

На правах рукописи



МАРТЬЯНОВ Константин Алексеевич

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ
БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО О-ХИНОНА,
АННЕЛИРОВАННОГО ДИТИЕТНЫМ ЦИКЛОМ:
РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ И РЕГИОИЗОМЕРНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук

Научный руководитель:

Черкасов Владимир Кузьмич,

член-корреспондент РАН,

доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Филиппов Олег Андреевич,

доктор химических наук,

ФГБУН Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,

старший научный сотрудник лаборатории гидридов

металлов

Шاپовалов Сергей Сергеевич,

кандидат химических наук,

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им.

Н.С. Курнакова Российской академии наук,

заведующий лабораторией химии обменных кластеров

Ведущая организация:

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В.

Николаева Сибирского отделения Российской академии

наук

Защита диссертации состоится « 21 » декабря 2018 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 999.130.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к.5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/869> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



А.В. Гущин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последние десятилетия интерес исследователей в области органической и координационной химии сосредоточен на синтезе новых замещенных пирокатехинов и *o*-бензохинонов, а также изучении их реакционной способности. Причиной внимания к соединениям данного класса является, с одной стороны, их широкое распространение в природе в качестве составного фрагмента биологически активных соединений: молекулы, содержащие *o*-хиноновую функциональную группу, включены в процесс переноса кислорода в живых системах. С другой стороны, уникальные редокс-свойства *o*-хинонов являются ключевым параметром, определяющим их широкую востребованность в координационной химии. В составе металлокомплексов *o*-хиноновые лиганды способны находиться в трёх различных редокс-состояниях: нейтральном *o*-хиноновом (BQ), анион-радикальном *o*-семихиноновом (SQ) и дианионном катехолатном (Cat). Более того, для ряда металлокомплексов характерно явление обратимого внутримолекулярного переноса электрона (редокс-изомерии), которое открывает возможность дизайна новых магнитных материалов, применяющихся в качестве устройств для записи и хранения информации.

К настоящему времени изучено огромное количество гомо- и гетеролигандных *o*-хиноновых металлокомплексов. Расширение координационных свойств диоксоленовых лигандов может проводиться в нескольких направлениях. Так, на основе некоторых *o*-хинонов могут быть получены соответствующие *o*-иминохиноны и диимины - обособленные классы редокс-активных лигандов, комплексы на основе которых способны демонстрировать явление обратимого присоединения малых молекул и редокс-изомерии даже в случае непреходных металлов.

Альтернативный способ изменения координационных свойств *o*-хинонов возможен путем введения в структуру их молекул гетероатомных функциональных групп. Образующиеся в результате превращений новые *o*-бензохиноны не только отличаются редокс-свойствами, но и становятся бифункциональными лигандами, т.е. содержат дополнительные гетероатомные координационные центры.

Синтез и изучение химических свойств бифункциональных лигандов также является актуальной задачей современной координационной химии. Высокий интерес к анализу реакционной способности соединений данного класса является следствием их потенциального применения в междисциплинарной области науки – супрамолекулярной химии. Бифункциональные лиганды активно используются при конструировании гетерополиядерных структур различного строения: геликатов, кластеров, координационных полимеров и др. Основной задачей синтетиков, в данном случае, является подбор условий для одновременной активации двух координационных центров в процессах координационной самосборки. В то же время, при наличии в составе бифункционального лиганда двух различных по природе координационных центров, интересным также представляется оценка конкуренции между узлами молекулы в процессах региоселективного присоединения металлофрагмента по тому или иному центру.

Пространственно-затрудненный *o*-хинон, аннелированный дитиетным циклом, - бифункциональный лиганд, сочетающий в своей структуре два халькогеновых редокс-активных координационных центра. Первый, диоксоленовый, является классическим *o*-хиноном. Структура второго, дитиолонового, координационного центра представлена в виде 1,2-дитиета. Координационные центры лиганда находятся в аналогичном редокс-состоянии, однако, благодаря различиям в химических свойствах кислорода и серы, представляется возможным селективное манипулирование координационными возможностями узлов бифункционального лиганда. Таким образом, соединение предоставляет уникальную возможность сравнения активности дитиолонового и диоксоленового координационных центров, находящихся в идентичном стерическом окружении, по отношению к реакциям окислительного присоединения металлов.

Степень разработанности темы. К настоящему времени синтезирован и изучен сравнительно небольшой ряд бифункциональных пирокатехинов и *o*-хинонов. При этом следует отметить, что большинство известных лигандов данного класса сочетают в своей структуре диоксоленовый и N,N-донорный координационные узлы.

Комбинация редокс-активных центров, состоящих из атомов серы и кислорода, реализуется в структуре триад акцептор-донор-акцептор на основе ди-*o*-хинонов с TTF-мостиком. В то же время, в литературе встречаются лишь единичные примеры бифункциональных диоксоленовых лигандов, содержащих в своей структуре бидентатный дитиолоновый координационный центр.

Цель диссертационной работы заключалась в изучении координационных свойств бифункционального *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом.

В рамках поставленной цели, в работе решались следующие **задачи**:

- Поиск способов селективного манипулирования координационными возможностями диоксоленового и дитиолонового сайтов молекулы: синтез и характеристика свойств мооядерных *o*-семихиноновых и дитиолатных комплексов;
- Изучение региоизомерии при окислительном присоединении металлофрагмента на координационно-способные сайты лиганда: синтез и анализ взаимопревращений дитиолатных и катехолатных комплексов, содержащий идентичный металлофрагмент;
- Оценка влияния присоединенного металлофрагмента на природу и химическое поведение свободного координационного узла: синтез и генерация гетеробиядерных производных.

Объекты и методы исследования. Дитиолатные, катехолатные и *o*-семихиноновые металлокомплексы на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона, аннелированного дитиетным циклом.

В результате проведенных исследований впервые описано 36 новых соединений. Образование 18 металлокомплексов установлено методом ЭПР-спектроскопии. Синтезировано и выделено в кристаллическом виде 18 новых соединений. Строение 9 комплексов установлено методом рентгеноструктурного анализа. Наряду с РСА, для идентификации соединений и исследования их строения также использовались следующие

физико-химические методы исследования: ЯМР-, ИК-, УФ- ЭПР-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия и измерение статической магнитной восприимчивости.

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

- Установлено, что образование металлокомплексов на основе бифункционального *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом, в большинстве случаев проходит региоселективно: координация катионов меди (I), никеля (II) осуществляется на диоксоленовый центр, в то время как взаимодействие лиганда с палладием (II) и платиной (II) в большинстве случаев протекает с образованием дитиоленовых производных.
- Обнаружено явление региоизмерии при окислительном присоединении бифункционального *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом, к палладию (II), стабилизированному 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном, при этом оба региоизомера выделены и структурно охарактеризованы.
- Впервые структурно охарактеризован шестикординатный комплекс никеля (II), содержащий в координационной сфере два *o*-семихиноновых фрагмента, а также две координированные молекулы тетрагидрофурана, находящиеся в *транс*-расположении.
- Разработан метод синтеза дитиолатных комплексов палладия, стабилизированного дифосфиновыми лигандами, с использованием трис(дибензилиденацетон)дипалладия и 1,2-бензодитиета.
- Синтезирован новый ряд функционализированных 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинонов, содержащих в своей структуре аннелированные металл-дитиолатные циклы. Наличие металлофрагмента в структуре молекулы приводит к сильному искажению диоксоленового узла. Тем не менее, по химическому поведению соединения остаются *o*-хинонами.
- Методом циклической вольтамперометрии установлено, что синтезированные *o*-хиноны, аннелированные металл-дитиолатными циклами, обладают наименьшей акцепторной способностью в ряду функционализированных 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинонов.
- На примере медно-палладиевого и таллий-палладиевого комплексов показано, что бифункциональный *o*-хинон, аннелированный дитиетным циклом, может быть использован в синтезе гетеробиядерных металлокомплексов.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез *o*-семихиноновых комплексов меди (I), никеля (II), катехолатного и дитиолатных комплексов палладия (II) и платины (II) на основе *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом, а также изучение их строения и физико-химических свойств;
- Квантово-химическое и экспериментальное исследование термодинамической стабильности и взаимопревращений региоизомерных комплексов палладия с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном на основе изучаемого лиганда;
- Исследование электрохимических свойств дитиолатов палладия и платины с фосфиновыми лигандами, содержащих в своей структуре вакантный *o*-хиноновый узел;

- Оценка распределения спиновой плотности в гетеробиядерных *o*-семихиноновых комплексах методом ЭПР-спектроскопии;
- Синтез и изучение строения биядерных металлокомплексов на основе изучаемого бифункционального лиганда, сочетающих в своей структуре медь/палладий и таллий/палладий.

