровские спектры) измерялись с помощью спектрометра MS1104Em. В качестве источника гамма-квантов использовался $^{119\text{m}}\text{Sn}$ в CaSnO_3 . Регистрация спектров производилась при температурах 13-300К. Для охлаждения исследуемые образцы помещались в камеру гелиевого рефрижераторного криостата CCS-850. Модельная расшифровка полученных данных проводилась в программе SpectrRelax [207]. Изомерные сдвиги определены относительно BaSnO_3 .

Рентгеноструктурный анализ комплексов проведен на дифрактометрах Smart Apex (Bruker AXS), Oxford Diffraction (Gemini S) и Bruker D8 Quest. Кристаллографические данные для полученных соединений, а также основные детали рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур приведены в таблице 3.1. Структуры соединений расшифрованы прямыми методами и уточнены в полноматричном варианте МНК. Поглощение учтено по программе SADABS.

Таблица 3.1. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	(^{all} L)Sn(^{dipp} AP)I (4·0.5C ₆ H ₁₄)	(^{dipp} AP)Sn(t-Bu) ₂ (7)	(^{all} L)Sn(t-Bu) ₂ I (9)	(^{Ph} AP)Sn (11)
Формула	C ₅₈ H ₈₆ ISnN ₂ O ₂	C ₃₄ H ₅₅ SnNO	C ₃₇ H ₆₀ ISnNO	C ₄₀ H ₅₀ N ₂ O ₂ Sn ₂
Молекулярная масса	1088.87	612.48	780.45	828.20
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /n	P-1	P2(1)/n	C2/c
a, Å	11.5318(3)	10.5692(6)	11.3063(8)	30.2314(4)
b, Å	22.5838(6)	12.2268(6)	10.6848(7)	6.28481(8)
c, Å	22.1765(5)	13.5208(7)	29.960(2)	20.0063(3)
α, град	90	92.1814(11)	90	90
β, град	101.993(2)	93.3123(11)	91.1620(10)	94.9298(11)
γ, град	90	112.4068(10)	90	90
Объем, Å ³	5649.4(2)	1609.22(15)	3618.6(4)	3787.12(8)
Z	4	2	4	4
ρ _{выч} , г/см ³	1.280	1.264	1.433	1.453
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	1.038	0.819	1.587	1.354
Общее число измеренных отражений	99850	18489	48468	29734
Число независимых отражений	13328 [R(int) = 0.0845]	7350 [R(int) = 0.0155]	10519 [R(int) = 0.0409]	4108 [R(int) = 0.0359]
Число уточняемых параметров	601	381	407	214
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0537/0.1219	0.0204/0.0523	0.0374/0.0836	0.0216/0.0449
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0838/0.1320	0.0215/0.0528	0.0479/0.0866	0.0314/0.0473
GOF(F ²)	1.028	1.072	1.073	1.050
Остаточная электронная плотность, е Å ⁻³	2.522/-0.963	0.762/-0.427	1.732/-0.665	0.553/-0.361

Продолжение таблицы 3.1.

Соединение	(^{Ad} AP)Sn (12)	(^{t-Bu} AP)Sn (13)	(^{Me} ₂ N-R)AP)Sn (14)	(^{Me} OCOPh)APH) ₂ Sn (15)
Формула	C ₄₈ H ₇₀ N ₂ O ₂ Sn ₂	C ₃₆ H ₅₈ N ₂ O ₂ Sn ₂	C ₂₇ H ₃₉ N ₃ OSn	C ₄₄ H ₅₆ N ₂ O ₆ Sn
Молекулярная масса	944.44	788.22	540.30	827.59
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Триклинная	Триклинная	Орторомбическая	Триклинная
Пространственная группа	P-1	P-1	Pbca	P-1
a, Å	6.7263(4)	6.4132(3)	18.9019(8)	9.2203(2)
b, Å	12.6897(6)	11.1976(6)	15.1360(6)	10.4168(2)
c, Å	13.7217(7)	13.1635(7)	36.5930(15)	22.9088(4)
α, град	101.0710(10)	100.7432(10)	90	96.7049(15)
β, град	101.993(2)	90.3909(9)	90	99.5017(17)
γ, град	101.3530(10)	102.4404(10)	90	92.7890(16)
Объем, Å ³	1103.20(10)	905.84(8)	10469.2(7)	2150.07(7)
Z	1	1	16	2
ρ _{выч} , г/см ³	1.422	1.445	1.371	1.278
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	1.171	1.410	0.999	0.640
Общее число измеренных отражений	19973	11046	73265	38441
Число независимых отражений	8481 [R(int) = 0.0163]	4364 [R(int) = 0.0122]	10519 [R(int) = 0.0409]	10361 [R(int) = 0.0427]
Число уточняемых параметров	250	199	595	531
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0175/0.0437	0.0136/0.0351	0.0401/0.0885	0.0304/0.0610
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0190/0.0444	0.0139/0.0353	0.0552/0.0940	0.0403/0.0635
GOF(F ²)	1.044	1.046	1.069	1.033
Остаточная электронная плотность, e Å ⁻³	1.006/-0.358	0.522/-0.311	1.149/-0.377	0.446/-0.450

Продолжение таблицы 3.1.

Соединение	(^t -BuAP)Sn(S ₂ R) ₂ (16·CH ₂ Cl ₂)	(^{dipp} AP)Sn Py (18)	(^{Ph} AP) ₂ Sn(Py) ₂ (19)	(^t -BuAP) ₂ Sn (31a)
Формула	C ₂₅ H ₄₃ Cl ₂ N ₃ OS ₄ Sn	C ₃₁ H ₄₂ N ₂ OSn	C ₅₀ H ₆₀ N ₄ O ₂ Sn	C ₃₆ H ₅₈ N ₂ O ₂ Sn
Молекулярная масса	719.45	577.36	867.71	669.53
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая	Моноклинная
Пространственная группа	I2/a	P21/c	Pbca	C2/c
a, Å	18.1573(16)	15.72609(14)	19.1600(6)	21.0732(11)
b, Å	17.3440(8)	9.99875(8)	9.4346(3)	16.3135(8)
c, Å	21.3163(10)	19.03126(17)	24.8368(7)	12.0175(6)
α, град	90	90	90	90
β, град	91.8820(10)	105.5279(9)	90	119.8872(9)
γ, град	90	90	90	90
Объем, Å ³	6709.3(7)	2883.27(4)	4489.7(2)	3581.9(3)
Z	8	4	4	4
ρ _{выч} , г/см ³	1.425	1.330	1.284	1.242
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	1.192	0.911	0.612	0.744
Общее число измеренных отражений	35443	55278	46086	21665
Число независимых отражений	8902 [R(int) = 0.0424]	8340 [R(int) = 0.0251]	6051 [R(int) = 0.0207]	4322 [R(int) = 0.0207]
Число уточняемых параметров	396	326	265	195
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0407/0.0920	0.0183/0.0440	0.0271/0.0677	0.0183/0.0488
R ₁ /wR ₂ (по всем данным)	0.0541/0.0980	0.0214/0.0453	0.0359/0.0742	0.0195/0.0495
GOF(F ²)	1.060	1.039	1.039	1.047
Остаточная электронная плотность, e Å ⁻³	1.095/-0.707	0.412/-0.274	0.910/-0.235	0.524/-0.228

Продолжение таблицы 3.1.

Соединение	$(^t\text{-BuAP})_2\text{Sn(Py)}_2$ (32 ·2Py)
Формула	$\text{C}_{56}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_2\text{Sn}$
Молекулярная масса	985.93
Температура, К	100(2)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	P2(1)/c
a, Å	12.0385(6)
b, Å	15.7085(8)
c, Å	27.8194(15)
α , град	90
β , град	98.2170(10)
γ , град	90
Объем, Å ³	5206.8(5)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.258
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.537
Общее число измеренных отражений	51387
Число независимых отражений	10199 [R(int) = 0.0213]
Число уточняемых параметров	604
R_1/wR_2 [I>2σ(I)]	0.0214/0.0515
R_1/wR_2 (по всем данным)	0.0247/0.0529
GOF(F ²)	1.048
Остаточная электронная плотность, е Å ⁻³	0.358/-0.243

Реакция комплекса 1 с алкилгалогенидами

К раствору **1** (1.0 ммоль) в толуоле (20 мл) приливали RHal (3.0 ммоль). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 3-х суток (Hal = Cl), 1 суток (Hal = Br), 5 часов (Hal = I). В случае йодистых метила и этила, реакционные смеси кипятили на водяной бане в течение 3-х часов. Окраска реакционной смеси во всех случаях изменялась с желто-коричневой на красную. После окончания реакции толуол и избыток алкилгалогенидов был удален при пониженном давлении. Сухой остаток обрабатывали гексаном (25 мл). Комплексы **2-6** были выделены в виде диамагнитных кристаллических порошков красно-коричневого цвета.

Комплекс 2 - (^{all}L)Sn(^{dipp}AP)Cl: Выделено 0.77 г (0.81 ммоль) комплекса с выходом 81%. Вычислено для C₃₆H₅₃ClINOSn (%): C 69.22; H 8.34; Cl 3.71; Sn 12.44. Найдено (%): C 69.00; H 8.20; Cl 3.67; Sn 12.37.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1623 с, 1573 с, 1513 с, 1410 ср, 1360 сл, 1332 с, 1283 ср, 1234 сл, 1214 сл, 1153 ср, 1117 сл, 1101 ср, 1056ср, 1043 сл, 1027 сл, 991 с, 931 с, 908 сл, 887 ср, 850с, 820 с, 800с, 766ср, 702 ср, 683 ср, 654 ср, 634 ср, 607 сл, 588 с.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 7.09-7.34 (м, 6H, H_{арил}); 6.46 (д, 1H, H_{AP}, J_{H-H} = 2.2, J_{119Sn-H} = 9.0); 6.07 (с, 1H, H_{имфен}, J_{119Sn-H} = 6.3); 5.95 (д, 1H, H_{AP}, J_{H-H} = 2.2, J_{119Sn-H} = 7.5); 5.20 (м, 1H, =CH(All)); 5.11 (дд, 1H, HCH=(All), J_{H-H} = 10, J_{H-H} = 2); 4.91 (дд, 1H, HCH=(All), J_{H-H} = 16, J_{H-H} = 2); 3.91 (т, 1H, HC_{sp3}, J_{H-H} = 4.3); 3.45 - 3.05 (септ, 1H, CH(*i*-Pr), J_{H-H} = 6.7); 2.66 (м, 2H, CH₂(All)); 2.61 (септ, 1H, CH(*i*-Pr), J_{H-H} = 6.7); 1.36 - 1.12 (д, 3H, CH₃(*i*-Pr), J_{H-H} = 6.7); 1.11 - 0.99 (с, 9H, CH₃(*t*-Bu)); 0.97 - 0.92 (д, 3H, CH₃(*i*-Pr), J_{H-H} = 6.7).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 23.4 - 25.1, 25.6 (CH₃(*i*-Pr)); 27.4 - 28.9 (CH(*i*-Pr)); 28.1 - 31.7 (CH₃(*t*-Bu)); 34.2 - 36.6 (C(*t*-Bu)); 37.7 (-CH₂- (all)); 43.9 (HC_{sp3}); 106.9, 110.4 (2HC_{AP}); 116.2 (CH_{имфен}); 121.9 (CH₂= (all)); 123.4 - 128.1 (C_{арил}); 128.6 (=CH (all)); 133.0 - 148.7 (C_{аром}); 165.7 (C=N_{имфен}); 177.1 (C-O_{имфен}).

Комплекс 3 - (^{all}L)Sn(^{dipp}AP)Br. Выделено 0.73 г (0.73 ммоль) комплекса с выходом 73%. Вычислено для C₃₆H₅₃BrNOSn (%): C 66.23; H 8.02; Br 7.70; Sn 13.00. Найдено (%): C 66.14; H 7.97; Br 8.00; Sn 12.88.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1625 с, 1571 с, 1514 с, 1406 ср, 1364 сл, 1332 с, 1283 ср, 1234 сл, 1214 сл, 1154 ср, 1117 сл, 1102 ср, 1054 ср, 1042 сл, 1027 сл, 990 с, 930 с, 907 сл, 888 ср, 850 с, 818 с, 800 с, 756ср, 703 ср, 682ср, 655ср, 631 ср, 609 сл, 587 с.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 7.09-7.35 (м, 6H, H_{анил}); 6.46 (д, 1H, H_{AP}, J_{H-H} = 2.2, J_{119Sn-H} = 9.0); 6.06 (с, 1H, H_{имфен}, J_{119Sn-H} = 6.3); 5.96 (д, 1H, H_{AP}, J_{H-H} = 2.2, J_{119Sn-H} = 7.5); 5.19 (м, 1H, =CH(all)); 5.12 (дд, 1H, HCH= (all), J_{H-H} = 10, J_{H-H} = 2); 4.91 (дд, 1H, HCH= (all), J_{H-H} = 16, J_{H-H} = 2); 3.91 (т, 1H, HC_{sp3}, J_{H-H} = 4.3); 3.45 - 3.05 (септ, 1H, CH(*i*-Pr), J_{H-H} = 6.7); 2.66 (м, 2H, CH₂(all)); 2.61 (септ, 1H, CH(*i*-Pr), J_{H-H} = 6.7); 1.38 - 1.12 (д, 3H, CH₃(*i*-Pr), J_{H-H} = 6.7); 1.11 - 1.00 (с, 9H, CH₃(*t*-Bu)); 0.96 - 0.93 (д, 3H, CH₃(*i*-Pr), J_{H-H} = 6.7).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 23.4 - 25.9 (CH₃(*i*-Pr)); 27.4 - 28.9 (CH(*i*-Pr)); 28.2 - 31.7 (CH₃(*t*-Bu)); 34.3 - 37.6 (C(*t*-Bu)); 36.6 (-CH₂- (all)); 43.9 (HC_{sp3}); 106.9, 110.3 (2HC_{AP}); 116.3 (CH_{имфен}); 122.0 (CH₂= (all)); 123.4 - 128.1 (C_{арил}); 128.7 (=CH (All)); 132.9 - 148.7 (C_{арил}); 165.5 (C=N_{имфен}); 176.9 (C-O_{имфен}).

