

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Г.А. РАЗУВАЕВА РАН

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
член-корр. РАН, доктор химических наук
Черкасов Владимир Кузьмич

Нижний Новгород

2018

Оглавление

Введение.....	4
Список сокращений.....	10
Условные обозначения лигандов.....	11
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Валентные состояния и избранные свойства диоксоленовых лигандов.....	13
1.2. Избранные свойства дитиолатных комплексов переходных металлов.....	15
1.3. Бифункциональные диоксоленовые лиганды.....	17
1.3.1. Координационные свойства 1,10-фенантролин-5,6-диона.....	17
1.3.2. Бифункциональные пирокатехины и <i>o</i> -хиноны, функционализированные основаниями Шиффа.....	31
1.3.3. Бифункциональные пирокатехины и <i>o</i> -хиноны с серосодержащими редокс-активными центрами.....	46
1.4. Заключение.....	57
Глава 2. Результаты и их обсуждение.....	59
2.1. Бифункциональный <i>o</i> -хинон, аннелированный дитиетным циклом: метод синтеза и координационные центры бифункционального лиганда.....	59
2.2. Региоселективное взаимодействие металлов по диоксоленовому сайту: <i>o</i> -семихиноновые комплексы меди (I) и никеля (II).....	60
2.3. Региоселективное взаимодействие металлов по дитиолоновому сайту: дитиолатные комплексы палладия (II) и платины (II).....	69
2.4. Региоизомерия в координационной химии. Катехолатный и дитиолатный комплексы палладия с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном.....	80
2.5. Влияние присоединенного металлофрагмента на химическое поведение свободного центра моноядерных комплексов.....	91
2.5.1. Электрохимические свойства дитиолатных и катехолатного комплексов палладия и платины.....	92

2.5.2. Гетеробиядерные металлокомплексы на основе бифункционального о-хинона, аннелированного дитиетным циклом.....	96
Глава 3. Экспериментальная часть	106
Выводы	119
Список литературы.....	120
Нумерация соединений	135
Благодарности	138

Введение

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 непереходных 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 сайты.

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, дитиоленового, 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 дитиоленового 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 дитиоленовый 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 дитиоленового сайтов молекулы: синтез и характеристика свойств моноядерных *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 второго 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 региоизомерии при окислительном присоединении бифункционального *o*-хинона, аннелированного дитиетным циклом, к палладию (II), стабилизированному 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном. Диоксоленовый и дитиоленовый региоизомеры выделены и структурно охарактеризованы.
- Впервые структурно охарактеризован шестикоординационный 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 с дифосфиновыми лигандами на основе реакции окислительного присоединения 1,2-бензодитиета к трис(дибензилиденацетон)дипалладию.

- Синтезирован новый ряд функционализированных 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинонов, содержащих в своей структуре аннелированные металл-дителиатные циклы. Наличие металлофрагмента в структуре молекулы приводит к сильному искажению диоксоленового узла. Тем не менее, по химическому поведению соединения остаются *о*-хинонами.

- Методом циклической вольтамперометрии установлено, что синтезированные в работе *о*-хиноны, аннелированные металл-дителиатными 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 *о*-хинон, аннелированный дитиетным циклом, может быть использован в синтезе гетеробиядерных металлокомплексов.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез *о*-семихиноновых комплексов меди (I), никеля (II), катехолатного и дителиатных комплексов палладия (II) и платины (II) на основе *о*-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 дителиатов палладия и платины с фосфиновыми лигандами, содержащих в своей структуре вакантный *о*-хиноновый узел;

- Оценка распределения спиновой плотности в гетеробиядерных *о*-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_a, 18-43-520025 р_a), РНФ (14-03-01296), и Президента Российской Федерации (НШ-271.2014.3).

Список сокращений

РСА - рентгеноструктурный анализ

ЦВА - циклическая вольтамперометрия

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

СТВ - сверхтонкое взаимодействие

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

DFT - теория функционала плотности

НОМО - высшая занятая молекулярная орбиталь

LUMO - низшая свободная молекулярная орбиталь

SOMO - молекулярная орбиталь, занятая неспаренным электроном

ДМЕ - 1,2-диметоксиэтан

ДМСО - диметилсульфоксид

ДМФА - диметилформамид

ТГФ - тетрагидрофуран

Py - пиридин

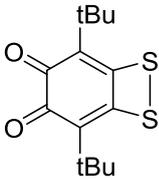
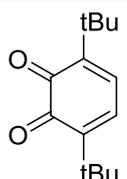
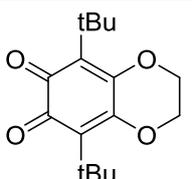
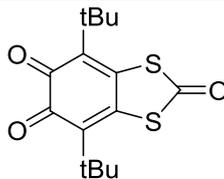
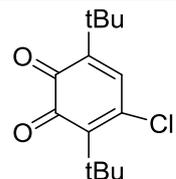
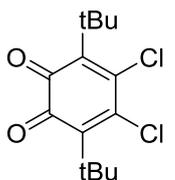
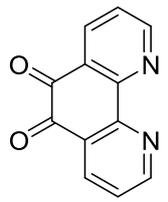
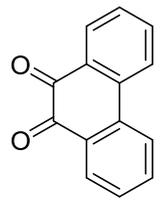
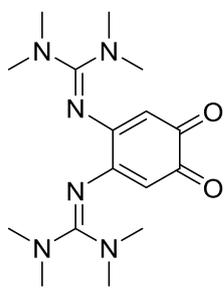
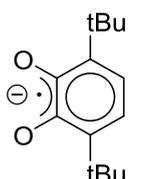
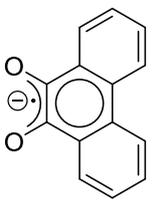
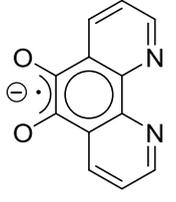
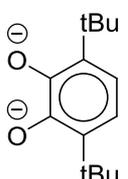
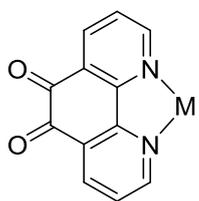
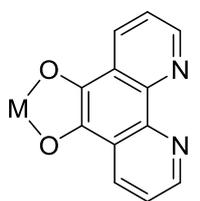
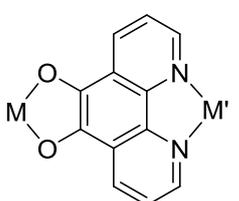
NAD - никотинамидадениндинуклеотид

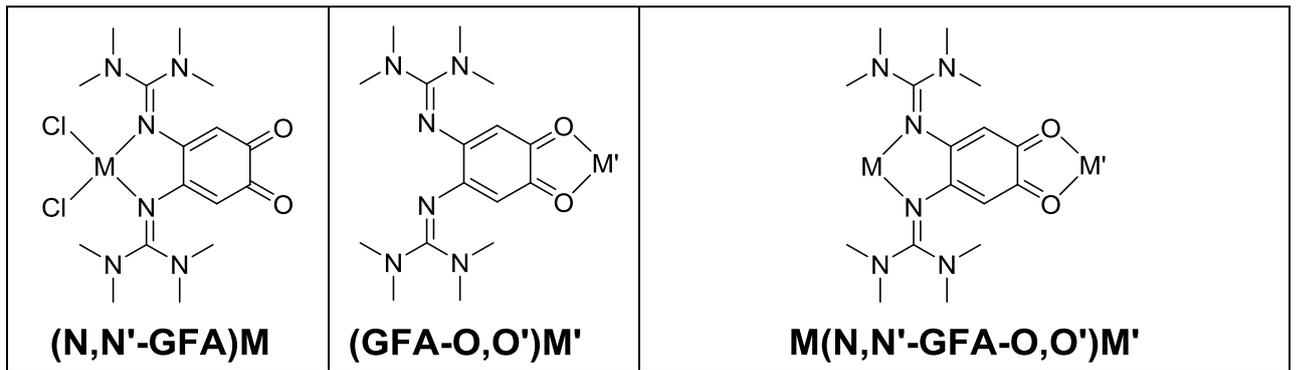
TTF - тетратиафульвален

MOF - металл-органическая каркасная структура

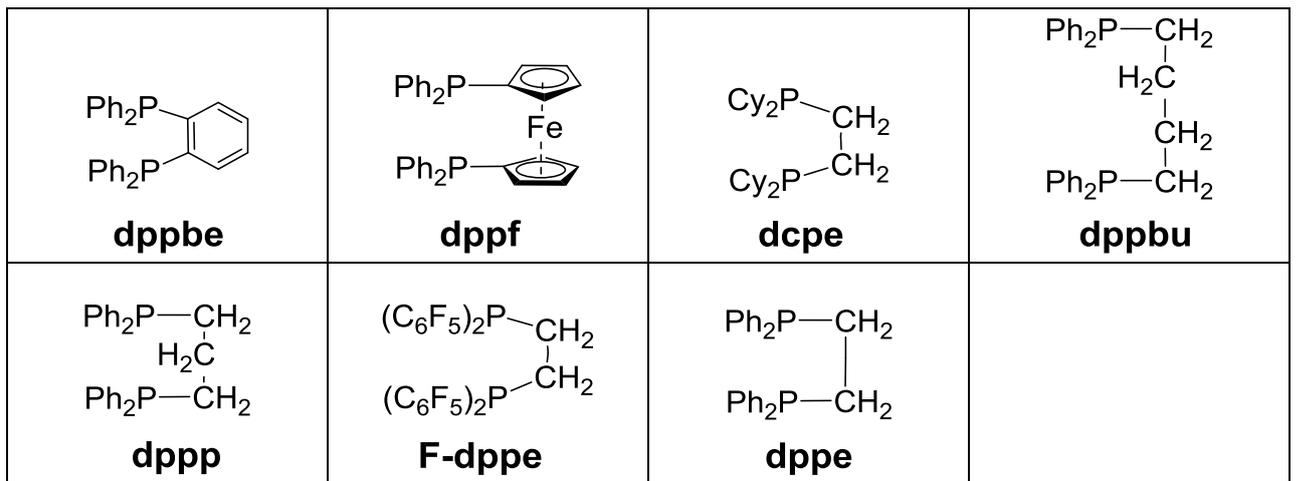
Условные обозначения лигандов

О-хиноны и их производные:

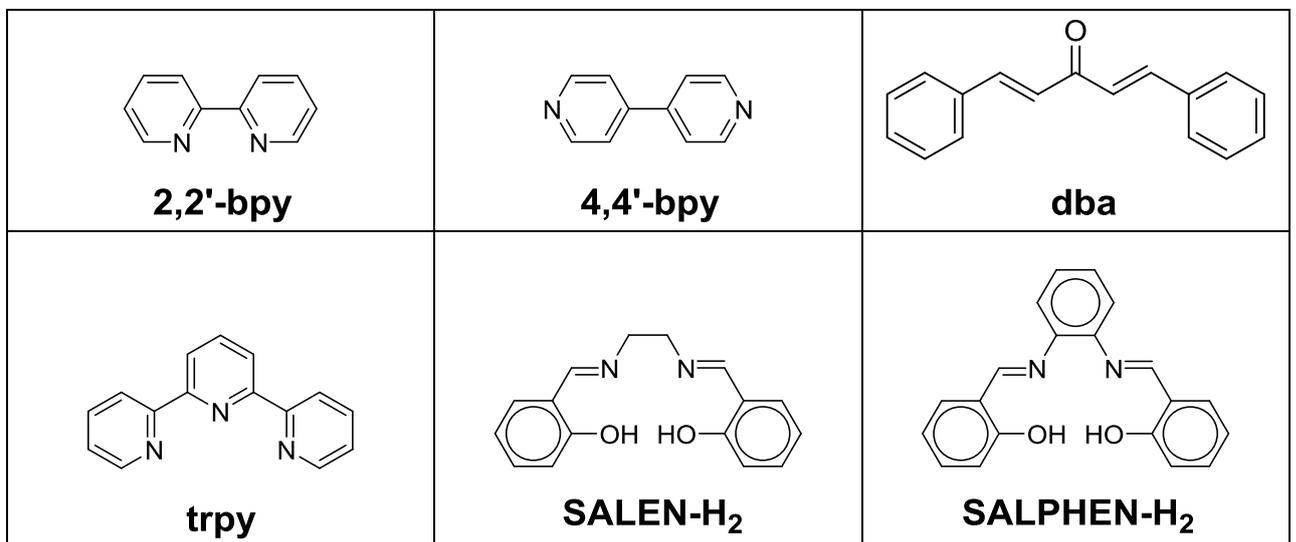
 ditQ			
 3,6-Q	 EG-Q	 SSCO-Q	 4-Cl-3,6-Q
 4,5-Cl₂-3,6-Q	 pdon	 phen-Q	 GFA-Q
 3,6-DBSQ	 phen-SQ	 O,O'-SQ-pdon	 3,5-DBCat
 (N,N'-pdon)M	 (O,O'-pdon)M	 M(O,O'-pdon-N,N')M'	



Дифосфиновые лиганды:



Нейтральные лиганды:



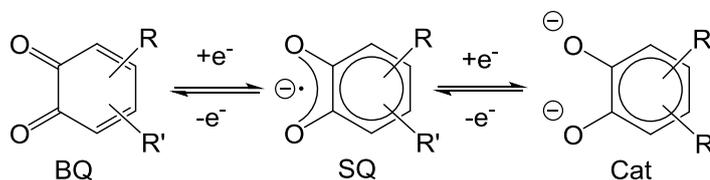
Глава 1. Литературный обзор.

1.1. Валентные состояния и избранные свойства диоксоленовых лигандов

Перед современной координационной химией стоит ряд важнейших задач: синтез комплексов непереходных металлов, способных катализировать органические реакции без изменения степени окисления металлоцентра, а также получение гетероспиновых комплексов металлов, способных служить в качестве молекулярных магнетиков [1]. Одним из способов достижения поставленных целей является использование редокс-активных лигандов. Ключевая особенность соединений данного класса состоит в их способности находиться в нескольких валентных состояниях, а также менять состояние при воздействии внешних факторов.

Одними из наиболее ярких представителей редокс-активных лигандов являются *o*-хиноны. Координационные свойства диоксоленовых лигандов широко изучаются в последние десятилетия [2-4], и установлено, что в составе металлокомплексов они способны находиться в трех различных валентных состояниях: нейтральном *o*-хиноновом (BQ), анион-радикальном *o*-семихиноновом (SQ) и дианионном катехолатном (Cat) (Схема 1.1).

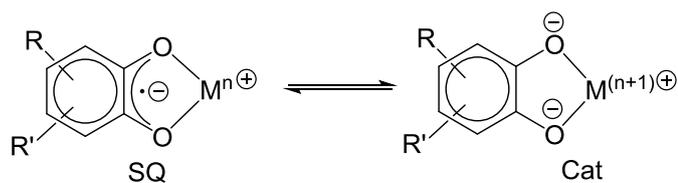
Схема 1.1



R,R' - объемные заместители

Содержащее в своей структуре неспаренный электрон *o*-семихиноновое валентное состояние предоставляет уникальную возможность исследования комплексов методом ЭПР, а также может быть включен в состав гетероспиновых производных как один из магнитных центров. Большой интерес к координационной химии *o*-семихиноновых комплексов также возникает за счёт их способности к обратимому внутримолекулярному переносу электрона между металлом и лигандом под действием температуры, давления, электромагнитного излучения и других внешних факторов. Данный феномен называется редокс-изомерией и может лежать в основе работы молекулярных переключателей и систем накопления информации при дизайне магнетиков нового поколения (Схема 1.2). Многочисленные работы, посвященные редокс-изомерным *o*-семихиноновым комплексам, представлены в ряде обзоров [5-8].

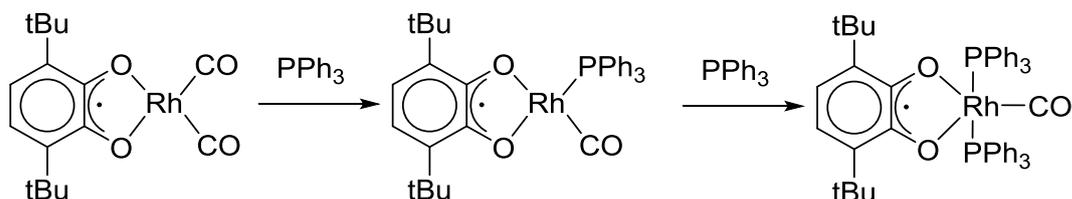
Схема 1.2



R,R' - объёмные заместители

При изучении каталитических реакций, *o*-семихиноновые лиганды могут выступать в качестве спиновой метки [9]. Их введение позволяет оценить динамические процессы в координационной сфере переходного металла, катализирующего органические реакции. В частности, установлено, что при взаимодействии плоскоквадратного комплекса родия $(\text{CO})_2\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ})$ (где 3,6-DBSQ - 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-семихинон) с трифенилфосфином на первой стадии происходит замещение CO, в то время как второй эквивалент фосфина вступает в реакцию присоединения с образованием продукта $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ})$ (Схема 1.3) [10].

Схема 1.3



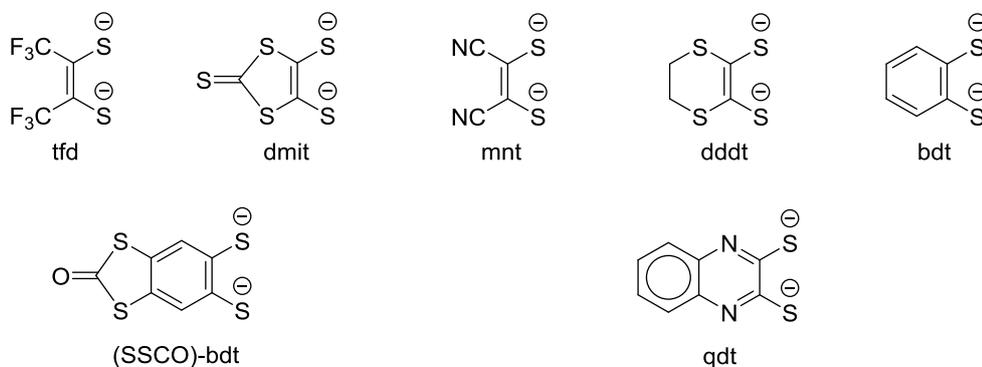
Варьировать свойства диоксоленовых комплексов можно путём введения функциональных групп в молекулу исходных *o*-хинонов. К настоящему времени синтезировано огромное количество гомо- и гетеролептических комплексов с *o*-хинонами различного строения на основе никеля [11, 12], марганца [13-15], сурьмы [16-18] и других металлов. Особый интерес представляет введение в структуру *o*-хинонов гетероатомных функциональных групп. Образующиеся в результате превращений новые *o*-бензохиноны не только отличаются редокс-свойствами, но и содержат дополнительные гетероатомные координационные центры, т.е. становятся бифункциональными лигандами.

В разделе 1.3 представлены методы синтеза и координационные свойства бифункциональных пирокатехинов и *o*-хинонов.

1.2. Избранные свойства дитиолатных комплексов переходных металлов

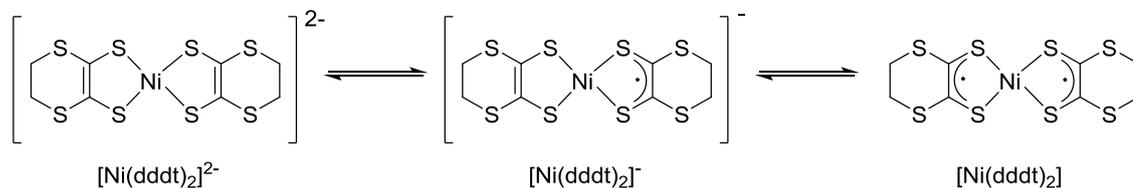
Помимо диоксоленовых лигандов, широкий интерес исследователей сосредоточен и на их структурных аналогах на основе серы - 1,2-дитиолоновых лигандах. Комплексы на их основе находят важнейшее применение в различных областях: дизайне магнитных материалов, нелинейной оптике и производстве красителей. К настоящему времени изучены координационные свойства широкого ряда 1,2-дитиолоновых лигандов различного строения: бис(трифторметил)этилендитиолат (tfd), 2-тиоксо-1,3-дитиол-4,5-дитиолат (dmit), малеонитрилдитиолат (mnt), 5,6-дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиолат (dddt), бензодитиолаты (bdt), хиноксалин-2,3-дитиолат (qdt) и др. (Схема 1.4).

Схема 1.4



Уникальными электрохимическими свойствами обладают бис(1,2-дитиолоновые) комплексы переходных металлов: они способны находиться в различных валентных состояниях. Например, исследование соединения $\text{Ni}(\text{dddt})_2$ методом ЦВА позволило идентифицировать несколько различных редокс-состояний: дианион $[\text{Ni}(\text{dddt})_2]^{2-}$, моноанион $[\text{Ni}(\text{dddt})_2]^-$, нейтральное $\text{Ni}(\text{dddt})_2$ (Схема 1.5). Более того, для соединения характерно дробная степень окисления $[\text{Ni}(\text{dddt})_2]^{\delta+}$ [19].

Схема 1.5



Стабилизировать редокс-состояния в химических реакциях можно путём варьирования противоиона и атома металла: так, были выделены ate-комплексы $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dddt})_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Pt}(\text{dddt})_2]$ с анионной природой бис(1,2-дитиолата); нейтральные $\text{Au}(\text{dddt})_2$, $\text{Ni}(\text{medt})_2$ (medt - 5,6-дигидро-6-метил-1,4-дитиин-2,3-дитиолат); $[\text{Ni}(\text{dddt})_2]_3[\text{Et}_4\text{N}]_2$, $[\text{Ni}(\text{dddt})_2]_x[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_y$ с катионной природой бис(1,2-дитиолата). Уникальными редокс-свойствами соединений данного состава определяется их широкое

применение в дизайне магнитных материалов, в том числе проявляющих свойства сверхпроводимости [20]. Важнейшие результаты по данному направлению представлены в ряде обзоров [21-24].

1,2-дителиатные комплексы платины с дииминовыми лигандами также используются в разработке сенсibilизированные красителем солнечных батарей. В работах [25, 26] синтезированы комплексы (NN)Pt(SS), где NN - 4,4'-дикарбокси-2,2'-дипиридил, 4,7-дикарбокси-1,10-фенантролин; SS - qdt, mnt). Полученные соединения, за счет наличия карбоксильных групп, были прикреплены к нанокристаллическому электроду на основе TiO₂. Комплекс эффективно сенсibilизировал TiO₂ в широком спектральном диапазоне и приводил к генерации электрического тока. Типичный механизм переноса электрона представлен на рисунке 1.1.

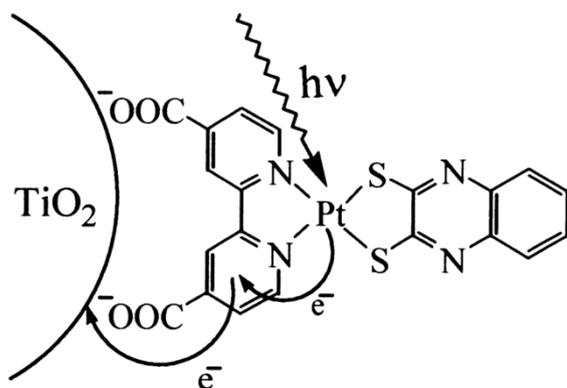
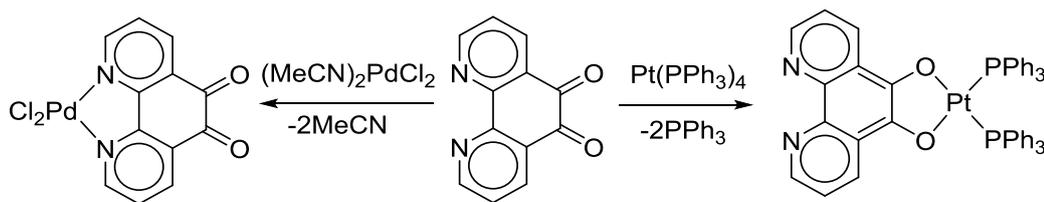


Рисунок 1.1. Перенос электрона в диимино-дителиатных комплексах палладия

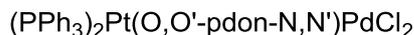
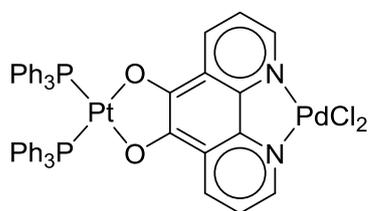
Тем не менее, стоит отметить, что в большинстве работ для дизайна функциональных материалов используется лишь ограниченный ряд дитиоловых лигандов: в первую очередь, dmit и mnt. В то же время, бензодитиолатам уделяется значительно меньше внимания в данном вопросе. Это может являться следствием практически полного отсутствия межмолекулярных взаимодействий в структуре комплексов, в отличие от изоструктурных соединений на основе dmit и mnt, содержащих в своей структуре дополнительные гетероатомы. С этой точки зрения, введение гетероатомных функциональных групп в структуру бензодитиолатов также является перспективным направлением современных исследований. К настоящему времени синтезирован ряд комплексов переходных металлов на основе 4,5-дициано-1,2-бензодитиолата [27, 28], 4,5-диметокси-1,2-бензодитиолата [29-31], а также структурного блока (SSCO)-bdt [32]. Особый интерес представляет комбинация диоксоленового и серасодержащих редокс-активных центров: их сочетание в структуре одной молекулы позволяет расширить ряд возможных валентных состояний бифункционального лиганда. Лиганды такого типа представлены в разделе 1.3.3.

Схема 1.7



Оба полученных комплекса содержат вакантные координационные сайты, природа которых непосредственно отражена в наименовании структурных аналогов: бензохиноновый эквивалент (для комплексов состава $(\text{N},\text{N}'\text{-pdon})\text{ML}_n$) и бипиридиновый эквивалент (для комплексов состава $(\text{O},\text{O}'\text{-pdon})\text{ML}_n$). Позже, на основе данного лиганда удалось выделить биядерный комплекс, сочетающий в своей структуре и палладий, и платину (Схема 1.8) [47].

Схема 1.8



Кристаллическая структура соединения установлена методом РСА. Оба металлоцентра находятся в плоскоквадратном окружении, что характерно для комплексов палладия и платины. Таким образом, в молекуле сочетается планарность как металлофрагментов, так и бифункционального лиганда, за счет чего большая часть комплекса лежит в одной плоскости. Выходят из этой плоскости лишь атомы фосфора, образуя с ней торсионный угол 13.5° . Параметры длин связей согласуются с литературными данными. Интересной особенностью кристаллической структуры являются межмолекулярные взаимодействия: плоскости лигандов соседних молекул расположены параллельно друг над другом, и межплоскостное расстояние составляет 3.29 \AA . При этом, фрагменты повернуты друг относительно друга примерно на 90° . Предположительно, данный эффект способствует перекрыванию донорных и акцепторных областей молекул, дополнительно минимизируя стерический контакт между трифенилфосфиновыми лигандами (Рисунок 1.2). Аналогичные межмолекулярные взаимодействия в случае рутениевого производного $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O},\text{O}'\text{-pdon}-\text{N},\text{N}')\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ зафиксированы не были.

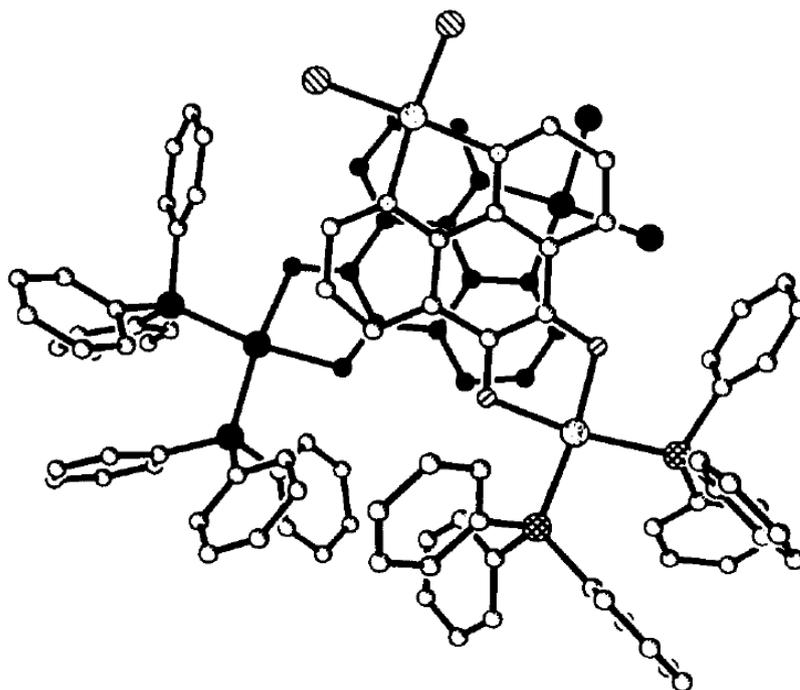
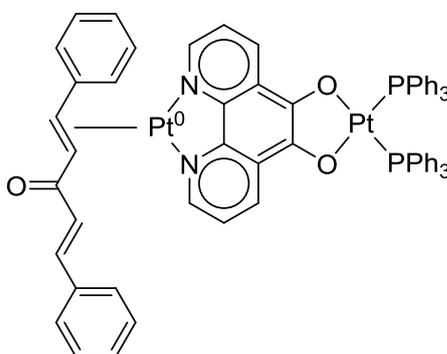


Рисунок 1.2. Кристаллическая упаковка биядерного комплекса $(PPh_3)_2Pt(O,O'-pdon-N,N')PdCl_2$

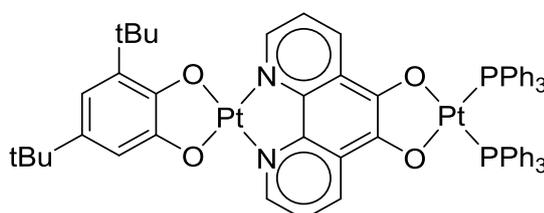
Взаимодействие бипиридинового эквивалента $(O,O'-pdon)Pt(PPh_3)_2$ с комплексом Pt_2dba_3 (dba - дибензилиденацетон) приводит к координации второго атома платины, находящегося в степени окисления 0 (Схема 1.9).

Схема 1.9



Полученное соединение, аналогично производному $(2,2'-bpy)Pt(dba)$, способно вступать в реакцию окислительного присоединения с *o*-хинонами. Таким образом, был синтезирован биядерный комплекс, содержащий в своей структуре два атома платины, а также два различных катехолатных фрагмента (Схема 1.10).

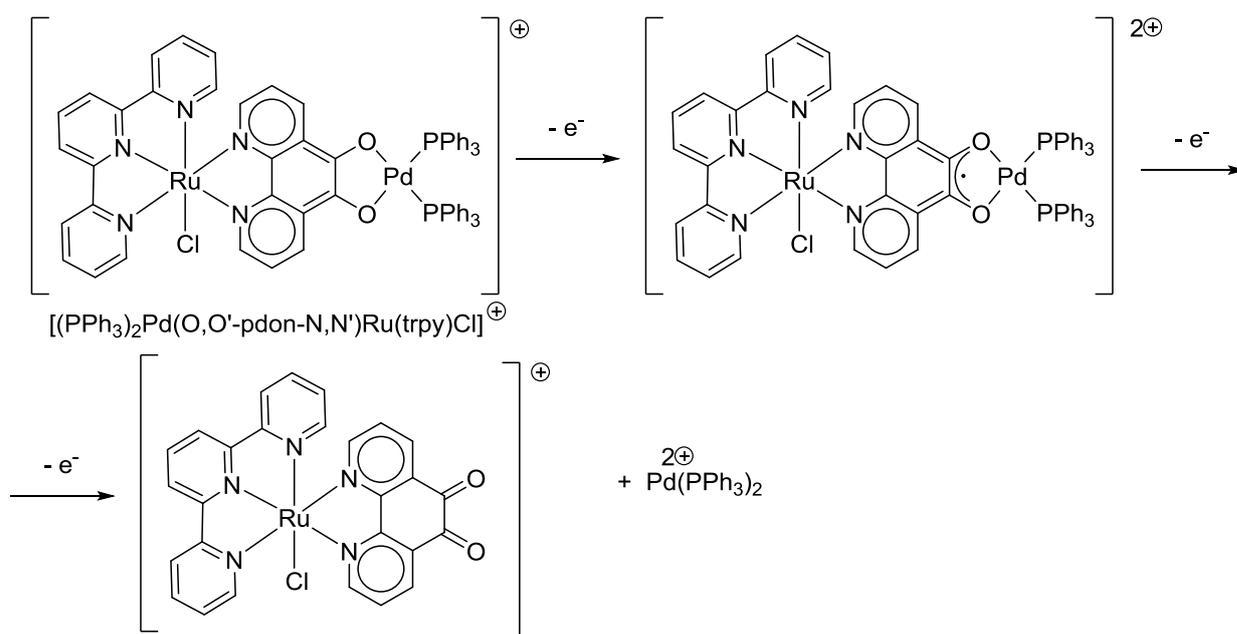
Схема 1.10



Электрохимические свойства 1,10-фенантролин-5,6-диона и комплексов на его основе были изучены методом циклической вольтамперометрии в ацетонитриле. Характерные для *o*-хинонов два пика одноэлектронного восстановления *o*-хинон - *o*-семихинон и *o*-семихинон - катехолат проявляются при величинах потенциала -0.45 В и -1.25 В (относительно Ag/AgCl), соответственно [48]. В качестве сравнения, для 9,10-фенантренхинона соответствующие величины в аналогичных условиях равны -0.64 В и -1.22 В, соответственно. Интересно, что координация металлофрагмента на дииминовый сайт существенно влияет на электрохимические свойства *o*-хинона. В ряде комплексов $[M(N,N'\text{-pdon})_3](PF_6)_2$ ($M = Co, Ru, Fe$) наблюдается смещение величины первого потенциала восстановления от -0.45 В до -0.11 В (Co), -0.13 В (Ru) и -0.18 В (Fe), соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что по сравнению с исходным лигандом, в комплексах на основе 1,10-фенантролин-5,6-диона, в которых задействован N,N -донорный центр, проявляются более ярко выраженные электронно-акцепторные свойства *o*-хинонового узла. Редокс-состояние фенантролинового узла в интервале от 0 до -2.0 В не изменяется.