Личный вклад автора.

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с к.х.н. Куропатовым В.А., а также научным руководителем и соавторами работ.

Рентгеноструктурные эксперименты проведены Черкасовым А.В., к.х.н. Самсоновым М.А., к.х.н. Барановым Е.В. и Румянцевым Р.В. (ИМХ РАН).

Регистрация и интерпретация спектров ЭПР проводилась к.х.н. Куропатовым В.А. (ИМХ РАН) и к.х.н. Холиным К.В. (ИОФХ КазНЦ РАН).

ЯМР-спектры регистрировались к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН) и лично автором.

ИК-спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О.В. и Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН).

УФ-спектры регистрировались к.х.н. Лопатиной Т.И. (ИМХ РАН)

Элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. и к.х.н. Чулковой Т.И. (ИМХ РАН)

Регистрация и интерпретация данных циклической вольтамперометрии проводилась совместно с д.х.н. Будниковой Ю.Г., к.х.н. Хризанфоровым М.Н., к.х.н. Хризанфоровой В.В. (ИОФХ КазНЦ РАН), а также лично автором.

Измерение и обработка данных статической магнитной восприимчивости проводились к.х.н. Богомяковым А.С. (МТЦ СО РАН).

Проведение квантово-химических расчётов выполнено в НИИ ФОХ ЮФУ, а также лично автором.

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и 10 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на следующих конференциях:

- XX Нижегородская сессия молодых ученых (Нижний Новгород, 2015 г., поощрительный диплом);
- Международная конференция «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015 г., диплом II степени);
- VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН (Москва, 2016 г.);
- Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016 г.);
- Международная конференция "High-spin molecules and molecular magnets" (Новосибирск, 2016 г.);
- XXII Нижегородская сессия молодых ученых (Нижний Новгород, 2017 г., диплом I степени);

- XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017 г.);
- Молодежная конференция-школа «Новые тенденции в неорганической химии» в рамках Всероссийского кластера конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 2018 г., диплом за лучший устный доклад)

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 134 наименований. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста и включает 11 таблиц и 44 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальностей. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений, 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений и 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство» 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 (№№ 17-33-50168 мол_нр, 15-43-02350 р_поволжье_а, 18-43-520025 р_а), РНФ (14-03-01296), и Президента Российской Федерации (НШ-271.2014.3).

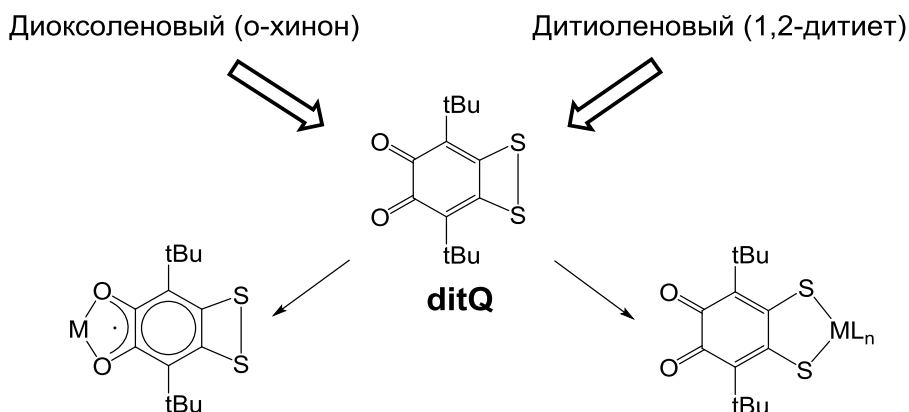
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В Главе 1 (литературный обзор) собраны сведения о координационных свойствах бифункциональных *o*-хинонов. Глава 2 содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

1. Бифункциональный *o*-хинон, аннелированный дитиетным циклом: метод синтеза и координационные центры бифункционального лиганда

Пространственно-затрудненный *o*-хинон, аннелированный дитиетным циклом (ditQ), – бифункциональный лиганд, сочетающий в своей структуре два халькогеновых редокс-активных координационных центра: диоксоленовый и дитиоленовый (Схема 1).

Схема 1

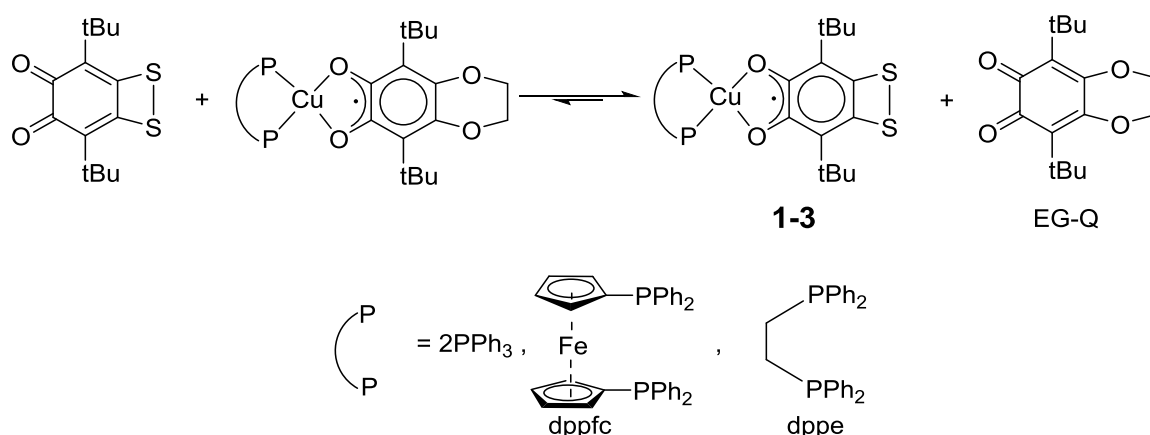


Соединение ditQ предоставляет уникальную возможность сравнить активность дитиолонового и диоксоленового координационных центров, находящихся в идентичном стерическом окружении, в реакциях окислительного присоединения к металлам. В рамках работы решались задачи, направленные на оценку региоселективности при координации различных металлофрагментов.

2. Региоселективное взаимодействие металлов по диоксоленовому сайту: *o*-семихиноновые комплексы меди (I) и никеля (II)

С использованием лиганда ditQ был получен ряд *o*-семихиноновых комплексов меди с фосфиновыми лигандами: трифенилфосфин (**1**), 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (**2**) и 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен (**3**). Для получения соединений **1-3** применялся синтетический подход, основанный на вытеснении менее акцепторного *o*-семихинонового лиганда при атоме металла. Согласно электрохимическим данным, *o*-хинон EG-Q (Схема 2) является значительно более слабым акцептором, в сравнении с ditQ. Таким образом, равновесие в системе, описанной схемой 2, смещено в сторону образования **1-3**.

Схема 2



Металлокомплексы **1-3** имеют сине-фиолетовую окраску как в растворе, так и в кристаллической фазе. Строение соединений было подтверждено методами ИК- и ЭПР-спектроскопии. Общий вид ИК-спектров типичен для комплексов подобного состава.

Наибольшую интенсивность проявляют полосы в интервале 1400-1500 см⁻¹, характерные для колебаний полутростной связи С-О в *o*-семихиноновом фрагменте.