Комплекс 4 - (^{all}L)Sn(^{dipp}AP)I. Выделено 0.82 г (0.79 ммоль) комплекса с выходом 79 %. Вычислено для C₃₆H₅₃INOSn (%): C 63.16; H 7.61; I 12.13; Sn 11.35. Найдено (%): C 63.14; H 7.58; I 12.10; Sn 11.30.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1625 с, 1571 с, 1514 с, 1406 ср, 1364 сл, 1332 с, 1283 ср, 1234 сл, 1214 сл, 1154 ср, 1117 сл, 1102 ср, 1054 ср, 1042 сл, 1027 сл, 990 с, 930 с, 907сл, 888 ср, 850с, 818 с, 800 с, 756 ср, 703 ср, 682 ср, 655 ср, 631ср, 609 сл, 587 с.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 7.08-7.33 (м, 6H, H_{анил}); 6.44 (д, 1H, H_{AP}, J_{H-H} = 2.2, J_{119Sn-H} = 9.0); 6.05 (с, 1H, H_{имфен}, J_{119Sn-H} = 6.3); 5.93 (д, 1H, H_{AP}, J_{H-H} = 2.2, J_{119Sn-H} = 7.5); 5.19 (м, 1H, =CH(all)); 5.13 (дд, 1H, HCH=(all), J_{H-H} = 10, J_{H-H} = 2); 4.91 (дд, 1H, HCH= (all), J_{H-H} = 16, J_{H-H} = 2); 3.89 (т, 1H, HC_{sp3}, J_{H-H} = 4.3); 3.46 - 3.09 (септ, 1H, CH(*i*-Pr), J_{H-H} = 6.7); 2.66 (м, 2H, CH₂(all)); 2.62 (септ, 1H,

CH(*i*-Pr), $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 1.39 - 1.12 (д, 3H, CH₃(*i*-Pr), $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 1.10 - 0.99 (с, 9H, CH₃(*t*-Bu)); 0.96 - 0.93 (д, 3H, CH₃(*i*-Pr), $J_{\text{H-H}} = 6.7$).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20°C, δ/м.д.): 23.4 - 26.5 (CH₃(*i*-Pr)), 27.5 - 28.9 (CH(*i*-Pr)), 28.3 - 31.7 (CH₃(*t*-Bu)), 34.2 - 37.6 (C(*t*-Bu)); 37.6 (-CH₂- (all)), 44.0 (HC_{sp3}), 107.0, 110.2 (2HC_{AP}), 116.4 (CH_{имфен}), 122.0 (CH₂= (all)), 123.5 - 128.0 (C_{арил}), 128.9 (=CH (all)), 132.9 - 148.5 (C_{арил}), 165.3 (C=N_{имфен}), 176.7 (C-O_{имфен}).

Комплекс 5 - (MeL)Sn(dippAP)I. Выделено 0.73 г (0.72 ммоль) комплекса с выходом 72 %. Вычислено для C₅₃H₇₇IN₂O₂Sn (%): C, 62.42; H, 7.61; I, 12.44; Sn, 11.64. Найдено (%): C, 62.45; H, 7.60; I, 12.46; Sn, 11.60.

ИК спектр, ν/см⁻¹: 1626 с, 1571 с, 1363 сл, 1332 с, 1283 ср, 1235 сл, 1218 сл, 1154 ср, 1114 сл, 1102 ср, 1054 ср, 1043 сл, 1027 сл, 989 с, 930 с, 907сл, 887 ср, 850с, 818 с, 802 с, 756 ср, 702 ср, 682 ср, 654 ср, 631ср, 609 сл, 587 с.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 7.12-7.44 (м, 6H, H_{арил}); 6.40 (д, 1H, H_{AP}, $J_{\text{H-H}} = 2.2$, $J_{119\text{Sn-H}} = 9.0$); 6.11 (с, 1H, H_{имфен}, $J_{119\text{Sn-H}} = 6.3$); 5.92 (д, 1H, H_{AP}, $J_{\text{H-H}} = 2.2$, $J_{119\text{Sn-H}} = 7.5$); 3.70 (м, 1H, HC_{sp3}); 3.80 - 3.09 (септ, 1H, CH(*i*-Pr); $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 2.62 (септ, 1H, CH(*i*-Pr), $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 1.29 (м, 3H, CH₃(Me)); 1.46-1.13 (д, 3H, CH₃(*i*-Pr), $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 1.11 - 0.98 (с, 9H, CH₃(*t*-Bu)); 0.96 - 0.91 (д, 3H, CH₃(*i*-Pr), $J_{\text{H-H}} = 6.7$).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 20°C, δ/м.д.): 23.5 - 26.4 (CH₃(*i*-Pr)); 27.5 - 28.6 (CH(*i*-Pr)); 28.4 - 31.5 (CH₃(*t*-Bu)); 34.2 - 37.4 (C(*t*-Bu)); 37.6 (CH₃(Me)); 44.0 (HC_{sp3}); 107.0, 110.2 (2HC_{AP}); 116.4 (CH_{имфен}); 123.5 - 128.0 (C_{арил}); 132.9 - 148.5 (C_{арил}), 165.3 (C=N_{имфен}), 176.7 (C-O_{имфен}).

Комплекс 6 - (EtL)Sn(dippAP)I. Выделено 0.77 г (0.75 ммоль) комплекса с выходом 75 %. Вычислено для C₅₄H₇₉IN₂O₂Sn (%): C, 62.74; H, 7.70; I, 12.28; Sn, 11.48. Найдено (%): C, 62.71; H, 7.74; I, 12.29; Sn, 11.46.

ИК спектр, ν/см⁻¹: 1624 с, 1571 с, 1364 сл, 1333 с, 1283 ср, 1231 сл, 1214 сл, 1154 ср, 1118 сл, 1102 ср, 1054 ср, 1042 сл, 1028 сл, 990 с, 930 с, 907сл, 888 ср, 850с, 817 с, 800 с, 755 ср, 703 ср, 682 ср, 651 ср, 631ср, 609 сл, 587 с.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$, $\text{J}/\text{Гц}$): 7.1-7.4 (м, 6H, $\text{H}_{\text{арил}}$); 6.40 (д, 1H, H_{AP} , $J_{\text{H-H}} = 2.2$, $J_{119\text{Sn-H}} = 9.0$); 6.10 (с, 1H, $\text{H}_{\text{имфен}}$, $J_{119\text{Sn-H}} = 6.3$); 5.95 (д, 1H, H_{AP} , $J_{\text{H-H}} = 2.2$, $J_{119\text{Sn-H}} = 7.5$); 3.70 (т, 1H, HC_{sp^3} , $J_{\text{H-H}} = 4.3$); 3.80 - 3.1 (септ, 1H, $\text{CH}(i\text{-Pr})$; $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 2.62 (септ, 1H, $\text{CH}(i\text{-Pr})$, $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 1.71 (м, 2H, $\text{CH}_2(\text{Et})$); 1.44 (м, 3H, $\text{CH}_3(\text{Et})$); 1.45 - 1.12 (д, 3H, $\text{CH}_3(i\text{-Pr})$, $J_{\text{H-H}} = 6.7$); 1.11 - 0.99 (с, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$); 0.96 - 0.92 (д, 3H, $\text{CH}_3(i\text{-Pr})$, $J_{\text{H-H}} = 6.7$).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$): 12.1 ($\text{CH}_3(\text{Et})$); 23.5 - 26.4 ($\text{CH}_3(i\text{-Pr})$); 27.5 - 28.6 ($\text{CH}(i\text{-Pr})$); 28.4 - 31.5 ($\text{CH}_3(t\text{-Bu})$); 34.2 - 37.4 ($\text{C}(t\text{-Bu})$); 37.6 ($\text{CH}_2(\text{Et})$); 44.0 (HC_{sp^3}); 107.0, 111.2 (2HC_{AP}); 116.4 ($\text{CH}_{\text{имфен}}$); 124.5 - 128.0 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 131.9 - 148.5 ($\text{C}_{\text{арил}}$), 165.5 ($\text{C}=\text{N}_{\text{имфен}}$), 176.4 ($\text{C}-\text{O}_{\text{имфен}}$).

Реакция комплекса 7 с аллилгалогенидами

К раствору **7** (1.0 ммоль) в толуоле (20 мл) приливали allHal (3.0 ммоль). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение недели ($\text{Hal} = \text{Br}$) и 10 часов ($\text{Hal} = \text{I}$) соответственно. Окраска реакционной смеси становилась интенсивно красной. После окончания реакции толуол и избыток аллилгалогенидов был удален при пониженном давлении. Сухой остаток обрабатывали гексаном (25 мл). Комплексы **8** и **9** были выделены в виде диамагнитных кристаллических порошков красно-коричневого цвета.

Комплекс 8 - $(^{\text{all}}\text{L})\text{Sn}(t\text{-Bu})_2\text{Br}$. Выделено 0.6 г (0.98 ммоль) комплекса с выходом 82 %. Вычислено для $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{BrNOSn}$ (%): C 60.59, H 8.24, Sn 16.18, Br 10.89. Найдено (%): C 60.55, H 8.19, Sn 16.23, Br 10.91.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1625 с, 1615 с, 1503 с, 1405 с, 1364 с, 1322 сл, 1260 ср, 1235 с, 1226 с, 1215 с, 1157 с, 1103 ср, 1056 сл, 1042 сл, 1016 ср, 990 ср, 937 сл, 920 с, 887 ср, 866 ср, 836 ср, 818 сл, 796 с, 767 ср, 693 сл, 620 ср, 576 ср, 526 ср, 480 сл.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$, $\text{J}/\text{Гц}$): 7.16 - 7.30 (м, 3H, $\text{H}_{\text{арил}}$); 6.04 (с, 1H, $\text{H}(\text{C}-\text{H})$); 5.48 - 5.35 (м, 1 H, $=\text{CH}_{\text{Al}}$); 5.04 (дд, 1H, $\text{HCH}=\text{Al}$, $J_{\text{H,H}} = 10$, $J_{\text{H,H}} = 1.0$); 4.95 (дд, 1H, $\text{HCH}=\text{Al}$, $J_{\text{H,H}} = 17.2$, $J_{\text{H,H}} = 1.2$); 3.76 (т, 1H, HC_{sp^3} , $J_{\text{H,H}} = 4.5$); 3.00 (септ, 2H, $\text{CH}(i\text{-Pr})$, $J_{\text{H,H}} = 6.8$); 2.62 - 2.48 (м, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Al}$); 1.71 (с, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$).

Sn), $J_{119\text{Sn,H}} = 117$, $J_{117\text{Sn,H}} = 111.6$); 1.65 (с, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu-Sn})$, $J_{119\text{Sn,H}} = 111.5$, $J_{117\text{Sn,H}} = 106.8$); 1.53 (с, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$); 1.51 - 0.99 (д, 12H, $J_{\text{H,H}} = 6.8$, $\text{CH}_3(i\text{-Pr})$); 0.82 (с, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 172.3 (C-O); 166.9 (C-N); 149.6 - 139.8 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 136.05, 131.2 (C=C (all)); 123.6; 119.0 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 44.3 (Sn-C_{четв}); 42.9 ($\text{C}_{\text{арил-sp}^3}$ (all)); 35.8 (CH_2 (all)); 31.3 ($\text{CH}_3(t\text{-Bu})$); 29.6 (C_{четв}); 28.8 ($\text{CH}(i\text{-Pr})$); 23.5 ($\text{CH}_3(i\text{-Pr})$); 14.0 ($\text{CH}_3(\text{Sn}(t\text{-Bu}))$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): -168.7.

Комплекс 9 - ($^{\text{all}}\text{L})\text{Sn}(t\text{-Bu})_2\text{I}$. Выделено 0.49 г (0.64 ммоль) комплекса с выходом 69 %. Вычислено для $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{INOSn}$ (%): C 56.94, H 7.75, Sn 15.21, I 16.26. Найдено (%): C 56.90, H 7.76, Sn 15.26, I 16.28.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1624 с, 1615 с, 1503 с, 1405 ср, 1363 с, 1322 сл, 1260 ср, 1235 с, 1225 с, 1215 с, 1157 с, 1103 ср, 1056 сл, 1042 сл, 1016 ср, 990 ср, 937 сл, 920 с, 887 ср, 866 ср, 836 ср, 818 сл, 796 с, 767 сл, 693 сл, 620 сл, 576 ср, 526 ср, 480 сл.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 7.11-7.37 (м, 3H, $\text{H}_{\text{арил}}$); 5.89 - 5.70 (с, 1H, $\text{H}(\text{C-H})$); 5.35 - 5.23 (м, 1 H, $=\text{CH}_{\text{all}}$); 4.97 - 4.90 (м, 2H, $\text{HCH}=\text{all}$); 3.85 (т, 1H, HC_{sp^3} , $J_{\text{H,H}} = 4.2$); 2.79 - 2.57 (м, 4H, $2\text{CH}(i\text{-Pr})$, $-\text{CH}_2\text{-all}$); 1.45 (с, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$); 1.43 (с, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu-Sn})$, $J_{119\text{Sn,H}} = 121$, $J_{117\text{Sn,H}} = 115.4$); 1.39 (с, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu-Sn})$, $J_{119\text{Sn,H}} = 114.5$, $J_{117\text{Sn,H}} = 109$); 1.53 (с, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$); 1.32-0.88 (д, 12H, $J_{\text{H,H}} = 6.7$, $\text{CH}_3(i\text{-Pr})$).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 172.0 (C-O); 166.7 (C-N); 149.5 - 139.8 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 136.1, 131.1 (C=C (all)); 123.7; 119.2 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 44.2 (Sn-C_{четв}); 42.9 ($\text{C}_{\text{арил-sp}^3}$ (all)); 35.5 (CH_2 (all)); 31.1 ($\text{CH}_3(t\text{-Bu})$); 29.7 (C_{четв}); 28.7 ($\text{CH}(i\text{-Pr})$); 23.6 ($\text{CH}_3(i\text{-Pr})$); 14.3 ($\text{CH}_3(\text{Sn}(t\text{-Bu}))$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): -128.7.

Синтез о-аминофенолов

N-замещённые о-аминофенолы общей формулы $^{\text{R}}\text{ArNH}_2$ были получены по модифицированной методике сплавлением в инертной атмосфере эквимольных

количеств 3,5-ди-*трет*-бутил-замещённого пирокатехина (3,5-CatH₂) и соответствующего амина R-NH₂ в присутствии каталитического количества йода (5 мол.%). Данные условия проведения реакции позволяют получать *о*-аминофенолы с выходами, превышающими описанные в литературе. Все полученные лиганды являются кристаллическими веществами (белого либо бледно-желтого цвета) устойчивыми на воздухе в твердом состоянии.