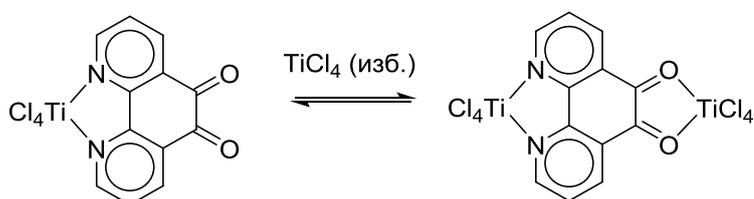
Электрохимическое окисление катехолатных комплексов также, аналогично известным аналогам, характеризуется двумя пиками за счет редокс-переходов катехолат - *o*-семихинон и *o*-семихинон - *o*-хинон (Схема 1.11). В комплексе $[(PPh_3)_2Pd(O,O'\text{-pdon-}N,N')Ru(trpy)Cl]PF_6$ (где *trpy* - терпиридин) переход *o*-семихинон - *o*-хинон является квазиобратимым, поскольку образуемый интермедиат претерпевает частичную диссоциацию [49].

Схема 1.11



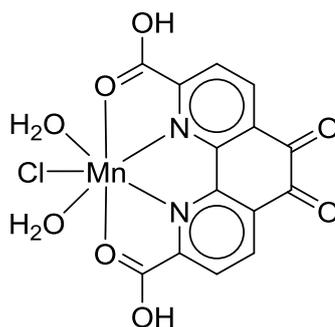
Помимо ярко выраженных редокс-свойств, диолатный сайт бифункционального лиганда ведёт себя, как основание Льюиса. В литературе часто встречаются примеры координации металлов на *o*-хинон без изменения степеней окисления как металла, так и лиганда. Однако при взаимодействии с кислотами Льюиса в соотношении 1:1 *o*-хиноновый сайт проигрывает конкуренцию более основному дииминовому фрагменту. Взаимодействие *o*-хинона с тетрахлоридом титана протекает лишь при введении избытка последнего (Схема 1.12) [50]. В то же время, основность дииминового узла значительно повышается при координации металла на диоксоленовый сайт, за счёт большего донирования электронной плотности катехолатного узла, связанного металлом, по сравнению со свободным 1,10-фенантролин-5,6-дионом [51].

Схема 1.12



Аналогично 1,10-фенантролин-5,6-диону, используются в качестве хелатных лигандов и его органические производные. Так, при введении карбоксильных групп в положения 2 и 9 фенантролиновый координационный центр становится тетрадентатным. На основе 5,6-диоксо-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты синтезирован комплекс марганца(II) с координационным числом 7, структура которого подтверждена методом РСА (Схема 1.13) [52].

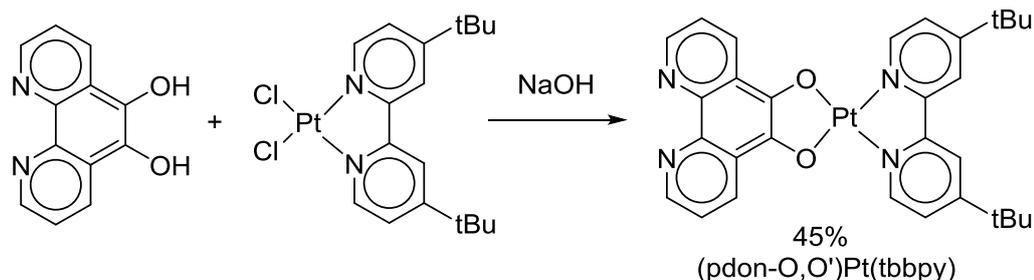
Схема 1.13



При химическом восстановлении лиганда *pdon* образуется соответствующий 1,10-фенантролин-5,6-диол (*pdol*), который также может служить исходным реагентом для генерации металлокомплексов. Гидроксильные группы соединения дополнительно могут служить источником водородных связей, способствующих дизайну надмолекулярных структур [53]. Иногда *pdol* выступает в качестве прекурсора для получения комплексов переходных металлов при взаимодействии с их галогенидами в щелочных условиях.

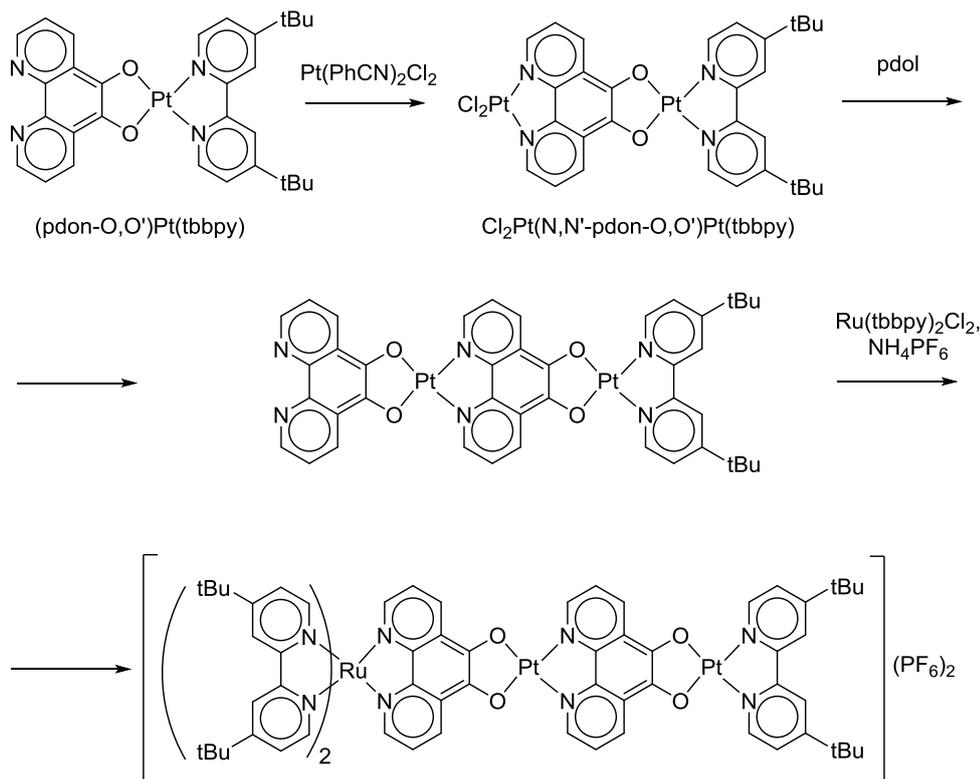
Однако, препаративные выходы продуктов в таких синтезах невелики (Схема 1.14). Так, комплекс $(\text{pdon-O,O'})\text{Pt}(\text{tbbpy})$ (где tbbpy - 4,4'-ди-*tert*-бутил-2,2'-дипиридил) был выделен с выходом 45% [54]. На наш взгляд, выбор данного синтетического подхода не оправдан, поскольку низкие выходы могут быть связаны с конкуренцией N,N-донорных лигандов и частичным побочным взаимодействием галогенида платины и фенантролинового сайта 1,10-фенантролин-5,6-диола.

Схема 1.14



На основе катехолата $(\text{pdon-O,O'})\text{Pt}(\text{tbbpy})$ путем пошаговой сборки был получен ряд полиядерных комплексов платины, а также гетероядерные производные Pt-Ru. Исходный комплекс, являясь в то же время бипиридиновым эквивалентом, на первой стадии вступает во взаимодействие с $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$. Образующийся аддукт $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{N,N}'\text{-pdon-O,O'})\text{Pt}(\text{tbbpy})$, в свою очередь, используется, как галогенид в реакциях обмена металла на металл. Строение трехядерного комплекса Ru-Pt-Pt было подтверждено методом масс-спектрометрии (Схема 1.15).

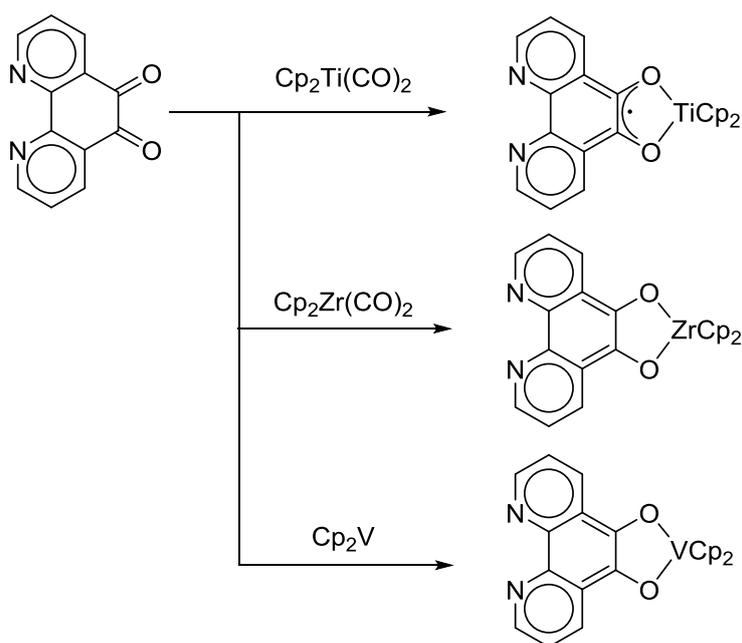
Схема 1.15



Ряд работ, посвященных координационным свойствам 1,10-фенантролин-5,6-диона, было опубликовано научной группой Пампалони (G. Pampaloni) [50, 55-57]. В своих исследованиях авторы использовали лиганд, как строительный блок для дизайна мультядерных систем с различными переходными металлами: Ti, Zr, Hf, V, Fe, Cr, Co, Ni.

Как уже упоминалось выше, взаимодействие лиганда с тетрахлоридом титана в соотношении 1:1 протекает региоселективно по дииминовому сайту, в то время как избыток TiCl_4 взаимодействует и с диолатным сайтом. Использование же в качестве атакующего металлофрагмента $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ зеркально меняет направление региоселективного присоединения: в образующемся комплексе $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{O},\text{O}'\text{-SQ-pdon})$, согласно данным ИК-спектроскопии, лиганд находится в анион-радикальном состоянии, в то время как степень окисления титана равна +3. Циклопентадиенильные комплексы ванадия (Cp_2V) и циркония ($\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$) восстанавливают лиганд до дианионной формы (Схема 1.16) [50].

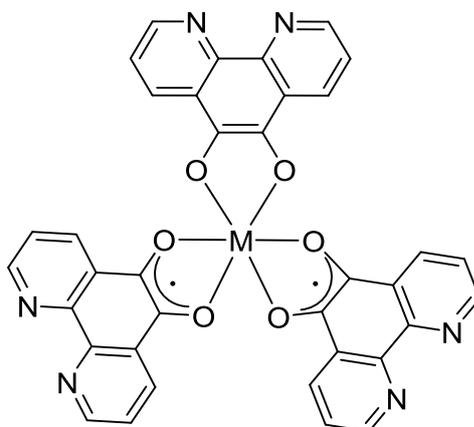
Схема 1.16



Аналогично, по реакции окислительного присоединения, были получены трис(*o*-семихиноновые) комплексы молибдена и хрома [55]. В качестве исходного компонента были использованы соответствующие карбонилы металлов. Взаимодействие 1,10-фенантролин-5,6-диона с бис(ареновыми) комплексами титана и ванадия также протекает по направлению окислительного присоединения к диоксоленовому сайту. При соотношении компонентов 3:1 образуются смешанно-валентные комплексы $\text{M}^{\text{IV}}(\text{O},\text{O}'\text{-SQ-pdon})_2(\text{O},\text{O}'\text{-pdon})$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Ti}$), в которых два лиганда находятся в *o*-семихиноновой форме, а один - в катехолатной (Схема 1.17) [56]. Интересным

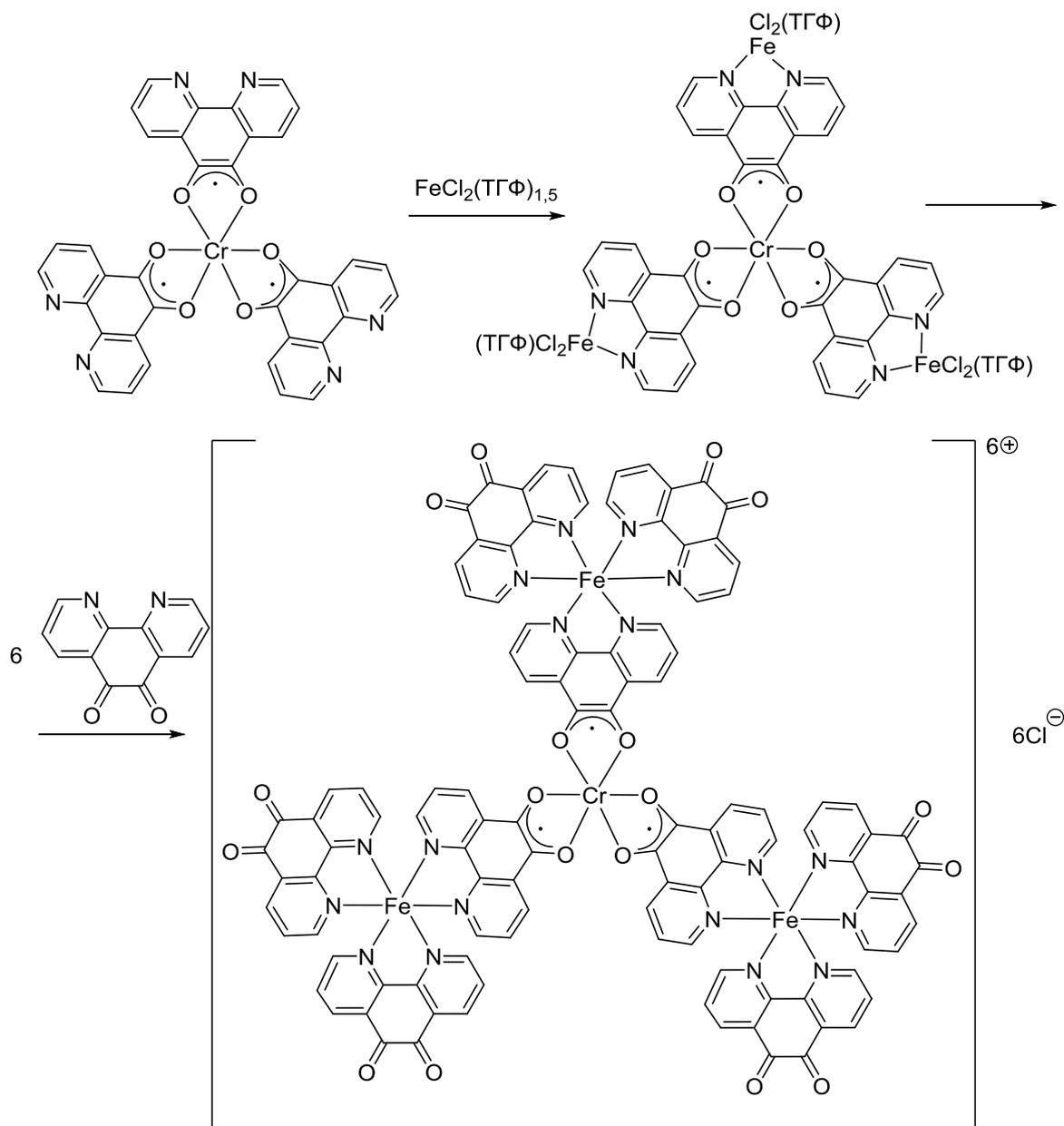
представляется сравнение аналогичных по составу соединений на основе 9,10-фенантренхинона (phen-Q): если в случае титана валентное состояние диоксоленовых фрагментов сохраняется, то для ванадия все три лиганда находятся в анион-радикальной (phen-SQ)⁻-форме. Полученные данные отлично коррелируют с электрохимическими свойствами pdon и phen-Q, исходя из которых очевидно, что окислительная способность 1,10-фенантролин-5,6-диона выше, чем у 9,10-фенантренхинона. Увеличение окислительной способности и отразилось в виде перехода одного из лигандов в дианионное состояние.

Схема 1.17



Все вышеописанные диоксоленовые комплексы, содержащие свободный N,N-донорный узел, использовались в качестве исходного компонента в синтезах гетерополиядерных металлокомплексов путём взаимодействия с кислотами Льюиса: $TiCl_2(TGF)_2$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $FeCl_2(TGF)_{1,5}$, $CoCl_2$ и $NiBr_2(DME)$ [50, 55-57]. Наиболее яркий пример тетраядерного металлокомплекса, полученного авторами, представлен на схеме 1.18. В нём сочетаются четыре металлоцентра и девять фрагментов pdon. Однако стоит отметить, что факт образования полиядерного соединения, на наш взгляд, недостаточно доказан, поскольку основывается только на данных ИК-спектроскопии.

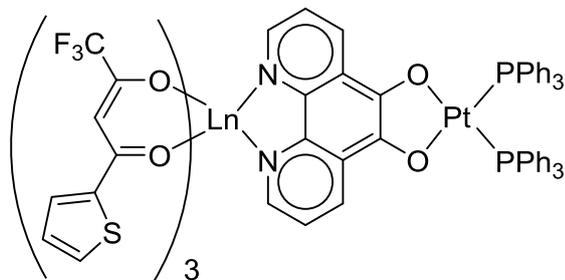
Схема 1.18



На основе rDn также были синтезированы β -дикетонатные комплексы лантаноидов. Из литературных данных известно, что взаимодействие трис(ацетилацетонатов) лантаноидов с лигандами дипиридилного ряда приводит к образованию 8-координационных аддуктов, проявляющими ярко выраженные люминесцентные свойства. Использование 1,10-фенантролин-5,6-диона в качестве нейтрального лиганда в таких системах целесообразно по нескольким соображениям: во-первых, его полиядерная ароматическая структура сама по себе является хромофором, способным проявлять эффект антенны, т.е. совершать трансфер энергии светового возбуждения на лантаноидный люминофор. Во-вторых, координация d -металлов на диоксоленовый центр делает возможным сочетание в структуре одной молекулы металлического сенсбилизатора и люминофора, соединенного лигандным мостиком. С

использованием лиганда *pdon* были получены комплексы $\text{Pt}(\text{O},\text{O}'\text{-SQ-pdon-N,N}')\text{Ln}(\text{tta})_3$ (*tta* - теноилтрифторацетонат, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) (Схема 1.19), возбуждение которых светом с длиной волны 440 нм приводит к люминесценции в ближней ИК-области как в растворе, так и в твердом состоянии. Роль антенны в данном случае играет платиновый металлоцентр, фоточувствительный при данной длине волны [58, 59].

Схема 1.19



$\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$

С использованием 1,10-фенантролин-5,6-диона были получены координационные полимеры на основе серебра (I). Важную роль в организации упаковки играет природа анионов, вводимых в систему вместе с солью металла. Так, при использовании нитрата серебра (I) анион NO_3^- остается в координационной сфере металла, являясь вершиной тетрагональной пирамиды, образованной лигандным окружением серебра [60]. Металлоцентр окружают бидентатные $\text{N,N}'$ - и O,O' -фрагменты *pdon*. Интересно, что в данном случае диоксоленовый центр координируется в *o*-хиноновой форме, не меняя своего редокс-состояния (длины связей C-O равны 1.211(7) и 1.218(7), что характерно для карбонильных групп). Благодаря комбинации водородных связей и π - π -стэкинга одномерные цепи в кристаллической упаковке образуют 3D-супрамолекулярный ансамбль (Рисунок 1.3).

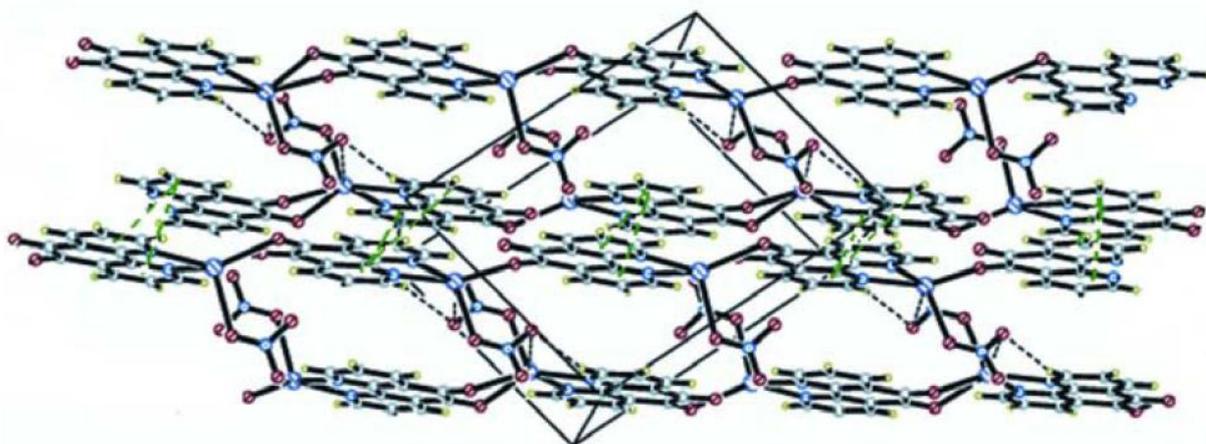
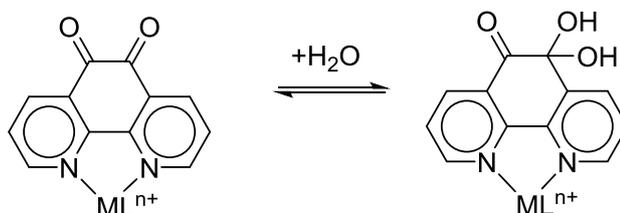


Рисунок 1.3. Кристаллическая упаковка координационного полимера на основе серебра (I) и 1,10-фенантролин-5,6-диона

Аналогично, в координационной сфере комплекса остается и перхлорат-ион, однако атом серебра в комплексе имеет тетраэдрическое окружение, в то время как 1,10-фенантролин-5,6-дион координируется монодентатно. Использование же трифлата серебра приводит к выходу противоиона из координационной сферы серебра. Интересно, что в комплексе $\text{Ag}[(\text{N},\text{N}'\text{-pdon})]_2\text{SO}_3\text{CF}_3$ атом серебра координируется по двум бипиридилным фрагментам, в то время как диоксоленовая структура не образует координационных связей. В таком случае, образование супрамолекулярных ансамблей происходит исключительно за счет нековалентных взаимодействий [61].

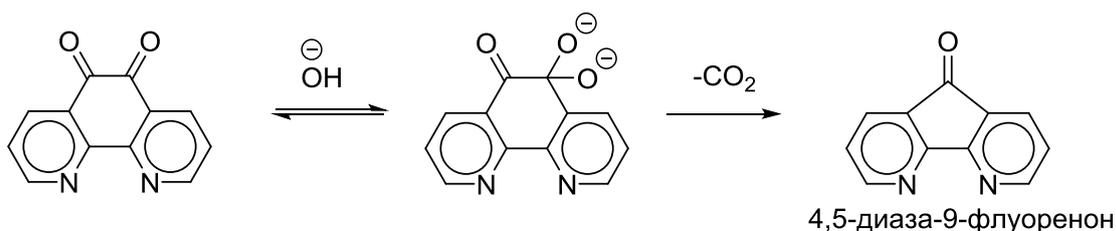
Отличительной особенностью металлокомплексов на основе 1,10-фенантролин-5,6-диона является их растворимость в воде. Вместе с тем, вследствие гидратации карбонильных групп в водной среде, лиганд pdon находится в равновесии с α -оксо-гем-диолом, не являющимся редокс-активным (Схема 1.20) [62]:

Схема 1.20



В щелочных условиях, при $\text{pH} > 9$ 1,10-фенантролин-5,6-дион претерпевает декарбонилирование с образованием 4,5-диаза-9-флуоренона (Схема 1.21) [63]:

Схема 1.21



Интересно, что при проведении синтезов с использованием 1,10-фенантролин-5,6-диона в щелочной среде 4,5-диаза-9-флуоренон образуется *in situ*, являясь структурным блоком новых металлокомплексов. Авторами были получены пять MOF кадмия на основе терефталата и 4,5-диаза-9-флуоренона в качестве нейтрального лиганда. Реакцию проводили в автоклаве, смешивая эквимольное количество нитрата кадмия, изомера фталевой кислоты, 1,10-фенантролин-5,6-диона, а также гидроксид натрия в водно-метанольной среде для создания $\text{pH} = 9$ [64]. Строение одного из координационных полимеров представлено на рисунке 1.4.

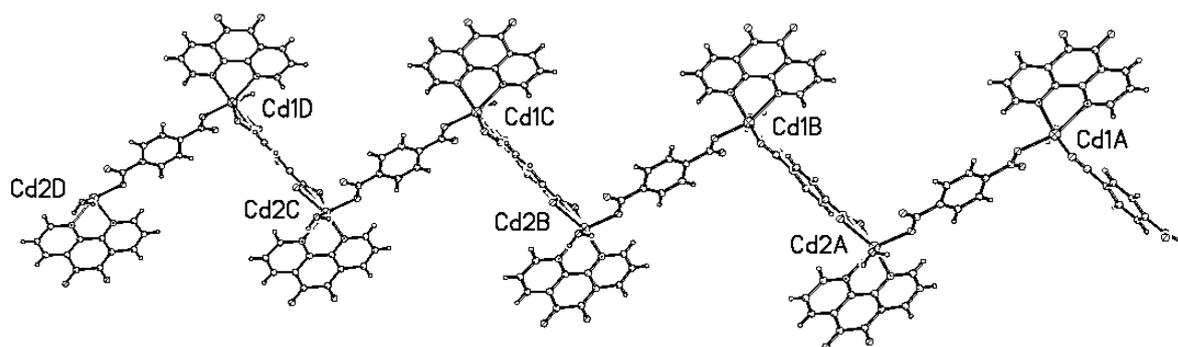


Рисунок 1.4. Кристаллическая упаковка координационного полимера кадмия (II) и 4,5-диаза-9-флуоренона

Восстановление *o*-хинонового сайта 1,10-фенантролин-5,6-диона в водной среде протекает одностадийно и является двухэлектронным: *o*-хинон - пирокатехин (Рисунок 1.5). Величина потенциала восстановления зависит от рН и смещается в окислительную область на 63 мВ относительно уменьшения значения рН на единицу шкалы [48].

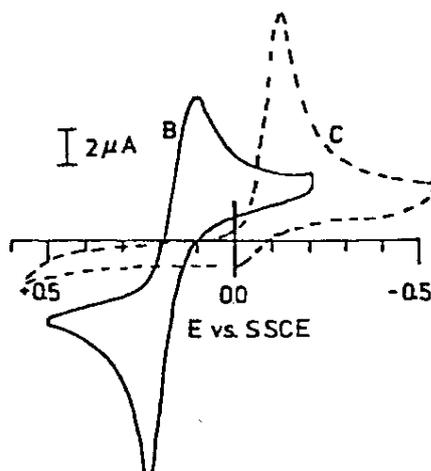
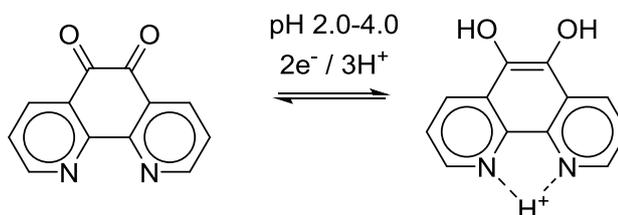


Рисунок 1.5. Кривая ЦВА 1,10-фенантролин-5,6-диона в воде при различных рН

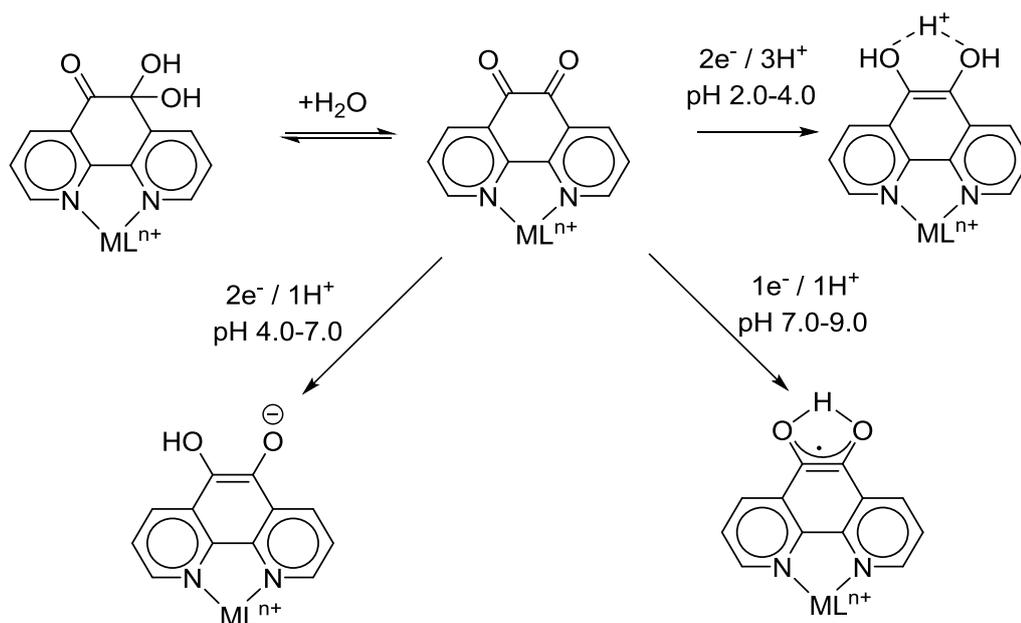
В сильнокислой среде 1,10-фенантролин-5,6-дион претерпевает двухэлектронное восстановление с протонированием координационных узлов (Схема 1.22) [65].

Схема 1.22



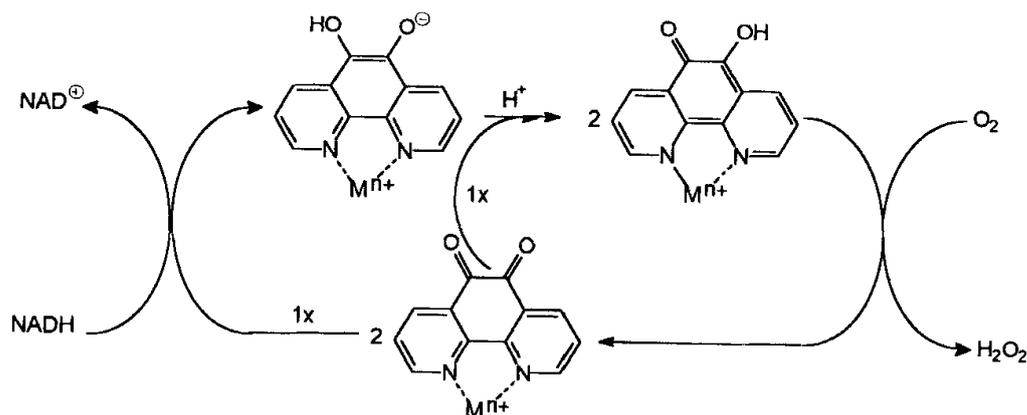
Близкие к 1,10-фенантролин-5,6-диону редокс-свойства проявляют в водной среде и металлокомплексы-бензохиноновые эквиваленты. Схема 1.23 отображает общую картину электрохимического поведения данного класса соединений при различных рН [65].