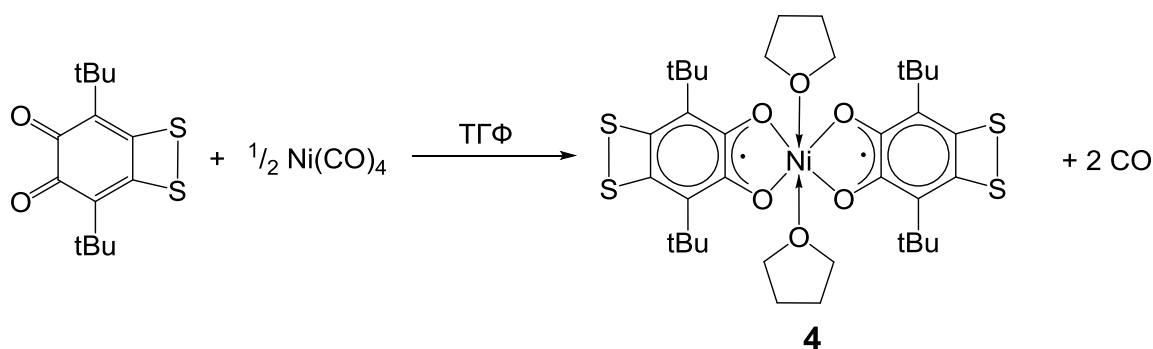
В спектрах ЭПР в растворе наблюдается сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с магнитными ядрами фосфора ³¹P (I=1/2) и меди ⁶³Cu (I=3/2) / ⁶⁵Cu (I=3/2), мультиплетный сигнал типичен для *o*-семихиноновых комплексов меди с фосфиновыми лигандами. Параметры ЭПР-спектров соединений **1-3** приведены в таблице 1. В зависимости от структуры фосфинового лиганда, величины констант СТВ меняются незначительно.

Таблица 1. Параметры изотропных спектров комплексов **1-3**

L	растворитель	g-фактор	a [Гс]
2PPh ₃ (1)	толуол	2.0046	11.0 (⁶⁵ Cu), 10.4 (⁶³ Cu), 16.0 (2xP)
dppf (2)	ТГФ	2.0052	12.0 (⁶⁵ Cu), 11.2 (⁶³ Cu), 17.9 (2xP)
dppe (3)	ТГФ	2.0038	14.3 (⁶⁵ Cu), 13.3 (⁶³ Cu), 18.9 (2xP)

Альтернативным способом синтеза *o*-семихиноновых комплексов является реакция окислительного присоединения. Взаимодействие бифункционального *o*-хинона ditQ с тетракарбонил никеля в соотношении 2:1 в тетрагидрофуране приводит к образованию шестикоординационного комплекса никеля, содержащего в координационной сфере помимо *o*-семихиноновых лигандов две молекулы ТГФ (Схема 3).

Схема 3



Кристаллическая структура комплекса **4** была установлена методом РСА (Рисунок 1). Согласно полученным данным, атом никеля в молекуле комплекса находится в искаженном октаэдрическом окружении. При этом *o*-семихиноновые лиганды лежат в одной плоскости по отношению друг к другу, в то время как фрагменты ТГФ расположены в апикальном положении. Примечательно, что данное соединение является первым примером *o*-семихинонового комплекса никеля с *транс*-расположением молекул тетрагидрофурана относительно друг друга в координационном полиэдре. Межатомные расстояния Ni-O варьируются в пределах 1.99-2.01 Å. В то же время, значения длин связей С-О диоксоленового фрагмента лежат в интервале 1.26-1.28 Å, характерном для координации лиганда в анион-радикальной форме.

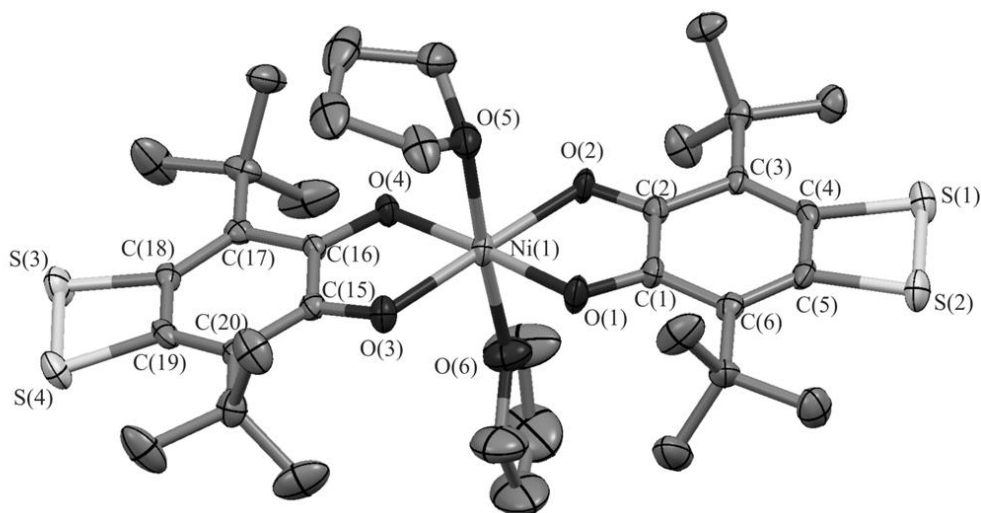
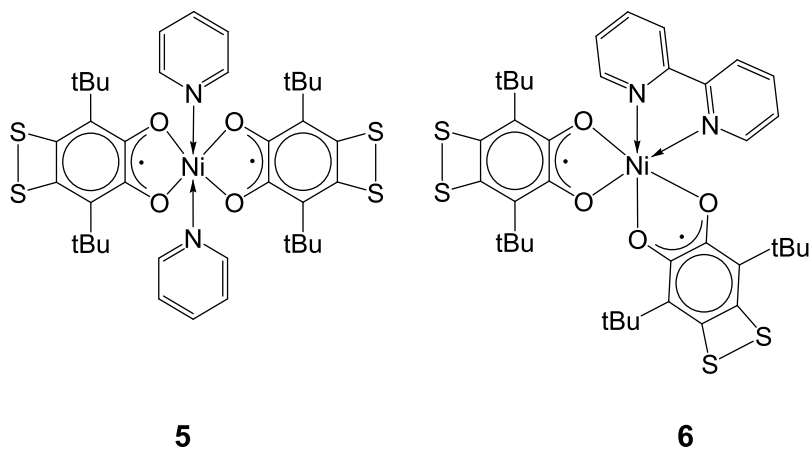


Рисунок 1. Кристаллическая структура комплекса **4**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

Соединение **4** является прекурсором для получения бис(*o*-семихиноновых) комплексов никеля с нейтральными азотными лигандами: пиридином (**5**) и 2,2'-бипиридином (**6**) (Схема 4).

Схема 4



В соответствии с данными рентгено-дифракционных исследований, шестикординатный комплекс никеля **5** имеет октаэдрическую геометрию, с *транс*-расположением нейтральных пиридиновых лигандов относительно друг друга (Рисунок 2). Межатомное расстояние Ni-N составляет 2.091 Å, в то время как расстояние Ni-O составляет 2.02-2.03 Å. Значения длин связей C-O 1.27-1.28 Å подтверждают *o*-семихиноновую координацию бифункционального лиганда.

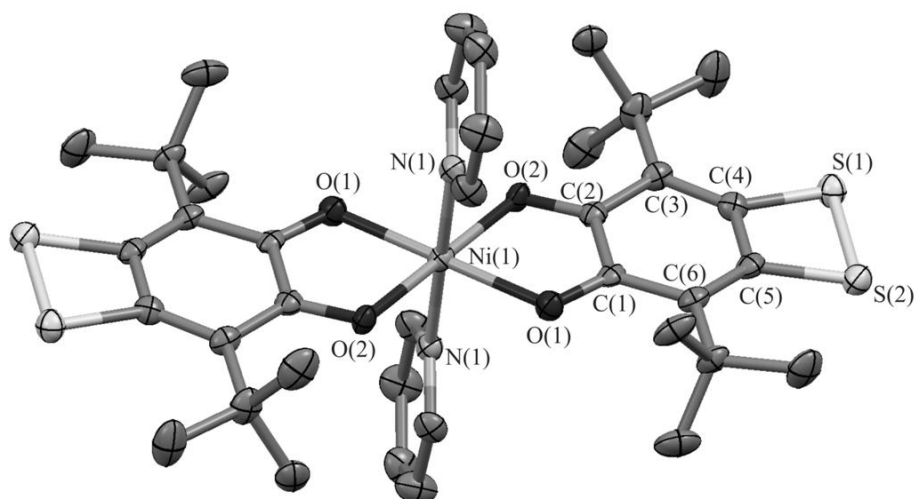


Рисунок 2. Кристаллическая структура комплекса 5. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

Важно отметить, что атом никеля (II) в октаэдрических комплексах находится в высокоспиновом состоянии. Таким образом, во всех изучаемых соединениях имеются три магнитных центра: атом металла ($S=1$) и два *o*-семихиновых анион-радикала ($S=1/2$). С целью изучения характера обменных взаимодействий между парамагнитными центрами молекул, были проведены измерения статической магнитной восприимчивости.