^{Ph}ARH₂. В ампулу поместили 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (22.5 ммоль; 5 г), анилин (22.5 ммоль; 2 мл), кристаллический йод (1.1 ммоль; 0.28 г). Смесь нагревали в течение пяти часов при температуре плавления пирокатехина (120°C). В ходе реакции цвет реакционной смеси изменяется с сине-зеленого на коричневый. По окончании реакции твердый остаток был перекристаллизован из ацетонитрила (20 мл). Выделено 5.7 г *о*-аминофенола, с выходом 85%. Элементный анализ и спектральные характеристики соединения соответствуют приведенным ранее [208].

^{Ad}ARH₂. В ампулу поместили 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (22.5 ммоль, 5 г), 1-адамантиламин (22.5 ммоль, 3.5 г), кристаллический йод (1.1 ммоль, 0.28 г) и 10 мл толуола. Смесь нагревали в течение пяти часов при температуре плавления пирокатехина (120°C). В ходе реакции цвет реакционной смеси изменяется с сине-зеленого на коричневый. По окончании реакции твердый остаток был перекристаллизован из ацетонитрила (40 мл). Выделено 6.6 г *о*-аминофенола с выходом 83%. Элементный анализ и спектральные характеристики соединения соответствуют приведенным ранее [209].

^{t-Bu}ARH₂. В ампулу поместили 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (22.5 ммоль, 5 г), *трет*-бутиламин (22.5 ммоль, 2.5 мл) и кристаллический йод (1.1 ммоль, 0.28 г). Смесь нагревали в течение трех часов при температуре плавления пирокатехина (120°C). В ходе реакции цвет реакционной смеси изменяется с сине-зеленого на коричневый. По окончании реакции твердый остаток был перекристаллизован из горячего ацетонитрила (20 мл). Выделено 5.6 г *о*-

аминофенола с выходом 90%. Элементный анализ и спектральные характеристики соединения соответствуют приведенным ранее [4].

$\text{MeO}^{\text{COPh}}\text{APh}_2$. В ампулу поместили 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (3.4 г, 15.5 ммоль), метил-2-аминобензоат (2 мл, 15.5 ммоль) и кристаллический йод (0.35 ммоль; 0.7 г). Смесь нагревали в течение суток при температуре плавления пирокатехина (120°C). По окончании реакции твердый остаток был перекристаллизован из горячего изопропилового спирта. Выделено 2.9 г *о*-аминофенола с выходом 53%. Элементный анализ и спектральные характеристики соединения соответствуют приведенным ранее [210].

Общая методика синтеза станниленов 11-15

Раствор $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (0.444 г, 1 ммоль) в Et_2O (20 мл) был добавлен к раствору соответствующего 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(R)-*о*-аминофенола (1 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционную смесь выдерживали в течение 3-х часов при комнатной температуре. После окончания реакции Et_2O был удален при пониженном давлении. Сухой остаток был перекристаллизован из горячего толуола (20 мл). Комплексы **11-14** были выделены в виде диамагнитных кристаллических порошков желто-оранжевого цвета. Станнилен **15** был выделен в виде прозрачных белых кристаллов.

Комплекс 11 – $(^{\text{Ph}}\text{AP})\text{Sn}$: Выделено 0.33 г (0.79 ммоль) комплекса с выходом 80%. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NOSn}$ (%): C, 58.00; H, 6.08; N, 3.38; Sn, 28.67. Найдено (%): C, 58.06; H, 6.04; N, 3.40; Sn, 28.62.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 7.27 (с, 1H, H_{AP}); 7.20 (с, 1H, H_{AP}); 7.07–6.76 (м, 5H, $\text{H}_{\text{арил}}$); 1.66 (с, 9H, (*t*-Bu)); 1.35 (с, 9H, (*t*-Bu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): (C_6D_6 , 20 °C): 156.8 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 147.5, 140.8 (C-(*t*-Bu)); 139.7 (C-O); 138.3 (C-N); 129.4 - 121.0 (N-Ph); 118.4, 117.1 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 35.4, 34.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 31.8, 29.7 ($\text{CH}_3(\textit{t}\text{-Bu})$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): -212.1.

Комплекс 12 – (^{Ad}AP)Sn: Выделено 0.38 г (0.8 ммоль) комплекса с выходом 80 %. Вычислено для C₂₄H₃₅NOSn (%): C, 61.04; H, 7.47; N, 2.97; Sn, 25.14. Найдено (%): C, 61.10; H, 7.41; N, 2.93; Sn, 25.11.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 7.23 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.3); 6.83 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.3); 1.88 (s, 9H, (t-Bu)); 1.83 (с, 3H, -CH-); 1.54 (с, 6H, -CH₂-); 1.45 (с, 6H, -CH₂-); 1.35 (с, 9H, (t-Bu)).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, 20°C, δ/м.д.): 138.1, 137.6 (C-(*t-Bu*)); 135.0 (C-O); 125.5 (C-N); 121.0 - 104.1 (C_{арил}); 57.3 (N-C_{Ad}); 41.8, 36.0 (CH_{2Ad}); 32.0-31.1 (C_{четв}); 30.3 (CH₃(*t-Bu*)); 29.7 (CH_{Ad});

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 20°C, δ/м.д.): -295.2.

Комплекс 13 - (^{t-Bu}AP)Sn: Выделено 0.30 г (0.76 ммоль) комплекса с выходом 76%. Вычислено для C₁₈H₂₉NOSn (%): C, 54.85; H, 7.42; N, 3.55; Sn, 30.12. Найдено (%): C, 54.76; H, 7.48; N, 3.47; Sn, 30.15.

Спектр ЯМР ¹H (C₇D₈, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 7.31 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.2); 7.23 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.2); 1.78 (с, 9H, N(t-Bu)); 1.41 (с, 9H, (t-Bu)), 1.21 (с, 9H, (t-Bu)).

Спектр ЯМР ¹³C (C₇D₈, 20°C, δ/м.д.): 138.1, 137.6 (C-(*t-Bu*)); 135.6 (C-O); 121.6 (C-N); 120.0, 118.0 (C_{арил}); 58.5 (N-C_{четв}); 35.3, 34.1 (C_{четв}); 32.3 - 29.9 (CH₃(*t-Bu*)).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₇D₈, 20°C, δ/м.д.): -296.0.

Комплекс 14 - (^{Me}₂^{N-R}AP)Sn: Выделено 0.38 г (0.7 ммоль) комплекса с выходом 70%. Вычислено для C₂₇H₃₉N₃OSn (%): C, 60.02; H, 7.28; N, 7.78; Sn, 21.97. Найдено (%): C, 60.16; H, 7.25; N, 7.70; Sn, 21.83.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 7.92 (м, 1H, H_{арил}); 7.55 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.9); 7.26 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.9); 7.03 (м, 2H, H_{арил}); 6.65 (м, 1H, H_{арил}); 3.60 (м, 1H, (-HCH-)); 2.94 (м, 2H, (-CH₂-)); 2.32 (м, 1H, (-HCH-)); 2.12 (с, 3H, (C(*Me*))); 1.97 (с, 9H, (t-Bu)); 1.85 (с, 6H, (NMe₂)); 1.75 (с, 2H, (-CH₂-)); 1.43 (с, 9H, (t-Bu)).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 20°C, δ/м.д.): -293.6.

Комплекс 15 - (MeOCOPhAPh)₂Sn: Выделено 0.38 г (0.7 ммоль) комплекса с выходом 70%. Вычислено для C₂₇H₃₉N₃OSn (%): C, 60.02; H, 7.28; N, 7.78; Sn, 21.97. Найдено (%): C, 60.16; H, 7.25; N, 7.70; Sn, 21.83.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 9.78 (с, 2H, NH); 7.91 (м, 2H, H_{арил}); 7.43 (д, 2H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.8); 7.05 (д, 2H, H_{AP}, J_{H,H} = 1.8); 6.89 - 6.54 (м, 6H, H_{арил}); 3.34 (с, 6H, OCH₃); 1.66, 1.23 (с, 18H, CH₃(*t*-Bu)).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 20°C, δ/м.д.): -290.5.

Реакция комплекса 13 с ТМТДС

К желтому раствору комплекса **13** (1 ммоль) в CH₂Cl₂ (20 мл) был добавлен раствор ТМТДС (1 ммоль) в гексане (10 мл). Окраска реакционной смеси мгновенно становилась красно-фиолетовой. Реакционную смесь выдерживали в течение 3-х часов при комнатной температуре. После концентрирования раствора комплекс **16** был выделен в виде диамагнитного кристаллического вещества красно-фиолетового цвета.

Комплекс 16 – (t-BuAP)Sn(S₂R)₂: Выделено 0.45 г (0.71 ммоль) комплекса с выходом 71%. Вычислено для C₂₄H₄₁N₃OS₄Sn (%): C, 45.43; H, 6.51; S, 20.21; Sn, 18.71. Найдено (%): C, 45.50; H, 6.41; S, 20.3; Sn, 18.81.

ИК спектр, ν/см⁻¹: 1582 с, 1414 с, 1359 ср, 1329 с, 1286 ср, 1266 ср, 1256 ср, 1232 ср, 1211 с, 1111 сл, 1101 сл, 1051 сл, 1026 ср, 994 с, 914 сл, 870 с, 797 с, 775 сл, 693 сл, 656 ср, 609 ср, 534 сл, 446 сл.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 7.35 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.2); 7.20 (д, 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.2); 2.26 (с, 12 H, Me); 1.76 (с, 9H, N(*t*-Bu)), 1.43 (с, 9H, (*t*-Bu)), 1.19 (с, 9H, (*t*-Bu)).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 20°C, δ/м.д.): -654.8.

Реакция комплекса 11 с Ni(CO)₄

Карбонил никеля Ni(CO)₄ (0.17 г, 1 ммоль) был добавлен к замороженному раствору комплекса **11** (0.42 г, 1 ммоль) в толуоле (25 мл). Реакционную смесь

выдерживали в течение 2 дней при комнатной температуре. В ходе реакции наблюдалось выделение CO, а желтая окраска раствора не изменялась. После окончания реакции растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был перекристаллизован из гексана. Комплекс **17** был выделен в виде желтого мелкокристаллического вещества.

Комплекс 17 – (^{Ph}AP)SnNi(CO)₃: Выделено 0.41 г (0.73 ммоль) комплекса с выходом 73%. Вычислено для C₂₃H₂₅NNiO₄Sn (%): C, 49.61; H, 4.53. Найдено (%): C, 49.66; H, 4.50.

ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2073 ср, 2006 ср, 1988 ср, 1593 ср, 1482 с, 1411 с, 1296 с, 1254 с, 1236 с, 1211с, 1180 ср, 1154 ср, 1120 сл, 1080 сл, 1030 сл, 963 сл, 915 сл, 873 ср, 840 ср, 820 ср, 766 с, 756 с, 694 ср.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 7.26 (с, 1H, H_{AP}); 7.21 (с, 1H, H_{AP}); 7.07–6.76 (м, 5H, H_{арил}); 1.67, 1.34 (с, 9H, (*t*-Bu)).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 195.2, 191.4 (CO); 147.4 (C_{арил}); 140.7, 139.7 (C-(*t*-Bu)); 138.3 (C-O); 129.4 (C-N); 125.5 - 121.0 (N-Ph); 118.3, 116.8 (C_{арил}); 35.5, 34.4 (C_{четв}); 31.8, 29.8 (CH₃(*t*-Bu)).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): -201. 6.

Синтез комплекса 18

Свежеприготовленный мелкокристаллический комплекс **10** (0.5 г, 1 ммоль) был растворён в избытке пиридина (15 мл). Окраска реакционной смеси мгновенно стала интенсивно оранжевой. Растворитель был удалён при пониженном давлении. Твёрдый остаток был перекристаллизован из горячего толуола. Комплекс **18** был выделен в виде оранжевых кристаллов.

Комплекс 18 - (^{dipp}AP)Sn(Py): Выделено 0.53 г (0.91 ммоль) комплекса с выходом 91%. Вычислено для C₃₁H₄₂N₂OSn (%): C, 64.49; H, 7.33; N, 4.85; Sn, 20.56. Найдено (%): C, 64.52; H, 7.30; N, 4.90; Sn, 20.51.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 8.10 (м, 3H, H_{Py}); 7.29-7.20 (м, 3H, H_{арил}); 7.13-7.08 (м, 2H, H_{AP}); 6.36 (м, 2H, H_{Py}); 3.06 (септ, 2H, CH(*i*-Pr), J_{H,H} = 7.1);

1.91, 1.35 (с, 9H, (*t*-Bu)); 1.10 (д, 6H, CH₃(*i*-Pr) $J_{H,H} = 7.1$); 0.83 (д, 6H, CH₃(*i*-Pr) $J_{H,H} = 7.1$).

Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, 20°C, δ/м.д.): 147.9 - 146.1 (C_{Py}); 141.6 (C-O); 139.4, 139.1 (C-(*t*-Bu)); 138.1 (C_{арил}); 137.3 (C-(*i*-Pr)); 123.9 (C-N); 121.5 - 108.0 (C_{арил}); 35.3, 34.3 (C_{четв}); 31.9 (CH₃(*t*-Bu)); 30.1 (CH(*i*-Pr)); 24.3 (CH₃(*i*-Pr)).

Спектр ЯМР ¹¹⁹Sn (C₆D₆, 20°C, δ/м.д.): -80.4.

Реакция окисления станнилена 11 с образованием комплекса 19

К раствору станнилена **11** (0.42 г, 1 ммоль) в тетрагидрофуране (20 мл) был добавлен раствор 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксильного радикала (0.25 г, 1 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Окраска реакционной смеси мгновенно изменилась с желтой на желто-коричневую. Из концентрированного гексанового раствора был выделен бис-фенолятный комплекс олова(II) - Sn(OR)₂. Растворитель был удален при пониженном давлении. Твёрдый остаток растворён и перекристаллизован из пиридина. Комплекс **19** был выделен в виде желтых кристаллов.

Sn(OR)₂. Выделено 0.20 г (0.32 ммоль) комплекса с выходом 66%. Вычислено для C₃₂H₅₀O₄Sn (%): C, 62.25; H, 8.16; O, 10.36; Sn, 19.23. Найдено (%): C, 62.29; H, 8.12; O, 10.39; Sn, 19.18.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 20°C, δ/м.д., J/Гц): 6.93 (д, 1H, H_{арил}, $J_{H,H} = 8.5$); 6.66 (д, 1H, H_{арил}, $J_{H,H} = 8.5$); 3.65-4.04 (уш.с., 2H, CH₂(Et)); 1.45 (с, 9H, (*t*-Bu)); 1.28 (т, 3H, CH₃(Et), $J_{H,H} = 7.0$); 1.27 (с, 9H, (*t*-Bu)).