Схема 1.23



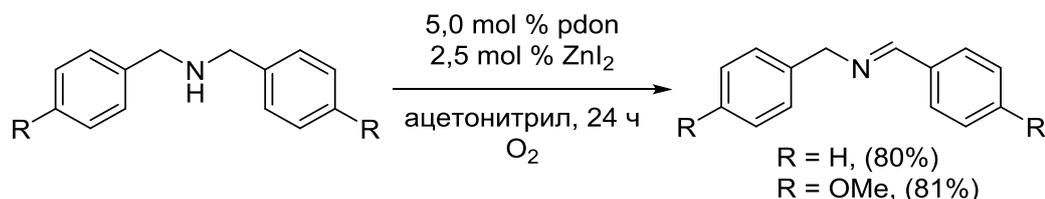
Близкие к нулю значения потенциалов восстановления / окисления *o*-хинонового узла в сочетании с водорастворимостью комплексов на основе 1,10-фенантролин-5,6-диона определили их важное прикладное назначение в окислительно-восстановительных превращениях. Цикл работ посвящен окислению кофермента NAD-H при использовании бензохиноновых эквивалентов в качестве медиаторов. Для моделирования биохимических процессов регенерации NAD-H до NAD^+ в аэробных условиях использовался широкий спектр как гомолептических ($[(N,N^{\prime}\text{-pdon})_nM^{x+}]$ [66], так и гетеролептических ($[(N,N^{\prime}\text{-pdon})(\text{tra})M^{x+}]$, где tra - трис(2-пиридилметил)амин) комплексов на основе кобальта и рутения [65]. Критериями эффективности окислительной системы являются частота и число оборотов цикла, которое зависит от природы металла, лигандного окружения и противоиона. Типичный механизм окислительно-восстановительного процесса системы в щелочной среде можно описать схемой 1.24: гидридный трансфер NAD-H/ NAD^+ на pdon-комплекс на первой стадии сопровождается переходом *o*-хинона в катехолат. Затем происходит конпропорционирование катехолата и *o*-хинона с образованием 2 эквивалентов *o*-семихинона, который, в свою очередь претерпевает аэробное окисление обратно в активную для гидридного трансфера *o*-хиноновую форму.

Схема 1.24



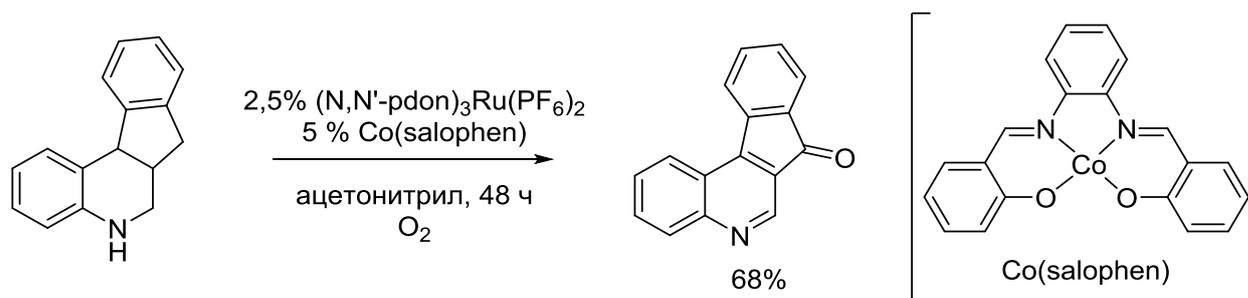
1,10-фенантролин-5,6-дион также успешно используется в органическом синтезе в качестве катализатора аэробного окисления вторичных аминов. Каталитический цикл включает в себя образование интермедиата $(N,N'\text{-pdon})\text{ZnI}_2$, работающего по аналогичному механизму. Авторами для данной каталитической системы оптимизированы условия проведения синтеза иминов (схема 1.25), а также ряда азотных гетероциклов [67].

Схема 1.25



Каталитическая система на основе комплекса рутения $(N,N'\text{-pdon})_3\text{Ru}(\text{PF}_6)_2$ избирательно эффективна в процессах дегидрирования тетрагидрохинолинов. Биологически активный индено[2,1-с]хинолин образуется в данных условиях с более высоким выходом, чем при использовании окислительной системы на основе цинка (Схема 1.26) [68].

Схема 1.26



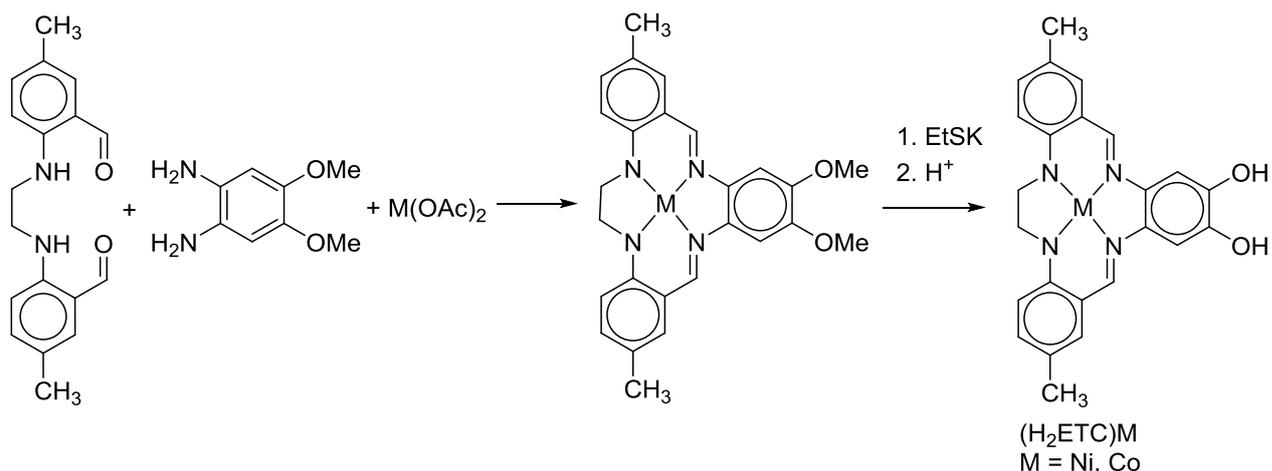
Таким образом, 1,10-фенантролин-5,6-дион, благодаря своей бифункциональной природе, имеет достаточно важное прикладное значение в современной координационной химии, являясь структурной базой для синтеза MOF, регенерируемым катализатором окисления, антенной для люминофоров и т.д. Стоит отметить, что в большинстве случаев уникальные свойства 1,10-фенантролин-5,6-диона достигаются на основе комплексов-бензохиноновых эквивалентов за счет редокс-активности *o*-хинонового сайта. Прикладное использование 1,10-фенантролин-5,6-диона также реализовано в ряде процедур. Так, электрохимическое окисление органических субстратов можно проводить с использованием стеклоуглеродного электрода, на который методом электрополимеризации нанесена тонкая пленка состава $[\text{Ru}(\nu\text{-bpy})_2(\text{pdon})]\text{PF}_6$ (где $\nu\text{-bpy}$ - 4-винил-4'-метил-2,2'-дипиридил) [69]. Также разработана технология, благодаря которой тонкие пленки на основе люминофорных комплексов лантаноидов с 1,10-фенантролин-5,6-дионом могут быть нанесены на стекла [70].

1.3.2. Бифункциональные пирокатехины и *o*-хиноны, функционализированные основаниями Шиффа

В качестве обособленного класса бифункциональных редокс-активных лигандов можно выделить соединения, полученные конденсацией аминопирокатехинов и их производных с различными карбонильными фрагментами. В результате данного превращения образуются бифункциональные пирокатехины, содержащие основания Шиффа. Удваивание дентатности координационного центра доступно при использовании альдегидов, содержащих в своей структуре дополнительные гетероатомы: 2-пиридинкарбоксальдегид, салициловый альдегид и т.п. Введение в структуру пирокатехина SALPHEN-координационного центра открывает перспективу использования металлокомплексов в сфере дизайна магнитных материалов, катализа, активации малых молекул и изучения биопроцессов.

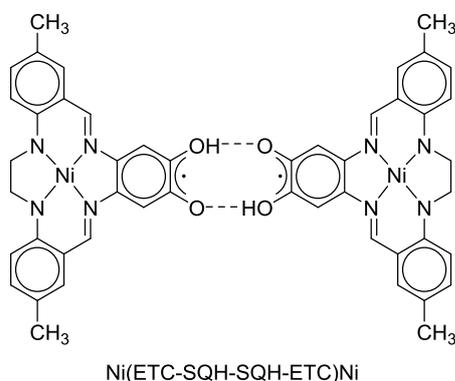
В 1993 году Кокуванисом (D. Coucouvanis) с соавторами была реализована концепция получения «металлокомплексов как лигандов» [71]. Синтезированный ранее пирокатехин, содержащий в 4,5-положениях аннелированный тетраазациклотетрадека-7,12-диеновый макроцикл (H_4ETC), сочетает в себе как редокс-активный катехолатный центр, так и N_4 -тетрадентатный координационный узел. Существуют несколько синтетических подходов к получению металлокатехолатов. Наиболее удобной процедурой является темплатный синтез комплекса *in one pot* взаимодействием 4,5-диаминоватрола с 2,2'-(этан-1,2-диилимино)бис(5-метил-бензальдегидом) и $\text{M}(\text{OAc})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) с последующим удалением метильных групп (Схема 1.27).

Схема 1.27



Редокс-активность катехолатного узла проявляется при окислении комплексов (H₂ETC)M катионом феррицина. Методом РСА была установлена димерная структура образующегося протонированного семихинона Ni(ETC-SQH-SQH-ETC)Ni (Схема 1.28), из которой видно, что фрагменты взаимодействуют друг с другом за счет водородных связей между двумя семихиноновыми центрами [71].

Схема 1.28

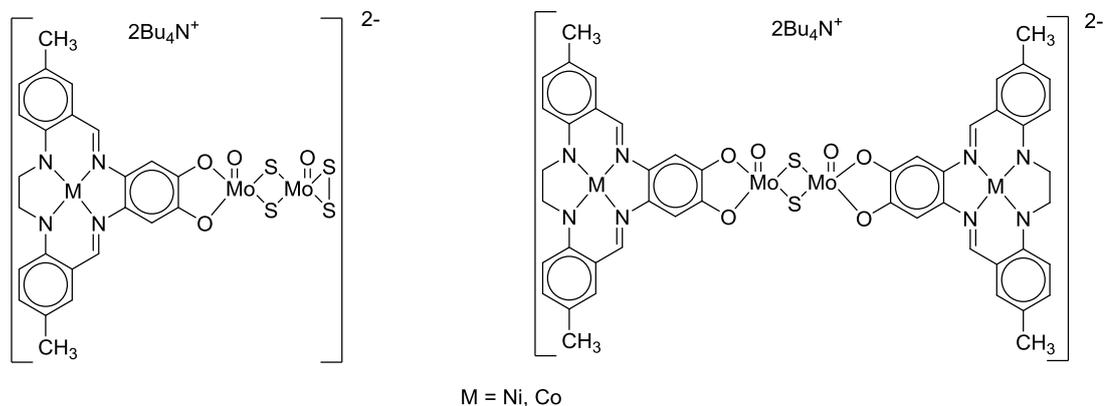


Согласно магнетохимическим измерениям, для димерного комплекса Ni(ETC-SQH-SQH-ETC)Ni в кристаллической фазе наблюдается антиферромагнитный обмен между радикальными центрами: эффективный магнитный момент при 300 К составляет 2.08 μ_B . В то же время, в растворе ДМФА и ДМСО соединение диамагнитно, что подтверждается анализом ¹H-ЯМР. Авторы [71] предполагают, что в растворе имеет место электронно-протонный обмен между фрагментами с образованием катехол-хиноновой пары.

Функционализация диоксоленового сайта металлокатехолатов может быть проведена их взаимодействием с мостиковыми дикатионами молибдена [72]. Депротонирование пирокатехиновой группы с помощью (tBu₄N)OH или KOMe в присутствии биядерных производных молибдена приводит к образованию ряда калиевых и аммонийных солей комплексных гетерометаллических дианионов (Схема 1.29).

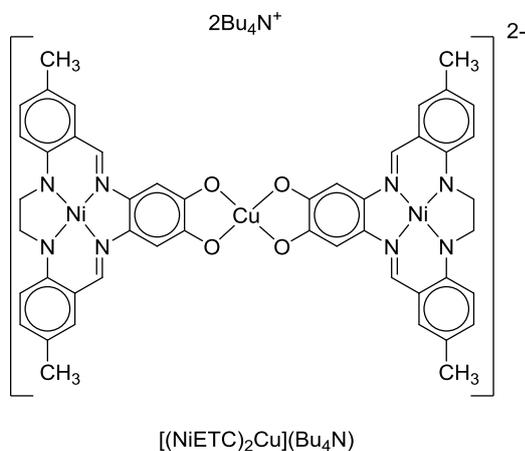
Планарность никелевого и кобальтового металлоцентра при координации молибдена сохраняется.

Схема 1.29



Также на основе лиганда был получен трехядерный комплекс, содержащий два атома никеля и атом меди (Схема 1.30). Кристаллическая структура продукта $[(\text{NiETC})_2\text{Cu}](\text{Bu}_4\text{N})$ была установлена методом РСА. Согласно его данным, катионный и анионный фрагменты разделены друг от друга на расстоянии, исключающем короткие контакты. Исходя из параметров длин связей диоксоленового фрагмента ($\text{C}-\text{O} = 1.35 \text{ \AA}$) установлено, что ион меди $2+$ окружен двумя лигандами катехолатной природы [73].

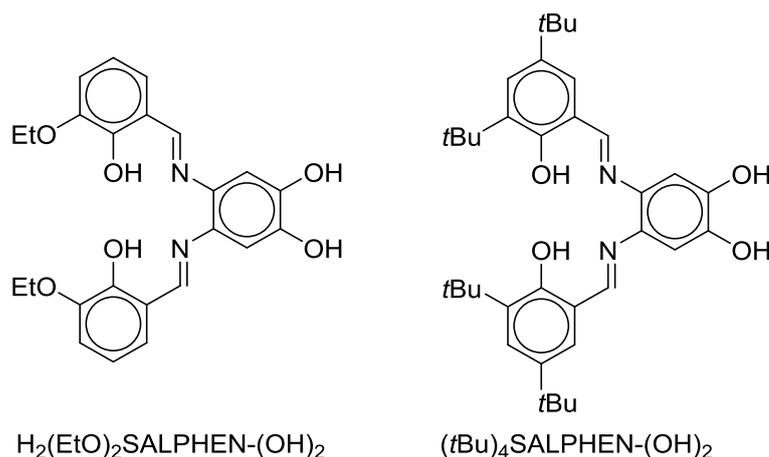
Схема 1.30



В магнитном поле соединение проявляет свойства изолированного парамагнетика. Тем не менее, обращает на себя внимание значительное превышение величины эффективного магнитного момента комплекса ($2.13 \mu_B$) по сравнению с чисто спиновым значением. Принимая во внимание факт пренебрежимо малого вклада спин-орбитального взаимодействия в магнитный момент систем на основе $\text{Cu}(\text{II})$, авторы [59] не нашли причин аномального явления.

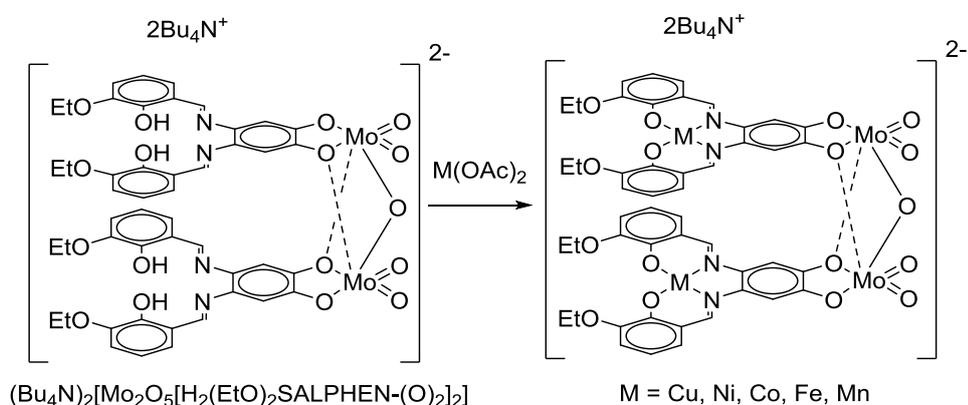
При конденсации 4,5-диаминопирокатехина с салицилальдегидами различного строения получен ряд бифункциональных SALPHEN-пирокатехинов (Схема 1.31) [74].

Схема 1.31



При этом синтез биядерных комплексов можно проводить, активируя на первой стадии диоксоленовый центр. На основе лиганда $\text{H}_2(\text{EtO})_2\text{SALPHEN}-(\text{OH})_2$ был получен комплекс молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_5[\text{H}_2(\text{EtO})_2\text{SALPHEN}-(\text{O})_2]_2]$, содержащий два вакантных SALPHEN-координационных центра, которые могут быть замещены $\text{M}(\text{OAc})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) в мягких условиях с выходами, близкими к количественным (Схема 1.32) [74].

Схема 1.32



На рисунке 1.6. представлено молекулярное строение четырехъядерного комплекса Ni – Mo – Mo – Ni. Два атома молибдена находятся в шестикординационном окружении, заполняя координационную вакансию атомом кислорода соседнего катехолатного фрагмента. При этом, SALPHEN-фрагменты расположены параллельно друг к другу, и расстояние Ni--Ni составляет 4.110 Å.

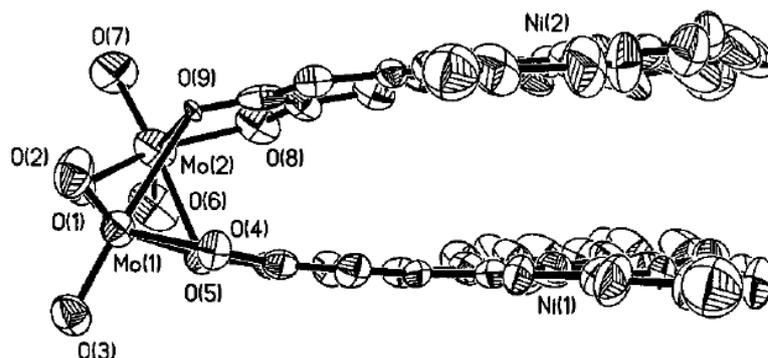
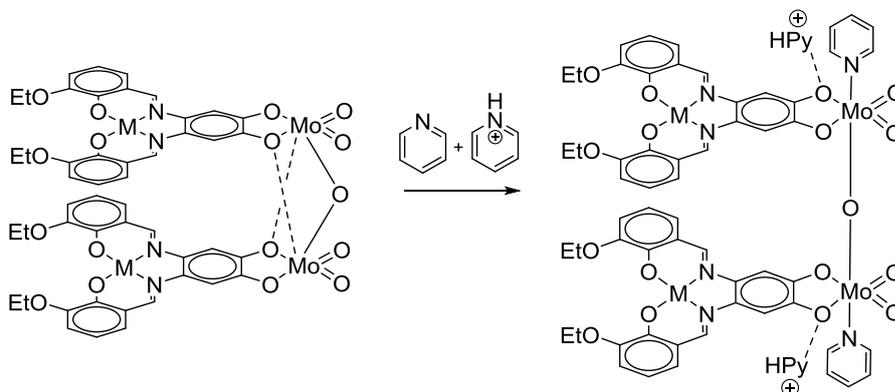


Рисунок 1.6. Кристаллическая структура комплексного дианиона $[\text{Mo}_2\text{O}_5[\text{Ni}(\text{EtO})_2\text{SALPHEN}-(\text{O})_2]_2]$

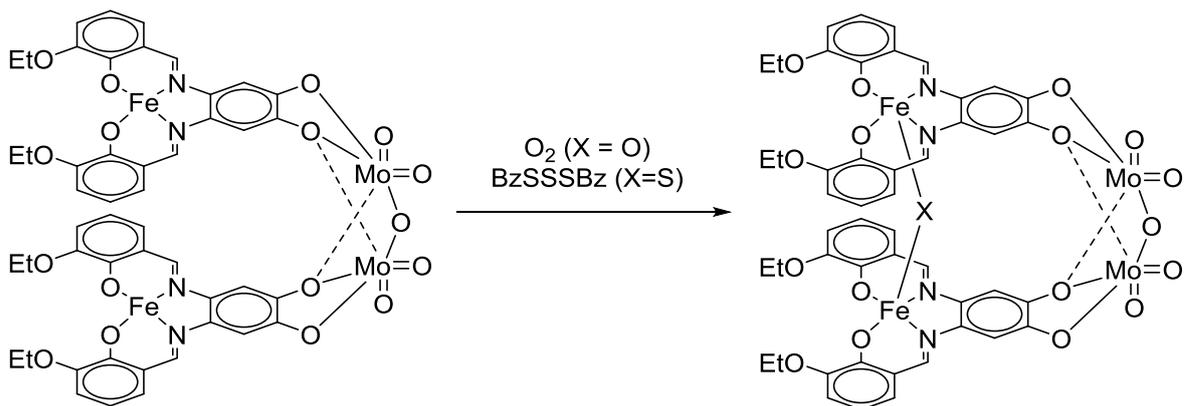
Путем введения в систему смеси пиридина и катиона пиридиния можно изменить межатомное расстояние Ni--Ni: нейтральная молекула пиридина занимает координационную сферу молибдена, а катион пиридиния образует водородные связи с вакантными электронными парами кислорода. В связи с перестройкой координационной сферы, увеличивается валентный угол Mo-O-Mo, и ячейка между SALPHEN-фрагментами раскрывается (Схема 1.33).

Схема 1.33



Известно, что SALPHEN-комплексы железа (II) взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием димеров Fe(III)-O-Fe(III). Данный процесс в случае четырехъядерного комплекса может протекать внутримолекулярно, с образованием сшивки между SALPHEN-сайтами. Получены два комплекса на основе железа с мостиковыми атомами кислорода и серы (Схема 1.34) [61].

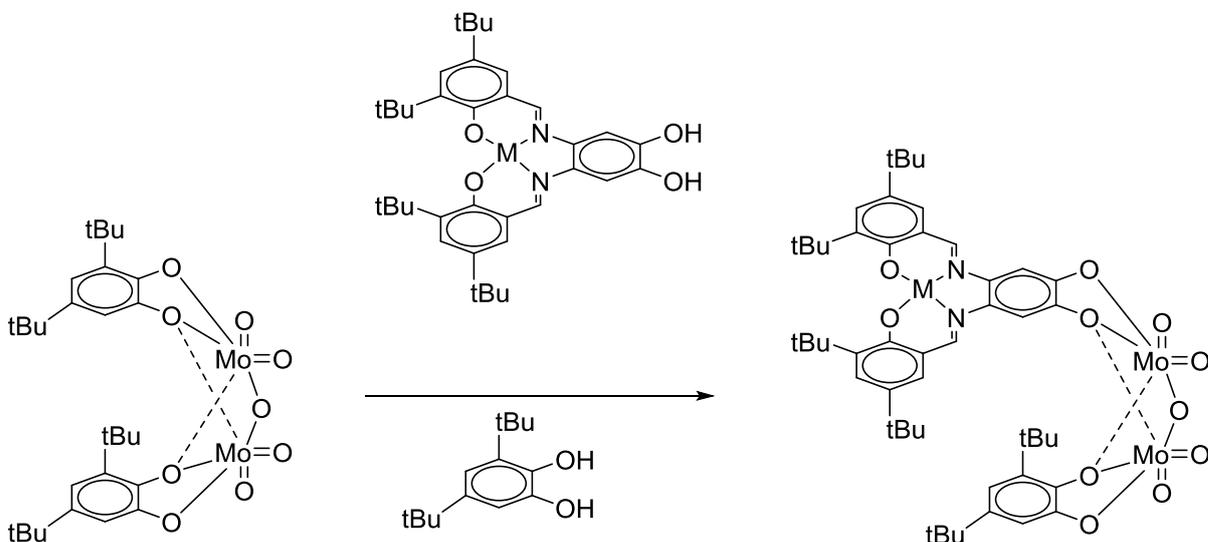
Схема 1.34



Методом УФ-спектроскопии также было доказано, что комплекс на основе кобальта способен обратимо связывать молекулярный кислород, однако полученные данные недостаточно достоверны, поскольку образующийся пероксид не был выделен в кристаллическом виде.

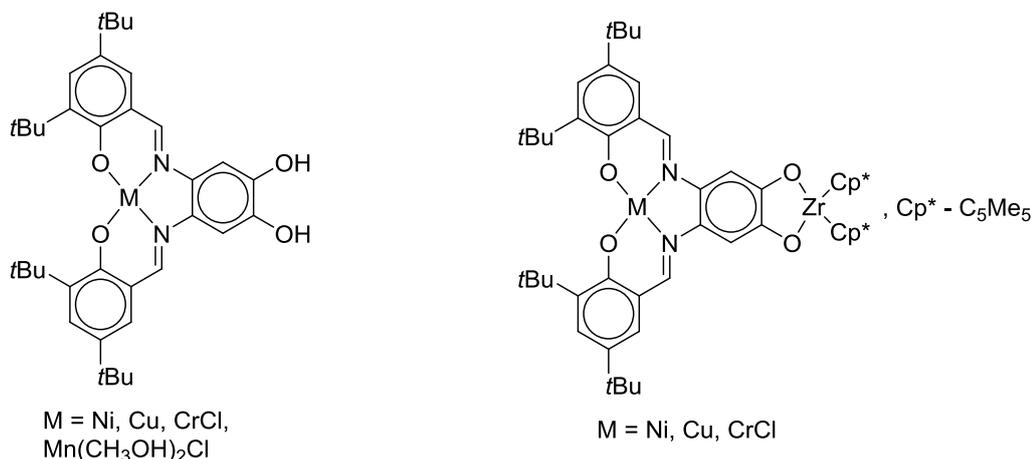
Комплексы аналогичного состава были выделены при использовании $(t\text{Bu})_4\text{SALPHEN}-(\text{OH})_2$. Разница в химических свойствах лигандов $\text{H}_2(\text{EtO})_2\text{SALPHEN}-(\text{OH})_2$ и $(t\text{Bu})_4\text{SALPHEN}-(\text{OH})_2$ проявляется за счет большей стерической загруженности последнего. Благодаря этому, с использованием $(t\text{Bu})_4\text{SALPHEN}-(\text{OH})_2$ были синтезированы смешанно-лигандные катехолатные комплексы. SALPHEN-пирокатехин является более сильным основанием, чем 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин, и при соотношении компонентов 1:1 (Схема 1.35) возможно замещение одного фрагмента менее основного 3,5DBCat. Интересно, что введение в систему избытка $(t\text{Bu})_4\text{SALPHEN}-(\text{OH})_2$ не приводит к замещению второго фрагмента 3,5DBCat по причине стерических затруднений [75].

Схема 1.35



Известно, что SALPHEN-комплексы проявляют эффективность в качестве катализаторов эпоксирирования олефинов. Каталитические тесты были проведены с использованием монометаллических комплексов $L_nM(tBu)_4SALPHEN-(OH)_2$ ($L_nM = (CH_3OH)_2Mn^{III}Cl$, Cu), а также их гетеробиметаллических производных, содержащих на диоксоленовом сайте $ZrCp^*_2$ ($Cp^* = C_5Me_5$) (Схема 1.36) [76].

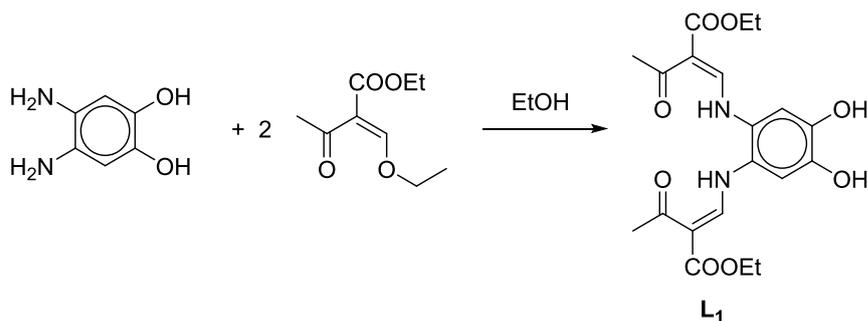
Схема 1.36



В качестве окислителя использовались PhIO и $tBuOOH$, а в качестве окисляемого субстрата был взят стирол. Анализируя результаты проведенных экспериментов, следует отметить, что структурное усложнение SALPHEN-окружения ведёт лишь к снижению каталитической активности комплексов. Способность пирокатехинового фрагмента вступать в окислительные процессы усложняет протекание прямой каталитической реакции: изучаемые катализаторы в течение часа претерпевают распад. Наибольшую эффективность проявляет комплекс $[(CH_3OH)_2Mn^{III}(tBu)_4SALPHEN-(OH)_2]Cl$, при этом конверсия стирола составила 70.6%, при селективности образования оксида стирола 88%.

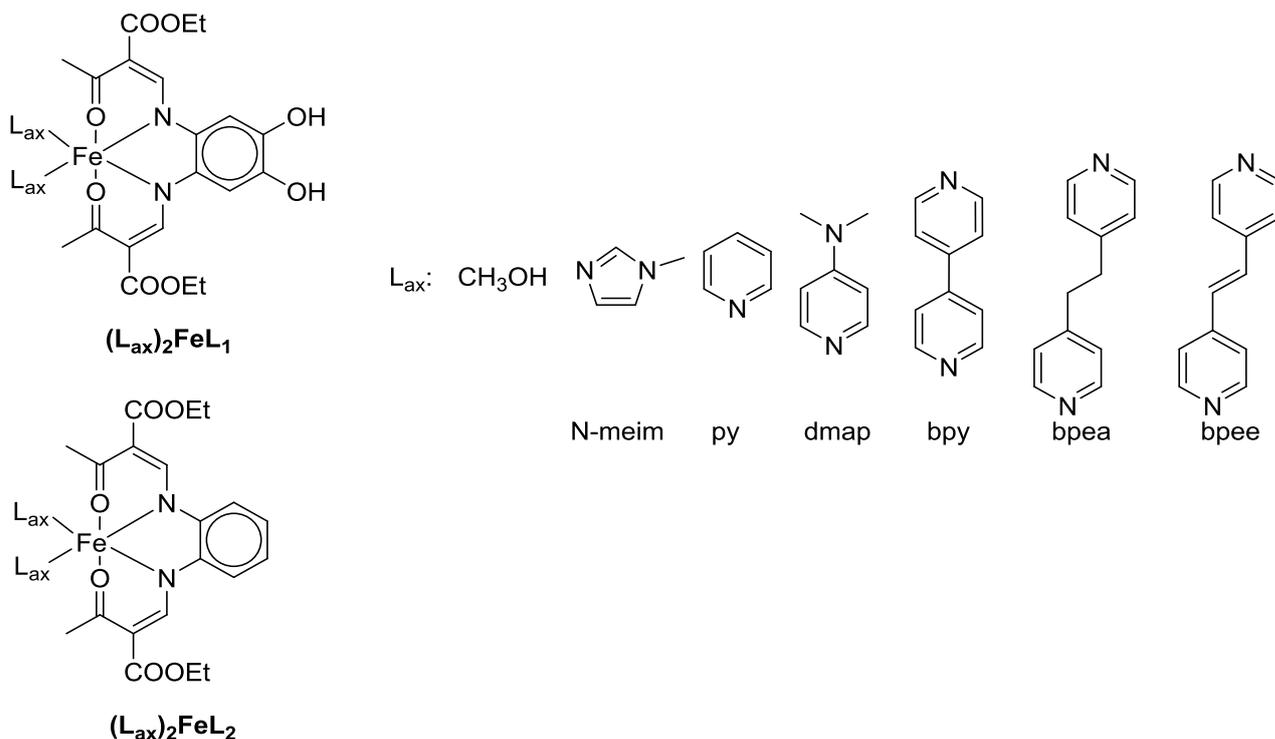
Бифункциональный лиганд, сочетающий пирокатехин и тетраденатный N_2O_2 -координационный узел, получен конденсацией 4,5-диаминопирокатехина и сложного эфира, обладающего кето-енольной таутомерией. При этом более стабильной является таутомерная форма, сочетающая кетонную группу и диамин (Схема 1.37) [77].

Схема 1.37



С использованием соединения L_1 получен ряд комплексов железа с различными нейтральными лигандами (Схема 1.38). Молекула L_1 содержит в своей структуре гидроксильные группы, способные образовывать водородные связи. Цикл работ научной группы Вебер (B. Weber) [77-79] был посвящен изучению влияния кооперативных взаимодействий, вызванных водородными связями, на магнитное поведение комплексов в твердой фазе, а также в растворе.

Схема 1.38



Все полученные комплексы имеют октаэдрическое строение с апикальным расположением нейтральных лигандов. В соединениях $(CH_3OH)_2FeL_1$ и $(N-meim)_2FeL_1$ ион железа находится в высокоспиновом состоянии на всём интервале температур от 2 до 300 К. Существенный вклад водородных связей проявляется в свойствах $(CH_3OH)_2FeL_1$: кристаллическая упаковка представляет собой слоистую 2D-структуру с расстоянием между ионами железа соседних молекулярных фрагментов 5.18 Å [77]. Близко расположенные парамагнитные центры вступают в антиферромагнитное взаимодействие, снижая эффективный магнитный момент системы.

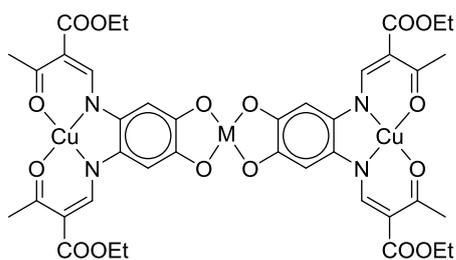
Оценка влияния кооперативных взаимодействий, вызванных водородными связями, на спин-кроссовер изучена на примере комплексов $(py)_2FeL_1$ и $(dmap)_2FeL_1$ [78]. В растворе наличие гидроксильных групп слабо влияет на магнитные характеристики соединения, и температуры спинового перехода вышеобозначенных комплексов, в отличие от их структурных аналогов $(L_{ax})_2FeL_2$ (Схема 1.38), не содержащих

гидроксильные группы, изменяются незначительно. Напротив, в кристаллической фазе наблюдается смещение температуры спин-кроссовера в область более высоких температур: так, в случае комплексов $(py)_2FeL_1$ и $(py)_2FeL_2$ температурная разница составляет 150 К. Авторы [78] предполагают, что водородная связь гидроксильных групп повышает электронную плотность атома кислорода, делая его состояние близким к O^- , которому свойственны и +I-, и +M-эффекты. Таким образом, повышение электронной плотности проявляется и на атомах азота в пара-положении, благодаря чему повышается сила лигандного поля, что способствует смещению спинового перехода в область более высоких температур.