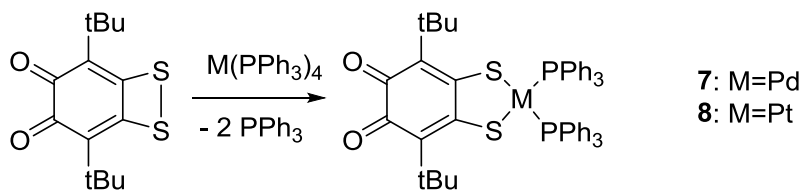
Значение эффективного магнитного момента комплексов **4-6** в интервале температур 50-300 К превышает чисто спиновое значение для системы, состоящей из атома никеля (II) в высокоспиновом состоянии и двух *o*-семихиновых анион-радикалов ($3.74 \mu_B$). При этом уменьшение температуры в данном интервале приводит к плавному увеличению значения эффективного магнитного момента, что свидетельствует о реализации ферромагнитного обмена в молекулах. Резкое падение эффективного магнитного момента при температуре ниже 50 К может быть связано с наличием межмолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера.

Анализируя параметры, полученные при моделировании магнитных свойств с помощью программы Mjollnir, а также литературные данные, следует отметить, что обменное взаимодействие металл-лиганд носит ферромагнитный характер, а взаимодействие лиганд-лиганд является антиферромагнитным.

3. Региоселективное взаимодействие металлов по дитиолоновому сайту: дитиолатные комплексы палладия (II) и платины (II)

Реакции бифункционального лиганда ditQ с тетраakis(трифенилфосфин)палладием и тетраakis(трифенилфосфин)платиной приводят к образованию соответствующих дитиолатных комплексов **7-8** (Схема 5).

Схема 5



Согласно данным рентгено-дифракционных исследований, палладиевый металлоцентр в комплексе окружен двумя атомами фосфора и серы в искаженной плоскоквадратной геометрии: атом палладия выходит из плоскости лигандного окружения на 0.065(3) Å (Рисунок 3, слева). В то же время, структурные параметры шестичленного цикла лиганда значительно меняются при координации палладия на дитиолоновый центр. Эти изменения проявляются, прежде всего, в сильном пространственном искажении диоксоленового сайта. Торсионный угол O(2)-C(4)-C(5)-O(1) в комплексе **7** составляет 29.9(5)°. В то же время, несмотря на такое искажение, значения длин связей O(1)-C(5) 1.229(5) Å и O(2)-C(4) 1.233(5) Å остаются в пределах, характерных для *o*-бензохинонов. Также в структуре **7** сохраняется свойственное им альтернирование связей в шестичленном цикле. Это свидетельствует о сохранении диоксоленовым узлом *o*-хиноновой природы.

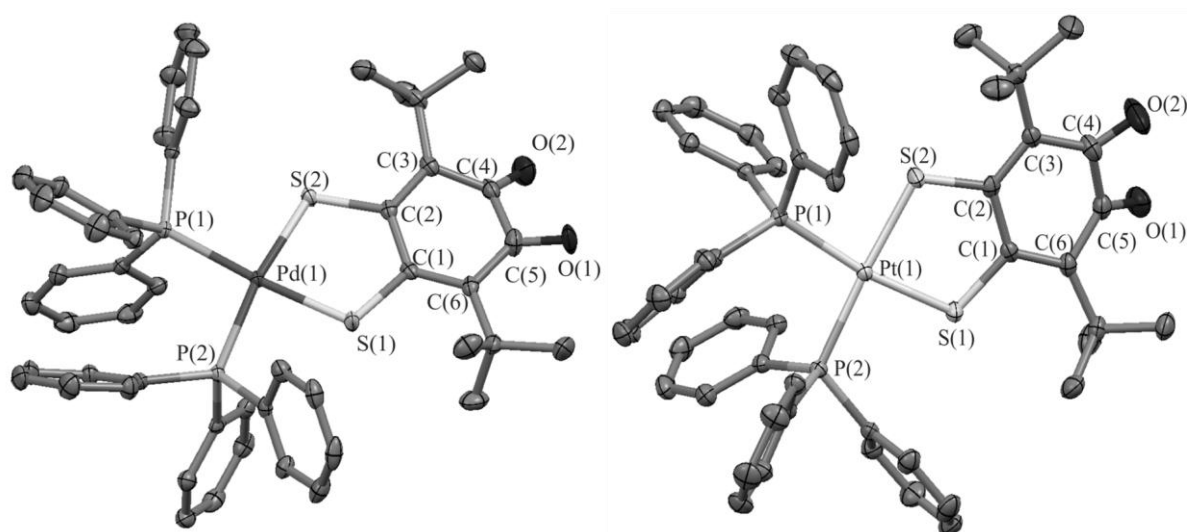
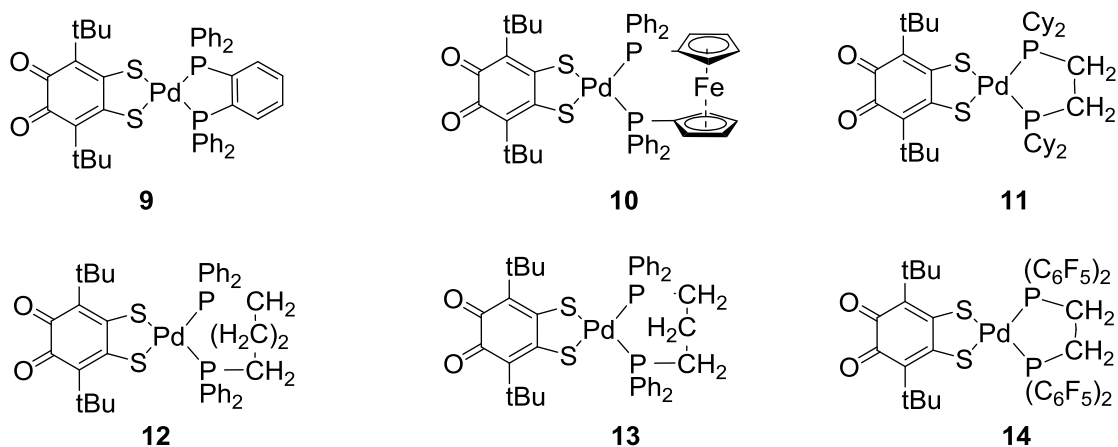


Рисунок 3. Кристаллическая структура комплекса **7** (слева) и **8** (справа). Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

В комплексе **8** атом платины также находится в плоскоквадратном окружении (Рисунок 3, справа). По сравнению с комплексом палладия, в молекуле **8** искажение *o*-хинонового узла выражено ещё сильнее: значение торсионного угла O(2)-C(4)-C(5)-O(1) составляет 37.36°. Тем не менее, структурные параметры шестичленного цикла также свидетельствуют о сохранении соединением *o*-хиноновой природы: длины связей O(1)-C(5) и O(2)-C(4) равны 1.228(4) Å и 1.231(4) Å, соответственно.

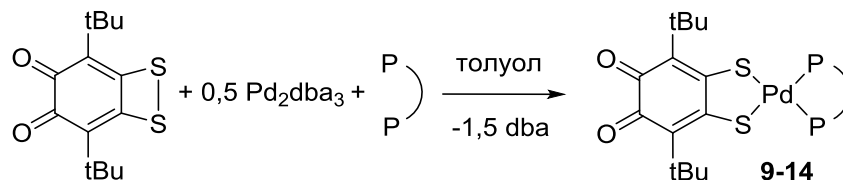
Ряд изучаемых комплексов палладия был расширен за счет использования бидентатных фосфиновых лигандов вместо PPh_3 : были синтезированы дитиолатные комплексы **9-14** (Схема 6).