ИК спектр, ν/см⁻¹: 1550 сл., 1400 сл., 1365 сл., 1315 сл., 1290, 1265 сл., 1250, 1220 сл., 1195 сл., 1155, 1145, 1105, 1015 с., 970 с., 935 сл., 920 с., 850 сл., 825 сл., 810, 780, 695, 675, 650 сл., 630 сл., 555 сл., 530 сл., 490 сл., 460 сл.

Комплекс 19 - (PhAP)₂Sn(Py)₂: Выделено 0.30 г (0.34 ммоль) комплекса с выходом 69%. Вычислено для C₅₀H₆₀N₄O₂Sn (%): C, 69.21; H, 6.97; N, 6.46; Sn, 13.68. Найдено (%): C, 69.30; H, 7.05; N, 6.45; Sn, 13.64.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$, $\text{J}/\text{Гц}$): 7.47 (м, 4H, $\text{H}_{\text{арил}}$); 7.37 (д, 2H, H_{AP} , $\text{J}_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.25 (м, 4H, $\text{H}_{\text{арил}}$); 7.07 (д, 2H, H_{AP} , $\text{J}_{\text{H,H}} = 2.2$); 7.00-6.88 (м, 2H, $\text{H}_{\text{арил}}$); 7.00-6.88 (м, 4H, H_{py}); 6.41 (м, 2H, H_{py}); 6.07 (м, 4H, H_{py}); 1.78, 1.25 (с, 18H, (*t*-Bu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$): 150.0 (C_{py}); 149.5 (C_{py}); 146.8, 146.2 (*C*-(*t*-Bu)); 139.5 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 138.9 (*C*-O); 134.3 (C_{py}); 128.8 - 123.1 (N-Ph); 121.5 (*C*-N); 113.1, 109.5 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 35.1, 34.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 31.8, 29.8 (CH_3 (*t*-Bu)).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (C_6D_6 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$): -469.7.

Синтез комплекса **316**

К раствору $^{\text{t-Bu}}\text{APNH}_2$ (0.34 г, 1.1 ммоль) в гексане 15 (мл) был добавлен гексановый раствор *n*-BuLi (2.2 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась на магнитной мешалке в течение 3-х часов при комнатной температуре. В ходе реакции окраска смеси становилась бледно-желтой. Полученное дилитиевое производное $^{\text{t-Bu}}\text{APLi}_2$ было использовано *in situ*. Далее, к замороженному раствору $^{\text{t-Bu}}\text{APLi}_2$ был добавлен толуольный раствор SnCl_4 (0.55 ммоль). Температура реакционной смеси была доведена до комнатной и окраска реакционной смеси мгновенно изменилась на желто-зелёную и наблюдалось выпадение белого осадка LiCl. Реакционную смесь отделяли от осадка LiCl фильтрацией. Оранжевые кристаллы комплекса **316** были выделены после упаривания исходного раствора до половины начального объема.

Комплекс 316 - $(^{\text{t-Bu}}\text{AP})_2\text{Sn}$: Выделено 0.25 г (0.39 ммоль) комплекса с выходом 71%. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ (%): C, 64.58; H, 8.73; N, 4.18; Sn, 17.73. Найдено (%): C, 64.61; H, 8.70; N, 4.25; Sn, 17.81.

Спектр ЯМР ^1H (C_7D_8 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$, $\text{J}/\text{Гц}$): 7.14 (д, 2H, H_{AP} , $\text{J}_{\text{H,H}} = 2.0$); 7.05 (д, 2H, H_{AP} , $\text{J}_{\text{H,H}} = 2.0$); 1.68 (с, 18H, N(*t*-Bu)); 1.42, 1.37 (с, 18H, (*t*-Bu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (C_7D_8 , 20°C , $\delta/\text{м.д.}$): 144.7, 140.2 (*C*-(*t*-Bu)); 135.9 (*C*-O); 135.6 (*C*-N); 112.2, 109.5 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 54.1 (N- $\text{C}_{\text{четв}}$); 35.2, 34.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 31.7 - 29.7 (CH_3 (*t*-Bu)).

Получение комплекса 32

Комплекс **31a** (0.28 г 0.42 ммоль) был растворен в избытке пиридина (20 мл). Реакционная смесь окрасилась в насыщенный оранжевый цвет. Растворитель был удален при пониженном давлении, а сухой остаток растворён в толуоле. Комплекс **32** был выделен в виде оранжевых кристаллов из концентрированного толуольного раствора.

Комплекс 32 - $(t\text{-BuAP})_2\text{Sn(Py)}_2$: Выделено 0.30 г (0.36 ммоль) комплекса с выходом 85%. Вычислено для $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_2\text{Sn}$ (%): C, 66.74; H, 8.28; N, 6.77; Sn, 14.34. Найдено (%): C, 66.72; H, 8.24; N, 6.81; Sn, 14.28.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$, J/Гц): 8.69 (дд, 4H, H_{py} , $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 4.6$); 7.22 (д, 2H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.1$); 6.96 (д, 2H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.1$); 6.65 (тт, 2H, H_{py} , $J_{\text{H,H}} = 1.5$, $J_{\text{H,H}} = 7.7$); 6.35 (м, 4H, H_{py}); 1.77 (с, 18H, N-(*t*-Bu)), 1.67, 1.44 (с, 18H, *t*-Bu).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): 148.5 (C_{Py}); 145.5, 139.7 (C-(*t*-Bu)); 138.0 (C_{Py}); 137.6 (C-O); 132.2 (C_{Py}); 123.5 (C-N); 110.6, 108.4 ($\text{C}_{\text{арил}}$); 53.9 (N- $\text{C}_{\text{четв}}$); 34.9, 34.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 32.0 ($\text{CH}_3(t\text{-Bu})$); 31.0, 30.5 ($\text{CH}_3(t\text{-Bu})$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (C_6D_6 , 20°C, $\delta/\text{м.д.}$): -451.4.

ВЫВОДЫ

- 1) Установлено, что моно- и бис-*o*-амидофенолятные комплексы олова вступают в реакцию окислительного присоединения с алкилгалогенидами. Этот процесс имеет лиганд-центрированный характер и сопровождается трансформацией *o*-амидофенолятного лиганда в иминоциклогекса-1,4-диенолятную форму с образованием новой связи углерод-углерод. Квантово-химическое изучение механизма присоединения йодистого аллила к бис-*o*-амидофенолятному комплексу олова(IV) показало, что лимитирующей стадией процесса является диссоциация молекулы алкилгалогенида.
- 2) На примере низковалентных производных олова(II) с пространственно-затруднёнными *o*-аминофенолами установлено, что насыщение координационной сферы металла в подобных соединениях реализуется за счет внутри- или межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий.
- 3) Показано, что станнилены на основе *o*-аминофенолов проявляют множественную реакционную способность. Подобные соединения способны реагировать с кислотами и основаниями Льюиса, а также имеют двойственную природу в окислительно-восстановительных превращениях: за реакции с одноэлектронными окислителями отвечает редокс-активный лиганд, а за взаимодействие с двухэлектронными – ион двухвалентного металла.
- 4) Посредством проведения квантово-химического моделирования и экспериментального исследования бис-лигандных производных элементов 14 группы на основе *o*-иминохинонов показано, что бис-лигандный комплекс олова с N-(*трет*-бутил)-замещённым *o*-аминофенолом проявляет редокс-изомерию в растворе. Данный феномен наблюдается в среде несольватирующих растворителей, однако в присутствии N-донорных лигандов происходит его блокирование. Изученное соединение представляет собой уникальный пример в химии элементов главных групп, впервые демонстрирующий явление обратимого внутримолекулярного переноса электрона между редокс-активными лигандами и ионом металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lange, C.W. Radical superexchange in semiquinone complexes containing diamagnetic metal ions. 3,6-di-tert-butyl-1,2-semiquinonate complexes of zinc (II), cobalt (III), gallium (III) and aluminium (III) / C.W. Lange, B.J. Conclin, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – N. 7. – P. 1276-1283.
2. Ozarowsky, A. X-ray structure, EPR, and magnetic susceptibility of gallium (III) tris(3,5-di-tert-butyl-1,2-semibenzoquinonate), a main group triradical complex / A. Ozarowsky, B.R. McGarvey, A.A. El-Hadad, Z. Tian, D.G. Tuck, D.J. Krovich, G.C. DeFotis // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32. – N. 6. – P. 841-847.
3. Ладó, А.В. Новые катехолатные комплексы германия(IV) / А.В. Ладó, А.В. Пискунов, И.В. Жданович, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов // *Коорд. хим.* – 2008. – V. 34. – N. 4. – P. 258-263.
4. Blackmore, K.J. Oxidative Addition to a Zirconium(IV) Redox-Active Ligand Complex / K.J. Blackmore, J.W. Ziller, A.F. Heyduk // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 16. – P. 5559-5561.
5. Blackmore, K.J. Group IV (Imino-Semiquinone) Complexes Obtained by Oxidative Addition of Halogens / K.J. Blackmore, M.B. Sly, M.R. Haneline, J.W. Ziller, A.F. Heyduk // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – N. 22. – P. 10522-10532.
6. The Chemistry of Quinonoid Compounds / Eds. S. Patai, Z. Rappoport. – John Wiley and Sons Ltd.: New York, 1988. – V. II. – 963 p.
7. Абакумов, Г.А. Исследование продуктов термического превращения замещенных N-арил-о-хинониминов методом ЯМР / Г.А. Абакумов, Н.О. Дружков, Ю.А. Курский, А.С. Шавырин // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2003. – № 3. – С. 682-687.
8. Piskunov, A.V. New germanium complexes containing ligands on basis of 4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-diisopropylphenyl)-o-iminobenzoquinone in different redox states / A.V. Piskunov, I.A. Aivaz'yan, A.I. Poddel'sky, G.K. Fukin,

- E.V. Baranov, A.S. Shavyrin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – N. 9. – P. 1435-1444.
9. Riviere, P. Cycloaddition of germylenes to 3,5-di-*t*-butyl-orthoquinone / P. Riviere, A. Castel, J. Satge, D. Guyot // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – V. 315. – N. 2. – P. 157-164.
 10. Прокофьева, Т.И. Таутомерия в германийсодержащих свободных радикалах с 3,6-ди-трет-бутилпирокатехиновыми лигандами / Т.И. Прокофьева, А.И. Прокофьев, Н.Н. Бубнов, С.П. Солодовников, В.В. Ершов, М.И. Кабачник // *Хим. физика.* – 1984. – Т. 3. – № 1. – С. 25-31.
 11. Abakumov, G. A. Manganese(III) and rhenium(II) complexes with bulky 4,6-di-*tert*-butyl-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-*o*-iminobenzoquinonato ligands via carbonyls of corresponding metals / G.A. Abakumov, A.I. Poddel'sky, M.P. Bubnov, G.K. Fukin, L.G. Abakumova, V.N. Ikorskii, V.K. Cherkasov // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – N. 13. – P. 3829-3840.
 12. Chun, H. *o*-Iminobenzosemiquinonato Complexes of Mn(III) and Mn(IV). Synthesis and Characterization of $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISQ}})_2(\text{L}^{\text{AP}})]$ ($S_t = 1$) and $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L}^{\text{ISQ}})_2(\text{L}^{\text{AP-H}})]$ ($S_t = 1/2$) / H. Chun, P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – N. 4. – P. 790-795.
 13. Chun, H. Molecular and Electronic Structure of Octahedral *o*-Aminophenolato and *o*-Iminobenzosemiquinonato Complexes of V(V), Cr(III), Fe(III), and Co(III). Experimental Determination of Oxidation Levels of Ligands and Metal Ions / H. Chun, C.N. Verani, P. Chaudhuri, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – N. 17. – P. 4157-4166.
 14. Абакумов, Г.А. Новый пятикоординационный комплекс марганца(III) с 4,6-дитрет-бутил-*N*-(2,6-ди-изо-пропилфенил)-1,2-иминобензохиноном. Обратимое взаимодействие с молекулярным кислородом. / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.И. Поддельский, М.П. Бубнов, Л.Г. Абакумова, Г.К. Фукин // *Докл. АН.* – 2004. – Т. 399. – № 1. – С. 207-210.

15. Bruni, S. Ferromagnetic Coupling between Semiquinone Type Tridentate Radical Ligands Mediated by Metal Ions / S. Bruni, A. Caneschi, F. Cariati, C. Delfs, A. Dei, D. Gatteschi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – N. 4. – P. 1388-1394.
16. Fedushkin, I.L. Divalent Germanium Compound with a Redical-Anionic Ligand: Molecular Structure of (dpp-BIAN)[•]GeCl and Its Hydrochloration Products / I.L. Fedushkin, N.M. Khvoinova, A.Y. Baurin, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, M.P. Bubnov // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 24. – P. 7807-7815.
17. Stegman, H.B. Crystalline π -Radicals Containing Germanium / H.B. Stegman, K. Scheffler, F. Stocker // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1971. – V. 10. – N. 7. – P. 499-500.
18. Woodul, W.D. Neutral, Monomeric Germanium(I) Radical / W.D. Woodul, E. Carter, R. Müller, A.F. Richards, A. Stasch, M. Kaupp, D.M. Murphy, M. Driess, C. Jones // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 26. – P. 10074-10077.
19. Chia, S.-P. Group II Metal Complexes of the Germylidendiide Dianion Radical and Germylidenide Anion / S.-P. Chia, E. Carter, H.-W. Xi, Y. Li, C.-W. So // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – N. 32. – P. 8455-8458.
20. Piskunov, A.V. The reaction of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone with tin amalgam: synthesis and structure of tin catecholato complexes / A.V. Piskunov, A.V. Lado, G.K. Fukin, E.V. Baranov, L.G. Abakumova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Heteroat. Chem.* – 2006. – V. 17. – N. 6. – P. 481-490.
21. Ладó, А.В. Окисление олова 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном / А.В. Ладó, А.В. Пискунов, О.В. Кузнецова, М.И. Тимошенко, М.С. Пискунова, С.В. Масленников // *Коорд. хим.* – 2008. – Т. 34. – № 5. – С. 337-341.
22. Piskunov, A.V. New tin(II) and tin(IV) amidophenolate complexes / A.V. Piskunov, I.A. Aivaz'yan, G.K. Fukin, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Inorg. Chem. Commun.* – 2006. – V. 9. – N. 6. – P. 612-615.