Тем не менее, кристаллические образцы содержат в своей структуре сольватные молекулы растворителей. Таким образом, на наш взгляд, оценка влияния водородных связей на кооперативные взаимодействия в данном случае является некорректной, поскольку проводить сравнение целесообразно лишь для кристаллов, не содержащих сольватные молекулы в структуре.

Также на основе лиганда L_1 был получен ряд координационных полимеров с нейтральными бидентатными лигандами 4,4'-bpy, brea и bpee, демонстрирующих спин-кроссовер. На примере $[(bpy)_2FeL_1(OH)_2] \cdot MeOH$ установлено, что соединения имеют цепочечную структуру [79]. Следующим шагом исследований авторы обозначили синтез и изучение магнитных свойств полиядерных комплексов железа. К настоящему времени синтезированы трехъядерные комплексы $[Cu_3(L_1)_2](Bu_4N)$ и $[V(O)Cu_2(L_1)_2](Bu_4N)$ (Схема 1.39) [80].

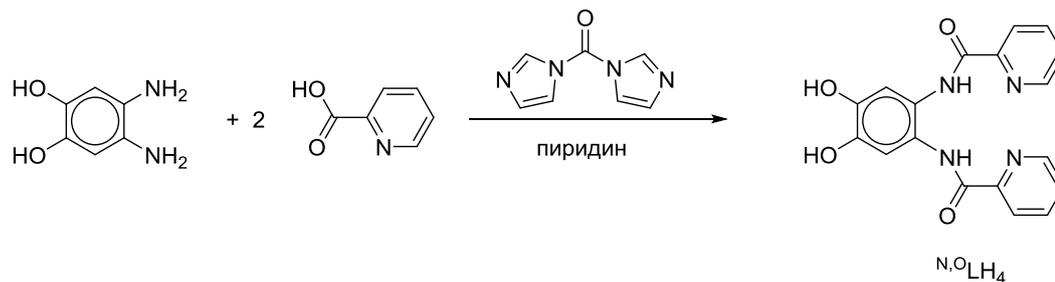
Схема 1.39



M = Cu, V(O)

По реакции конденсации 4,5-диаминопирокатехина с 2-пиридил-карбоновой кислотой получен несимметричный бифункциональный лиганд 4,5-бис(2-пиридил-карбоксамидо)пирокатехин $N,O'LH_4$ (Схема 1.40) [81]. Реакцию проводили в пиридине в присутствии 1,1'-карбонилдиимидазола. В лиганде сочетаются диоксоленовый и тетрадентатный аминопиридиновый координационные узлы.

Схема 1.40



На основе лиганда был получен одномерный координационный полимер (Рисунок 1.7). В качестве исходного компонента использовался дигидрат ацетата марганца (III): атом металла координируется на оба сайта молекулы, выступая в качестве связующего элемента цепочки. Структурным звеном полимера также является молекула диметилсульфоксида. Таким образом, атом металла имеет координационное число 7. Координация марганца сопровождается рядом редокс-превращений, в результате которых диоксоленовый сайт имеет нейтральную *o*-хиноновую структуру, а степень окисления марганца равна двум. Длина повторяющегося структурного элемента координационной полимерной цепочки составляет 21.2002(8) Å [82].

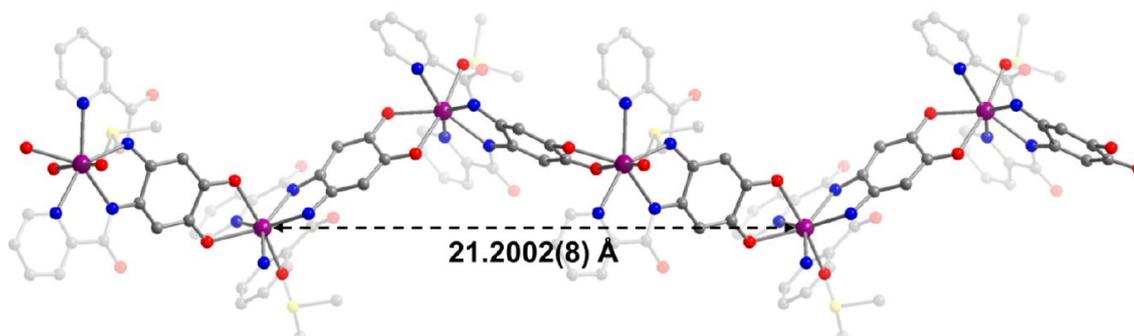


Рисунок 1.7. Кристаллическая структура одномерного координационного полимера на основе марганца и бифункционального $N,O\text{LH}_4$

Интересно, что координационный полимер способен претерпевать обратимые химические редокс-превращения непосредственно в твердой фазе. Так, при пропитке кристаллов зеленого цвета раствором кобальтоцена в ТГФ/MeCN их цвет меняется на фиолетовый, что соответствует образованию восстановленной формы $[\text{Cr}_2\text{Co}][\text{Mn}^{(N,O)\text{L}}]$. Последующее её окисление с помощью $[\text{Cr}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ возвращает систему в изначальное редокс-состояние, однако её полимерное строение не сохраняется.

Реакция бифункционального лиганда $N,O\text{LH}_4$ с дигидратом ацетата марганца (III) в сочетании с последующей обработкой реакционной смеси кобальтоценом в растворе ДМСО приводит к образованию комплексного соединения состава $[\text{Cr}_2\text{Co}]_6[\text{Mn}_6^{(N,O)\text{L}}]_6$. Строение соединения было установлено методом РСА и представляет особый интерес, благодаря образованию супрамолекулярной структуры (Рисунок 1.8) [81, 82].

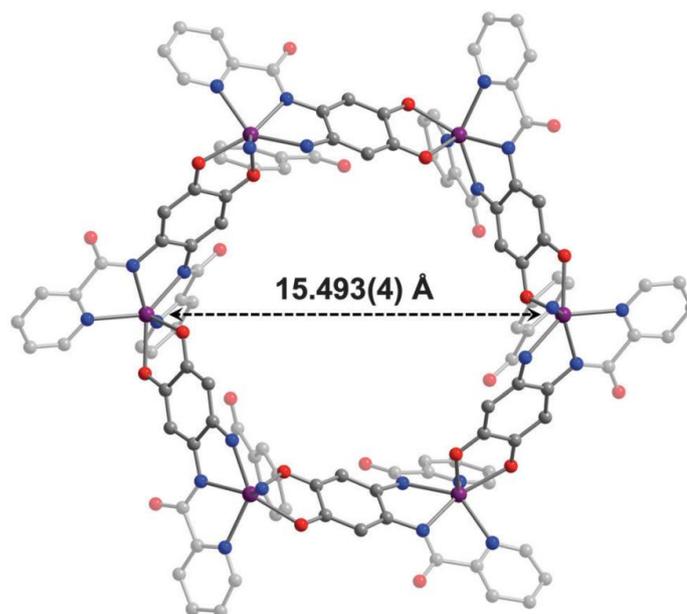


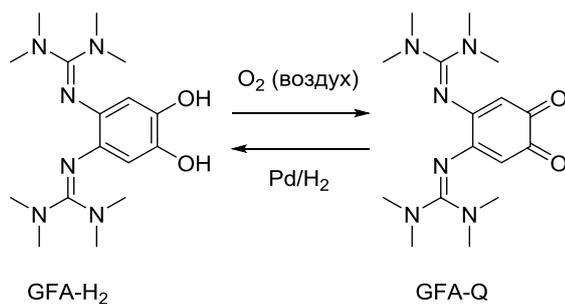
Рисунок 1.8. Кристаллическая структура супрамолекулярного ансамбля на основе марганца и бифункционального ${}^{N,O}LH_4$

Анион $[Mn_6({}^{N,O}L)_6]^{6-}$ сконструирован в виде колесообразного супрамолекулярного ансамбля, состоящего из 6 звеньев редокс-активного лиганда и 6 атомов марганца. Значения длин связей Mn–N и Mn–O соответственно равны 2.235(14) и 2.170(9) Å, что свидетельствует о степени окисления атома марганца +2.

Так как общий заряд комплексного катиона равен -6, легко отметить, что бифункциональный лиганд находится в трианион-радикальной форме $({}^{N,O}L)^{3-}$. Наибольшее межатомное расстояние Mn...Mn соответствует диаметру колесообразной структуры и равно 15.493(4) Å. В то же время, шесть катионных фрагментов $[Cr_2Co]^+$ расположены в непосредственной близости от супрамолекулярного ансамбля: кратчайшее межатомное расстояние Mn...Co равно 6.243(4) Å. Согласно магнетохимическим измерениям, основному состоянию соответствует спиновая конфигурация $S=12$.

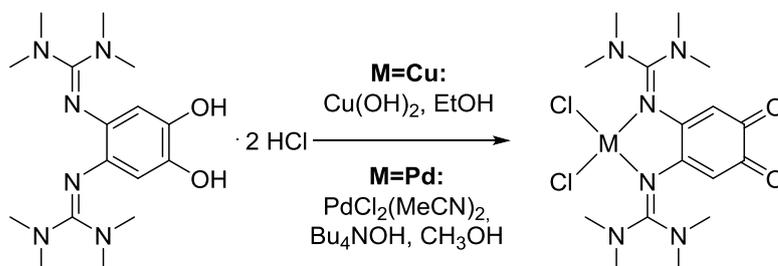
В 2017 году Химмелем с сотрудниками описан синтез и координационные свойства нового бифункционального редокс-лиганда - 4,5-бис-гуанидино-пирокатехина GFA-H₂ и соответствующего *o*-хинона GFA-Q (Схема 1.41) [83].

Схема 1.41



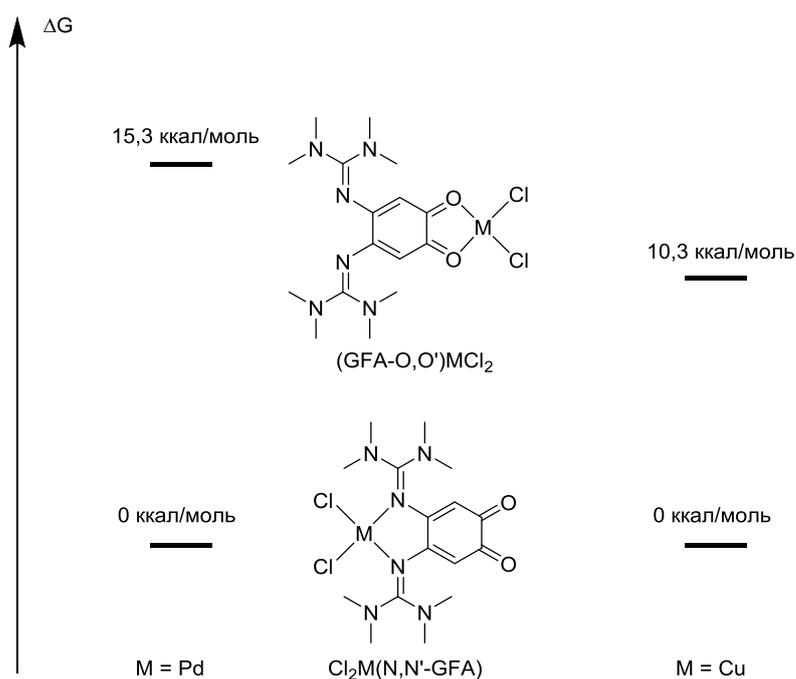
Конкуренция дииминового и диоксоленового сайтов молекулы была изучена на примере координации хлоридов меди и палладия. С использованием бифункционального лиганда были получены моноядерные комплексы $\text{Cl}_2\text{M}(\text{N,N}'\text{-GFA})$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}$), при этом координация металла на гуанидиновый фрагмент носит региоселективный характер (Схема 1.42).

Схема 1.42



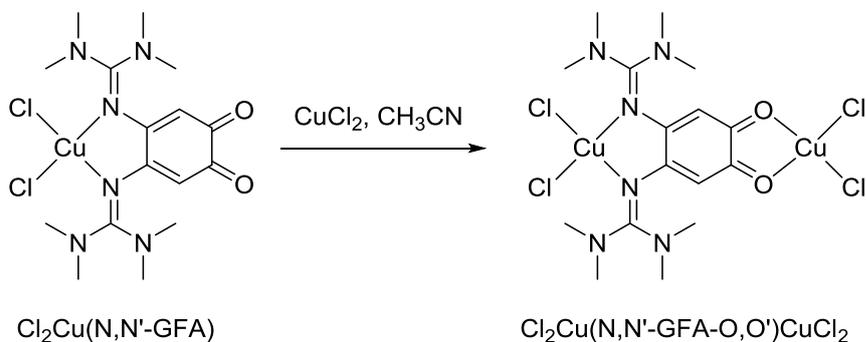
Согласно проведенным квантовохимическим расчетам (приближение B3LYP/def2-TZVPP), значение энергии Гиббса изомеров $(\text{GFA-O}, \text{O}')\text{MCl}_2$ выше на 15.3 ккал/моль (для Pd) и 43 ккал/моль (для Cu), чем для $\text{Cl}_2\text{M}(\text{N,N}'\text{-GFA})$ (Схема 1.43).

Схема 1.43



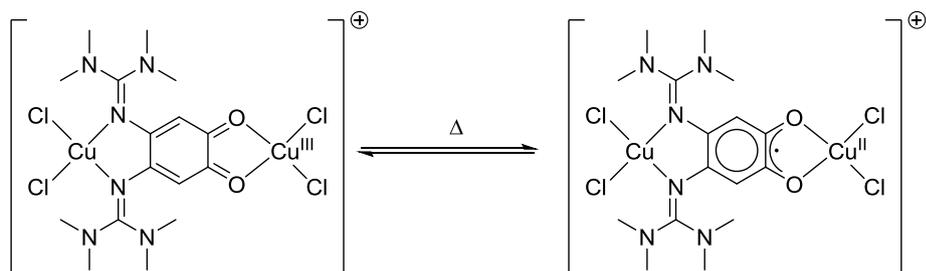
Комплексы $\text{Cl}_2\text{M}(\text{N},\text{N}'\text{-GFA})$, в свою очередь, были использованы в качестве прекурсоров для получения биядерных производных. Так, на основе $\text{Cl}_2\text{Cu}(\text{N},\text{N}'\text{-GFA})$ был получен гомобиметаллический комплекс $\text{Cl}_2\text{Cu}(\text{N},\text{N}'\text{-GFA-O},\text{O}')\text{CuCl}_2$ (Схема 1.44).

Схема 1.44



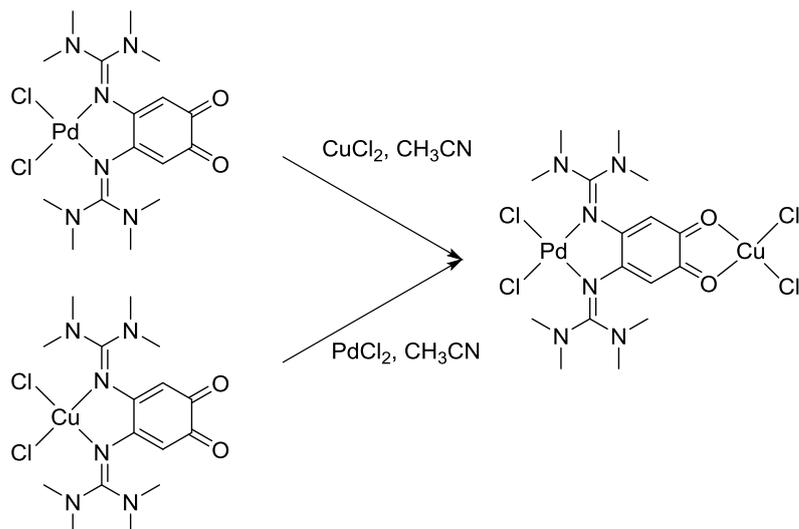
Одноэлектронное окисление биядерного комплекса $\text{Cl}_2\text{Cu}(\text{N},\text{N}'\text{-GFA-O},\text{O}')\text{CuCl}_2$ с помощью $\text{NO}(\text{SbF}_6)$ в ацетонитриле приводит к образованию аддукта, демонстрирующего обратимый внутримолекулярный перенос электрона между лигандом и металлом в растворе (Схема 1.45).

Схема 1.45



Интерес представляет особенность синтеза гетеробиядерного комплекса, сочетающего одновременно в своей структуре палладий и медь. Независимо от выбора комбинации металло-гуанидинового прекурсора и соли MCl_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}$), единственным продуктом реакции является термодинамически более предпочтительный изомер $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{N},\text{N}'\text{-GFA-O},\text{O}')\text{CuCl}_2$, в котором атом палладия координирован на гуанидиновый сайт, в то время как атом меди – на диоксоленовый (Схема 1.46).

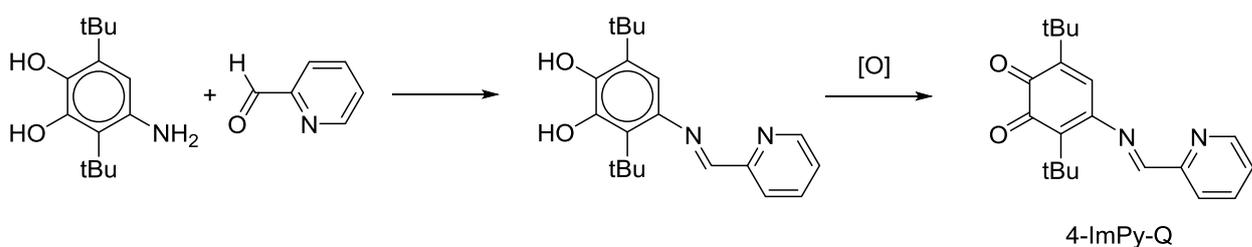
Схема 1.46



Квантово-химические расчеты подтвердили более высокую термодинамическую стабильность биядерного соединения состава $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{N},\text{N}'\text{-GFA-O},\text{O}')\text{CuCl}_2$, в сравнении с производным $\text{Cl}_2\text{Cu}(\text{N},\text{N}'\text{-GFA-O},\text{O}')\text{PdCl}_2$ или продуктами симметризации гетерометаллического аддукта на два гомометаллических $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{N},\text{N}'\text{-GFA-O},\text{O}')\text{PdCl}_2$ и $\text{Cl}_2\text{Cu}(\text{N},\text{N}'\text{-GFA-O},\text{O}')\text{CuCl}_2$.

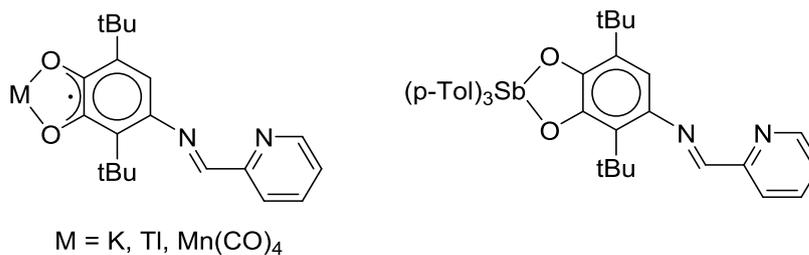
На основе 3,6-ди-*трет*-бутил-пирокатехина недавно были синтезированы новые бифункциональные пирокатехин и *o*-хинон, содержащие, помимо диоксоленового сайта, дополнительный иминопиридиновый координационный узел (Схема 1.47) [84].

Схема 1.47



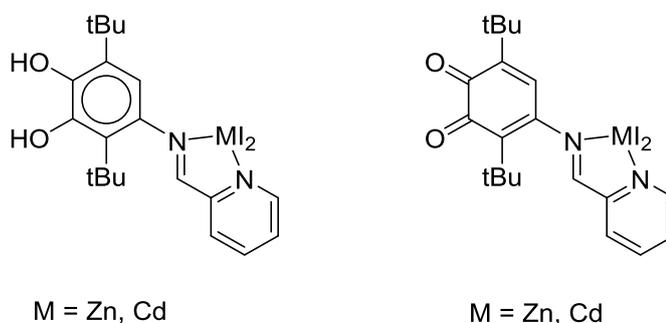
Бифункциональный *o*-хинон 4-ImPy-Q в полной мере сохраняет координационные возможности обоих координационных сайтов. Методом ЭПР-спектроскопии было зафиксировано образование *o*-семихинолятов щелочных металлов, а также синтезирован и структурно охарактеризован катехолат трис(пара-толил)сурьмы (Схема 1.48).

Схема 1.48



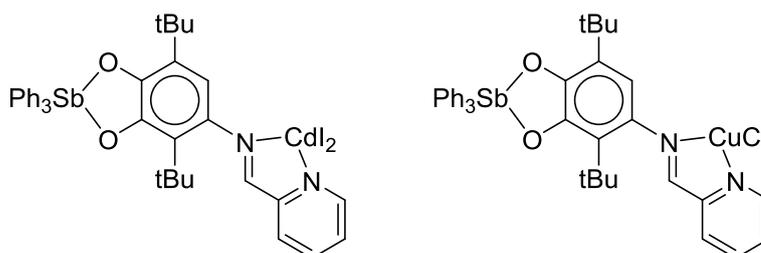
Взаимодействие иминопиридинового сайта молекулы наблюдается в реакциях лигандов с иодидами цинка и кадмия в соотношении 1:1 (Схема 1.49). Согласно данным ЯМР, координация металлофрагментов на дииминовый сайт носит региоселективный характер.

Схема 1.49



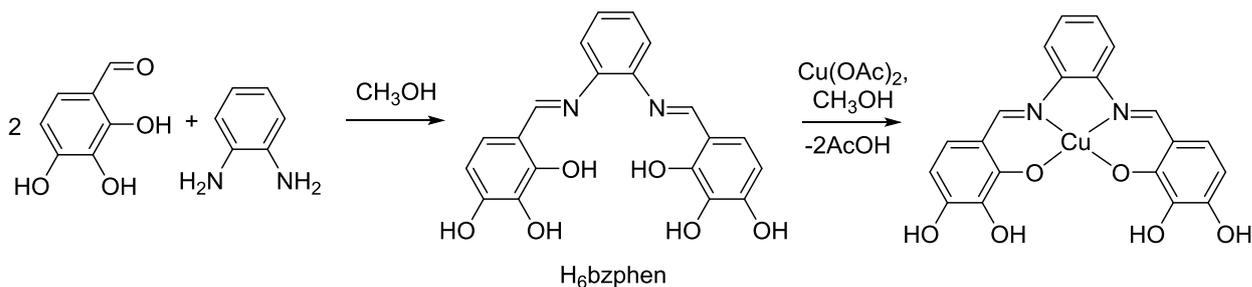
Также были синтезированы гетеробиметаллические комплексы, сочетающие в своей структуре пары атомов сурьмы/кадмия и сурьмы/меди (Схема 1.50).

Схема 1.50



По реакции конденсации 2,3,4-тригидроксibenзальдегида и *o*-фенилендиамина был получен мультидентатный лиганд H₆bzphen, на основе которого синтезирован комплекс меди (II), содержащий в своей структуре два пирокатехиновых фрагмента (Схема 1.51) [85].

Схема 1.51



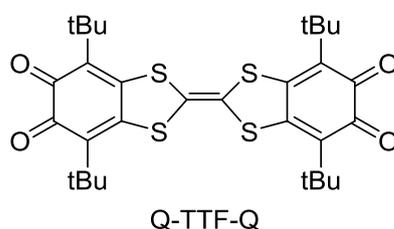
Медный комплекс на основе H₆bzphen в кристаллической фазе имеет слоистую структуру, формирующуюся благодаря π–π-стэкингу. В то же время, гидроксильные группы пирокатехина образуют водородные связи с сольватными молекулами метанола.

1.3.3. Бифункциональные пирокатехины и *o*-хиноны с серосодержащими редокс-активными центрами

Сочетание донорных и акцепторных группировок является инструментом, позволяющим генерировать соединения с небольшой разницей энергии высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) и низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO) [86]. Соединения с малыми значениями энергетической щели HOMO-LUMO имеют важное прикладное назначение в области молекулярной электроники. Например, за счет обратимого внутримолекулярного переноса электрона, контролируемого внешними факторами (температура, магнитное поле), они могут выполнять функцию молекулярных переключателей.

Бифункциональный ди-*o*-хинон с тетрагетрафульваленовым мостиком сочетает в структуре одной молекулы две редокс-активные группы не только разной природы, но и противоположного электрохимического поведения (Схема 1.52) [87].

Схема 1.52

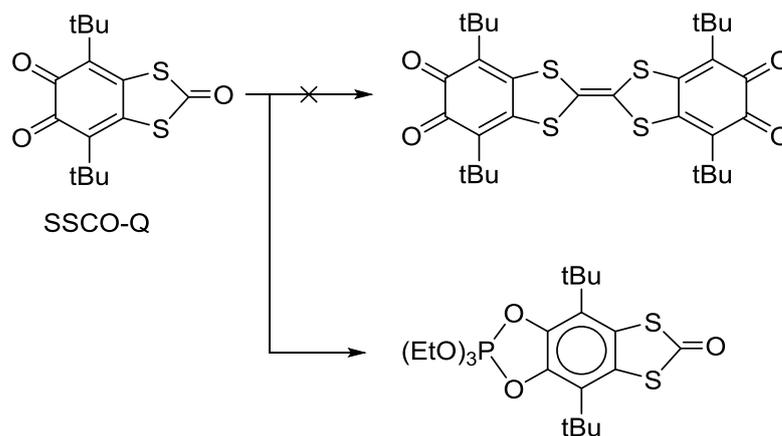


Как известно, *o*-хиноны обладают ярко выраженными электроно-акцепторными свойствами. В то же время, тетрагетрафульвалену свойственно проявление электроно-донорной активности. Таким образом, Q-TTF-Q представляет собой редокс-триаду акцептор-донор-акцептор, структурными блоками которой являются две молекулы

стерически-затрудненного *o*-хинона, соединенные посредством тетратиэфульваленового мостика.

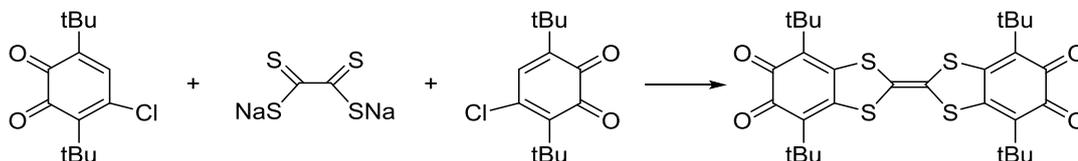
Наиболее распространенным методом синтеза тетратиэфульваленов является сочетание двух молекул 1,3-дителиол-2-она в присутствии фосфитов. Однако данная процедура неприменима для синтеза Q-TTF-Q, поскольку *o*-хиноновая группа SSCO-Q лиганда вступает во взаимодействие с $P(OEt)_3$, образуя диоксофосфолан (Схема 1.53).

Схема 1.53



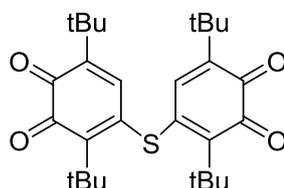
В связи с этим, авторами был разработан оригинальный синтетический подход, включающий взаимодействие 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона с тетратиооксалатом натрия (Схема 1.54).

Схема 1.54



Целевой продукт выделен с препаративным выходом 60%, а единственным побочным продуктом реакции является ди-*o*-хинон с серным мостиком (Схема 1.55).

Схема 1.55



Молекулярная структура Q-TTF-Q установлена методом РСА. В обоих полиморфах, полученных кристаллизацией из ацетона и CH_2Cl_2 , присутствуют межмолекулярные взаимодействия донорных и акцепторных областей молекул (Рисунок 1.9). В монокристалле Q-TTF-Q· CH_2Cl_2 наименьшее расстояние S--O оказалось равным 3.22 Å. Полиморф Q-TTF-Q· $(CH_3)_2CO$ образует взаимопроникающие стопки с

расстоянием S--O 3.32 Å. Обе полученные величины близки к сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.33 Å).

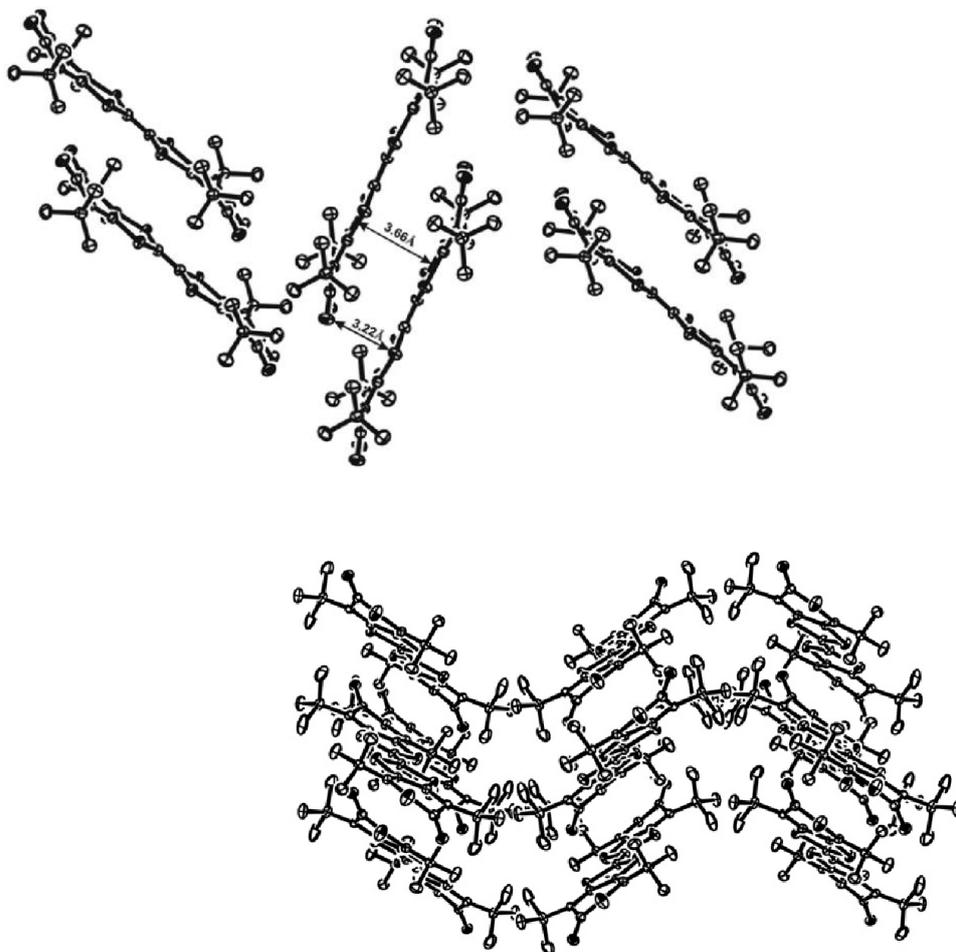


Рисунок 1.9 Кристаллические упаковки полиморфов Q-TTF-Q·CH₂Cl₂ (вверху) и Q-TTF-Q·(CH₃)₂CO (внизу)

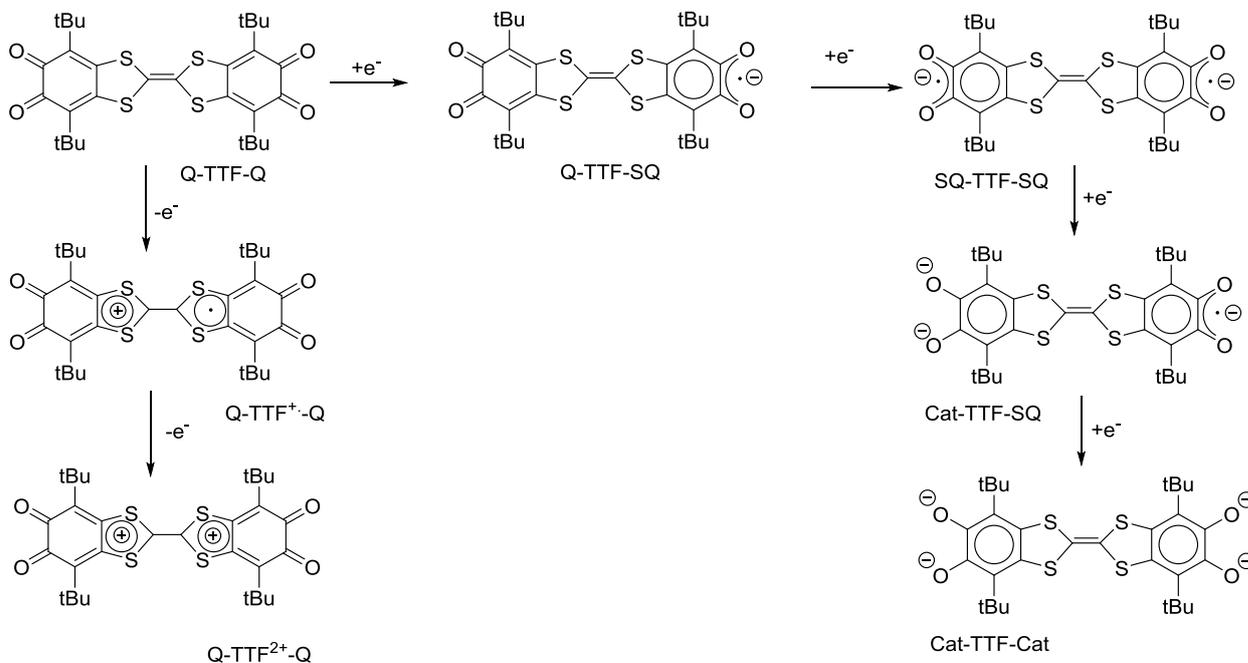
В то же время, величины длины связи C-S в TTF-мостике Q-TTF-Q меньше, чем в незамещенном тетрагидрофульвалене. Аналогичное укорачивание связи C-S характерно и для катион-радикальной формы TTF, соответственно в молекуле имеет место не только меж-, но и внутримолекулярный перенос заряда.