Схема 6



Наиболее удобный метод синтеза дитиолатных комплексов палладия с бидентатными фосфинами основан на реакции окислительного присоединения с использованием в качестве источника Pd^0 трис(дибензилиденацетон)дипалладия (Pd_2dba_3). Лиганд ditQ смешивали с эквимольным количеством дифосфина и 0.5 эквивалентами Pd_2dba_3 (Схема 7). Реакцию проводили в толуоле, и комплексы **9-10** были выделены из реакционной смеси в виде порошков зеленого цвета, в то время как дибензилиденацетон оставался в маточном растворе.

Схема 7



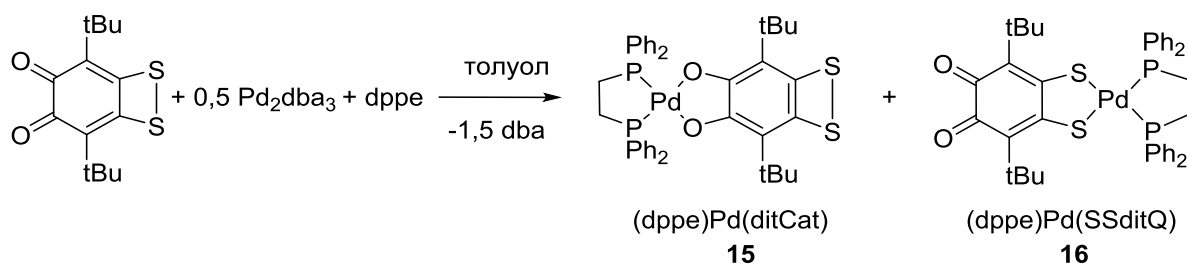
Структура комплексов **9-10** установлена методом РСА. Чрезвычайно большое значение торсионного угла $\text{O}(2)\text{-C}(5)\text{-C}(4)\text{-O}(1)$, равное 40.70° и 48.65° , соответственно, свидетельствует о более сильном искажении диоксоленовой структуры. Несмотря на существенные искажения, шестичленные циклы соединений **9-10** так же, как и в случае **7-8**, сохраняют *o*-хиноновую природу.

Комплексы $(\text{dcpe})\text{Pd}(\text{SSditQ})$ (**11**), $(\text{dppbu})\text{Pd}(\text{SSditQ})$ (**12**), $(\text{dppp})\text{Pd}(\text{SSditQ})$ (**13**) и $(\text{F-dppe})\text{Pd}(\text{SSditQ})$ (**14**) были также получены по синтетической методике, включающей использование Pd_2dba_3 . Выделенные соединения были охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, и результаты исследований также свидетельствуют о координации палладия на дитиолоновый сайт лиганда. Значения полосы колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ варьируются в пределах $1611\text{-}1642\text{ см}^{-1}$.

4. Региоизмерия в координационной химии. Катехолатный и дитиолатный комплексы палладия с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном

Наряду с синтезом соединений **9-14**, были предприняты попытки получения дитиолатного комплекса палладия аналогичного строения, но с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном. В качестве источника Pd^0 в реакции был использован Pd_2dba_3 . Неожиданно, ^{31}P -ЯМР-мониторинг реакции в ТГФ указал на образование двух продуктов в соотношении, близком к эквимольному. Впоследствии оба соединения были выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы при помощи ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА. Результаты исследований подтвердили очевидное предположение, что продуктами реакции являются два региоизомера: катехолат **15** и дитиолат **16** (Схема 8). Таким образом, окислительное присоединение лиганда ditQ к палладию в присутствии 1,2-бис(дифенилфосфино)этана представляет собой уникальный пример региоизмерии в координационной химии.

Схема 8



Кристаллическая структура катехолата **15** установлена методом РСА (Рисунок 4, слева). В данном соединении палладиевый металлоцентр находится в плоскоквадратном окружении. Комплекс **15** демонстрирует плоскую структуру шестичленного кольца, что подчеркивает его ароматические свойства, характерные для катехолатов.

Данные рентгено-структурного анализа, полученные для дитиолатного комплекса **16**, свидетельствуют о плоскоквадратной геометрии координационного узла, характерной для соединений палладия (Рисунок 4, справа). Комплекс палладия **16** имеет кристаллическую структуру, близкую по параметрам к вышеописанным соединениям **7-11**: геометрия диоксоленового фрагмента молекулы претерпевает сильные искажения. В шестичленном цикле лиганда связи $\text{C}(2)\text{-C}(3)$ и $\text{C}(1)\text{-C}(6)$ несколько короче остальных, что свидетельствует о характерном для *o*-хинонов распределении одинарных и двойных связей в цикле.

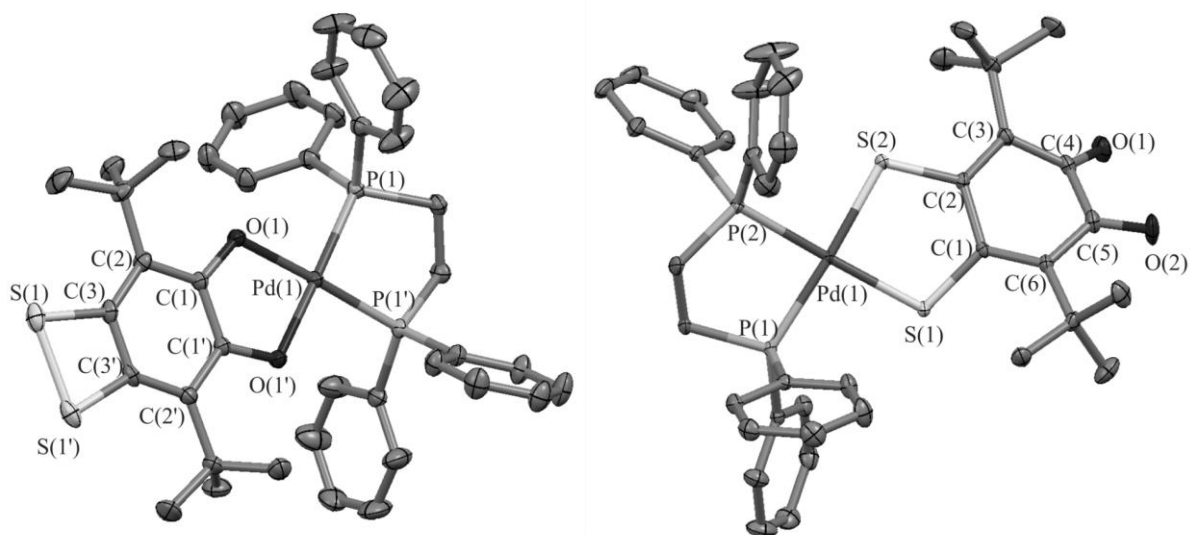


Рисунок 4. Кристаллическая структура катехолата **15** (слева) дитиолата **16** (справа). Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

С целью ответа на вопрос о причинах возникновения региоизомерии, были проведены квантово-химические расчеты с использованием различных приближений, направленные на оптимизацию геометрии комплексов, а также оценку их полной энергии. Результаты DFT-расчетов представлены в таблице 2. Анализируя полученные данные, необходимо отметить, что вне зависимости от выбора метода расчетов, полная энергия дитиолатного изомера **16** всегда ниже, чем для катехолата **15**. Так, наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных данных было достигнуто при использовании приближения M062X/def2tzvp, в котором рассчитанная разница энергии ΔE составляет 4.8 ккал/моль.