23. Piskunov, A.V. New tin(IV) complexes with sterically hindered o-iminobenzoquinone ligand: Synthesis and structure / A.V. Piskunov, I.N. Mescheryakova, G.K. Fukin, A.S. Bogomyakov, G.V. Romanenko, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Heteroat. Chem.* – 2009. – V. 20. – N. 6. – P. 332-340.
24. Lado, A.V. Oxidative addition of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone and 4,6-di-tert-butyl-N(2,6-di-iso-propylphenyl)-o-iminobenzoquinone to SnCl_2 / A.V. Lado, A.I. Poddelsky, A.V. Piskunov, G.K. Fukin, E.V. Baranov, V.N. Ikorskii, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – N. 15. – P. 4443-4450.
25. Пискунов, А.В. Взаимодействие оловоорганических хлоридов R_2SnCl_2 ($\text{R} = \text{Et}, \text{But}, \text{Ph}$) с 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-ди-изо-пропилфенил)-о-амидофенолятом лития. Синтез и строение о-иминохиноновых комплексов олова(IV) / А.В. Пискунов, И.А. Айвазьян, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, О.В. Кузнецова, Г.К. Фукин, Е. В. Баранов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2007. – № 2. – С. 261-266.
26. Harisson, P.G. In: *Comprehensive Coordination Chemistry*. Ed. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty / P.G. Harisson // Pergamon, Oxford, 1987. – V. 3. – pp. 183-234.
27. Охлобыстин, О.Ю. Влияние координации на реакционную способность металлоорганических соединений / О.Ю. Охлобыстин // *Успехи химии.* – 1967. – Т. 36. – № 1. – С. 34-47.
28. Stegman, H.B. Paramagnetische ionenpaare als vorstufen bei der synthese von zinn(IV)-sauerstoffeterocyclen / H.B. Stegman, R. Schrade, H. Saur, P. Schuler, K. Scheffler // *J. Organomet. Chem.* – 1981. – V. 214. – N. 2. – P. 197-213.
29. Абакумов, Г.А. Некоторые закономерности в превращениях о-семихинолятов IVБ группы / Г.А. Абакумов, В.А. Царяпкин, Л.В. Горбунова, В.К. Черкасов, Г.А. Разуваев // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1981. – № 1. – С. 178-182.

30. Разуваев, Г.А. О механизме гомолиза связи М-С в элементарганических о-семихинонах IV-Б группы / Г.А. Разуваев, Г.А. Абакумов, П.Я. Баюшкин, В.А. Царяпкин, В.К. Черкасов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1984. – № 9. – С. 2098-2105.
31. Batsanov, A.S. Molecular structure of diphenylbis(9,10-phenanthrenesemiquinonate)tin(IV), an organometallic diradical complex / A.S. Batsanov, J.A.K. Howard, M.A. Brown, B.R. McGarvey, D.G. Tuck // Chem. Comm. – 1997. – N. 7. – P. 699-700.
32. Brown, M.A. Studies of organotin(IV)-ortho-quinone systems / M.A. Brown, B.R. McGarvey, A. Ozarowsky, D.G. Tuck // J. Organomet. Chem. – 1998. – V. 550. – N. 1-2. – P. 165-172.
33. Пискунов, А.В. Новые о-иминосемихиноновые комплексы олова(IV) / А.В. Пискунов, И.Н. Мещерякова, Е.В. Баранов, Г.К. Фукин, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. – № 2. – С. 354-363.
34. Piskunov, A.V. Oxidation by oxygen and sulfur of tin(IV) derivatives containing a redox-active o-amidophenolate ligand / A.V. Piskunov, I.N. Mescheryakova, G.K. Fukin, E.V. Baranov, M. Hummert, A.S. Shavyrin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Chem. Eur. J. – 2008. – V. 14. – N. 32. – P. 10085-10093.
35. Рабинович, И.Б. Термодинамика металлоорганических соединений / И.Б. Рабинович, В.П. Нистратов, В.И. Тельной, М.С. Шейман // Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 1996. – 297 с.
36. Veith, M. Cyclische Diazastannylene, XVI [1] Ringe und Käfige mit Ge(II), Sn(II) und Pb(II) / M. Veith, M. Grosser // Z. Naturforsch. – 1982. – V. 37b. – P. 1375-1381.
37. Veith, M. Unsaturated Molecules Containing Main Group Metals / M. Veith // Angew. Chem. Int. Ed. – 1987. – V. 26. – N. 1. – P. 1-14.
38. Braunschweig, H. Synthesis and Characterisation of N,N'-Disubstituted 1,2-phenylenebis(amido)tin(II) Compounds; X-Ray structures of 1,2- and of [1,2-

- (tmeda)] / H. Braunschweig, B. Gehrhus, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1995. – V. 621. – N. 11. – P. 1922-1928.
39. Hahn, F.E. Benzimidazolin-2-stannylenes with N,N'-Alkyl (Me and Et) and Lewis Base Functional Groups / F.E. Hahn, L. Wittenbecher, D.L. Van, A.V. Zabula // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 18. – P. 7662-7667.
 40. Mansell, S.M. Synthesis and Structural Characterization of Tin Analogues of N-Heterocyclic Carbenes / S.M. Mansell, C.A. Russell, D. F. Wass // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – N. 23. – P. 11367-11375.
 41. Aysin, R.R. Molecular Structures of N,N'-Dimethylbenzimidazoline-2-germylene and -stannylene in Solution and in Solid State by Means of Optical (Raman and UV-vis) Spectroscopy and Quantum Chemistry Methods / R.R. Aysin, L.A. Leites, S.S. Bukalov, A.V. Zabula, R. West // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 10 – P. 4698-4700.
 42. Zabula, A.V. Self-Assembly of N-Heterocyclic Derivatives of Divalent Germanium, Tin, and Lead / A.V. Zabula, A.Y. Rogachev, R. West // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – N. 50. – P. 16652-16656.
 43. Карсанов, И.В. Свободные радикалы, образующиеся при взаимодействии 1Н-1-оксо-2,4,6,8-тетракис(трет.бутил)феноксазина и 1-гидрокси-2,4,6,8-тетракис(трет.бутил)-10-феноксазинильного радикала с некоторыми металлоорганическими соединениями / И.В. Карсанов, Е.П. Ивахненко, В.С. Хандкарова, А.З. Рубежов, О.Ю. Охлобыстин, В.И. Минкин, А.И. Прокофьев, М. И. Кабачник // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1985. – № 1. – С. 68-72.
 44. Карсанов, И.В. Взаимодействие 1Н-1-оксо-2,4,6,8-тетракис(трет.бутил)-феноксазина с некоторыми металлами II-IV групп / И.В. Карсанов, Е.П. Ивахненко, В.С. Хандкарова, А.З. Рубежов, О.Ю. Охлобыстин, В.И. Минкин, А.И. Прокофьев, М.И. Кабачник // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1985. – № 1. – С. 73-77.
 45. Romanenko, G.V. Sn(IV) complexes with bi- and tridentate phenoxazin-1-one ligands: synthesis, structure and magnetic properties / G.V. Romanenko, E.P.

- Ivakhnenko, V.I. Minkin, A.G. Starikov, A.S. Bogomyakov, S.L. Veber // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – V. 418. – P. 66-72.
46. Айвазьян, И.А. о-Иминобензохиноновые и диазабутадиеновые комплексы элементов 14 группы. Синтез, строение и свойства / И.А. Айвазьян // Дис. канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2008. – 177 с.
47. Мещерякова, И.Н. Комплексы металлов 12-14 групп с редокс-активным о-иминобензохиноновым лигандом / И.Н. Мещерякова // Дис. канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2011. – 176 с.
48. Ивахненко, Е.П. Молекулярные перегруппировки пространственно-затрудненных феноксилов / Е. П. Ивахненко // Дис. докт. хим. наук. Ростов-на-Дону, 1991. – 332 с.
49. Girgis, A.Y. Catechol Oxidations. Characterization of Metal Complexes of 3,5-Di-tert-butyl-1,2-quinone 1-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)imine Formed by the Aerial Oxidation of 3,5-Di-tert-butylcatechol in the Presence of Ammonia and Divalent Metal Ions / A.Y. Girgis, A.L. Balch // *Inorg. Chem.* – 1975. – V. 14. – N. 11. – P. 2724-2727.
50. Stegman, H.B. Synthese paramagnetischer Zinnheterocyclen / H.B. Stegman, K. Scheffler // *Chem. Ber.* – 1970. – V. 103. – N. 4. – P. 1279-1285.
51. Chaudhuri, P. Ligand-Based Redox Isomers of $[Zn^{II}(C_{28}H_{40}NO_2)_2]$: Molecular and Electronic Structures of a Diamagnetic Green and a Paramagnetic Red Form / P. Chaudhuri, M. Hess, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermuller, K. Wieghardt // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. – N. 12. – P. 2781-2790.
52. Starikov, A.G. A Quantum Chemical Study of Bis-(iminoquinonephenolate) Zn(II) Complexes / A.G. Starikov, V.I. Minkin, R.M. Minyaev, V.V. Koval // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – N. 29. – P. 7780-7785.
53. Camacho-Camacho, C. Synthesis and Characterization by NMR Spectroscopy and X-ray Diffraction of Complexes Derived from Metals of Groups 2 and 13 and the Ligand Bis(3,5-di-tert-butyl-1-hydroxy-2-phenyl)amine / C. Camacho-

- Camacho, G. Merino, F.J. Martinez-Martinez, H. North, R. Contreras // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – N. 6. – P. 1021-1027.
54. Stegman, H.B. ESR-Untersuchungen einer Modell-Phenoxazinsynthese / H.B. Stegman, K. Scheffler, F. Stoecker, H. Buerk // *Chem. Ber.* – 1968. – V. 101. – N. 1. – P. 262-271.
55. Ивахненко, Е.П. Синтез, выделение и спектры ЭПР стабильного 1-гидрокси-2,4,6,8-тетракис(трет.бутил)-10-феноксазинильного радикала / Е.П. Ивахненко, И.В. Карсанов, В.С. Хандкарова, А.З. Рубежов, О.Ю. Охлобыстин, В.И. Минкин, А.И. Прокофьев, М.И. Кабачник // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1986. – № 12. – С. 2755-2759.
56. Camacho-Camacho, C. Two new dibenzobicyclic penta- and hexacoordinated tin compounds / C. Camacho-Camacho, H. Tlahuext, H. North, R. Contreras // *Heteroat. Chem.* – 1998. – V. 9. – N. 3. – P. 321-326.
57. McGarvey, B.R. Tin and lead derivatives of a Schiff base – bis(orthoquinone) ligand / B.R. McGarvey, A. Ozarowsky, Z. Tian, D.G. Tuck // *Can. J. Chem.* – 1995. – V. 73. – N. 7. – P. 1213-1222.
58. Stegman, H.B. Crystalline π -Radicals Containing Lead - Isotropic ^{207}Pb -ESR Hyperfine structure / H.B. Stegman, K. Scheffler, F. Stocker // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1970. – V. 9. – N. 6. – P. 456.
59. Stegman, H. B., Analytik von Di- und Triorgano-Zinn-Verbindungen durch Elektronen-Spin-Resonanz / H.B. Stegman, W. Uber, K. Scheffler // *Z. Anal. Chem.* – 1977. – V. 286. – N. 1. – P. 59-64.
60. Пискунов, А.В. Комплексы элементов 14 группы с тридентатным редокс-активным лигандом / А.В. Пискунов, О.Ю. Сухошкина, И.В. Смолянинов // *Журн. общей химии.* – 2010. – Т. 80. – № 4. – С. 629-638.
61. Bencini, A. Density Functional Description of the Ferromagnetic Exchange Interactions between Semiquinonato Radicals Mediated by Diamagnetic Metal Ions / A. Bencini, I. Ciofini, E. Giannasi, A.C. Daul, K. Doclo // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – N. 15. – P. 3719-3725.

62. Camacho-Camacho, C. Fused hexacyclic tin compounds derived from 3-(3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxy-phenylimino)-3H-phenoxazin-2-ol / C. Camacho-Camacho, A. Esparza-Ruiz, A. Vásquez-Badillo, H. Nöth, A. Flores-Parra, R. Contreras // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – N. 5. – P. 726-730.
63. Camacho-Camacho, C. Synthesis of aromatic tetracyclic tin compounds by template and transmetallation reactions: Alkyl vs aryl migration from tin to nitrogen / C. Camacho-Camacho, E. Mijangos, M.E. Castillo-Ramos, A. Esparza-Ruiz, A. Vásquez-Badillo, H. Nöth, A. Flores-Parra, R. Contreras // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695. – N. 6. – P. 833-840.
64. Girgis, A.Y. Catechol oxidations. Characterization of metal complexes of 3,5-di-*t*-butyl-1,2-quinone 1-(2-hydroxy-3,5-di-*t*-butylphenyl)imine formed by the aerial oxidation of 3,5-di-*t*-butylcatechol in the presence of ammonia and divalent metal ions / A.Y. Girgis, A.L. Balch // *Inorg. Chem.* – 1975. – V. 14. – N. 11. – P. 2724-2727.
65. Shekar, S. Migrations of Alkyl and Aryl Groups from Silicon to Nitrogen in Silylated Aryloxyiminoquinones / S. Shekar, S.N. Brown // *Organometallics*. – 2013. – V. 32. – N. 2. – P. 556-564.
66. Beckmann, U. Exchange Interactions and Covalency in Dinuclear Complexes of Iron(III) and Gallium(III) Containing the Redox-Noninnocent Ligand 1,2-Bis(3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxyphenyl)oxamide / U. Beckmann, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – N. 9. – P. 1768-1777.
67. Contreras, R. Rigid five-coordinate diorganotin derivatives of oxalic acid diamides, studied by ^{119}Sn -NMR and X-Ray structural analysis / R. Contreras, V.M. Jimenez-Perez, C. Camacho-Camacho, M. Guizado-Rodriguez, B. Wrackmeyer // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – V. 604. – N. 2. – P. 229-233.
68. Jimenez-Perez, V.M. New hexacyclic binuclear tin complexes derived from bis-(3,5-di-*t*-butyl-2-phenol)oxamide / V.M. Jimenez-Perez, C. Camacho-