Согласно данным DFT расчетов установлено, что НОМО ди-*o*-хинона локализована на TTF, в то время как LUMO сосредоточена на хиноновых кольцах. Разница между энергиями НОМО и LUMO оказалась равной 2.41 эВ, что отлично согласуется с параметрами УФ-спектра: данному значению соответствует полоса поглощения при 514 нм.

Электрохимические характеристики Q-TTF-Q были оценены методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводились в ДМФА относительно насыщенного каломельного электрода. В области отрицательных потенциалов лиганд претерпевает четыре одноэлектронных процесса при -0.40, -0.61, -1.04 и -2.56 В, обусловленные

постадийным восстановлением *o*-хиноновых узлов. Электрохимическое одноэлектронное окисление узла TTF протекает при 1.40 В и является необратимым. Вторая волна окисления с образованием дикатиона зафиксирована лишь в смеси *o*-дихлорбензол/ацетонитрил при 1.82 В. Общая схема электрохимических превращений представлена на схеме 1.56.

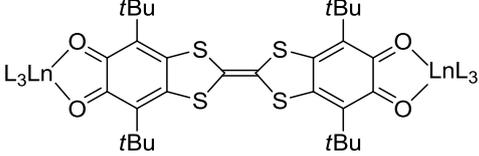
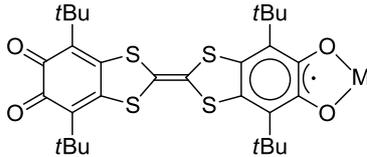
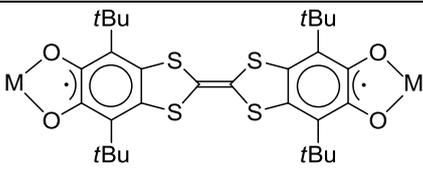
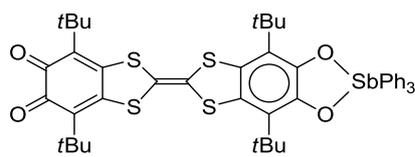
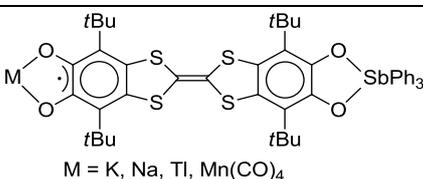
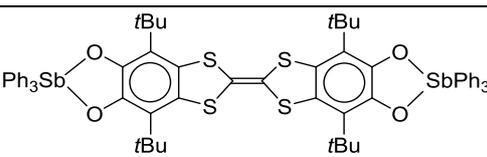
Схема 1.56



На основании электрохимических экспериментов были проведены окислительно-восстановительные реакции Q-TTF-Q. Мониторинг их протекания проводили методом ЭПР, при этом использовались типичные для *o*-хинонов восстановители: Li, Na, K, Tl, Cu (в присутствии PPh₃), Mn₂(CO)₁₀ [88]. На первой стадии восстановления были зафиксированы соответствующие *o*-семихиноляты MSQ-TTF-Q. Характерно, что вторая стадия восстановления лиганда металлическим натрием приводит к образованию ди-*o*-семихинона NaSQ-TTF-SQNa, а не Na₂Cat-TTF-Q.

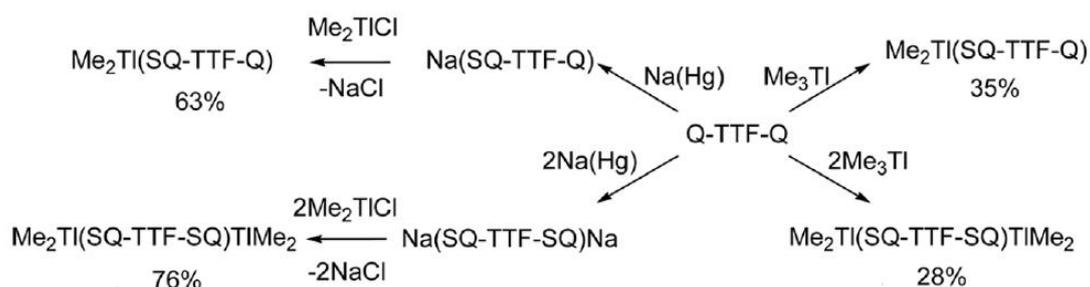
Таблица 1.1 резюмирует координационную способность Q-TTF-Q как лиганда и отображает все возможные, а также реализованные типы координации. В зависимости от внутреннего окислительно-восстановительного состояния триады, а также природы металла, лиганд Q-TTF-Q может быть мостиковым или терминальным.

Таблица 1.1. Реализованные координационные возможности лиганда Q-TTF-Q

Редокс-состояние	Тип координации	
	мостиковый	терминальный
0	 <p>Ln = Y, Dy, Gd, Yb, Er; L = hfac, tta</p>	---
-1	---	 <p>M = K, Na, Tl, Tl(Me)₂, Mn(CO)₄</p>
-2	 <p>M = K, Na, Tl, Tl(Me)₂</p>	
-3	 <p>M = K, Na, Tl, Mn(CO)₄</p>	---
-4		---

С использованием лиганда Q-TTF-Q были синтезированы моно- и биядерный комплексы с катионом диметилталлия: Q-TTF-SQTlMe₂ и Me₂TlSQ-TTF-SQTlMe₂ [89]. Соединения могут быть получены как по обменной реакции *o*-семихинолятов натрия и Me₂TlCl, так и непосредственно при смешении ди-*o*-хинона с триметилталлием (Схема 1.57).

Схема 1.57



Кристаллическая структура продуктов, установленная методом РСА, привлекает особое внимание. Так, в упаковке моно(*o*-семихинонового) комплекса молекулы образуют цепочки за счет координации свободного *o*-хинонового узла на атом таллия соседней молекулы (Рисунок 1.10). В полученном координационном полимере металлоцентр имеет октаэдрическое окружение.

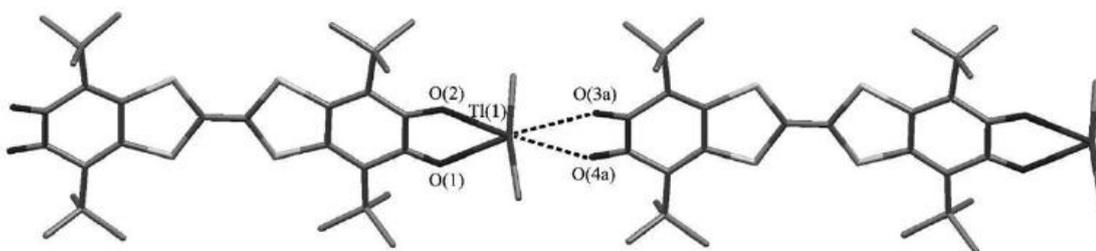


Рисунок 1.10. Кристаллическая структура комплекса $\text{Me}_2\text{Tl}(\text{SQ-TTF-Q})$

Анион-радикальный комплекс имеет характерный для аддуктов данного типа спектр ЭПР в растворе: неспаренный электрон расщепляется на магнитных ядрах таллия ($g = 2.0037$, $a(^{203}\text{Tl}, ^{205}\text{Tl}) = 28.4$ Гс). В то же время, в кристаллической решетке ди-*o*-семихинонового аддукта содержатся два независимых типа молекул комплекса А и В. Они также образуют цепочки в форме зигзага, в которых реализуется чередование молекул по общей схеме А-А-В-А-А-В (Рисунок 1.11). Цепочки, в свою очередь, упаковываются во взаимопроникающие стопки.

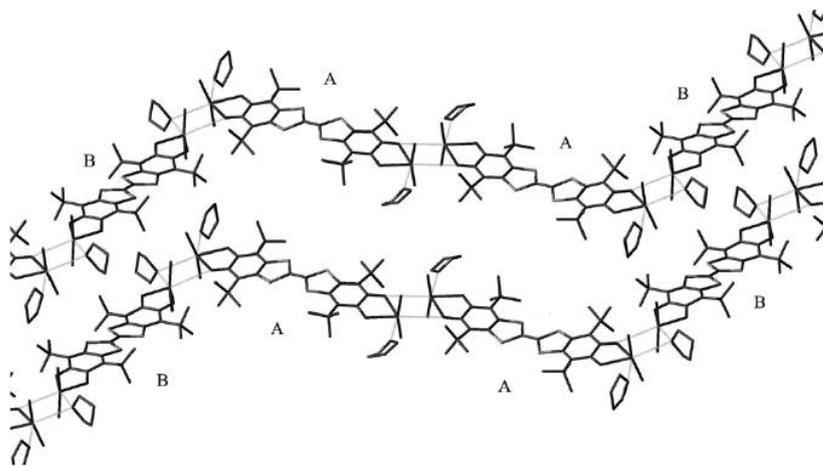
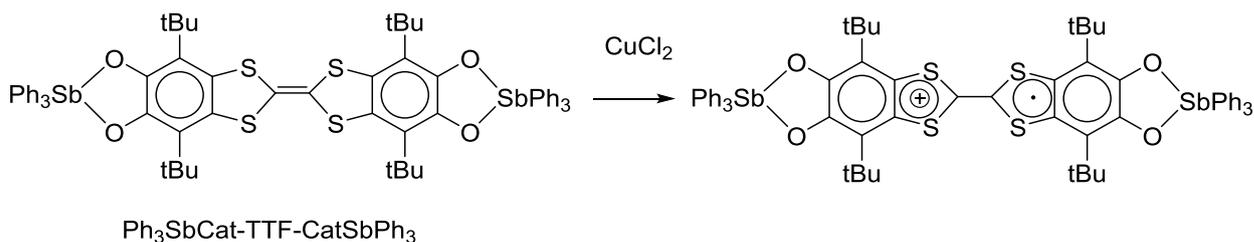


Рисунок 1.11 Кристаллическая упаковка биядерного комплекса $\text{Me}_2\text{Tl}(\text{SQ-TTF-SQ})\text{TlMe}_2$

В отличие от моно-*o*-семихинонового производного, авторы [89] не наблюдали спектр ЭПР, что свидетельствует о взаимодействии парамагнитных центров. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса указывает на сильный антиферромагнитный обмен между радикальными центрами: так, при 5 К $\mu_{\text{эфф}} = 0.18 \mu_B$, а при 300 К соответствующая величина возрастает лишь до $1.02 \mu_B$. Стоит отметить, что канал антиферромагнитного обмена реализуется через TTF-фрагмент.

Наряду с диметилталлиевыми производными, были выделены и структурно охарактеризованы моно- и дикатехолатные комплексы сурьмы [88]. Молекула $\text{Ph}_3\text{SbCat-TTF-CatSbPh}_3$, в которой лиганд находится в тетраанионном состоянии, проявляет электроно-донорные свойства. Окисление комплекса трифлатом серебра и хлоридом меди (II) приводит к образованию стабильного катион-радикала (Схема 1.58). Отсутствие сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами сурьмы позволяет предполагать, что спиновая плотность локализована исключительно на TTF-узле молекулы.

Схема 1.58

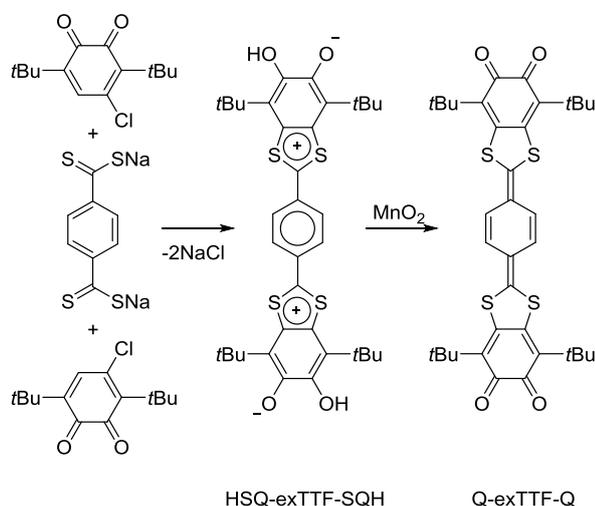


Q-TTF-Q также был использован в реакциях с β -дикетонатными производными лантаноидов [90, 91]. Так, при смешении $\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hfac - гексафтороацетилацетонат) с лигандом в соотношении 2:1 образуются биядерные производные $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hfac})_6\text{Ln}(\text{Q-TTF-Q})\text{Ln}(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Gd, Y, Er, L} = \text{Q-TTF-Q}$), а также $(\text{hfac})_6\text{Yb}(\text{Q-TTF-Q})\text{Yb}(\text{hfac})_6$. Согласно данным РСА, лиганд координируется на металлофрагмент, сохраняя *o*-хиноновую природу. Координационное число атомов лантаноидов в комплексах равно 9: в окружении атома лантаноида находятся три молекулы hfac, лиганд Q-TTF-Q и молекула воды; металлоцентр имеет локальную симметрию D_{3h} . Замена hfac на более стерически-загруженный теноилтрифтороацетонат (tta) уменьшает до 8 координационное число атома лантаноида, имеющую симметрию C_{2v} . На его основе были синтезированы комплексы $[(\text{tta})_3\text{Ln}(\text{Q-TTF-Q})\text{Dy}(\text{tta})_3]$ ($\text{M} = \text{Dy, Y, Er, Yb}$), содержащие в своей кристаллической структуре сольватные молекулы дихлорметана и гексана.

На примере биядерных комплексов иттрия показано, что координация лантаноида на ди-*o*-хинон приводит к снижению энергетической щели НОМО-LUMO с 2.44 эВ до 1.90 эВ и 1.97 эВ, соответственно. Благодаря низким значениям энергии НОМО-LUMO перехода и наличию в структуре атома лантаноида, особый интерес представляли фотолюминесцентные свойства металлокомплексов, в которых бифункциональный ди-*o*-хинон выполнял роль антенны [90]. Облучение светом проводили при длинах волн, соответствующих внутримолекулярному переносу заряда.

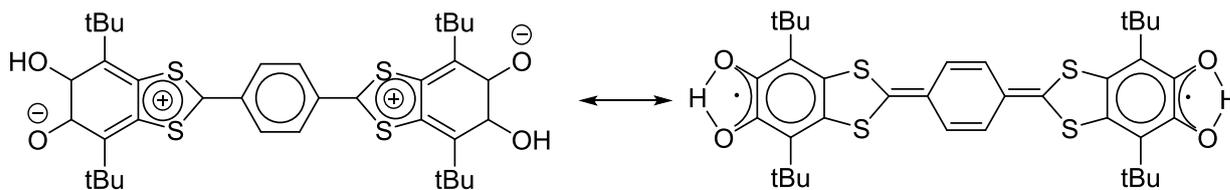
Взаимодействие 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона с тетраотиотерефталатом натрия приводит к образованию производного с расширенной п-фенилен-TTF вставкой (Схема 1.59) [92].

Схема 1.59



Однако, в отличие от Q-TTF-Q, продуктом темплатного синтеза является не ди-*o*-хинон, а его дипротонированная форма HSQ-exTTF-SQH, образование которой было подтверждено методом масс-спектрометрии: характерным для неё является пик молекулярного иона с параметром $m/z = 666$, совпадающий со значением молекулярной массы. Комплекс физико-химических исследований не позволяет дать однозначный ответ на вопрос распределения электронной плотности в молекуле. Эквивалентность *трет*-бутильных групп в спектре ЯМР свидетельствует о симметричном строении соединения, характерном для ди-*o*-семихинонов водорода. В пользу данной структуры также говорит наличие полос при 1549 см^{-1} и 1502 см^{-1} , характерных для анион-радикальной формы. Тем не менее, отсутствие сигнала в спектре ЭПР, а также хорошо разрешенные узкие линии в ЯМР-спектре позволяют однозначно говорить о диамагнитной природе соединения, характерной для цвиттер-ионной формы. Авторы [92] предполагают, что в соединении реализуется таутомерия (Схема 1.60):

Схема 1.60



В пользу цвиттер-ионной формы также свидетельствуют результаты РСА-исследования. Длины связей C-S в дитиольных циклах указывают на его ароматическую природу, а соответственно и катионное состояние. Молекулы в кристаллической решетке образуют стопки, находясь параллельно друг другу, но со смещением, способствующим межмолекулярному взаимодействию атомов серы и кислорода, подобно Q-TTF-Q (Рисунок 1.12). Минимальное расстояние между атомами серы и кислорода составляет 3.316 Å и 3.393 Å, что соизмеримо с суммой ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.33 Å).

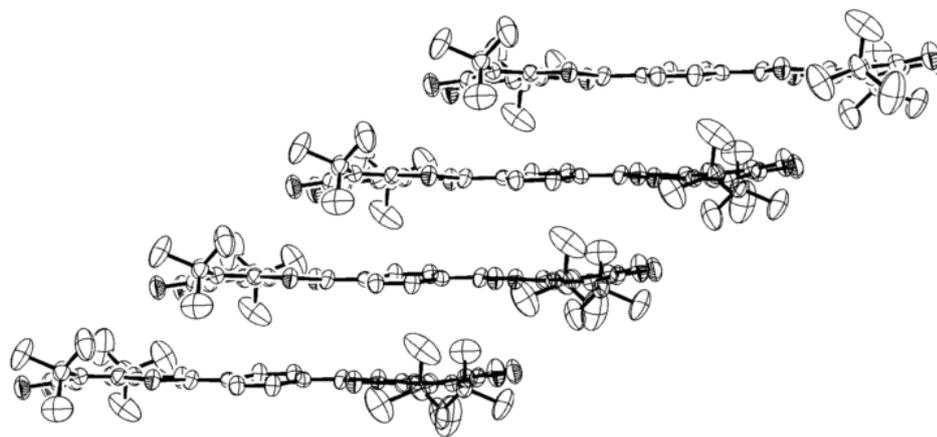


Рисунок 1.12. Кристаллическая упаковка HSQ-exTTF-SQH

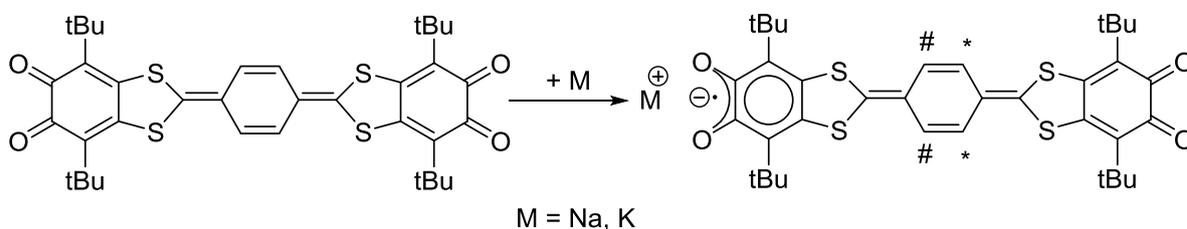
Ди-*o*-хиноновое производное Q-exTTF-Q может быть получено при окислении дипротонированной формы HSQ-exTTF-SQH диоксидом марганца. Продукт реакции имеет зеленую окраску и более высокую растворимость в органических растворителях. Соединение охарактеризовано методами ¹H-ЯМР, ³¹P-ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии, однако выделить продукт в кристаллическом виде не удалось.

Согласно DFT-расчетам, в дипротонированной форме HSQ-exTTF-SQH низшим по энергии является состояние синглетного бирадикала с двумя наполовину заполненными молекулярными орбиталями SOMO различной геометрии. В ди-*o*-хиноновой форме Q-exTTF-Q, аналогично Q-TTF-Q, HOMO соединения локализована на TTF, в то время как LUMO сосредоточена на хиноновых кольцах. Разница в энергии орбиталей HOMO-LUMO составляет 1.69 эВ. Таким образом, путём введения *n*-фениленовой вставки авторы [92] решили задачу снижения энергетической щели HOMO-LUMO.

С целью изучения координационных свойств ди-*o*-хинона, был проведен ЭПР-мониторинг его реакций с щелочными металлами. Лиганд Q-exTTF-Q генерировался в

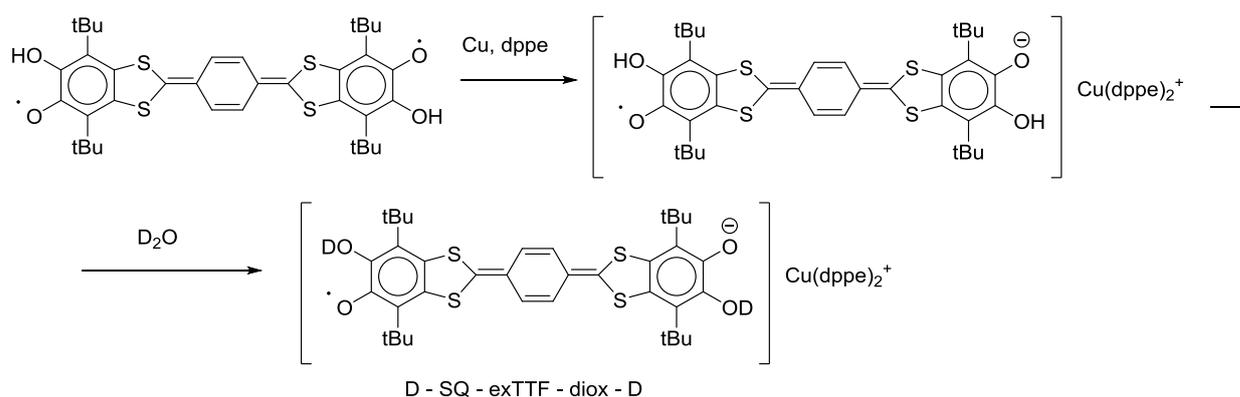
растворе непосредственно перед смешением с восстановителем. Было установлено, что химическое поведение ди-*o*-хинона в данных условиях аналогично ранее рассмотренному лиганду Q-TTF-Q: восстановление протекает в четыре одноэлектронные стадии: ди-*o*-хинон - *o*-хинон - *o*-семихинон - ди-*o*-семихинон - *o*-семихинон - катехолат и дикатехолат. Однако, в отличие от Q-TTF-Q, в *n*-фениленовой вставке расположены четыре атома водорода, на ядрах которых неспаренный электрон способен претерпевать расщепление. В несимметричной форме *o*-хинон - *o*-семихинолят калия сверхтонкая структура проявляется на двух парах неэквивалентных протонов $H^\#$ и H^* , в связи с чем в спектре наблюдается триплет триплетов ($g = 2.0042$, $a(2xH^*) = 0.56$ Гс, $a(2xH^\#) = 0.96$ Гс) (Схема 1.61). Несимметричное распределение спиновой плотности указывает на различное редокс-состояние терминальных диоксоленовых узлов [93].

Схема 1.61



Восстановление дипротонированной формы металлической меди в присутствии бидентатного фосфина 1,2-бис(дифенилфосфино)этана приводит к образованию сольватно-разделенной ионной пары: катион $(Cu(dppe)_2)^+$ и лиганд в анион-радикальном состоянии (Схема 1.62).

Схема 1.62

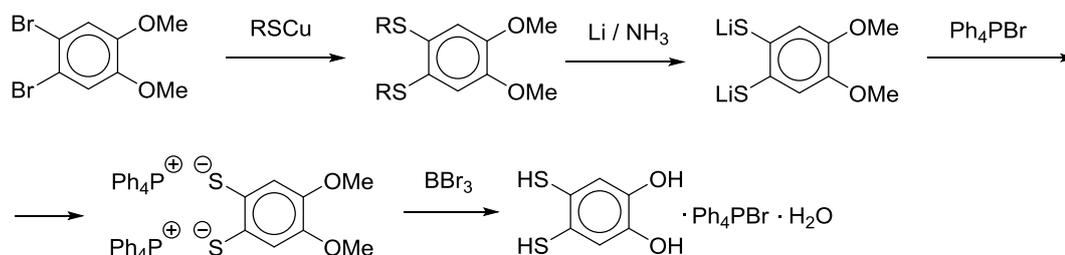


На примере комплекса $[D-SQ-exTTF-diox-D][Cu(dppe)_2]$ было оценено влияние *n*-фениленовой вставки на распределение спиновой плотности в парамагнитных формах лиганда[94]. Добавление тяжелой воды исключает из сверхтонкой структуры ЭПР-спектра атомы водорода на *o*-хиноновых сайтах за счет протекания дейтериевого обмена, и

расщепление протекает исключительно на ядрах водорода *p*-фениленовой вставки ([D-SQ-exTTF-diox-D][Cu(dppe)₂]). Расщепление неспаренного электрона на *p*-фениленовых протонах в формате биномиального квинтета является очевидным доказательством их эквивалентности, а соответственно и симметричного распределения электронной плотности на лиганде. Таким образом, по классификации Робин-Дэя [95] для смешанно-валентных систем лиганд в анион-радикальной форме можно отнести к III группе.

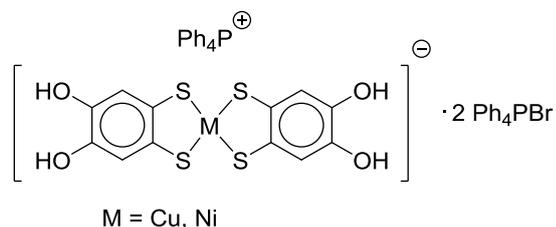
Несмотря на редокс-активную природу тетратиафульвалена, данная группировка способна координировать металлофрагменты в редких случаях. В то же время, в литературе крайне редко встречаются примеры сочетания диоксоленовых и дитиолоновых координационных сайтов в структуре одной молекулы. Одним из таких лигандов является 4,5-димеркаптопирокатехин [96]. Синтетический путь получения соединения представлена на схеме 1.63.

Схема 1.63



Исходный бифункциональный пирокатехин стабилен в виде двойной соли: H₂DtCat·Ph₄PBr·H₂O. На его основе синтезированы бис(дитиолатные) комплексы, содержащие свободный диолатный сайт. Для никеля и меди они представляют собой моноанион [M(DtCat)₂]⁻ в сочетании с тетрафенилфосфониевым катионом (Схема 1.64).

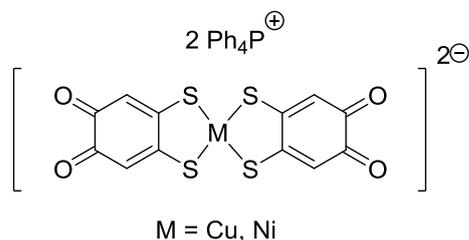
Схема 1.64



Окисление дитиолатных комплексов Ph₄P⁺[M(DtCat)₂]⁻ приводит к образованию соответствующих бис-дитиолатов, содержащих *o*-хиноновый узел. Образование *o*-хинона возможно только после связывания дитиолатного сайта металлом, поскольку меркапто-группы свободного лиганда также вступают в побочную реакцию окисления с образованием дисульфидов. Окисление соединения меди проводили в присутствии *N*-бромсукцинимиды, в то время как комплекс никеля претерпевает окисление

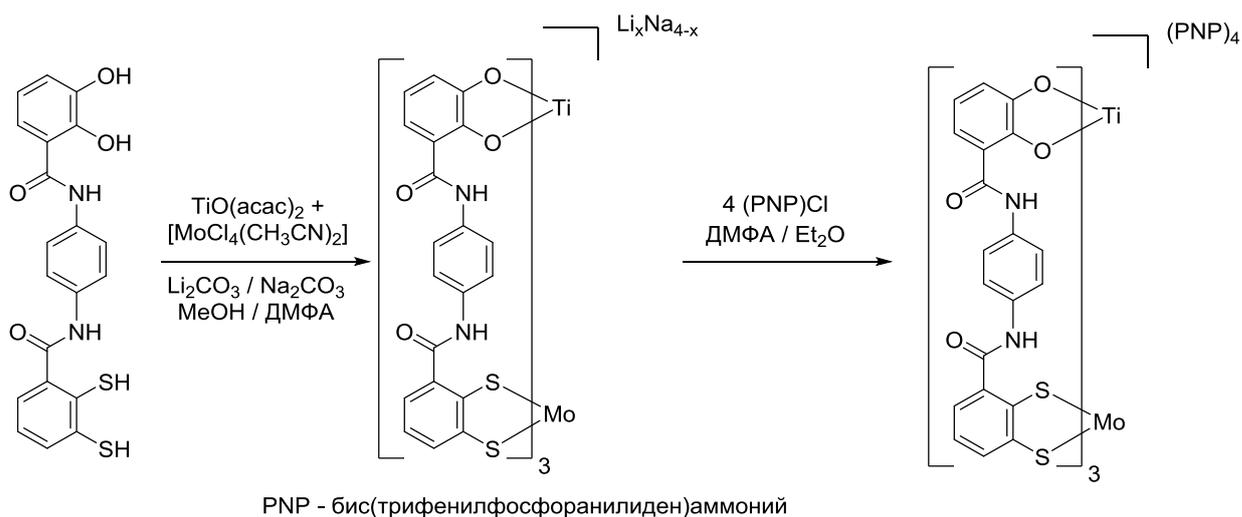
непосредственно на воздухе. Продукты реакций были также охарактеризованы методом PCA (Схема 1.65).

Схема 1.65



В литературе также встречается пример бифункционального лиганда, сочетающего в своей структуре пирокатехин и 1,2-дитиол [97]. Ароматические кольца координационных центров связаны между собой при помощи *n*-фенилен-дипептидной вставки. На основе бифункционального лиганда был синтезирован ряд гетеробиметаллических геликатов (Схема 1.66).

Схема 1.66



1.4. Заключение.

Таким образом, сочетание диоксоленового сайта с *N,N*-донорными и серасодержащими редокс-активными координационными центрами позволило к настоящему времени получить ряд важных результатов. 1,10-Фенантролин-5,6-дион, благодаря своей бифункциональной природе, имеет достаточно важное прикладное значение в современной координационной химии, являясь структурной базой для синтеза MOF, регенерируемым катализатором окисления, антенной для люминофоров и т.д. Стоит отметить, что в большинстве случаев уникальные свойства 1,10-фенантролин-5,6-диона достигаются на основе комплексов-бензохиноновых эквивалентов за счет редокс-активности *o*-хинонового сайта.

Введение оснований Шиффа и SALPHEN-координационных центров в структуру пирокатехина позволило постадийно получить «металлокомплексы как лиганды», а также би-, три- и тетраядерные производные на их основе. Водородные связи гидроксильных групп существенно влияют на магнетохимическое поведение полиядерных структур, однако установление механизмов влияния водородных связей является предметом дальнейших исследований. Тем не менее, усложнение структуры SALPHEN-фрагмента дополнительным редокс-активным координационным центром не позволяет наблюдать качественного прорыва в каталитическом поведении комплекса, а также в процессах активации малых молекул.

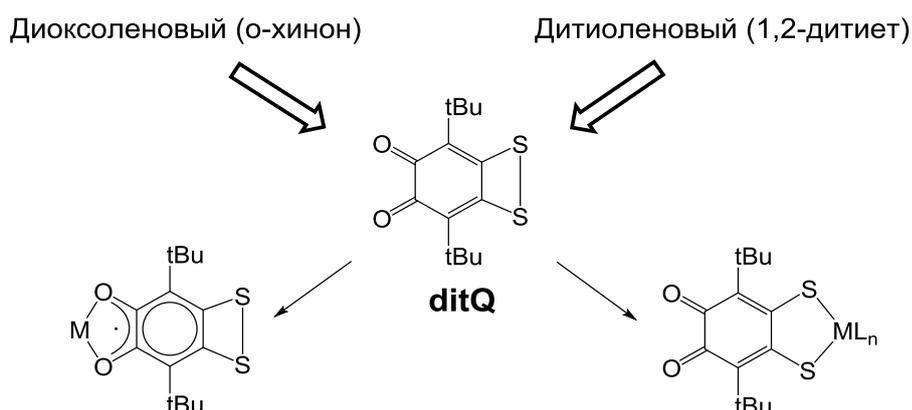
Бифункциональные ди-*o*-хиноны, содержащие тетрагидрофульваленовые фрагменты, реализуют сочетание в своей структуре электроно-донорной и электроно-акцепторной группировок. На их базе был получен ряд комплексов лантаноидов, проявляющих уникальные магнитные и люминесцентные свойства. Тем не менее, примеры бифункциональных диоксоленовых лигандов, содержащих в своей структуре бидентатный дитиолоновый координационный центр, ограничиваются единичными случаями.