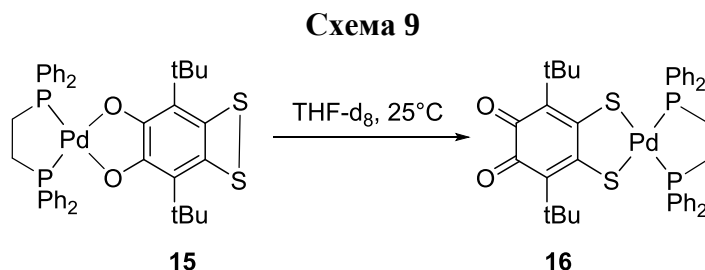
Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов разницы энергии катехолатного и дитиолатного региоизомеров

Металлофрагмент	Метод расчета	$ \Delta E $, ккал/моль
Pd(dppe)	B3LYP/def2tzvp	9.9
	M062X/def2tzvpp	3.7
	M062X/def2tzvp IEFPCM, ТГФ	6.8
	CAM-B3LYP/def2svp	6.1
	TPSSH/def2tzvp	7.6
	M062X/def2tzvp	4.8
Pd(dppb)		4.6
Pd(PPh ₃) ₂		3.4

Значение разницы энергии изомеров невелико и в случае некоторых приближений близко к погрешности расчета. Вместе с тем, квантово-химические расчеты, проведенные

для комплексов с металлофрагментами (dppb)Pd (**7**) и (Ph₃P)₂Pd (**9**), показали, что параметр ΔЕ имеет близкие значения, что и для производных с металлофрагментом (dppe)Pd (ΔЕ = 3.4 ккал/моль и 4.6 ккал/моль, соответственно). Таким образом, более высокая термодинамическая стабильность дитиолатного изомера хорошо согласуется с теорией жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, вне зависимости от структуры фосфина.

Факт более высокой термодинамической стабильности дитиолатного изомера также имеет экспериментальное подтверждение: в растворе катехолат **15** медленно изомеризуется в соответствующий дитиолат **16** (Схема 9).

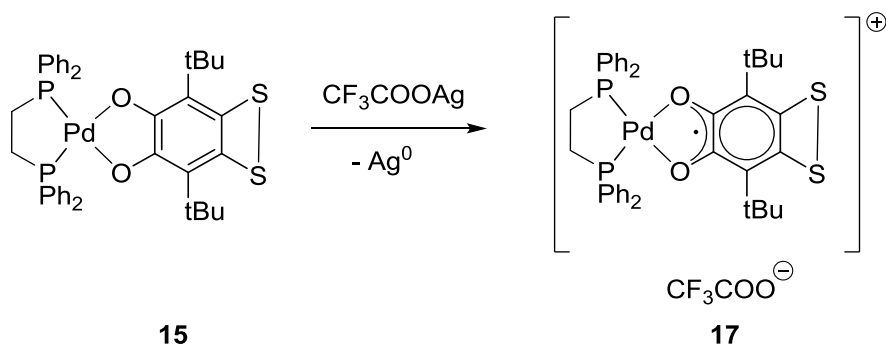


Методом ¹H-ЯМР спектроскопии для соединения **15** был проведен мониторинг реакции изомеризации во времени в ТГФ-d₈. Количественные измерения компонентов проводились путем интегрирования мультиплетов, относящихся к мета-фенильным протонам фосфиновых лигандов: данные мультиплеты не перекрываются при наложении индивидуальных спектров каждого из изомеров. Конверсия реакции изомеризации достигает 50% приблизительно через 50 часов при 298 К. Спустя 10 дней система достигает соотношения 89% (изомер **16**) и 11% (изомер **15**). Стоит отметить, что при попытках аналогичного мониторинга изомеризации дитиолатного изомера **16** образования метастабильного катехолатного изомера **15** не наблюдается.

Примечательно, что феномен региоизомерии наблюдается при координации палладия на лиганд ditQ только в присутствии 1,2-бис(дифенилфосфино)этана. Как при использовании дифосфинов с более длинными алкильными цепями (комплексы **12-13**), так и при варьировании заместителей при атомах фосфора (комплексы **11, 14**) наблюдается региоселективное присоединение палладия по дитиолоновому сайту.

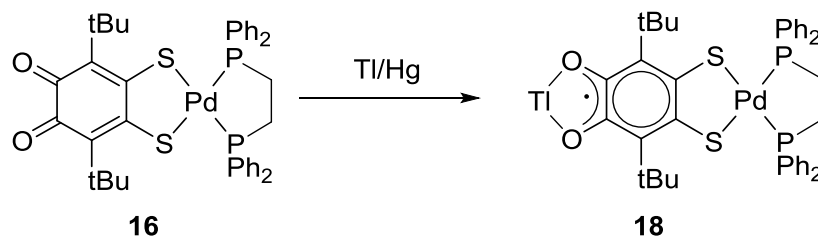
Очевидно, что региоизомеры **15-16** также обладают разными химическими свойствами. Так, при взаимодействии катехолата **15** с трифторацетатом серебра имеет место одноэлектронное окисление лиганда непосредственно в координационной сфере металла с образованием соответствующего *o*-семихинолята палладия **17**, строение которого было установлено методом ЭПР (Схема 10).

Схема 10



При взаимодействии дитиолатного изомера **16** с таллиевой амальгамой имеет место одноэлектронное восстановление диоксоленового сайта до *o*-семихинона. Мониторинг реакции с помощью ЭПР-спектроскопии позволил зафиксировать образование гетеробиметаллического соединения **18** (Схема 11). Подробные данные о гетеробиметаллических соединениях приведены в разделе 5.2.

Схема 11



5. Влияние присоединенного металлофрагмента на химическое поведение свободного центра мооядерных комплексов

Резюмируя вышеописанные результаты, следует отметить, что все мооядерные *o*-семихиноновые, катехолатные и дитиолатные комплексы **1-16** содержат в своей структуре вакантный координационный узел. В связи с этим, интересной представляется оценка влияния присоединенного металлофрагмента на химическое поведение свободного центра в дальнейших реакциях с металлами.

5.1. Электрохимические свойства дитиолатных и катехолатного комплексов палладия и платины

Редокс-характеристики дитиолатных комплексов **7-8** были изучены методом циклической вольтамперометрии. Исследования проводились в аналогичных условиях для палладиевого и платинового дитиолата, а также исходного свободного лиганда ditQ, с использованием хлоридсеребряного электрода сравнения. При электрохимическом восстановлении комплекса **7** наблюдаются два необратимых пика при -0.90 В и -1.20 В. Аналогично, комплекс **8** характеризуется двумя квазиобратимыми пиками восстановления при потенциалах -0.80 В и -0.94 В. Интерпретируя полученные данные, следует отметить, что координация металлофрагмента на дитиолоновую часть молекулы существенно снижает

электронно-акцепторную способность *o*-хинонового узла: первый потенциал восстановления смещается на 0.48 В (для комплекса **7**) и на 0.38 В (для комплекса **8**), по сравнению с исходным лигандом. Потенциалы восстановления комплексов палладия **7**, **9-14**, **16** представлены в таблице 3.

Таблица 3. Потенциалы восстановления дитиолатных комплексов палладия (vs Fc/Fc⁺)

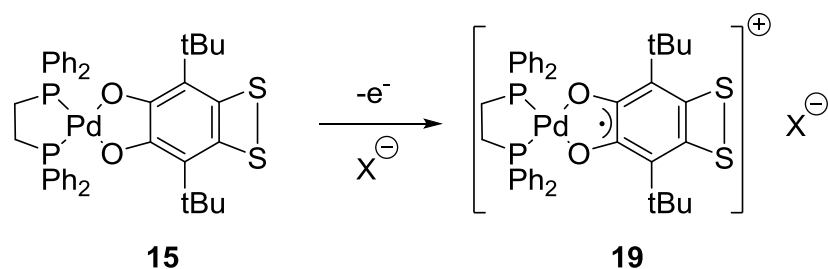
		E (Q - SQ ^{•-}), В	E (SQ ^{•-} - Cat), В	E (Pd ^{II/0}), В
7	(PPh ₃) ₂ Pd(SSditQ)	-1.44	-1.74	-
9	(dppbe)Pd(SSditQ)	-1.51	-1.61	-2.79
10	(dppf)Pd(SSditQ)	-1.43	-1.65	-2.68
11	(dcpe)Pd(SSditQ)	-1.37	-1.54	-
12	(dppbu)Pd(SSditQ)	-1.33	-1.43	-2.73
14	(F-dppe)Pd(SSditQ)	-1.40	-1.81	-2.78
16	(dppe)Pd(SSditQ)	-1.38	-1.49	-2.75
-	<i>ditQ</i> *	-0.96 *	-1.50 *	-

* Курсивом выделены литературные данные

Для сравнительной оценки акцепторной способности *o*-хинонового сайта комплексов **7-14** были проведены дополнительные исследования электрохимической активности ряда функционализированных 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-хинонов в идентичных условиях. Установлено, что дитиолатные комплексы палладия и платины проявляют наименьшую акцепторную способность в ряду известных функционализированных 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-хинонов.