- Camacho, M. Guizado-Rodriguez, H. Noth, R. Contreras // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – V. 614-615. – P. 283-293.
69. Симаков, В.И. Синтез, химические свойства и кристаллическое строение 2,4,6,8-тетракис(трет-бутил)-9-гидроксифеноксазин-1-она / В.И. Симаков, Ю.Ю. Горбанев, Т.Е. Ивахненко, В.Г. Залетов, К.А. Лысенко, З.А. Старикова, Е.П. Ивахненко, В.И. Минкин // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2009. – Т. 7. – С. 1323-1331.
70. Ivakhnenko, E.P. Synthesis, Molecular and Electronic Structures of Six-Coordinate Transition Metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) Complexes with Redox-Active 9-Hydroxyphenoxazin-1-one Ligands / E.P. Ivakhnenko, A.G. Starikov, V.I. Minkin, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, V.I. Simakov, M.S. Korobov, G.S. Borodkin, P.A. Knyazev // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 15. – P. 7022-7032.
71. Ranis, L.G. Metal and Ligand Effects on Bonding in Group 6 Complexes of Redox-Active Amidodiphenoxides / L.G. Ranis, K. Werellapatha, N.J. Pietrini, B.A. Bunker, S.N. Brown // *Inorg.Chem.* – 2014. – V. 53. – N. 19. – P. 10203-10216.
72. Min, K.S. Tetradentate Bis(o-iminobenzosemiquinonate(1-)) π -Radical Ligands and Their o-Aminophenolate(1-) Derivatives in Complexes of Nickel(II), Palladium(II), and Copper(II) / K.S. Min, T. Weyhermuller, E. Bothe, K. Wieghardt // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 9. – P. 2922-2931.
73. Haeussler, H. 5.7.5'.7'-Tetra-tert.-butyl-bis-benzoxazolyl-(2.2') / H. Haeussler, H. Jadamus // *Chem. Ber.* – 1964. – V. 97. – N. 11. – P. 3051-3055.
74. Chaudhuri, P. Aerobic Oxidation of Primary Alcohols (Including Methanol) by Copper(II)- and Zinc(II)-Phenoxyl Radical Catalysts / P. Chaudhuri, M. Hess, J. Mueller, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermueller, K. Wieghardt // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – N. 41. – P. 9599-9610.
75. Piskunov, A.V. Tin(IV) and lead(IV) complexes with a tetradentate redox-active ligand / A.V. Piskunov, O.Y. Trofimova, G.K. Fukin, S.Y. Ketkov, I.V.

- Smolyaninov, V.K. Cherkasov // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – N. 36. – P. 10970-10979.
76. Черкасов, В.К. Новый восьмикоординационный комплекс олова с тетрадентатными редокс-активными лигандами / В.К. Черкасов, О.Ю. Трофимова, И.В. Смолянинов, Г.К. Фукин, А.В. Пискунов // Докл. АН. – 2013. – Т. 448. – № 3 – С. 663-667.
77. Трофимова, О.Ю. Комплексы непереходных металлов II, IV групп с три- и тетрадентатными редокс-активными лигандами / О.Ю. Трофимова // Дис. канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2013. – 155 с.
78. Blackmore, K.J. Catalytic Reactivity of a Zirconium(IV) Redox-Active Ligand Complex with 1,2-Diphenylhydrazine / K.J. Blackmore, N. Lal, J.W. Ziller, A.F. Heyduk // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – N. 9. – P. 2728-2729.
79. Fedushkin, I.L. Reversible Addition of Alkynes to Gallium Complex of Chelating Diamide Ligand / I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, K.A. Lyssenko // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – N. 23. – P. 7874-7875.
80. Fedushkin, I.L. Addition of Alkynes to a Gallium Bis-Amido Complex: Imitation of Transition-Metal-Based Catalytic Systems / I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, A.G. Morozov, A.A. Skatova, A.V. Cherkasov, G.A. Abakumov // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18. – N. 1. – P. 255-266.
81. Fedushkin, I.L. Dialane with a Redox-Active Bis-amido Ligand: Unique Reactivity towards Alkynes / I.L. Fedushkin, M.V. Moskalev, A.N. Lukoyanov, A.N. Tishkina, E.V. Baranov, G.A. Abakumov // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18. – N. 36. – P. 11264-11276.
82. Федюшкин, И.Л. Образование связей углерод-углерод между активированными алкинами и дииминовыми комплексами алюминия / И.Л. Федюшкин, М.В. Москалев, А.А. Скатова, Г.К. Фукин, Г.А. Абакумов // Изв. АН. Сер. Хим. – 2013. – № 3. – С. 731-744.
83. Fedushkin, I.L. Digallane with Redox-Active Diimine Ligand: Dualism of Electron-Transfer Reactions / I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Dodonov, V.A.

- Chudakova, N.L. Bazyakina, A.V. Piskunov, S.V. Demeshko, G.K. Fukin // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – N. 10. – P. 5159-5170.
84. Fedushkin, I.L. Addition of diphenylacetylene and methylvinylketone to aluminum complex of redox-active diimine ligand / I.L. Fedushkin, M.V. Moskalev, E.V. Baranov, G.A. Abakumov // J. Organomet. Chem.– 2013. – V. 747.– P. 235-240.
 85. Федюшкин, И.Л. Реакции комплекса (dpp-BIAN)Mg(thf)₃ (dpp-BIAN - 1,2-бис{(2,6-ди-изо-пропилфенил)имино}аценафтен) с галогенсодержащими реагентами / И.Л. Федюшкин, А.А. Скатова, А.Н. Лукоянов, В.А. Чудакова, С. Дехерт, М. Хуммерт, Г. Шуманн // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 12.– С. 2641-2651.
 86. Fedushkin, I.L. Single-Electron-Transfer Reactions of α -Diimine dpp-BIAN and Its Magnesium Complex (dpp-BIAN)²⁻Mg²⁺(THF)₃ / I.L. Fedushkin, V.M. Makarov, E.C.E. Rosenthal, G.K. Fukin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. N. 4. – P. 827-832.
 87. Fedushkin, I.L. Mononuclear dpp-Bian Gallium Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Reactivity toward Alkynes and Enones / I.L. Fedushkin, O.V. Kazarina, A.N. Lukoyanov, A.A. Skatova, N.L. Bazyakina, A.V. Cherkasov, E. Palamidis // Organometallics. – 2015. – V. 34. – N. 8. – P. 1498-1506.
 88. Zhao, Y. Activation of alkynes by an α -diimine-stabilized Al–Al-bonded compound: insertion into the Al–Al bond or cycloaddition to AlN₂C₂ rings / Y. Zhao, Y. Liu, Y. Lei, B. Wub, X. Yang // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – N. 40. – P. 4546-4548.
 89. Razborov, D.A. Addition of phenylacetylene to a magnesium complex of monoiminoacenaphtheneone (dpp-mian) / D.A. Razborov, A.N. Lukoyanov, E.V. Baranov, I. L Fedushkin // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – N. 47. – P. 20532-20541.
 90. Mrutu, A. Bringing Redox Reactivity to a Redox Inactive Metal Center – E–I (E = C, Si) Bond Cleavage with a Thorium Bis(α -diimine) Complex / A. Mrutu, C.L.

- Barnes, S.C. Bart, J.R. Walensky // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – N. 22-23. – P. 4050-4055.
91. Kraft, S. J. Synthesis, Characterization, and Multielectron Reduction Chemistry of Uranium Supported by Redox-Active α -Diimine Ligands / S.J. Kraft, U.J. Williams, S.R. Daly, E.J. Schelter, S.A. Kozimor, K.S. Boland, J.M. Kikkawa, W.P. Forrest, C.N. Christensen, D.E. Schwarz, P.E. Fanwick, D.L. Clark, S.D. Conradson, S.C. Bart // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 20. – P. 9838-9848.
92. Camp, C. Multielectron redox chemistry of lanthanide Schiff-base complexes / C. Camp, V. Guidal, B. Biswas, J. Pecaut, L. Dubois, M. Mazzanti // *Chem. Sci.* – 2012. – V. 3. – N. 8. – P. 2433-2448.
93. Camp, C. Multielectron Redox Reactions Involving C-C Coupling and Cleavage in Uranium Schiff Base Complexes / C. Camp, V. Mougél, P. Horeglad, J. Pecaut, M. Mazzanti // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 49. – P. 17374-17377.
94. Myers, T.W. Redox-Induced Carbon–Carbon Bond Formation by Using Noninnocent Ligands / T.W. Myers, G.M. Yee, L.A. Berben // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – N. 22-23. – P. 3831-3835.
95. Atienza, C.C.H. Reversible Carbon–Carbon Bond Formation Induced by Oxidation and Reduction at a Redox-Active Cobalt Complex / C.C.H. Atienza, C. Milsman, S.P. Semproni, Z. Turner, P.J. Chirik // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 9. – P. 5403-5417.
96. Piskunov, A.V. The new C–C bond formation in the reaction of o-amidophenolate indium(III) complex with alkyl iodides / A.V. Piskunov, I.N. Meshcheryakova, G.K. Fukin, A.S. Shavyrin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 29. – P. 10533-10539.
97. Piskunov, A.V. Addition of allyl halides to the new bis-o-amidophenolate gallium(III) complex / A.V. Piskunov, I.V. Ershova, G.K. Fukin, A.S. Shavyrin // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013. – V. 38. – P. 127-130.

98. Пискунов, А.В. Образование новой связи углерод—углерод в реакции аллилгалогенидов с бис-о-амидофенолятом олова(IV) / А.В. Пискунов, М.С. Пискунова, М.Г. Чегерев // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – № 4. – С. 912-915.
99. Beletskaya, I.P. Transition-metal-catalyzed C-S, C-Se, and C-Te bond formation via cross-coupling and atom-economic addition reactions / I.P. Beletskaya, V.P. Ananikov // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – N. 3. – P. 1596-1636.
100. Jana, R. Advances in transition metal (Pd, Ni, Fe)-catalyzed cross-coupling reactions using alkyl-organometallics as reaction partners / R. Jana, T.P. Pathak, M.S. Sigman // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – N. 3. – P. 1417-1492.
101. Smith, A.L. Redox-Active Ligand-Mediated Co-Cl Bond-Forming Reactions at Reducing Square Planar Cobalt(III) Centers / A.L. Smith, L.A. Clapp, K.I. Hardcastle, J.D. Soper // Polyhedron. – 2010. – V. 29. – N. 1. – P. 164-169.
102. Smith, A.L. Redox-active ligand-mediated oxidative addition and reductive elimination at square planar cobalt(III): multielectron reactions for cross-coupling / A.L. Smith, K.I. Hardcastle, J.D. Soper // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – N. 41. – P. 14358-14360.
103. Addison, A.W. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]-copper(II) perchlorate / A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.v. Rijn, G.C. Verschoor // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – N. 7. – P. 1349-1356.
104. Brown, S.N. Metrical Oxidation States of 2-Amidophenoxide and Catecholate Ligands: Structural Signatures of Metal–Ligand π Bonding in Potentially Noninnocent Ligands / S.N. Brown // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – N. 3. – P. 1251–1260.
105. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. хим. – 1991. – Т. 36. – № 12. – С. 3015-3037.
106. Grossel, M.C. Conformational studies of dihydrotetraphenylmethanes. 2. X-ray crystallographic and solution proton NMR studies of cis-1,4-dihydro-4-

- tritylbiphenyl and its 4'-bromo derivative: conformational control by an intramolecular edge-to-face aromatic interaction / M.C. Grossel, A.K. Cheetham, D.A.O. Hope, S.C. Weston // *J. Org. Chem.* – 1993. – V. 58. – N. 24. – P. 6654-6661.
107. Эмсли, Д. Элементы / Д. Эмсли, // М.: Мир, 1993. – 256 с.
 108. Anchisi, C. Studies on the synthesis of heterocyclic compounds. VIII. Action of acyl halides on 2,2-di-n-butyl-1,3,2-benzoxathiaastannole, 2-chloro-1,3,2-benzoxathiaarsole and -stibole / C. Anchisi, L. Corda, A. Fadda, A. Maccioni, G. Podda // *J. Heterocycl. Chem.* – 1982. – V. 19. – N. 3. – P. 649-652.
 109. Kozuka, S. The Mechanism of the Reaction of (Aryloxy)trimethylstannane with Benzyl Bromide giving Aryl Benzyl Ether / S. Kozuka, A. Kikuchi, S. Yamaguchi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1981. – V. 54. – N. 1. – P. 307-308.
 110. Malhotra, K.C. Synthesis and reactions of triphenyl(4-t-butylphenoxo)tin(iv) / K.C. Malhotra, N. Sharma, R. Soni, S.C. Chaudhry // *J. Ind. Chem. Soc.* – 1993. – V. 70. – N. 7. – P. 633-635.
 111. Piskunov, A.V. Redox-induced C–C bond formation reaction between mono-o-amidophenolate tin complexes and allylhalides / A.V. Piskunov, M.G. Chegerev, G.K. Fukin // *J. Organomet. Chem.* – 2016. – V. 803. – N. 1. – P. 51-57.
 112. Farfán, N. Preference of di-n-butyltinIV compounds to build O...Sn bonds in fused rings with five-six members / N. Farfán, T. Mancilla, R. Santillan, A. Gutiérrez, L.S. Zamudio-Rivera, H.I. Beltrán // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – V. 689. – P. 3481–3491.
 113. Warncke, G. Racemization versus retention of chiral information during the formation of silicon and tin complexes with chiral Schiff base ligands / G. Warncke, U. Böhme, B. Günther, M. Kronstein // *Polyhedron.* – 2012. – V. 47. – N. 1. – P. 46-52.
 114. Минкин, В.И. Круговые перегруппировки циклополиенов, содержащих элементцентрированные мигранты / В.И. Минкин, И.Е. Михайлов, Г.А. Душенко, А. Жунке // *Успехи химии.* – 2003. – Т. 72. – № 10. – С. 978-1010.