Глава 2. Результаты и их обсуждение

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

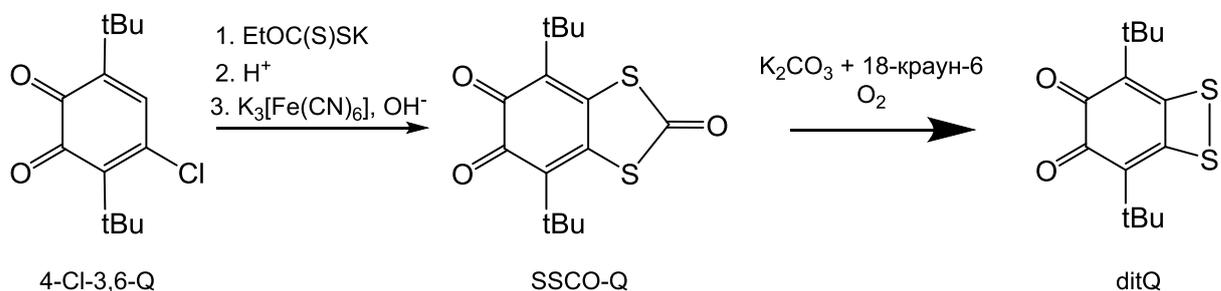
Пространственно-затрудненный *o*-хинон, аннелированный дитиетным циклом (ditQ) – бифункциональный лиганд, сочетающий в своей структуре два халькогеновых редокс-активных координационных центра: диоксоленовый и дитиоленовый (Схема 2.1).

Схема 2.1.



Синтез лиганда был описан в литературе в 2012 году (Схема 2.2) [98]. В результате трехстадийного превращения 4-хлор-3,6-ди-*tert*-бутил-1,2-бензохинона (4-Cl-3,6-Q) *in situ* образуется соответствующий 1,3-дитиол-2-он SSCO-Q, дальнейшее декарбонилирование которого в мягких условиях системой карбонат калия – 18-краун-6 на воздухе приводит к образованию целевого продукта ditQ.

Схема 2.2.

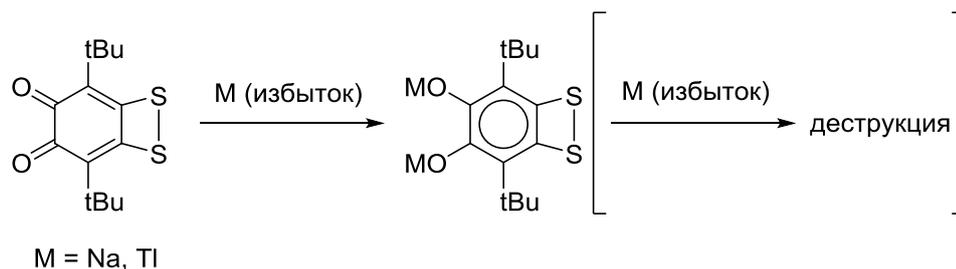


Соединение ditQ предоставляет уникальную возможность сравнить активность дитиоленового и диоксоленового координационных центров, находящихся в идентичном стерическом окружении, в реакциях окислительного присоединения к металлам. В рамках работы решались задачи, направленные на оценку региоселективности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

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

Наиболее распространенный способ получения *o*-семихиноновых металлокомплексов заключается в восстановлении *o*-хинонов до катехолатов избытком амальгамы натрия или таллия и последующей их обработкой эквимольным количеством *o*-хинона [99]. Однако для бифункционального лиганда ditQ данный путь неприемлем, поскольку катехолат способен вступать в дальнейшие деструктивные реакции по дитиолоновому сайту (Схема 2.3).

Схема 2.3

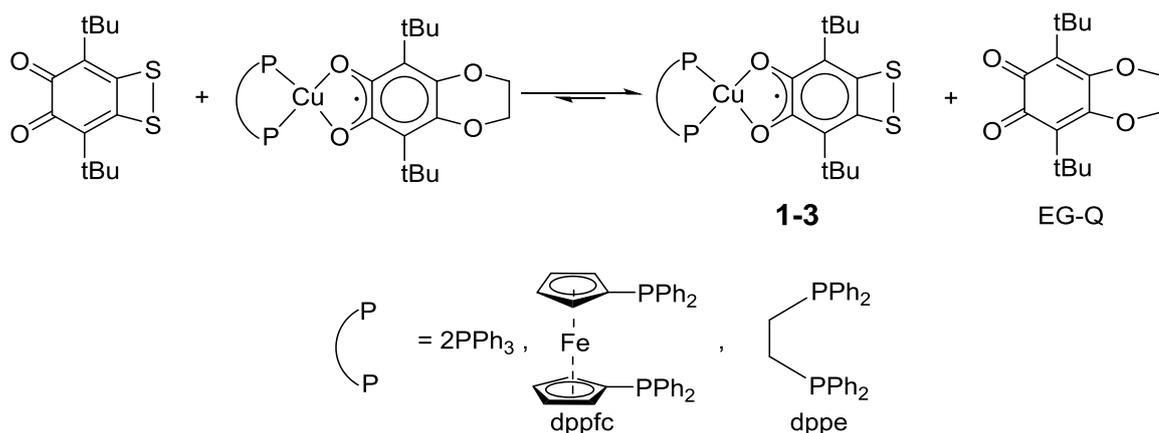


В связи с этим, для синтеза целевых соединений использовались альтернативные синтетические процедуры:

1. Реакция окислительного замещения менее акцепторного *o*-семихинонового лиганда в металлокомплексах;
2. Реакция окислительного присоединения

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 2.4) является значительно более слабым акцептором, в сравнении с ditQ [98, 100]. Таким образом, равновесие в системе, описанной схемой 2.4, смещено в сторону образования **1-3**.

Схема 2.4.



Проведение реакции в ацетоне дополнительно способствует смещению равновесия в сторону целевых продуктов, поскольку соединения **1-3** проявляют слабую растворимость и выделяются из реакционной смеси в виде мелкокристаллического порошка непосредственно во время синтеза. В случае производного с трифенилфосфиновыми лигандами маточный раствор по окончании реакции приобретает темно-коричневую окраску, свойственную элиминированному *o*-хинону EG-Q. Полноту протекания процесса контролировали методом тонкослойной хроматографии.

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 [101, 102]. Наибольшую интенсивность проявляют полосы в интервале 1400-1500 см^{-1} , характерные для колебаний полуторной связи С-О в *o*-семихиноновом фрагменте.

В спектрах ЭПР в растворе имеет место сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с магнитными ядрами фосфора ^{31}P ($I=1/2$) и меди ^{63}Cu ($I=3/2$) / ^{65}Cu ($I=3/2$), благодаря чему наблюдается характерный для *o*-семихиноновых комплексов меди с фосфиновыми лигандами мультиплетный сигнал. ЭПР-спектр соединения **1** представлен на рисунке 2.1. Параметры ЭПР-спектров соединений **1-3** приведены в таблице 2.1. В зависимости от структуры фосфинового лиганда, величины констант СТВ меняются незначительно.

Таблица 2.1. 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)

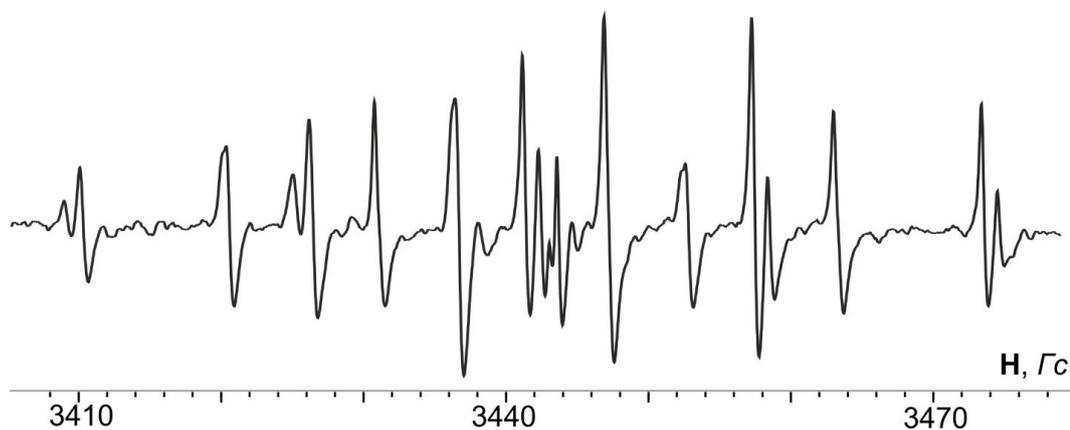
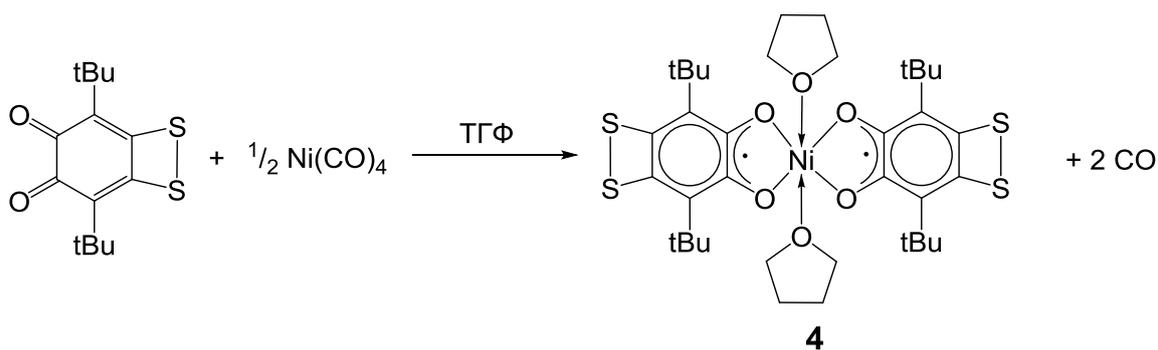


Рисунок 2.1. Изотропный ЭПР-спектр комплекса **1** в ТГФ

Альтернативным способом синтеза *o*-семихиноновых комплексов является реакция окислительного присоединения. Как известно из литературных данных, тетракарбонил никеля взаимодействует с *o*-хинонами с образованием соответствующих бис(*o*-семихиноновых) производных [103]. Исходя из этого, были проведены реакции бифункционального *o*-хинона ditQ и тетракарбонила никеля в соотношении 2:1. Однако попытки синтеза никелевого комплекса с координационным числом 4 и бис(лигандным) окружением не увенчались успехом: в течение нескольких минут было зафиксировано образование нерастворимого в большинстве органических растворителей координационного полимера, выделенного в виде мелкокристаллического порошка.

Проведение аналогичной реакции в тетрагидрофуране приводит к образованию шестикоординационного комплекса никеля, содержащего в координационной сфере помимо *o*-семихиноновых лигандов две молекулы ТГФ (Схема 2.5).

Схема 2.5



Реакцию проводили путём медленной диффузии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в насыщенный раствор ditQ в ТГФ через прослойку диэтилового эфира. Монокристаллы продукта **4** были выделены спустя 24 часа непосредственно из реакционной смеси. Кристаллическая структура комплекса **4** была установлена методом РСА (Рисунок 2.2).

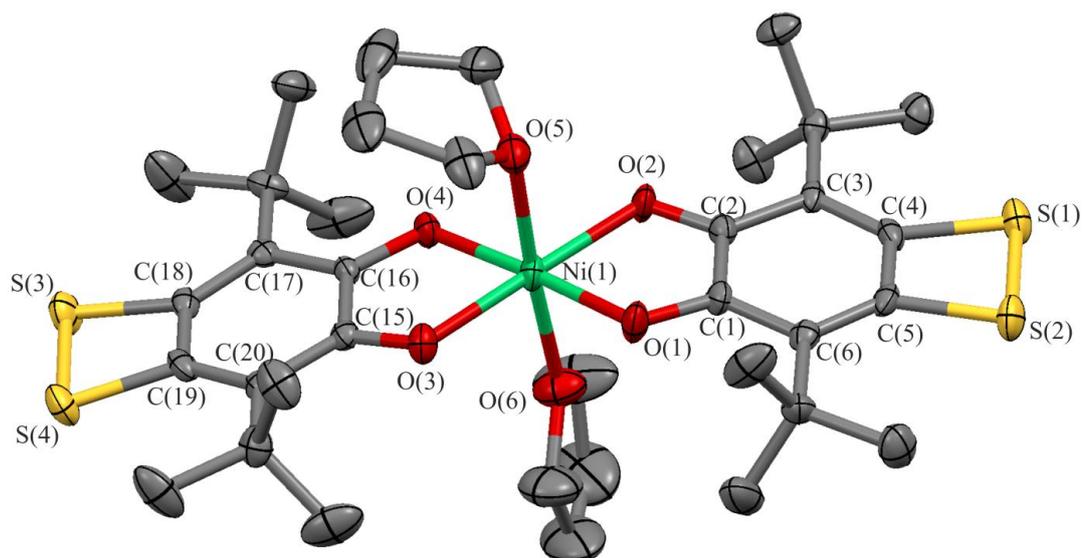


Рисунок 2.2. Кристаллическая структура комплекса **4**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся. Избранные длины связей (Å): Ni(1)-O(1) 1.990(3), Ni(1)-O(3) 1.994(3), Ni(1)-O(2) 2.001(3), Ni(1)-O(4) 2.021(3), Ni(1)-O(6) 2.108(3), Ni(1)-O(5) 2.113(3), O(1)-C(1) 1.276(5), O(2)-C(2) 1.265(6), C(1)-C(6) 1.447(6), C(1)-C(2) 1.473(6), C(2)-C(3) 1.441(6), C(3)-C(4) 1.382(6), C(4)-C(5) 1.419(6), C(4)-S(1) 1.772(4), C(5)-C(6) 1.358(6), C(5)-S(2) 1.790(4), S(1)-S(2) 2.0986(15), O(3)-C(15) 1.284(5), O(4)-C(16) 1.271(5), C(15)-C(20) 1.438(6), C(15)-C(16) 1.480(5), C(16)-C(17) 1.434(6), C(17)-C(18) 1.352(6), C(18)-C(19) 1.431(5), C(18)-S(3) 1.770(4), C(19)-C(20) 1.375(6), C(19)-S(4) 1.766(5), S(3)-S(4) 2.0935(16)

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. Стоит отметить различия в координации двух молекул тетрагидрофурана. Одна из молекул остается полностью плоской и лежит перпендикулярно основанию октаэдра. В то же время, координированный атом кислорода второй молекулы выходит из плоскости тетрагидрофуранового кольца, которое расположено под углом 16° по отношению к *o*-семихиноновым фрагментам. Это может быть связано с разным типом координации атома кислорода на металлоцентр, проявляющимся за счет участия либо одной, либо двух свободных электронных пар в создании связи.

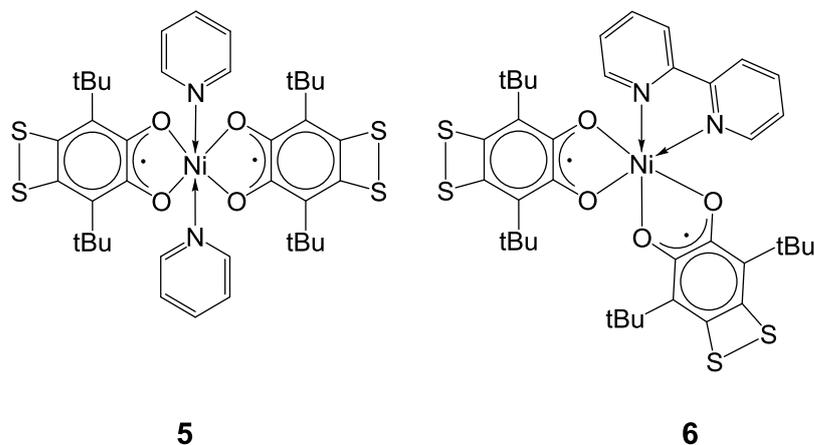
Примечательно, что данное соединение является первым примером *o*-семихинонового комплекса никеля с транс-расположением молекул тетрагидрофурана относительно друг друга в координационном полиэдре. Синтезированный ранее металлокомплекс (3,6-DBSQ)₂Ni-2ТГФ (где 3,6-DBSQ – 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихинон)

также имеет геометрию искаженного октаэдра, однако молекулы ТГФ описанного в литературе соединения расположены в *цис*-конфигурации [104].

Межатомные расстояния Ni-O варьируются в пределах 1.99-2.01 Å. В то же время, значения длин связей C-O диоксоленового фрагмента лежат в интервале 1.26-1.28 Å, характерном для координации в анион-радикальной форме [3]. Бифункциональные лиганды в составе комплекса имеют плоскую структуру, при этом дитиетные циклы координированных лигандов не претерпевают кардинальных изменений геометрических параметров после присоединения никеля на диоксоленовый сайт.

Соединение **4** является прекурсором для получения бис(*o*-семихиноновых) комплексов никеля с нейтральными азотными лигандами: пиридином и 2,2'-бипиридином. Синтез соединений **5-6** проходит как по пути взаимодействия **4** с эквимольным количеством необходимого N-донорного лиганда, так и непосредственно из исходных компонентов смешением ditQ, Ni(CO)₄ и пиридинового основания в необходимых стехиометрических соотношениях. Шестикоординационные комплексы никеля **5** и **6** были выделены в кристаллическом виде (Схема 2.6).

Схема 2.6.



Монокристаллы **5**, пригодные для РСА, были получены путем охлаждения раствора соединения в системе растворителей толуол-пентан до -18°C (Рисунок 2.3).

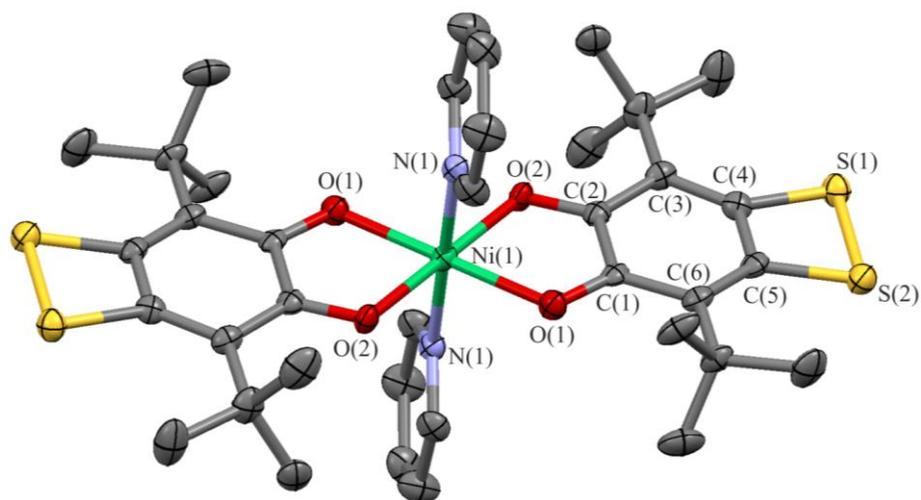
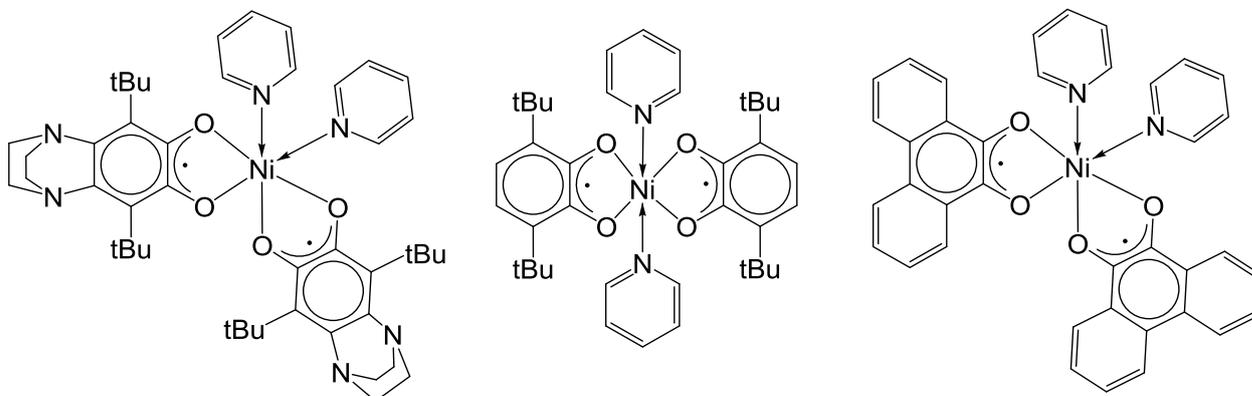


Рисунок 2.3. Кристаллическая структура комплекса **5**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся. Избранные длины связей (Å): Ni(1)-O(2) 2.018(3), Ni(1)-O(1) 2.030(3), Ni(1)-N(1) 2.091(5), O(1)-C(1) 1.269(5), O(2)-C(2) 1.277(5), C(1)-C(6) 1.433(6), C(1)-C(2) 1.481(5), C(2)-C(3) 1.434(6), C(3)-C(4) 1.363(6), C(4)-C(5) 1.419(5), C(4)-S(1) 1.775(4), C(5)-C(6) 1.362(6), C(5)-S(2) 1.778(4), S(1)-S(2) 2.1062(15)

Согласно рентгено-дифракционным исследованиям, шестикоординационный комплекс никеля **5** имеет октаэдрическую геометрию, с *транс*-расположением нейтральных пиридиновых лигандов относительно друг друга. Молекула имеет центр инверсии, совпадающий с атомом никеля. Стоит отметить, что ранее был описан лишь один бис(*о*-семихиноновый) комплекс никеля с *транс*-расположением молекул пиридина (Схема 2.7, по центру) [12]. В то же время, в комплексах аналогичного состава на основе 4,5-*N,N'*-пиперазино-3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона [12] и 9,10-фенантренхинона [105], нейтральные молекулы пиридина расположены в *цис*-конфигурации (Схема 2.7, слева и справа, соответственно).

Схема 2.7.



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. *Трет*-бутильные группы в кристаллической структуре имеют положение, минимизирующее стерический контакт с металлоцентром.

Монокристаллы соединения **6**, пригодные для РСА, выделить не удалось. Однако для соединения была выполнена оптимизация геометрии при помощи квантово-химического моделирования в приближении UB3LYP/6-311++G(d,p). Оптимизированные параметры длин связей представлены на рисунке 2.4.

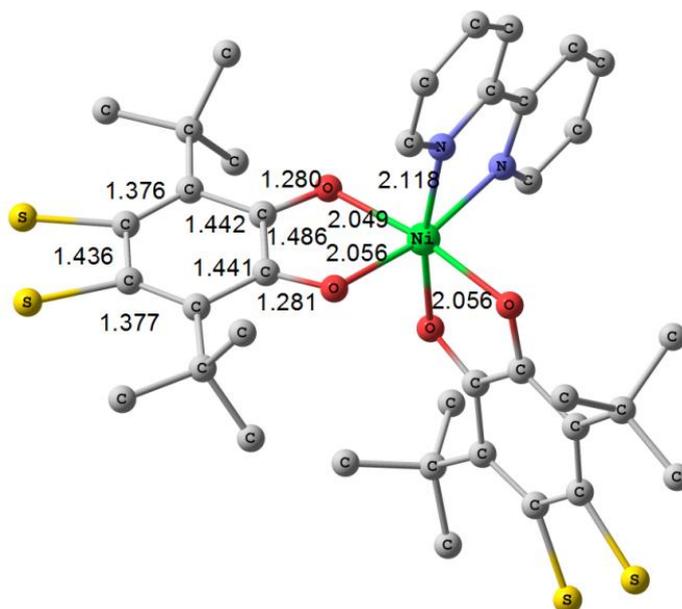


Рисунок 2.4. Оптимизированная геометрия комплекса **6** (UB3LYP/6-311++G(d,p)). Атомы водорода не приводятся. Длины связей приведены в Å.

В ИК-спектрах комплексов **4-6** с наибольшей интенсивностью проявляются полосы, соответствующие колебаниям полуторной *o*-семихиноновой связи C-O в области 1400-1500 cm^{-1} [3]. Для соединений **5-6** также характерными являются узкие полосы, соответствующие колебаниям связей C=N пиридиновых лигандов (1567-1603 cm^{-1}).

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*-семихиноновых анион-радикала ($S=1/2$). Для полученных соединений сигнал ЭПР в растворе при комнатной температуре не наблюдается. В то же время, в спектре ^1H -ЯМР комплекса **4** видны лишь сильно уширенные линии, соответствующие протонам *трет*-бутильных групп (1.30 м.д.) и тетрагидрофурана (1.98 и 3.95 м.д.).

С целью изучения характера взаимодействий между парамагнитными центрами молекул, были проведены измерения статической магнитной восприимчивости (Рисунки 2.5 и 2.6).

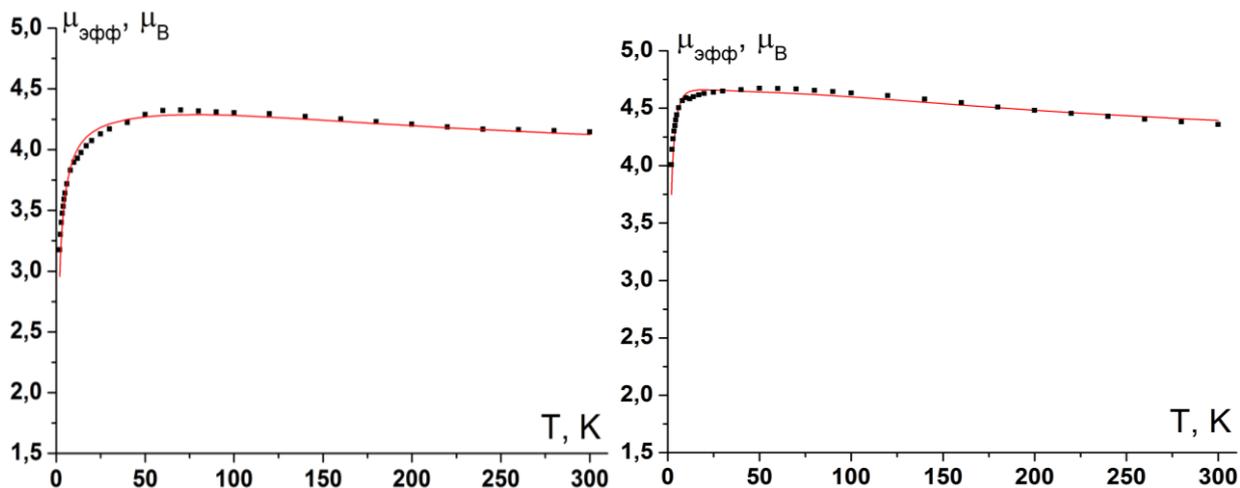


Рисунок 2.5. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов **4** (слева) и **5** (справа)

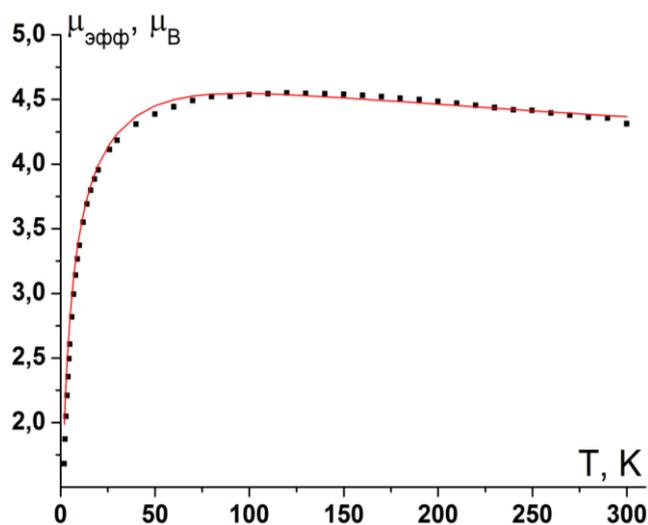


Рисунок 2.6. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса **6**

Значение эффективного магнитного момента комплексов в интервале температур 50-300 К превышает чисто спиновое значение для системы, состоящей из атома никеля (II) в высокоспиновом состоянии и двух *o*-семихиноновых 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.

Для количественной интерпретации магнитных данных было проведено компьютерное моделирование магнитных свойств с помощью программы Mjollnir [106], с использованием Гамильтониана:

$$\hat{H} = -2J \cdot \hat{S}_{Ni} \cdot (\hat{S}_{SQ1} + \hat{S}_{SQ2}) - 2J' \cdot \hat{S}_{SQ1} \cdot \hat{S}_{SQ2}$$

где \hat{S}_{Ni} – спин атома Ni(II), $\hat{S}_{SQ1} = \hat{S}_{SQ2}$ – спины *o*-семихиноновых лигандов, с учетом межмолекулярного обменного взаимодействия (zJ'). Наилучшая корреляция между экспериментальной и теоретической зависимостью $\mu_{эфф}(T)$ была достигнута при использовании параметров, приведенных в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Результаты моделирования магнитных свойств комплексов **4-6** программой Mjollnir

	4	5	6
g_{SQ}	2.0	2.0	2.0
g_{Ni}	2.15	2.18	2.19
$J_{Ni-SQ}, \text{cm}^{-1}$	53.0	83.0	64.0
$J_{SQ-SQ}, \text{cm}^{-1}$	-47.0	-68.0	-22.0
zJ', cm^{-1}	-2.1	-0.8	-4.4

Анализируя полученные параметры и литературные данные, следует отметить, что обменное взаимодействие металл-лиганд носит ферромагнитный характер, а взаимодействие лиганд-лиганд является антиферромагнитным. Несмотря на отсутствие корреляции между параметром обмена лиганд-лиганд и расположением анион-радикальных фрагментов в работе [12], наименьшее значение антиферромагнитного обмена зафиксировано в случае комплекса **6**, в котором *o*-семихиноновые лиганды не лежат в одной плоскости.

Характер обменных взаимодействий между парамагнитными центрами был дополнительно изучен с помощью квантово-химических расчетов в приближении B3LYP/6-311++G(d,p). Для комплексов **4-5** параметры J_{Ni-SQ} и J_{SQ-SQ} были рассчитаны для моделей на основе данных РСА, а для соединения **6** использовалась оптимизированная геометрия. Установлено, что значение J_{Ni-SQ} практически не зависит от положения редокс-активных лигандов в координационном полиэдре.

Следует отметить, что полученные с помощью квантово-химических расчетов значения J_{Ni-SQ} и J_{SQ-SQ} (таблица 2.3) отличаются от результатов моделирования программой Mjollnir, приведенных в таблице 2.2, однако как ферромагнитный характер

взаимодействий металл-лиганд, так и антиферромагнитный обмен лиганд-лиганд сохраняются. Исключение составляет лишь параметр J_{SQ-SQ} для соединения **6**, однако рассчитанная величина 10 см^{-1} лежит ниже предела точности расчетов и может свидетельствовать лишь о наличии слабых обменных взаимодействий, которые могут быть как ферро-, так и антиферромагнитные.

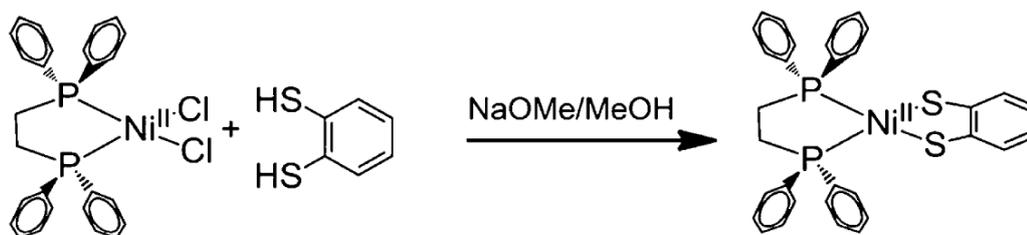
Таблица 2.3. Результаты моделирования магнитных свойств комплексов **4-6** с помощью квантово-химических расчетов

B3LYP/ 6-311++G(d,p)	4	5	6
$J(\text{Ni-SQ}), \text{см}^{-1}$	146	159	145
$J(\text{SQ-SQ}), \text{см}^{-1}$	-74	-45	10

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

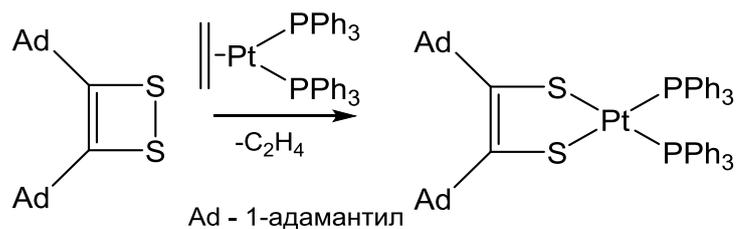
Региоселективная координация металла по дитиолоновому сайту подразумевает образование соответствующих дитиолатных комплексов. Согласно литературным данным, наиболее распространенный способ получения дитиолатов основан на взаимодействии 1,2-дитиолов с галогенидами металлов в присутствии основания (Схема 2.8) [107].