Согласно данным ЦВА, окисление соединения **15** протекает в две стадии (E₁ = -0.35 В, E₂ = -0.28 В). Моноокисленной форме соответствует катион-радикальная частица *o*-семихинолята палладия **19** (Схема 12). Строение катион-радикального аддукта **19** было подтверждено методом ЭПР-спектроскопии в электрохимической ячейке.

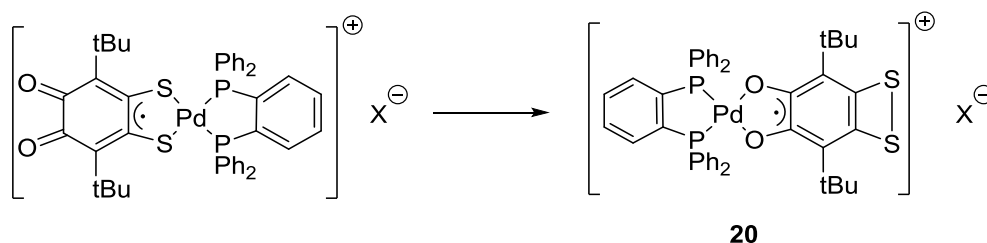
Схема 12



Дитиолатные комплексы **7-14**, **16** также претерпевают электрохимическое окисление при 0.35-0.57 В. Интересно, что при мониторинге электрохимического окисления

дитиолатного комплекса **9** с помощью ЭПР-спектроскопии удалось зафиксировать сигнал, близкий по параметрам для *o*-семихиноновых комплексов палладия **17**, **19**, представленных ранее. Образование *o*-семихинолята палладия **20** может быть обусловлено диффузией продукта электрохимического окисления из приэлектродного пространства и последующей его изомеризацией (Схема 13).

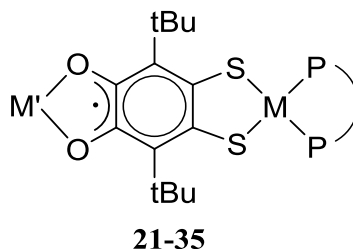
Схема 13



5.2. Гетеробиядерные металлокомплексы на основе бифункционального *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом

При суммировании полученных данных, необходимо отметить, что комплексы **7-14**, **16**, имеющие в своей структуре металл-дитиолатный цикл, в то же время по химическому поведению остаются *o*-хинонами. Мы провели типичные для *o*-хинонов реакции одноэлектронного восстановления калием, таллиевой амальгамой и декакарбонилем димарганца. Образование соответствующих *o*-семихинолятов **21-34** устанавливали при помощи ЭПР-спектроскопии (Схема 14).

Схема 14



Параметры ЭПР-спектров соединений **21-35** представлены в таблице 4. При изучении соединений **21-35** методом ЭПР наблюдается расщепление неспаренного электрона на двух эквивалентных ядрах фосфора ^{31}P фосфиновых лигандов, координированных на атом металла *M* дитиолонового узла молекулы. В то же время, константы сверхтонкого взаимодействия на ядрах металлов *M'* диоксоленового сайта имеют значительно более низкие величины, чем аналогичные для моноядерных *o*-семихинолятов. Например, в случае таллия константа СТВ для ядер $^{203,205}\text{Tl}$ в ТГФ снижается от 52.5 Гс до 30.3 Гс (**21**) и 31.7 Гс (**24**). Низкие величины констант СТВ гетеробиметаллических *o*-семихинолятов косвенно подтверждают снижение окислительной способности диоксоленовой структуры при координации металла *M* на дитиолоновый сайт, и данный факт хорошо согласуется с результатами электрохимических измерений.

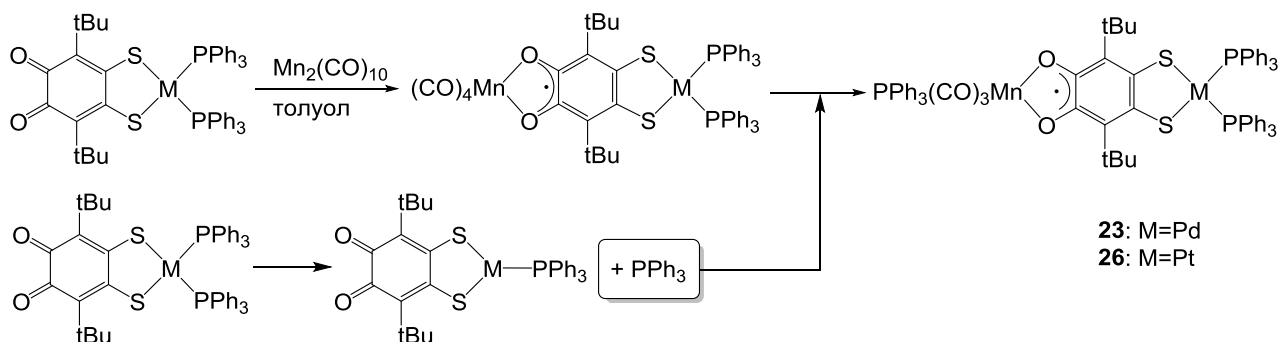
Таблица 4. Параметры изотропных ЭПР-спектров комплексов **18, 21-36**

№	M	M'	P-ритель	g_{iso}	$a_{M'}$ [Гс]	a_L [Гс]
18	(dppe)Pd	Tl	ТГФ	1.9970	29.9	1.0 (2xP)
21	(PPh ₃) ₂ Pd	Tl	ТГФ	1.9964	30.3	1.4 (2xP)
			толуол	1.9963	18.4	1.4 (2xP)
22	(PPh ₃) ₂ Pd	K	ТГФ	2.0045	-	0.7 (2xP)
23	(PPh ₃) ₂ Pd	Mn(CO) ₃ PPh ₃	толуол	2.0026	5.8	26.8 (P) 1.4 (2xP)
24	(PPh ₃) ₂ Pt	Tl	ТГФ	1.9933	31.7;6.4 ^[a]	1.8 (2xP)
			толуол	1.9928	19.2;6.1 ^[a]	1.8 (2xP)
25	(PPh ₃) ₂ Pt	K	ТГФ	2.0024	7.5 ^[a]	1.3 (2xP)
26	(PPh ₃) ₂ Pt	Mn(CO) ₃ PPh ₃	толуол	1.9990	5.8;6.2 ^[a]	26.7 (P) 1.7 (2xP)
27	(dppbe)Pd	Mn(CO) ₄	толуол	2.0031	4.1	1.3 (2xP)
28	(dppf)Pd	Mn(CO) ₄	толуол	2.0030	4.1	1.7 (2xP)
29	(dpbbe)Pd	Mn(CO) ₃ PPh ₃	толуол	2.0023	5.7	26.9 (P _{Mn}), 1.1 (2xP _{Pd})
30	(dppf)Pd	Mn(CO) ₃ PPh ₃	толуол	2.0022	5.7	26.7 (P _{Mn}), 1.5 (2xP _{Pd})
31	(dppbe)Pd	Tl	ТГФ	1.9966	30.7	1.1 (2xP)
32	(dppf)Pd	Tl	ТГФ	1.9965	30.2	1.5 (2xP)
33	(dppp)Pd	Tl	ТГФ	1.9964	28.9	1.4 (2xP)
34	(dppe)Pd	Mn(CO) ₂ dppe	толуол	2.0027	9.9	32.3 (P _{Mn}) 1.76 (P _{Mn}), 0.92 (2xP _{Pd})
35	(PPh ₃) ₂ Pd	Cu(PPh ₃) ₂	ТГФ	2.0041	8.4 (⁶³ Cu), 7.9 (⁶⁵ Cu)	12.2 (2xP _{Cu}) 1.2 (2xP _{Cu})
36	(PPh ₃) ₂ Pd	TlMe ₂	ТГФ	2.0013	27.1	1.3 (2xP)

^[a] Сателлитное расщепление на ядрах ¹⁹⁵Pt дитиолонового узла молекулы

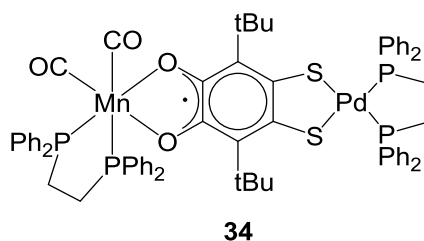
При изучении реакции бис(трифенилфосфиновых) комплексов **7-8** с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ методом спектроскопии ЭПР единственными продуктами превращений были зафиксированы металлокомплексы **23** и **26**, содержащие лиганд PPh_3 в координационной сфере марганца. Присутствие трифенилфосфина в растворе может быть объяснено его элиминированием из координационной сферы Pd и Pt. Последующая реакция замещения CO на PPh_3 в координационной сфере марганца приводит к образованию производных **23** и **26** (Схема 15).