115. Volpin, M.E. Three-membered heteroaromatic compounds / M.E. Volpin, Y.D. Koreshkov, V.G. Dulova, D.N. Kursanov // *Tetrahedron*. – 1962. – V. 18. – N. 1. – P. 107-122.
116. Nefedov, O.M. Inorganic, Organometallic, and Organic Analogues of Carbenes / O.M. Nefedov, M.N. Manakov // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1966. – V. 5. – P. 1021-1038.
117. Neumann, W.P. Germylenes and stannylenes / W.P. Neumann // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. – N. 3. – P. 311-334.
118. Barrau, J. Stable germanium analogs of carbenes, imines, ketones, thiones, selones and tellones / J. Barrau, G. Rima // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – V. 178-180. – N. 1. – P. 593-622.
119. Tokitoh, N. Recent topics in the chemistry of heavier congeners of carbenes / N. Tokitoh, R. Okazaki // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 210. – N. 1. – P. 251-277.
120. Weidenbruch, M. Some Silicon, Germanium, Tin, and Lead Analogues of Carbenes, Alkenes, and Dienes / M. Weidenbruch // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – N. 3. – P. 373-381.
121. Holthausen, M.C. Theory Predicts Triplet Ground-State Organic Silylenes / M.C. Holthausen, W. Koch, Y. Apeloig // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – N.11. – P. 2623-2624.
122. Desclaux, J.P. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z = 1$ to $Z = 120$ / J.P. Desclaux // *At. Data Nucl. Data Tables*. – 1973. – V. 12. – P. 311-403.
123. Chegerev, M.G. Multiple Reactivity of Sn^{II} Complexes Bearing Catecholate and o-Amidophenolate Ligands / M.G. Chegerev, A.V. Piskunov, A.V. Maleeva, G.K. Fukin, G.A. Abakumov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – N. 23. – P. 3813-3821.
124. Harris, D.H. Monomeric, volatile bivalent amides of group IV_B elements, $\text{M}(\text{NR}^1)_2$ and $\text{M}(\text{NR}^1\text{R}^2)_2$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{or Pb}$; $\text{R}^1=\text{Me}_3\text{Si}$, $\text{R}^2=\text{Me}_3\text{C}$) / D.H. Harris, M.F. Lappert // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1974. – N. 21. – P. 895-896.

125. Broere, D.L.J. Redox-Active Ligand-Induced Homolytic Bond Activation / D.L.J. Broere, L.L. Metz, B.d. Bruin, J.N.H. Reek, M.A. Siegler, J.I.v.d. Vlugt // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – N. 5. – P. 1516-1520.
126. Fedushkin, I.L. One- and Two-Electron-Transfer Reactions of (dpp-Bian)Sm(dme)₃ / I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, M. Hummert, H. Schumann // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 6. – P. 2901-2910.
127. Fedushkin, I.L. Reduction of Disulfides with Magnesium(II) and Gallium(II) Complexes of a Redox-Active Diimine Ligand / I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, A.A. Skatova, O.V. Maslova, A.N. Lukoyanov, G.K. Fukin, A.V. Cherkasov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – N. 25. – P. 3742-3749.
128. Ладó, А.В. Фиксация свободных радикалов дифенилкатехо-латными комплексами олова(IV) / А.В. Ладó, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, Г.К. Фукин, Г.А. Абакумов // *Коорд. хим.* – 2006. – Т. 32. – № 3. – С. 181-187.
129. Steudel, R. Homolytic dissociation of the vulcanization accelerator tetramethylthiuram disulfide (TMTD) and structures and stabilities of the related radicals Me₂NCSn* (n = 1-4). / R. Steudel, Y. Steudel, A.M. Mak, M.W. Wong // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – N. 25. – P. 9302-9311.
130. Stiefel, E.I. Detailed nature of the six-coordinate polyhedra in tris(bidentate ligand) complexes / E.I. Stiefel, G.F. Brown // *Inorg. Chem.* – 1972. – V. 11. – N. 2. – P. 434-436.
131. Bouška, M. Oxidative Addition of Diorgano Disulfides to Distannyne [{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}Sn]₂ / M. Bouška, M. Novák, L. Dostál, A. Růžička, T. Mikysek, R. Metelka, R. Jambor // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – N. 2. – P. 310-318.
132. Kociok-Kohn, G. Molecular routes to Cu₂ZnSnS₄: A comparison of approaches to bulk and thin-film materials / G. Kociok-Kohn, K.C. Molloy, A.L. Sudlow // *Can. J. Chem.* – 2014. – V. 92. – N. 6. – P. 514-524.
133. Menezes, D.C. Synthesis, characterisation and thermal decomposition of tin(IV) dithiocarbamate derivatives – single source precursors for tin sulfide powders /

- D.C. Menezes, G.M.d. Lima, A.O. Porto, C.L. Donnici, J.D. Ardisson, A.C. Doriguetto, J. Ellena // *Polyhedron*. – 2004. – V. 23. – N. 12. – P. 2103-2109.
134. Barone, G. Synthesis and thermal decomposition studies of homo- and heteroleptic tin(IV) thiolates and dithiocarbamates: molecular precursors for tin sulfides / G. Barone, T. Chaplin, T.G. Hibbert, A.T. Kana, M.F. Mahon, K.C. Molloy, I.D. Worsley, I.P. Parkin, L.S. Price // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – N. 6. – P. 1085-1092.
 135. Lebl, T. A Comparative Assessment of the Effect of the Lewis Acidity of the Central Tin Atom on Intramolecular Coordination of (3-Methoxypropyl)stannanes / T. Lebl, P. Zoufala, C. Bruhn // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – N. 12. – P. 2536-2544.
 136. Drost, C. Stable Intramolecularly Base-Stabilized Germylene – and Stannylenes – Borane Adducts: $M[C_6H_3(NMe_2)_2-2,6]_2BH_3$ ($M = Ge, Sn$) / C. Drost, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert // *Organometallics*. – 1998. – V. 17. – N. 18. – P. 3838-3840.
 137. Harrison, P.G. $(C_5H_5)_2Sn:-BF_3$. The first example of a tin - Group III complex / P.G. Harrison, J.J. Zucherman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92. – N. 8. – P. 2577-2578.
 138. Hsu, C.C. Donor and Acceptor Behavior of Divalent Tin Compounds / C. Hsu, C.R.A. Geanangel // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19. – N. 1. – P. 110-119.
 139. Veith, M. “Stereochemical Activity” of a Lone Pair of Electrons on Low Valent Elements of the 4th Main Group: $(GeNtBu)_4 \cdot 2AlCl_3$ and $(SnNtBu)_4 \cdot 2AlCl_3$ / M. Veith, W. Frank // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1985. – V. 24. – N. 3. – P. 223-224.
 140. Baumgartner, J. Coordination of non-stabilized germylenes, stannylenes, and plumbylenes to transition metals / J. Baumgartner, C. Marschner // *Rev. Inorg. Chem.* – 2014. – V. 34. – P. 119-152.
 141. Petz, W. Transition-metal complexes with derivatives of divalent silicon, germanium, tin, and lead as ligands / W. Petz // *Chem. Rev.* – 1986. – V. 86. – N. 6. – P. 1019-1047.

142. Zabula, A.V. Homoleptic Complexes of Bisstannylenes with Nickel(0): Synthesis, X-Ray Diffraction Studies, and ^{119}Sn NMR Investigations / A.V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F.E. Hahn // *Organometallics*. – 2008. – V. 27. – N. 12. – P. 2756-2760.
143. Grenz, M. Stanniokomplexe oxa-verbrückter stannylene / M. Grenz, W.-W.D. Mont // *J. Organomet. Chem.* – 1983. – V. 241. – N. 1. – P. C5-C8.
144. Weidenbruch, M. Stannylene Complexes of Iron and Nickel without Donor Stabilization / M. Weidenbruch, A. Stilter, K. Peters, H.G.v. Schnering // *Chem. Ber.* – 1996. – V. 129. – N. 12. – P. 1565-1567.
145. Memmler, H. A Chiral Triamidostannate: Its Structure and Properties as a Nucleophile / H. Memmler, U. Kauper, L.H. Gade, D. Stalke, J.W. Lauher // *Organometallics*. – 1996. – V. 15. – N. 17. – P. 3637-3639.
146. Naka, A. Free Radical Reactions of Stable Silylenes and Germylenes / A. Naka, N.J. Hill, R. West // *Organometallics*. – 2004. – V. 23. – N. 26. – P. 6330-6332.
147. Абакумов, Г.А. Новые катехолатные и о-семихинолятные комплексы свинца(II) / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.В. Пискунов, А.В. Ладос, Г.К. Фукин, Л.Г. Абакумова // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – № 7. – С. 1103-1111.
148. Bubnov, M.P. EPR Study of o-Semiquinone-Catecholate Cobalt Complexes with Bis(diphenylphosphanyl)ethane / M.P. Bubnov, I.A. Teplova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – N. 13. – P. 2519-2523.
149. Abakumov, G.A. The oxidation of 2-alkoxy-3,6-di-tert-butylphenols. The reversible dimerization of 2-alkoxy-3,6-di-tert-butylphenoxy radicals / G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, V.I. Nevodchikov, N.O. Druzhkov, G.K. Fukin, Y.A. Kursky, A.V. Piskunov // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – N. 23. – P. 4095-4097.
150. Tumanskii, B. Radical Reactions of a Stable N-Heterocyclic Silylene: EPR Study and DFT Calculation / B. Tumanskii, P. Pine, Y. Apeloig, N.J. Hill, R. West // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N. 25. – P. 7786-7787.

151. Tumanskii, B. Radical Reactions of a Stable N-Heterocyclic Germylene: EPR Study and DFT Calculation / B. Tumanskii, P. Pine, Y. Apeloig, N.J. Hill, R. West // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – N. 23. – P. 8248-8249.
152. Piskunov, A.V. New paramagnetic N-heterocyclic stannylenes: An EPR study / A.V. Piskunov, I.A. Aivaz'yan, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V. 691. – N. 8. – P. 1531-1534.
153. Orlov, I.S. Electrochemistry of 1,1,2,2,3,3-hexa(2,6-diethylphenyl)-cyclotristannane. The first examples of electrochemical generation of a stannylene radical anion and a tristannane radical cation / I.S. Orlov, A.A. Moiseva, K.P. Butin, L.R. Sita, M.P. Egorov, O.M. Nefedov // *Mendeleev Commun.* – 2002. – V. 12. – N. 4. – P. 125-126.
154. Абакумов, Г.А. Спектры ЭПР парамагнитных станниленов – производных 1-хлор-1-станна-2,5-диазациклопентен-3-а / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.В. Пискунов, Н.О. Дружков // *Докл. АН.* – 2004. – Т. 399. – № 3. – С. 353-355.
155. Абакумов, Г.А. Взаимодействие тетраэтилсвинца с 3,5- и 3,6-ди-трет-бутил-бензохинона-1,2 / Г.А. Абакумов, В.И. Неводчиков, В.К. Черкасов, Г.А. Разуваев // *Докл. АН СССР.* – 1978. – Т. 242. – № 3. – С. 609-612.
156. Климов, Е.С. Спектры Э.П.Р. хелатных комплексов трехвалентного таллия / Е.С. Климов, Г.А. Абакумов, Е.Н. Гладышев, П.Я. Баюшкин, В.А. Мураев, Г.А. Разуваев // *Докл. АН СССР.* – 1974. – Т. 218. – № 4. – С. 844-847.
157. Chegerev, M.G. Valence Tautomerism in Main-Group Complexes? Computational Modeling of Si, Ge, Sn, and Pb Bischelates with o-Iminoquinone Ligands / M.G. Chegerev, A.A. Starikova, A.V. Piskunov, V.K. Cherkasov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – N. 2. – P. 252-258.
158. Buchanan, R.M. Tautomeric catecholate-semiquinone interconversion via metal-ligand electron transfer. Structural, spectral, and magnetic properties of (3,5-di-tert-butylcatecholato)(3,5-di-tert-butylsemiquinone)(bipyridyl)cobalt(III), a

- complex containing mixed-valence organic ligands / R.M. Buchanan, C.G. Pierpont // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102. – N. 15. – P. 4951-4957.
159. Evangelio, E. Valence Tautomerism: New Challenges for Electroactive Ligands / E. Evangelio, D. Ruiz-Molina // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – N. 15. – P. 2957-2971.
 160. Pierpont, C.G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands / C.G. Pierpont // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 216-217. – P. 99-125.
 161. Pierpont, C. G. Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ₃ series / C.G. Pierpont // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 219-221. – P. 415-433.
 162. Sato, O. Control of Magnetic Properties through External Stimuli / O. Sato, J. Tao, E.-J. Zhang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – N. 17. – P. 2152 - 2187.
 163. Абакумов, Г.А. Обратимый внутримолекулярный перенос электрона в орто-семихиноновых комплексах родия. Явление редокс-изомерии в парамагнитных комплексах металлов / Г.А. Абакумов, В.И. Неводчиков, В.К. Черкасов // *Докл. АН СССР.* – 1984. – Т. 278. – № 3. – С. 641-645.
 164. Абакумов, Г.А. Индуцированный замещением лигандов внутримолекулярный перенос электрона в комплексах меди / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.В. Лобанов // *Докл. АН СССР.* – 1982. – Т. 266. – № 2. – С. 361-369.
 165. Pierpont, C.G. Redox Isomerism for Quinone Complexes of Chromium and Chromium Oxidation State Assignment from X-ray Absorption Spectroscopy / C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – N. 22. – P. 5727-5728.
 166. Shaikh, N. Syntheses, Crystal Structures, and Spectroscopic and Magnetic Properties of $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{Cl}_4\text{Cat})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ and $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{Cl}_4\text{Cat})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$: Temperature-Dependent Valence

- Tautomerism in Solution / N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, H.-L. Sun, F. Pan, S. Gao, P. Banerjee // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 26. – P. 9714-9722.
167. Khusniyarov, M.M. Reversible electron transfer coupled to spin crossover in an iron coordination salt in the solid state / M.M. Khusniyarov, T. Weyhermueller, E. Bill, K. Wieghardt // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – N. 7. – P. 1228-1231.
 168. Jung, O.-S. Bistability and Molecular Switching for Semiquinone and Catechol Complexes of Cobalt. Studies on Redox Isomerism for the Bis(pyridine) Ether Series $\text{Co}(\text{py}_2\text{X})(3,6\text{-DBQ})_2$, $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$ / O.-S. Jung, D.H. Jo, Y.A. Lee, B.J. Conklin, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – N. 1. – P. 19-24.
 169. Kiriya, D. Molecule-based valence tautomeric bistability synchronized with a macroscopic crystal-melt phase transition / D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – N. 16. – P. 5515-5522.
 170. Morii, K. Solid-state high-resolution NMR studies on spin fluctuation associated with valence tautomerism of metal-benzoquinone system: Cobalt complex in the stable and meta-stable phases / K. Morii, G. Maruta, S. Takeda // *Polyhedron.* – 2005. – V. 24. – N. 16-17. – P. 2607-2613.
 171. Абакумов, Г.А. Редокс-изомерия парамагнитных о-семихиноновых комплексов кобальта в твердой фазе. Исследование комплексов $\text{bpyCo}(\text{SQ})_2$ методами рентгеноструктурного анализа, магнетохимии, ЭПР и сканирующей калориметрии / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, О.Г. Эллерт, Ж.В. Доброхотова, Л.Н. Захаров, Ю.Т. Стручков // *Докл. АН.* – 1993. – Т. 328. – № 3. – С. 332-335.
 172. Shimazaki, Y. Syntheses and Electronic Structures of One-Electron-Oxidized Group 10 Metal(II)-(Disalicylidene)diamine Complexes (Metal = Ni, Pd, Pt) / Y. Shimazaki, T. Yajima, F. Tani, S. Karasawa, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N. 9. – P. 2559-2568.