Схема 2.8



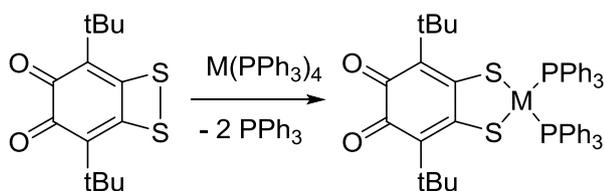
В структуре лиганда ditQ дитиолоновый сайт представлен в виде дитиетного цикла. 1,2-Дитиеты являются лабильными соединениями и редко используются в качестве лигандов. Тем не менее, окислительное присоединение металлов с разрывом связи S-S также можно рассматривать как альтернативный метод получения дитиолатов [108]. К примеру, в литературе описан метод синтеза дитиолата платины с трифенилфосфиновыми лигандами, где в качестве исходного компонента использовался 3,4-(ди-1-адамантил)-1,2-дитиет (Схема 2.9) [109].

Схема 2.9



Реакции бифункционального лиганда ditQ с тетраakis(трифенилфосфин)палладием и тетраakis(трифенилфосфин)платиной проводились в ТГФ при комнатной температуре при эквимольном соотношении компонентов (Схема 2.10). В течение 30 минут окраска раствора менялась с фиолетовой на зеленую. Продукты **7** и **8** были выделены в виде монокристаллов зеленого цвета, и их кристаллические структуры были установлены методом РСА (Рисунок 2.7).

Схема 2.10



7: M=Pd

8: M=Pt

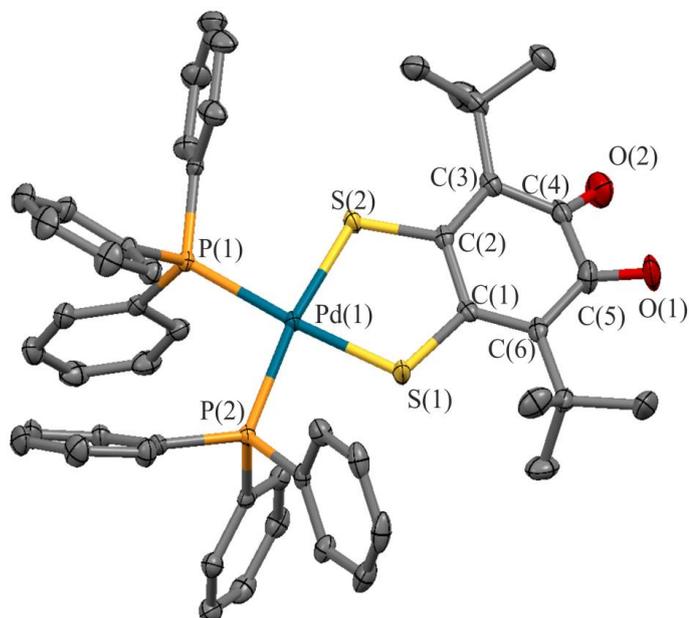


Рисунок 2.7. Кристаллическая структура комплекса **7**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

Монокристаллы комплекса палладия были получены путём медленного смешивания гексана и раствора **7** в ТГФ. Согласно рентгено-дифракционным исследованиям, 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. Значения валентных углов P-Pd-P, S-Pd-S and P-Pd-S варьируются в пределах 85.03(2)-98.71(2)°, в то время как межатомные расстояния Pd-S и Pd-P равны 2.2707(6) Å и 2.3230(5)-2.3411(5) Å, соответственно. Полученные значения согласуются с литературными данными о дитиолатных комплексах палладия с фосфиновыми лигандами [110, 111].

В то же время, структурные параметры шестичленного цикла 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.

Для данного соединения также была получена ещё одна полиморфная модификация **7**·ТГФ (Рисунок 2.8). Образец был выделен в виде монокристаллов охлаждением раствора комплекса **7** в ТГФ при -18°C. В кристаллической структуре данного полиморфа проявляется разупорядоченность атома серы. Также, образец имеет в своей кристаллической решетке молекулу ТГФ, в отличие от бессольватного образца, описанного выше. Структурные параметры диоксоленовых центров полиморфов близки между собой.

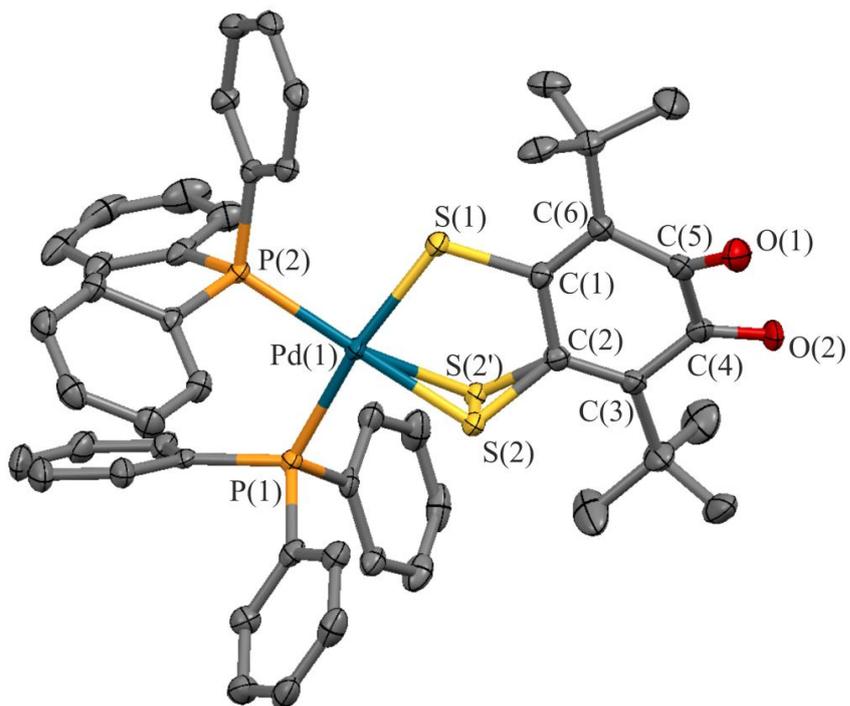


Рисунок 2.8. Кристаллическая структура полиморфа **7**·ТГФ. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

Аналогично **7**, монокристаллы **8** были получены медленным смешиванием гексана и раствора комплекса в ТГФ. Платиновый металлоцентр также имеет плоскоквадратное окружение (Рисунок 2.9).

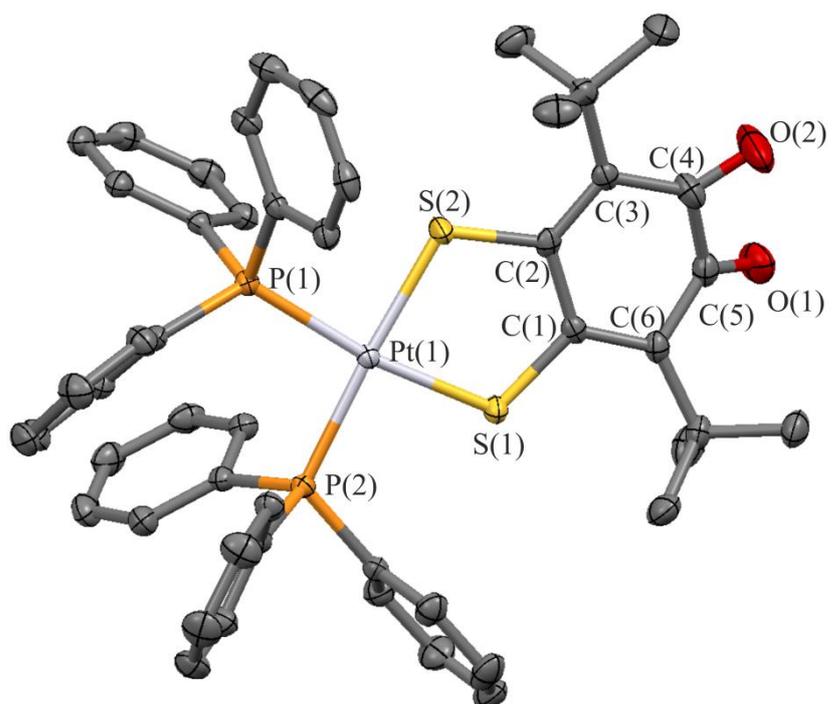


Рисунок 2.9. Кристаллическая структура комплекса **8**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

Однако, по сравнению с комплексом палладия, в молекуле **8** искажение *o*-хинонового узла выражено 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. Избранные параметры длин связей для образцов **7**, **7**·ТГФ и **8** представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Избранные параметры длин связей полиморфов **7**, **7**·ТГФ, **8**

	7	7 ·ТГФ	8
M(1) – P(1), Å	2.3411(5)	2.307(1)	2.3190(7)
M(1) – P(2), Å	2.3230(5)	2.322(1)	2.3078(7)
M(1) – S(1), Å	2.2707(5)	2.271(1)	2.2953(7)
M(1) – S(2), Å	2.2707(6)	2.287(1) [S(2)], 2.30(1) [S(2')] *	2.2971(7)
S(1) – M(1) – S(2), °	85.03(2)	85.58(4) [S(2)], 82.3(3) [S(2')]*	85.58(2)
P(1) – M(1) – P(2), °	98.71(2)	97.17(4)	97.93(2)
O(1)-C(5), Å	1.229(3) [O(1)], 1.289(8) [O(1')]*	1.229(5)	1.228(4)
O(2)-C(4), Å	1.224(3)	1.233(5)	1.231(4)
C(1)-C(6), Å	1.379(3)	1.368(6)	1.384(4)
C(1)-C(2), Å	1.493(3)	1.496(5)	1.512(4)
C(2)-C(3), Å	1.370(3)	1.370(5)	1.384(4)
C(3)-C(4), Å	1.453(3)	1.459(6)	1.455(4)
C(4)-C(5), Å	1.504(3)	1.527(6)	1.518(4)
C(5)-C(6), Å	1.454(3)	1.455(5)	1.467(4)
φ[O(1)-C(5)-C(4)-O(2)], °	39.6(3) [O(1)], 14.0(8) [O(1')]*	29.9(5)	37.3(4)

* Двойные значения приведены из-за структурного разупорядочивания атомов O(1) (**7**) и S(2) (**7**·ТГФ)

Сходство структурных параметров комплексов **7-8** также проявляется в ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Так, в ИК-спектре обращает на себя внимание полное соответствие сильной характеристической полосы при 1624 см⁻¹, соответствующей колебаниям карбонильной связи C=O (Рисунок 2.10).

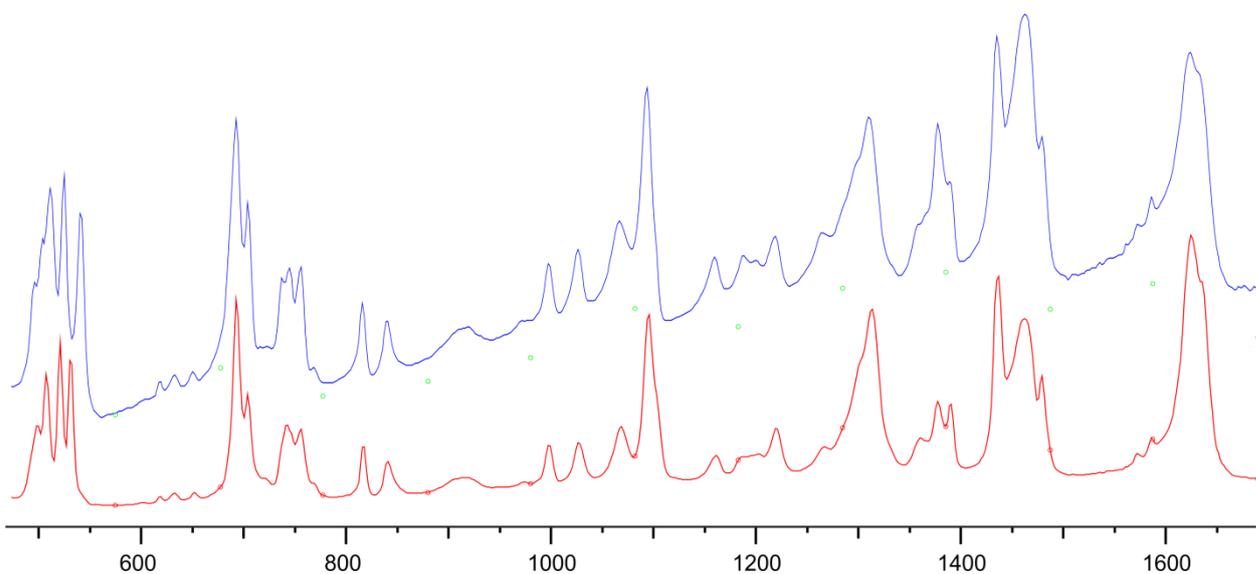


Рисунок 2.10. ИК-спектры комплексов **7** (красный) и **8** (синий) (вазелиновое масло)

В спектре ^1H -ЯМР соединений **7-8** присутствуют синглетные пики (1.09 м.д.), соответствующие протонам *tert*-бутильных групп. В ^{31}P -ЯМР соединения **8** имеет место гетероядерное спин-спиновое взаимодействие между магнитными ядрами фосфора ^{31}P и платины ^{195}Pt , в результате чего наблюдается сателлитное расщепление.

УФ-спектры соединений представлены на рисунке 2.11. Широкие линии с относительно низкой интенсивностью в области 500-700 нм ($\varepsilon=520 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda= 588 \text{ нм}$) и $\varepsilon=580 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda= 611 \text{ нм}$) в ТГФ для **7** и **8**, соответственно) являются характеристическими для *o*-хинонов и соответствуют электронному переходу $n\text{-}\pi^*$. Также характерные для *o*-хинонов узкие линии высокой интенсивности поглощения имеют максимум при 422 и 423 нм, соответственно, и отнесены к переносу электрона $\pi\text{-}\pi^*$ ($\varepsilon=19800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**7**), $\varepsilon=19900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**8**)).

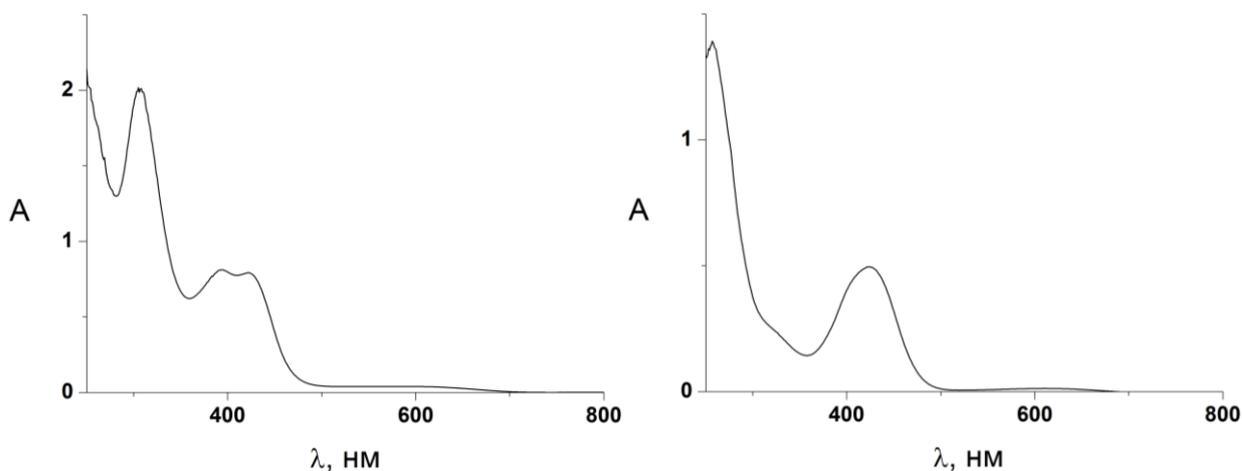
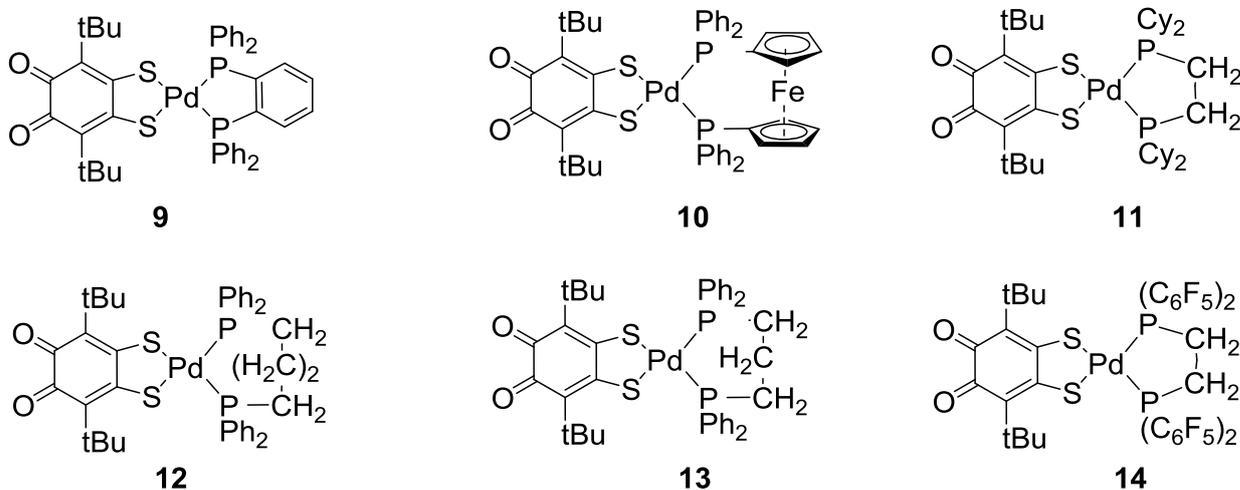


Рисунок 2.11. УФ-спектры комплексов **7** (слева) и **8** (справа)

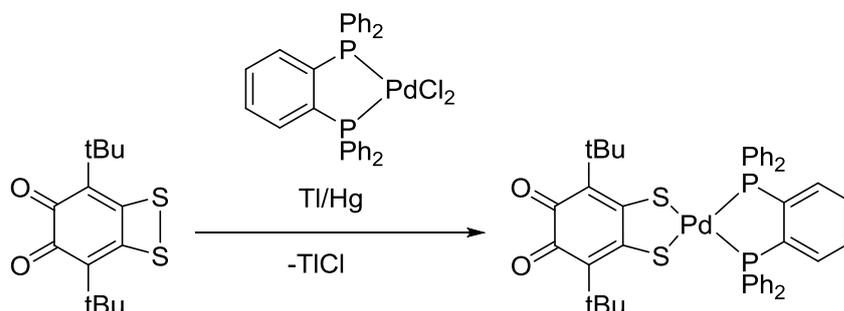
Ряд изучаемых комплексов палладия был расширен за счет использования бидентатных фосфиновых лигандов вместо PPh_3 : были синтезированы дитиолатные комплексы **9-14** (Схема 2.11).

Схема 2.11



Комплексы Pd^0 с хелатными дифосфинами крайне нестабильны, и их синтез осложняется невысокими выходами. Для исключения факторов, осложняющих синтез целевых соединений, были выбраны два альтернативных синтетических пути. Одним из подходов является взаимодействие лиганда ditQ с дихлоридом палладия, стабилизированного дифосфиновым лигандом, в присутствии восстановителя, роль которого исполняла таллиевая амальгама (Схема 2.12). Синтез *in one pot* сочетает в себе две последовательные стадии: образование *o*-семихинолята таллия, а затем обмен таллия на палладий. Мы полагаем, что вторая стадия сопровождается переносом металлоцентра на наиболее энергетически предпочтительный дитиолоновый сайт в клетке растворителя.

Схема 2.12



Реакция проводилась в ТГФ при комнатной температуре. Полноту превращения контролировали визуально: равномерная зеленая окраска раствора свидетельствует о полной конверсии исходных компонентов. Комплексы были выделены в кристаллическом виде.

Последующая перекристаллизация комплекса **9** из системы растворителей ТГФ-гексан позволила выделить монокристаллы, пригодные для рентгено-структурного анализа (Рисунок 2.12).

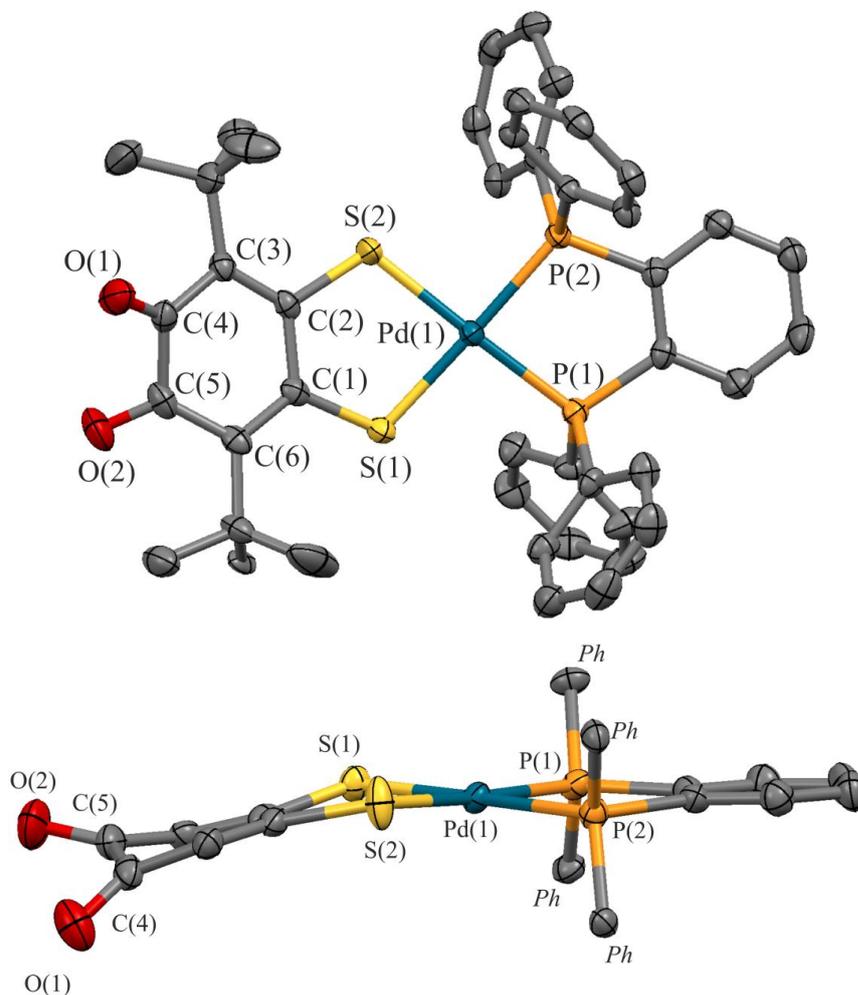


Рисунок 2.12. Кристаллическая структура комплекса **9** (вверху) и альтернативный вид, иллюстрирующий плоскоквадратную геометрию металлоцентра и искажение *o*-хинонового кольца (внизу). Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

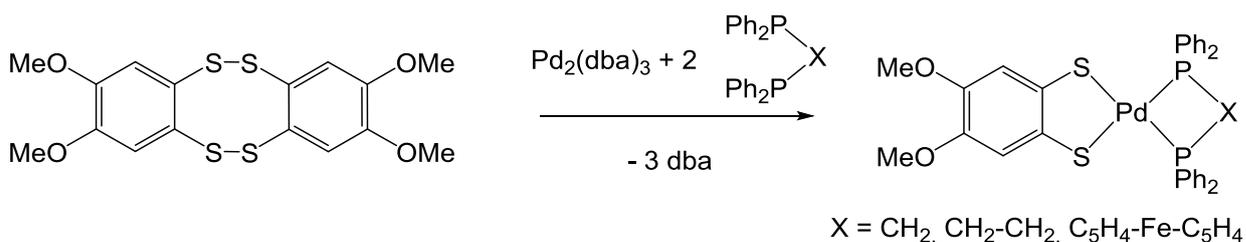
Согласно данным РСА, палладиевый центр окружен атомами фосфора и серы в плоскоквадратной геометрии, и параметры связей координационного узла типичны для подобных производных [112]. Валентный угол P (1) – Pd – P (2) для соединения **9** равен 86.19°.

При рассмотрении диоксоленового фрагмента молекулы стоит отметить, что шестичленный цикл, как и в случае соединения **7**, претерпевает сильное искажение. Так, торсионный угол O(2)-C(5)-C(4)-O(1) оказался равным 40.7°. Данная величина значительно превышает аналогичную для ранее представленного комплекса **7**. Тем не менее, цикл демонстрирует характерное для *o*-хинонов распределение одинарных и

двойных связей. Длины связей O(2)-C(5) и O(1)-C(4) равны 1.228(6) и 1.243(8), соответственно, что свидетельствует об их карбонильной природе, а также об *o*-хиноновой природе диоксоленового узла.

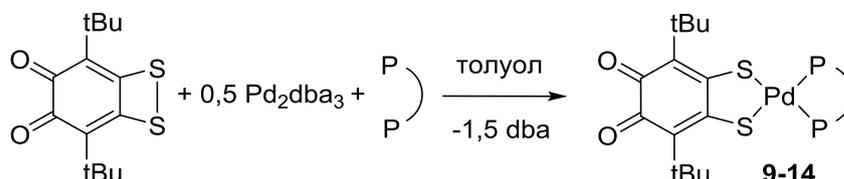
Второй применявшийся метод синтеза дитиолатных комплексов палладия основан на использовании в качестве источника Pd⁰ трис(дибензилиденацетон)дипалладия (Pd₂dba₃) (Схема 2.13). Данный метод был ранее описан научной группой Роусона и применялся для окислительного присоединения палладия к 1,2,5,6-тетратиоцинам [82, 83].

Схема 2.13



Лиганд ditQ смешивался с эквимольным количеством требуемого дифосфина и 0.5 эквивалентами Pd₂dba₃ (Схема 2.14). Реакция проводилась в толуоле, и комплексы **9-14** были выделены из реакционной смеси в виде порошков зеленого цвета, в то время как дибензилиденацетон оставался в маточном растворе. Структура комплекса **10** установлена методом РСА (Рисунок 2.13).

Схема 2.14



Монокристаллы соединения **10** были выделены из смеси растворителей ТГФ-толуол, охлажденной до -18°C. Согласно данным РСА, молекулы ТГФ и толуола включены в кристаллическую решетку образца в качестве сольвата. Валентный угол P (1) – Pd – P (2) равен 96.38°. Чрезвычайно большое значение торсионного угла O(2)-C(5)-C(4)-O(1), равное 48.65° свидетельствует о более сильном искажении диоксоленовой структуры. Альтернативный вид молекулы позволяет оценить масштаб искажений в кристаллической структуре: молекула является выгнутой от диоксоленового центра до периферического ферроценильного фрагмента. Объемные *tert*-бутильные группы имеют фиксированное положение в кристаллической структуре и расположены в позиции, минимизирующей стерическое взаимодействие с металлоцентром. Несмотря на существенные искажения, шестичленный цикл так же, как и в случае **7-9**, сохраняет *o*-хиноновую природу.

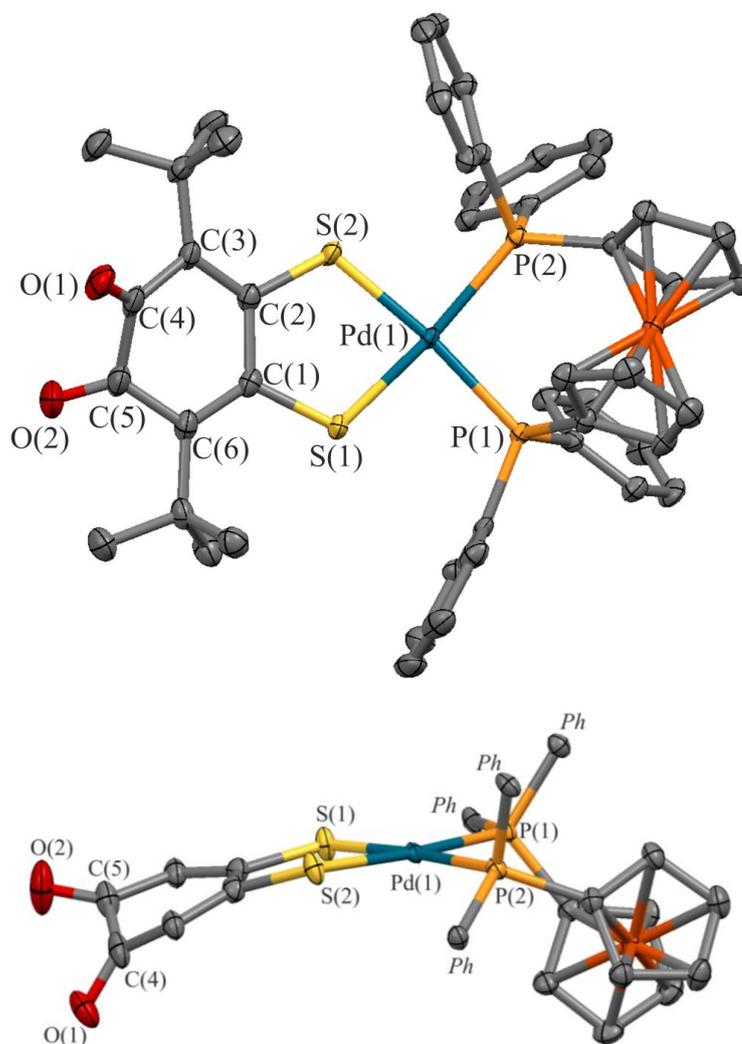


Рисунок 2.13. Кристаллическая структура комплекса **10** (вверху) и альтернативный вид, иллюстрирующий плоскоквадратную геометрию металлоцентра и искажение *o*-хинонового кольца (внизу). Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

Комплекс **11** был выделен при охлаждении реакционной смеси в ТГФ при -18°C (Рисунок 2.14). Согласно данным РСА, в кристаллической решетке присутствует молекула ТГФ в виде сольвата. В сравнении с соединениями **7-10**, в кристаллической структуре комплекса **11** проявляется минимальное искажение молекулы. Так, торсионный угол $\text{O}(2)\text{-C}(5)\text{-C}(4)\text{-O}(1)$ оказался равен 4.43° .

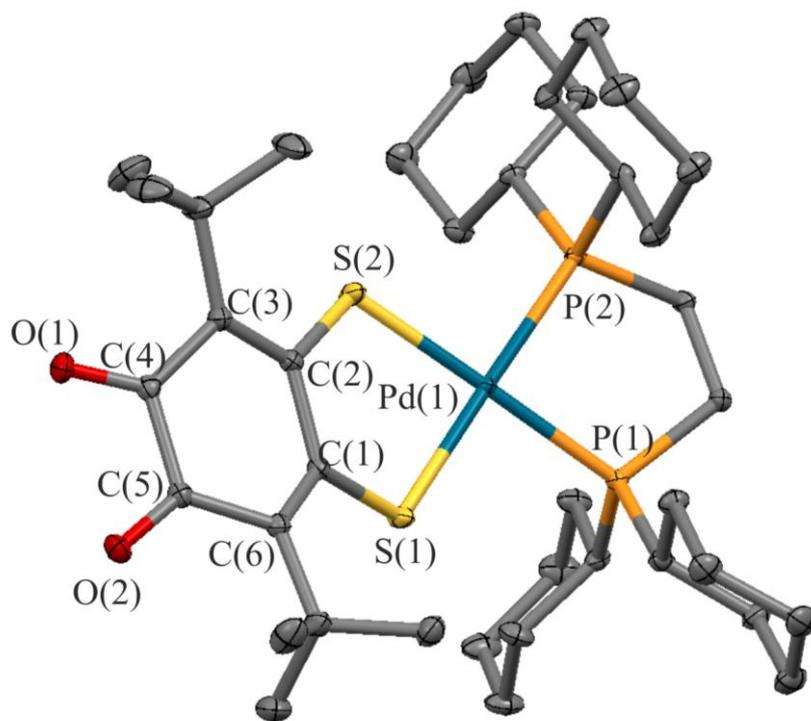


Рисунок 2.14. Кристаллическая структура комплекса **11**. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся.

Аналогично всем вышеприведенным примерам, палладиевый металлоцентр имеет плоско-квадратное окружение. Значение валентного угла P (1) – Pd – P (2) оказалось равным $86.19(3)^\circ$. Все четыре циклогексильных заместителя при атоме фосфора в кристаллической структуре имеют форму кресла. Избранные параметры связей соединений **9-11** представлены в таблице 2.5.

Комплексы (dppbu)Pd(SSditQ) (**12**), (dppp)Pd(SSditQ) (**13**) и (F-dppe)Pd(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 C=O варьируются в пределах $1611\text{-}1642\text{ см}^{-1}$.

Таблица 2.5. Избранные параметры связей соединений **9-11**

	9	10	11
Pd(1) – P(1), Å	2.2722(16)	2.3198(7)	2.2771(4)
Pd(1) – P(2), Å	2.2629(16)	2.3481(7)	2.2783(4)
Pd (1) – S(1), Å	2.2844(17)	2.2807(7)	2.3033(4)
Pd (1) – S(2), Å	2.2731(18)	2.2923(7)	2.3006(4)
S(1) – Pd (1) – S(2), °	85.60(6)	85.22(3)	85.780(15)
P(1) – Pd (1) – P(2), °	86.19(6)	96.38(3)	86.189(15)
O(2)-C(5), Å	1.228(6)	1.227(4)	1.226(2)
O(1)-C(4), Å	1.243(8)	1.222(4)	1.227(2)
C(1)-C(6), Å	1.366(7)	1.383(4)	1.381(2)
C(1)-C(2), Å	1.510(7)	1.510(4)	1.518(2)
C(2)-C(3), Å	1.370(8)	1.375(4)	1.378(2)
C(3)-C(4), Å	1.417(8)	1.465(4)	1.451(2)
C(4)-C(5), Å	1.496(9)	1.518(5)	1.546(2)
C(5)-C(6), Å	1.441(8)	1.457(4)	1.454(2)
φ [O(1)-C(4)-C(5)-O(2)], °	40.70	48.65	4.43

2.4. Региоизомерия 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. Синтез целевого соединения первоначально проводили по процедуре, включающей использование Pd₂dba₃. Неожиданно, ³¹P-ЯМР-мониторинг реакции в ТГФ указал на образование двух продуктов в соотношении, близком к эквимольному (Рисунок 2.15).