Схема 15



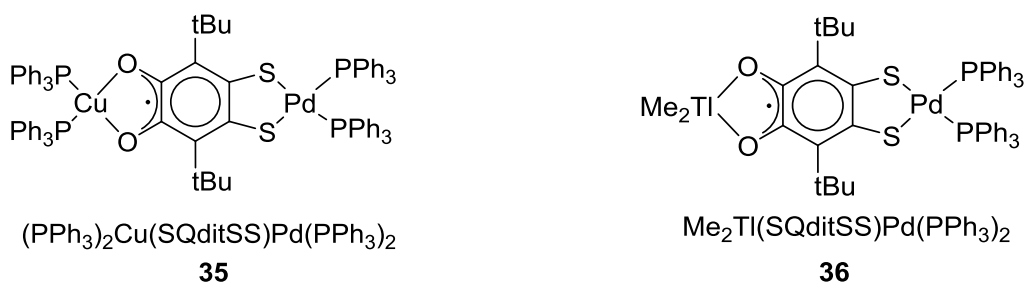
В отличие от **7-8**, бидентатные фосфины в комплексах **9-10** не способны элиминировать из координационной сферы, и образование первичных аддуктов $\text{SQMn}(\text{CO})_4$ (**27-28**) было зафиксировано методом ЭПР-спектроскопии. Добавление трифенилфосфина в реакционную смесь позволило наблюдать образование аддуктов **29-30**. Добавление бидентатного фосфина dppe к реакционной смеси **16** и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ позволило зафиксировать образование аддукта **34**, в котором два лиганда CO замещаются бидентатным фосфином в координационной сфере марганца (Схема 16).

Схема 16



С использованием лиганда ditQ также были выделены и охарактеризованы два гетеробиметаллических металлокомплекса **35** и **36** (Схема 17).

Схема 17



Выводы

- 1) Синтезирован ряд *o*-семихиноновых и дитиолатных металлокомплексов на основе бифункционального *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом. Установлено, что катионы меди (I) и никеля (II) региоселективно координируются на диоксоленовый сайт, в то время как металлофрагменты на основе палладия (II) и платины (II) в большинстве случаев присоединяются по дитиолоеновой структуре.
- 2) Региоизомерия при окислительном присоединении металлофрагмента к бифункциональному *o*-хинону проявляется в случае палладия (II), стабилизированного 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном. Выделены и структурно охарактеризованы оба региоизомерных комплекса: как катехолатный, так и дитиолатный.
- 3) По данным квантово-химических расчетов установлено, что дитиолатные комплексы палладия на основе бифункционального *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом, энергетически выгоднее соответствующих катехолатных региоизомеров. В растворе метастабильный катехолат палладия, стабилизированного 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном, претерпевает изомеризацию с образованием соответствующего дитиолатного региоизомера.
- 4) Координация металлофрагмента на дитиолоеновый сайт приводит к сильному искажению диоксоленового узла в кристаллической структуре и значительному снижению акцепторных свойств *o*-хинонового центра: первый потенциал восстановления, в сравнении с исходным лигандом, в предельном случае смещается на 0.54 В. Полученные дитиолатные комплексы палладия и платины обладают наименьшей акцепторной способностью в ряду функционализированных 3,6-ди-трет-бутил-*o*-хинонов.
- 5) В результате восстановления моноядерных дитиолатных производных платины и палладия генерируется ряд гетеробиядерных металлокомплексов, образование которых зафиксировано методом ЭПР спектроскопии. Выделены соединения, сочетающие в своей структуре медь/палладий и таллий/палладий.

Список публикаций по теме диссертации

1. **Martyanov, K.A.** New sterically-hindered o-quinones annelated with metal-dithiolates: Regiospecificity in oxidative addition reactions of a bifacial ligand to the Pd and Pt complexes. / **K.A. Martyanov**, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, M.A. Samsonov, V.V. Khrizanforova, Y.H. Budnikova, V.A. Kuropatov // Dalton Trans. 2016, 45, 7400-7405.
2. **Martyanov, K.A.** Regioisomerism in coordination chemistry: Oxidative addition of a bifunctional ligand to palladium, stabilized with 1,2-bis (diphenylphosphino)ethane / **K.A. Martyanov**, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin, V.A. Kuropatov // Dalton Trans. 2017, 46, 16783-16786.
3. **Martyanov, K.A.** Functionalized o-quinones: Concepts, Achievements and Prospects. / **K.A. Martyanov**, V.A. Kuropatov // Inorganics 2018, 6(2), 48, 1-28.
4. **Мартьянов, К.А.** Координационные особенности 3,6-ди(трет-бутил)-1,2-бензохинона, аннелированного дитиетным мостиком / **К.А. Мартьянов**, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки : материалы докладов / Отв. за вып. Зверева И. А. – Княгинино : НГИЭУ. – 2015. – С.90-91.
5. **Martyanov, K.A.** Coordination properties of sterically-hindered o-quinone annelated with dithiete / **K.A. Martyanov**, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov // Book of Abstracts of International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges.”September 18-23, 2015, N. Novgorod, Russia, Y15.
6. Kuropatov, V.A. o-Quinone annelated with dithiete: coordination abilities of dithiolene and dioxolene sites / V.A. Kuropatov, **K.A. Martyanov**, V.K. Cherkasov // Book of Abstracts of the 9th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, November 8-11, 2015, P.23.
7. **Мартьянов, К.А.** Конкуренция диоксоленового и дитиоленового координационных сайтов в о-хиноне, аннелированном дитиетным циклом / **К.А. Мартьянов**, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов // Тезисы докладов VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, 12-15 апреля 2016 г, С. 151-152.
8. **Мартьянов, К.А.** Координационные свойства о-хинонов, аннелированных дитиолатными металлоциклами / **К.А. Мартьянов**, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016». Санкт-Петербург (пос. Репино). 27 июля – 1 июля 2016 г. – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – С.779.
9. **Martyanov, K.A.** The reactivity of sterically-hindered o-quinone, annelated with dithiete, towards 10 group metal complexes / **K.A. Martyanov**, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov // Book of Abstracts of VII International conference "High-spin molecules and molecular magnets", September 19-23, 2016, Novosibirsk, p.107.
10. **Мартьянов, К.А.** Координационные соединения никеля на базе 3,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинона, аннелированного дитиетным циклом / **К.А. Мартьянов**, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов // XXII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки : материалы докладов / Отв. за вып. Зверева И. А. – Княгинино : НГИЭУ. – 2017. – С.111-112.

11. **Martyanov, K.A.** Nickel complexes with sterically-hindered o-quinone, annelated with dithiete / **K.A. Martyanov**, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov // Book of Abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 2-7, 2017, N. Novgorod, Russia, P93.

12. Kuropatov, V.A. o-Quinone with dithiete backbone: Coordination regioisomerism. Dithiolene and dioxolene metallocomplexes / V.A. Kuropatov, **K.A. Martyanov**, V.K. Cherkasov // Book of Abstracts of the 10th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, November 12-15, 2017, P.54.

13. **Martyanov, K.A.** Sterically-hindered o-quinone, annelated with dithiete: coordination regiosomerism and heterobimetallic complexes / **K.A. Martyanov**, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov // Book of Abstracts of the School-Conference for Young Scientists “Novel Trends in Inorganic Chemistry”, September 17-21, 2018, Astrakhan, p. 260-261.