173. Churchill, M.R. Linkage and Redox Isomerism in Ruthenium Complexes of Catecholate, Semi-quinone, and o-Acylphenolate Ligands Derived from Tri- and Tetrahydroxy-9,10-anthracenediones / M.R. Churchill, K.M. Keil, B.P. Gilmartin, J.J. Schuster, J.B. Keister, T.S. Janik // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – N. 17. – P. 4361-4367.
174. Curtis, J.C. Solvent-induced and polyether-ligand-induced redox isomerization within an asymmetrically coordinated mixed-valence ion: trans-tetraamminebis(2,2'-bipyridine)(m-4-cyanopyridine)chloro(pyridine)-diruthenium(4+), trans-(py)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Ru(2,2'-bpy)₂Cl⁴⁺ / J.C. Curtis, J.A. Roberts, R.L. Blackburn, Y. Dong, M. Massum, C.S. Johnson, J.T. Hupp // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – N. 20. – P. 3856-3860.
175. Lange, C.W. Photomechanical properties of rhodium(I)-semiquinone complexes. The structure, spectroscopy, and magnetism of (3,6-di-tert-butyl-1,2-semiquinonato)dicarbonylrhodium(I) / C.W. Lange, M. Foldeaki, V.I. Nevodchikov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, C.G. Pierpont // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – N. 11. – P. 4220-4222.
176. Abakumov, G.A. An EPR investigation of the thermodynamics and kinetics of a reversible intramolecular metal-ligand electron transfer in rhodium complexes / G.A. Abakumov, G.A. Razuvaev, V.I. Nevodchikov // *J. Organomet. Chem.* – 1988. – V. 341. – N. 1-3. – P. 485-494.
177. Абакумов, Г.А. Получение о-семихиноновых комплексов иридия и исследование их реакций с N-донорными лигандами / Г.А. Абакумов, В.И. Неводчиков, В.К. Черкасов, М.П. Бубнов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1987. – Т. 8. – С. 1861-1864.
178. Abakumov, G.A. Magnetic Properties and Redox Isomerism for 4,4'-Bis(semiquinone) Complexes of Copper / G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, V.I. Nevodchikov, V.A. Kuropatov, G.T. Yee, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – N. 10. – P. 2434-2436.

179. Абакумов, Г.А. Синтез редокс-изомерных диазобутадиеновых комплексов меди – производных о-бензохинонов / Г.А. Абакумов, В.А. Гарнов, В.И. Неводчиков, В.К. Черкасов // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 304. – № 1. – С. 107-111.
180. Fedushkin, I. Genuine Redox Isomerism in a Rare-Earth-Metal Complex / I. Fedushkin, O. Maslova, A. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – N. 42. – P. 10584-10587.
181. Fedushkin, I.L. Redox Isomerism in the Lanthanide Complex [(dpp-Bian)Yb(DME)(m-Br)]₂ (dpp-Bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-acenaphthene) / I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 6. – P. 2355-2357.
182. Tezgerevska, T. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands / T. Tezgerevska, K.G. Alley, C. Boskovic // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – V. 268. – P. 23-40.
183. Березина, Н.В. Окисление металлического олова 3,5-ди-трет.-бутил-1,2-бензохиноном в диполярных апротонных растворителях / Н.В. Березина, В.К. Черкасов, В.П. Масленников // Журн. общ. химии. – 1996. – Т. 66. – № 9. – С. 1488-1492.
184. Прокофьев, А.И. Свободнорадикальные тетра- и гексакоординированные производные олова на основе несимметричных пирокатехинов / А.И. Прокофьев, З.К. Касымбекова, Н.Н. Бубнов, С.П. Солодовников, М.И. Кабачник // Изв. АН. Сер. хим. – 1985. – № 10. – С. 221-229.
185. Прокофьев, А.И. "Блуждающая" валентность в свободных радикалах с четырёх-координационными атомами бора и алюминия / А.И. Прокофьев, Т.И. Прокофьева, Н.Н. Бубнов, С.П. Солодовников, И.С. Белостоцкая, В.В. Ершов, М.И. Кабачник // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 234. – № 4. – С. 845-847.

186. Bally, T. The same but different / T. Bally // *Nat. Chem.* – 2010. – V. 2. – P. 165-166.
187. Noodleman, L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers / L. Noodleman // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 74. –N. 10. – P. 5737-5743.
188. Harvey, J.N. The singlet and triplet states of phenyl cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces / J.N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch // *Theor. Chem. Acc.* – 1998. – V. 99. – N. 2. – P. 95-99.
189. Sato, D. Theoretical Study of the Mechanism of Valence Tautomerism in Cobalt Complexes / D. Sato, Y. Shiota, G. Juhász, K. Yoshizawa // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – N. 49. – P. 12928-12935.
190. Стариков, А.Г. Валентная таутомерия комплекса марганца с феноксibenзохинониминными лигандами: квантово-химическое исследование / А.Г. Стариков, В.В. Коваль, Р.М. Миняев, В.И. Минкин // *Докл. АН.* – 2011. – Т. 441. – № 5. – С. 629-634.
191. Rall, J. Sensitive Valence Tautomer Equilibrium of Paramagnetic Complexes $[(L)Cu^{n+}(Q^{n-})]$ ($n=1$ or 2 ; Q =Quinones) Related to Amine Oxidase Enzymes / J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M.Hornung, W. Kaim // *Chem. Eur. J.* – 1999. – V. 5. – N. 10. – P. 2802-2809.
192. Speier, G. Valence tautomerism and metal-mediated catechol oxidation for complexes of copper prepared with 9,10-phenanthrenequinone. / G. Speier, Z. Tyeklar, P. Toth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A.M. Whalen, N. Alkire, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – N. 22. – P. 5653-5659.
193. Ilyakina, E.V. The Features of Interaction of Bis(4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-diisopropylphenyl)-o-amidophenolato)tin(IV) with Bromine and Iodine / E.V. Ilyakina, A.I. Poddelsky, A.V. Piskunov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V. 638. – N. 9. – P. 1323-1327.

194. Poddel'sky, A.I. Diradical Bis-o-iminosemiquinonato Zinc Complex: Spectroscopy, Magneto- and Electrochemistry / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, A.A. Skatova, A.N. Lukoyanov, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – V. 634. – N. 7. – P. 1154-1160.
195. Lees, J. Mossbauer Effect In ^{119}Sn : Interpretation of Isomer Shifts and Quadrupole Splittings of Stannotus Compounds / J. Lees, P.A. Flinn // *Phys. Letters.* – 1965. – V. 19. – N. 3. – P. 186-188.
196. Shenoy, G.K. Mossbauer-Effect Isomer Shifts. In: *Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry Vol. 1* Edited by Gary J. Long. / G.K. Shenoy // Springer Science+Business Media New York, 1984. – P. 57-74.
197. Goldanskii, V.I. Effect of the Anisotropy of Atomic Motions on Mossbauer Spectra of Polycrystals / V.I. Goldanskii, S.V. Karyagin // *Phys. stat. sol. (b).* – 1975. – V. 68. – P. 693-702.
198. Гордон, А., Форд, Р. Спутник химика // М.: Мир, 1976. – С. 543 с.
199. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / Райхардт, К. // М.: Мир, 1991. – 763 с.
200. Пискунов, А.В. Влияние дополнительной функциональной группы на строение и свойства о-иминохиноновых комплексов меди(II) и никеля(II) / А.В. Пискунов, И.В. Ершова, М.В. Гуленова, К.И. Пашанова, А.С. Богомяков, И.В. Смолянинов, Г.К. Фукин, В.К. Черкасов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2015. – № 3. – С. 642-649.
201. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A.J. Schweiger // *Magn. Reson.* – 2006. – V. 178. – N. 1. – P. 42-55.
202. Evans, D.F. The Determination of the Paramagnetic Susceptibility of Substances in Solution by Nuclear Magnetic Resonance / D.F. Evans // *J. Chem. Soc.* – 1959. – P. 2003-2005.

203. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J. Cheeseman, R. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A.M. Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, GAUSSIAN 09. Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, – 2013.
204. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – N. 7. – P. 5648-5652.
205. Tomasi, J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J.Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chem. Rev. – 2005. – V. 105. – N. 8. – P. 2999-3094.
206. Kitagawa, Y. Spin Contamination Error in Optimized Geometry of Singlet Carbene (1A_1) by Broken-Symmetry Method / Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi // J. Phys. Chem. A – 2009. – V. 113. – N. 52. – P. 15041-15046.
207. Matsnev, M.E. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting / M.E. Matsnev, V.S. Rusakov // AIP Conf. Proc. – 2012. – V. 1489. – P. 178-185.
208. Chaudhuri, P. Electronic structure of bis(o-iminobenzosemiquinonato)metal complexes (Cu, Ni, Pd). The art of establishing physical oxidation states in transition-metal complexes containing radical ligands / P. Chaudhuri, C.N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermueller, K. Wieghardt // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – N. 10. – P. 2213-2223.

209. Matson, E.M. "Oxidative Addition" of Halogens to Uranium(IV) Bis(amidophenolate) Complexes / E.M. Matson, S.R. Oppenwall, P.E. Fanwick, S.C. Bart // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 12. – P. 7295-7304.
210. Банг, З.Н. 3,5-Ди(трет-бутил)-1,2-бензохинон в синтезе бензо[2,3][1,4]-оксазепино[7,6,5-de]хинолинов, аминифенолов и феноксазинов / З.Н. Банг, В.Н. Комиссаров, Ю.А. Саяпин, В.В. Ткачев, Г.В. Шилов, С.М. Алдошин, В.И. Минкин // *Журн. орган. химии.* – 2009. – Т. 45. – № 3. – С. 452-457.

Нумерация соединений

№	Аббревиатура	№	Аббревиатура
1	$(^{\text{dipp}}\text{AP})_2\text{Sn}\cdot\text{THF}$	22a	$(^{\text{Ad}}\text{imSQ})\text{SnCl}$
2	$^{\text{all}}\text{L}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{SnCl}$	22б	$(^{\text{Ad}}\text{imSQ})\text{SnBr}$
3	$^{\text{all}}\text{L}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{SnBr}$	23a	$(^1\text{Ind})_2\text{Si}$
4	$^{\text{all}}\text{L}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{SnI}$	23б	$(^2\text{Ind})_2\text{Si}$
5	$^{\text{Me}}\text{L}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{SnI}$	24a	$(^1\text{Ind})_2\text{Ge}$
6	$^{\text{Et}}\text{L}(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{SnI}$	24б	$(^2\text{Ind})_2\text{Ge}$
7	$(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Sn}(\text{t-Bu})_2$	25a	$(^1\text{Ind})_2\text{Sn}$
8	$(^{\text{all}}\text{L})\text{Sn}(\text{t-Bu})_2\text{Br}$	25б	$(^2\text{Ind})_2\text{Sn}$
9	$(^{\text{all}}\text{L})\text{Sn}(\text{t-Bu})_2\text{I}$	26a	$(^1\text{Ind})_2\text{Pb}$
10	$(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Sn}$	26б	$(^2\text{Ind})_2\text{Pb}$
11	$(^{\text{Ph}}\text{AP})\text{Sn}$	27a	$(^{\text{Ph}}\text{imSQ})_2\text{Si}$
12	$(^{\text{Ad}}\text{AP})\text{Sn}$	27б	$(^{\text{Ph}}\text{AP})_2\text{Si}$
13	$(^{\text{t-Bu}}\text{AP})\text{Sn}$	28a	$(^{\text{Ph}}\text{imSQ})_2\text{Ge}$
14	$(^{\text{Me}}_2\text{N-RAP})\text{Sn}$	28б	$(^{\text{Ph}}\text{AP})_2\text{Ge}$
15	$(^{\text{MeOCOPh}}\text{AP})\text{Sn}$	29a	$(^{\text{Ph}}\text{imSQ})_2\text{Sn}$
16	$(^{\text{t-Bu}}\text{AP})\text{Sn}(\text{S}_2\text{R})_2$	29б	$(^{\text{Ph}}\text{AP})_2\text{Sn}$
17	$(^{\text{Ph}}\text{AP})\text{SnNi}(\text{CO})_3$	30a	$(^{\text{Ph}}\text{imSQ})_2\text{Pb}$
18	$(^{\text{dipp}}\text{AP})\text{Sn}(\text{Py})$	30б	$(^{\text{Ph}}\text{AP})_2\text{Pb}$
19	$(^{\text{Ph}}\text{AP})_2\text{Sn}(\text{Py})_2$	31a	$(^{\text{t-Bu}}\text{imSQ})_2\text{Sn}$
20	$(^{\text{t-Bu}}\text{imSQ})\text{SnOR}$	31б	$(^{\text{t-Bu}}\text{AP})_2\text{Sn}$
21	$(^{\text{Ad}}\text{imSQ})\text{SnOR}$	32	$(^{\text{t-Bu}}\text{AP})_2\text{Sn}(\text{Py})_2$

Благодарности

В заключение, хочу выразить благодарность моему научному руководителю **Александру Владимировичу Пискунову**.

Выражаю благодарность за помощь в проведении эксперимента:

Мёссбауэровская спектроскопия **Кубрин С.П. (НИИ физики ЮФУ)**

Магнетохимические измерения **Богомяков А.С. (МТЦ РАН)**

РСА **Фукин Г.К. (ИМХ РАН)**

Черкасов А.В. (ИМХ РАН)

Баранов Е.В. (ИМХ РАН)

Самсонов М.А. (ИМХ РАН)

ИК-спектроскопия **Кузнецова О.В. (ИМХ РАН)**

Хамалетдинова Н.М. (ИМХ РАН)

Элементный анализ **Новикова О.В. (ИМХ РАН)**

Благодарю за огромную моральную помощь лабораторию ХЭОС и всех, кто меня поддерживал.

СПАСИБО!