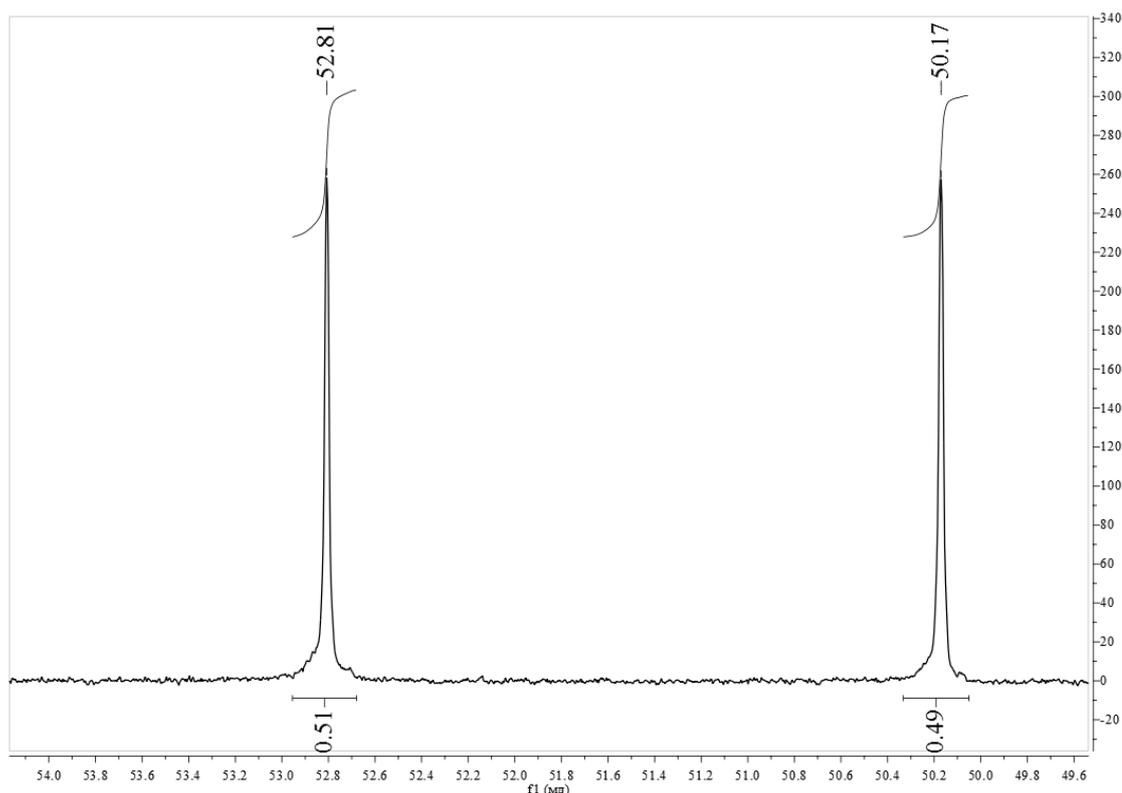
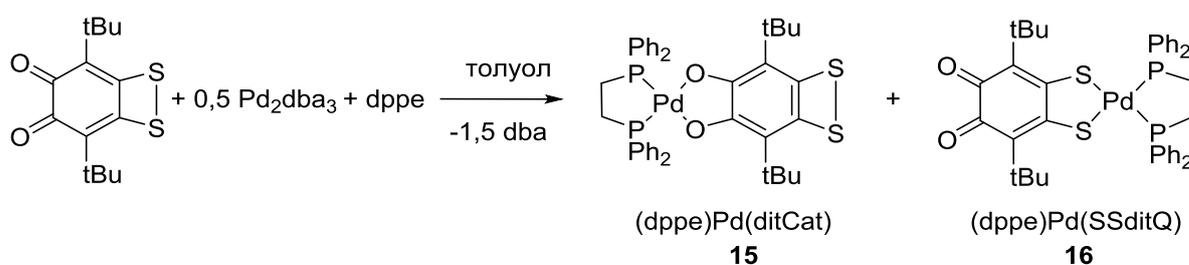


Рисунок 2.15. ^{31}P -ЯМР реакционной смеси: $\delta = 52.81$ (**15**), 50.17 м.д. (**16**)

Оба продукта полностью нерастворимы в толуоле, и проведение реакции в данном растворителе позволило выделить их механическую смесь в виде порошков зеленого и коричневого цвета. Последующий анализ смеси методом ^{31}P -ЯМР дополнительно подтвердил факт образования двух компонентов в эквимольном соотношении. 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 2.15).

Схема 2.15



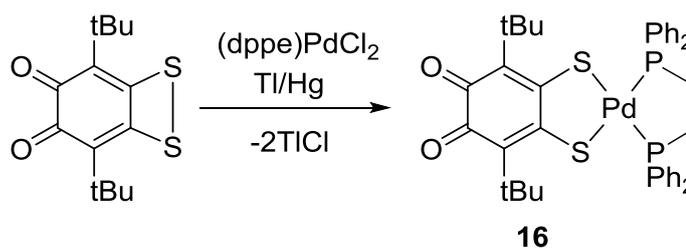
Таким образом, окислительное присоединение лиганда ditQ к палладию в присутствии 1,2-бис(дифенилфосфино)этана представляет собой уникальный пример

региоизомерии в координационной химии. Интригующей особенностью реакции образования изомеров является тот факт, что один и тот же металлофрагмент, оставаясь мягкой кислотой Льюиса, атакует как жёсткое, так и мягкое основание Льюиса в эквимольном соотношении и соизмеримой скоростью реакции.

Катехолатный изомер **15** в индивидуальном кристаллическом виде был выделен непосредственно из продуктов реакции, приведенной на схеме 2.15. При перекристаллизации реакционной массы из смеси растворителей ТГФ-толуол были получены монокристаллы **15** зелено-коричневого цвета.

Попытки последующего выделения дитиолатного изомера из той же реакционной смеси не увенчались успехом. Было установлено, что альтернативный синтетический путь, основанный на взаимодействии $(dppe)PdCl_2$ с лигандом ditQ в присутствии таллиевой амальгамы, приводит к преимущественному образованию дитиолата **16** (Схема 2.16). Кристаллизация продукта из раствора ТГФ при охлаждении до $-18^\circ C$ позволила выделить монокристаллы **16** зеленого цвета.

Схема 2.16



Кристаллическая структура катехолата **15** установлена методом РСА (Рисунок 2.16). В данном соединении палладиевый металлоцентр находится в плоскоквадратном окружении. Стоит отметить, что к настоящему времени структурно охарактеризованы лишь несколько катехолатов палладия с фосфиновыми лигандами: на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона, *о*-хлоранила [113] и 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона с мостиковым бис(дифенилфосфино)метаном [114].

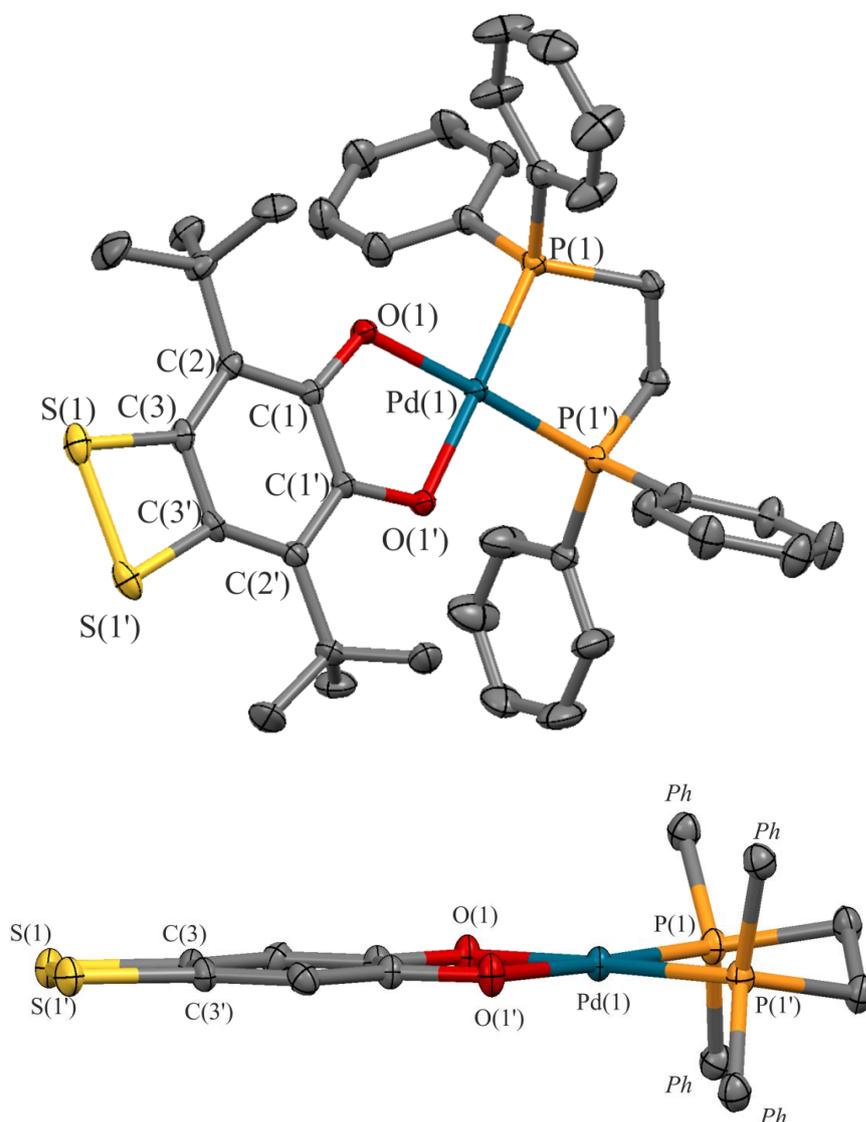


Рисунок 2.16. Кристаллическая структура катехолата **15** (вверху) и альтернативный вид, иллюстрирующий плоскоквадратную геометрию металлоцентра и искажение *o*-хинонового кольца (внизу). Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Pd(1)-O(1) 2.0132(13), Pd(1)-P(1) 2.2197(5), O(1)-C(1) 1.350(2), S(1)-C(3) 1.784(2), S(1)-S(1') 2.1331(11), C(1)-C(2) 1.407(3), C(1)-C(1') 1.429(4), C(2)-C(3) 1.400(3), C(3)-C(3') 1.400(4), O(1)-Pd(1)-O(1') 83.00(8), P(1)-Pd(1)-P(1') 86.40(3).

Согласно данным РСА, молекула имеет ось симметрии C_2 , проходящую через атом палладия. Длина связи Pd-O равна 2.013 Å, и данная величина соизмерима с аналогичными для представленных выше катехолатов палладия. Валентный угол P(1) – Pd – P(2) равен 86,40(3)°. Соединение **15** демонстрирует плоскую структуру шестичленного кольца, что подчеркивает его ароматические свойства, характерные для катехолатов. Практически все связи в ароматическом кольце имеют одинаковую длину

1.400-1.407 Å, а исключение составляет лишь связь C(1)-C(1'), находящаяся при атомах кислорода диоксоленового сайта, участвующего в координации: она увеличена до 1.428 Å. Дитиетный цикл молекулы не претерпевает кардинальных изменений своей структуры: длина связи S-S имеет значение 2.133 Å.

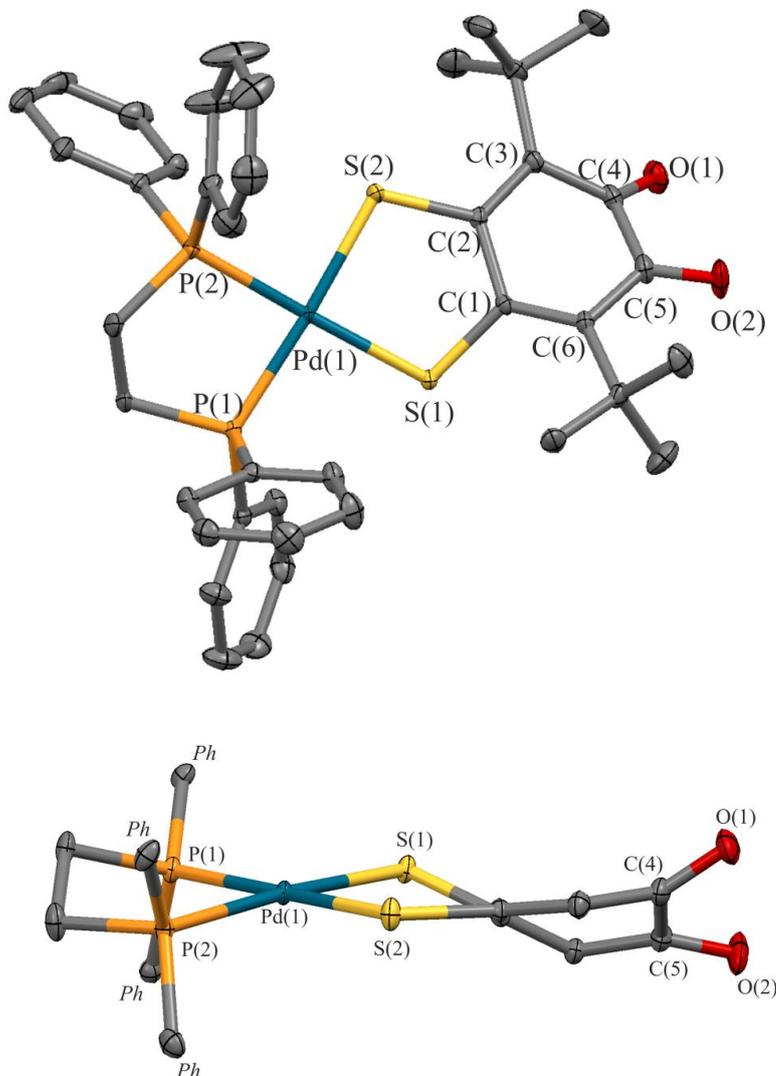


Рисунок 2.17. Кристаллическая структура дитиолата **16** (вверху) и альтернативный вид, иллюстрирующий плоскоквадратную геометрию металлоцентра и искажение *o*-хинонового кольца (внизу). Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приводятся. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Pd(1)-P(1) 2.2753(4), Pd(1)-P(2) 2.2836(4), Pd(1)-S(2) 2.2980(3), Pd(1)-S(1) 2.3026(3), S(1)-C(1) 1.7367(14), S(2)-C(2) 1.7457(14), O(1)-C(4) 1.2215(18), O(2)-C(5) 1.2298(19), C(1)-C(6) 1.3786(19), C(1)-C(2) 1.5108(19), C(2)-C(3) 1.3721(19), C(3)-C(4) 1.460(2), C(4)-C(5) 1.541(2), C(5)-C(6) 1.4540(19), S(1)-Pd(1)-S(2) 86.825(12), P(1)-Pd(1)-P(2), 84.346(13)

Данные рентгено-структурного анализа, полученные для дитиолатного комплекса **16**, свидетельствуют о плоскоквадратной геометрии координационного узла, характерной

для соединений палладия (Рисунок 2.17). Валентный угол P (1) – Pd – P (2) равен $84.346(13)^\circ$. Комплекс палладия **16** имеет кристаллическую структуру, близкую по параметрам к вышеописанным соединениям **7-11**: геометрия диоксоленового фрагмента молекулы претерпевает сильные искажения. Значение торсионного угла O(1)-C(4)-C(5)-O(2) превышает 24° . Вместе с тем, сохраняется *o*-хиноновая природа диоксоленового сайта. Так, длины связей O(1)-C(4) и O(2)-C(5) равны 1.221 \AA и 1.230 \AA , соответственно. В то же время, имеет место укорачивание длин связей C(2)-C(3) и C(1)-C(6), что свидетельствует о характерном для *o*-хинонов распределении одинарных и двойных связей в цикле.

Различия в строении региоизомерных комплексов **15-16** проявляются и в спектрах ЯМР и ИК. Так, в спектре дитиолатного производного проявляется характеристичная полоса высокой интенсивности при 1614 см^{-1} , соответствующая колебаниям карбонильной связи (Рисунок 2.18).

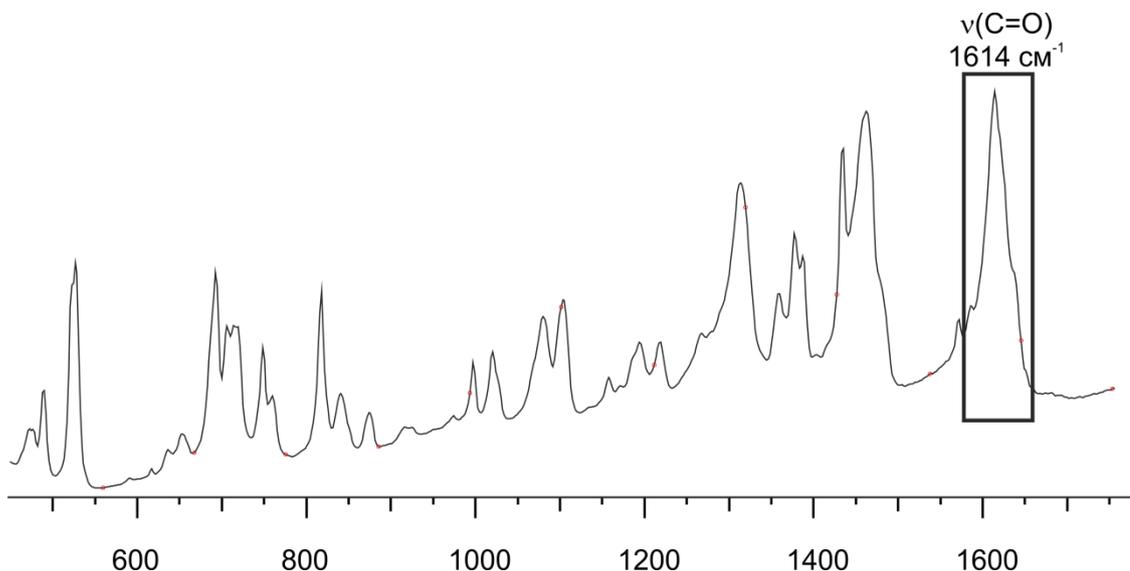


Рисунок 2.18. ИК-спектр комплекса **16** (вазелиновое масло)

В то же время, для катехолатного изомера в ИК-спектре отсутствуют полосы, характерные для *o*-хиноновой структуры. Напротив, появляется новая полоса средней интенсивности при 1256 см^{-1} , отвечающая колебаниям одинарной С-О связи (Рисунок 2.19).

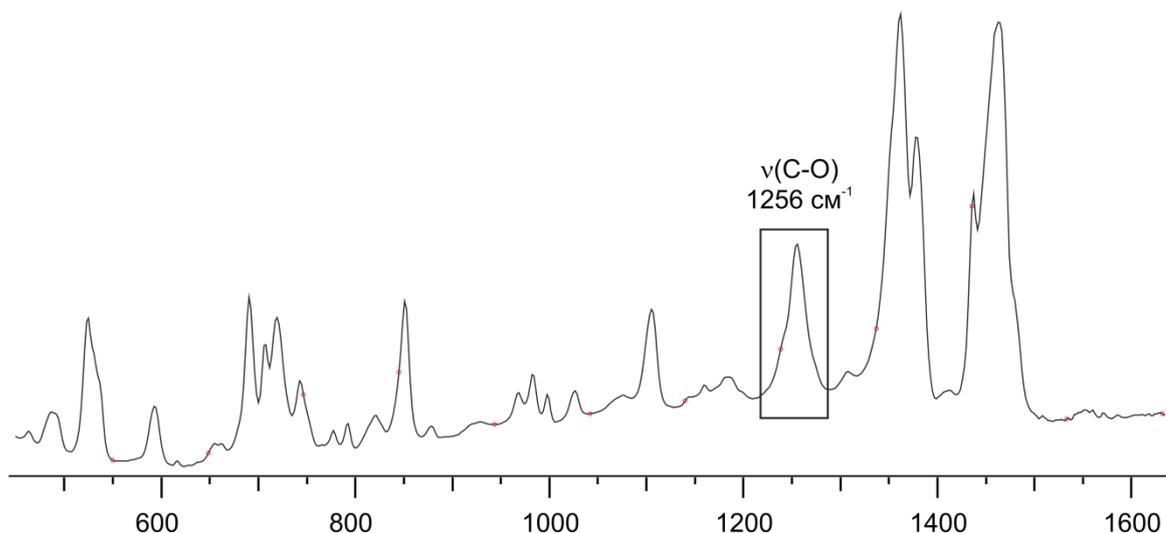


Рисунок 2.19. ИК-спектр комплекса **16** (вазелиновое масло)

Характерные отличия изомеров проявляются и в спектре ^{13}C -ЯМР. Так, дитиолат **16**, являющийся в то же время *o*-хиноном, имеет характерный сигнал при 187.28 м.д., свидетельствующий о наличии карбонильной группы. В то же время, в катехолатном изомере атомы углерода имеют сигнал при 161.66 м.д. Различия в спектрах ^1H -ЯМР региоизомеров наиболее явно проявляются в ароматической области: мультиплеты, относящиеся к мета-протонам фенильных колец фосфиновых лигандов находятся в интервале 8.11-8.21 для изомера **15** и 7.82-7.92 для изомера **16**.

С целью ответа на вопрос о причинах возникновения региоизомерии, были произведены квантово-химические расчеты с использованием различных приближений, направленные на оптимизацию геометрии комплексов, а также оценку их полной энергии. Результаты DFT-расчетов представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6. 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
		4.8
Pd(dppb)	M062X/def2tzvp	4.6
Pd(PPh ₃) ₂		3.4

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. 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 ΔE имеет близкие значения, что и для производных с металлофрагментом (dppr)Pd ($\Delta E = 3.4$ ккал/моль и 4.6 ккал/моль, соответственно) (Рисунок 2.20). Таким образом, более высокая термодинамическая стабильность дитиолатного изомера хорошо согласуется с теорией жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, вне зависимости от структуры фосфина.

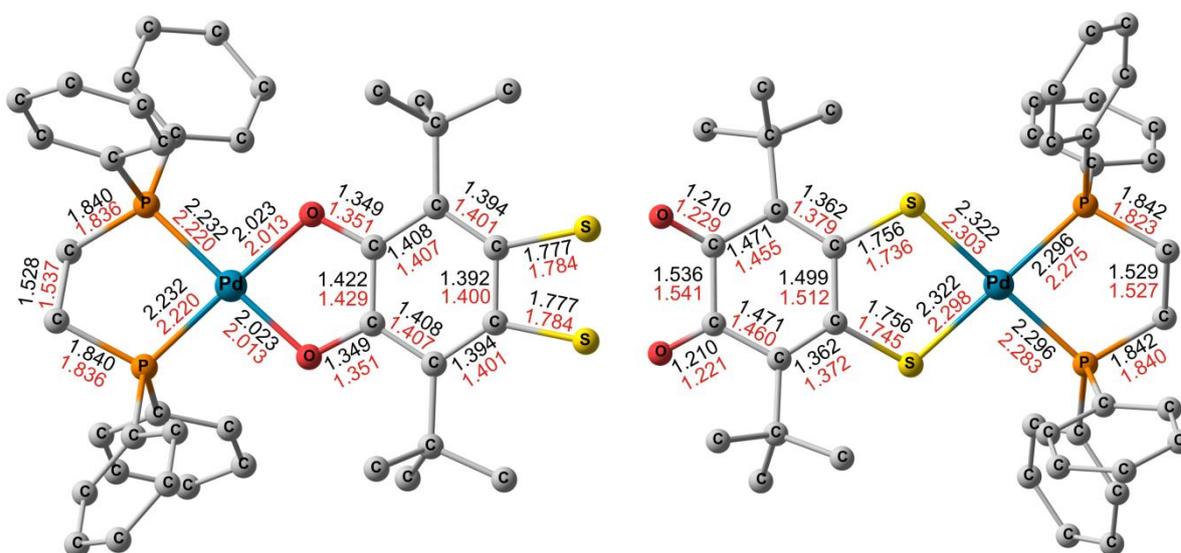
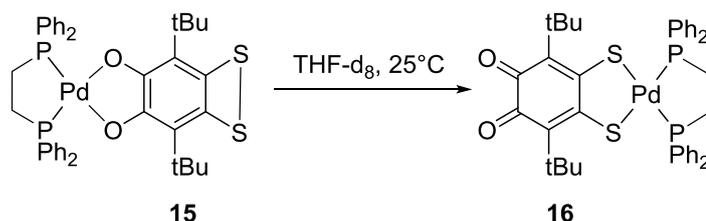


Рисунок 2.20. Оптимизированные геометрии комплексов **15** (слева) и **16** (справа) (M062X/def2tzvp). Черным отмечены параметры связей, полученные при оптимизации, красные - методом РСА. Длины связей указаны в Å, атомы водорода не приводятся.

Факт более высокой термодинамической стабильности дитиолатного изомера также имеет экспериментальное подтверждение: в растворе катехолат **15** медленно изомеризуется в соответствующий дитиолат **16** (Схема 2.17).

Схема 2.17



Методом ^1H -ЯМР спектроскопии для соединения **15** был проведен мониторинг реакции изомеризации во времени в ТГФ- d^8 . 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. Стек спектров представлен на рисунке 2.21.

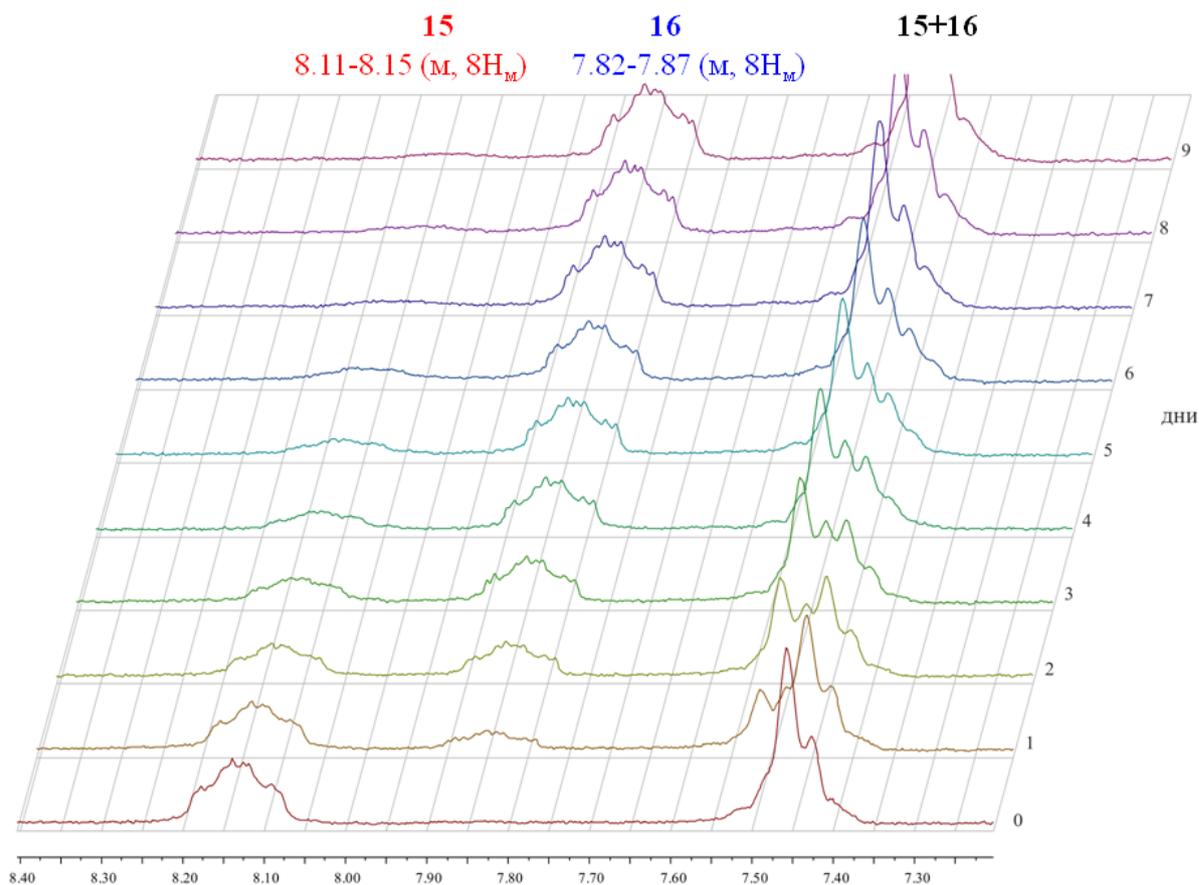


Рисунок 2.21. Стек спектров ^1H -ЯМР реакции изомеризации, 298 К

15 : 7.41-7.47 (м, $12\text{H}_{\text{O+П}}$), 8.11-8.15 (м, 8H_{M});

16 : 7.47-7.53 (м, $12\text{H}_{\text{O+П}}$), 7.82-7.87 (м, 8H_{M})

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**). Кривые зависимости концентраций от времени представлены на рисунке 2.22. Стоит отметить, что при попытках аналогичного мониторинга изомеризации дитиолатного изомера **16** образования метастабильного катехолатного изомера **15** не наблюдается.

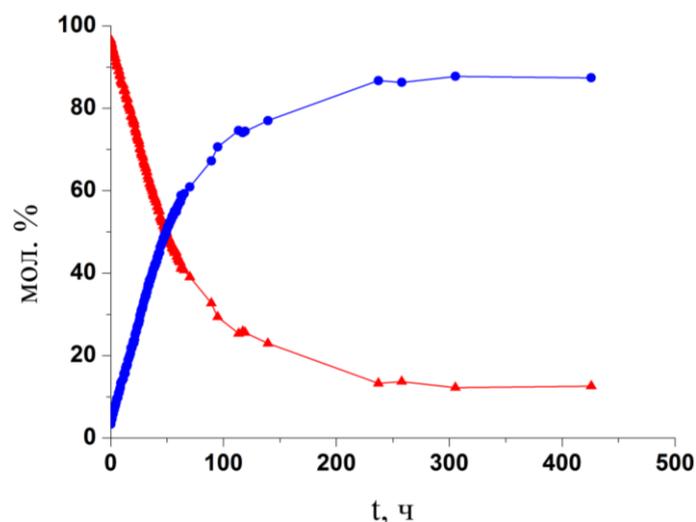
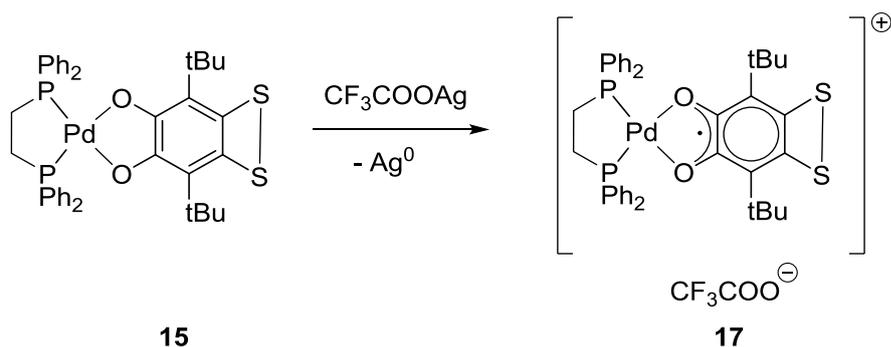


Рисунок 2.22. Изменение концентраций комплексов **15-16** во времени при изомеризации.

Стоит отметить, 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 2.18).

Схема 2.18

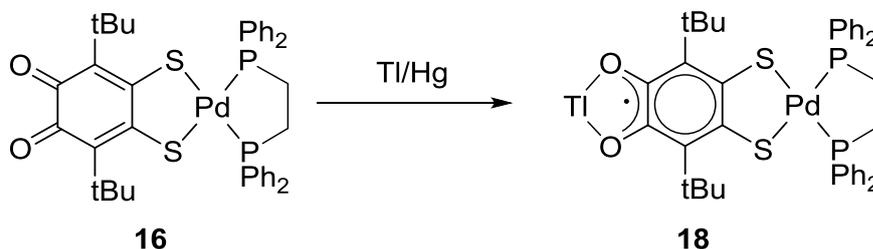


Аналогичная реакция для дитиолата **16** протекает деструктивно, с выделением исходного лиганда ditQ: в процессе реакции не были зафиксированы парамагнитные интермедиаты.

При взаимодействии дитиолатного изомера **16** с таллиевой амальгамой имеет место одноэлектронное восстановление диоксоленового сайта, сохраняющего *o*-хиноновую природу. Мониторинг реакции с помощью ЭПР-спектроскопии позволил зафиксировать

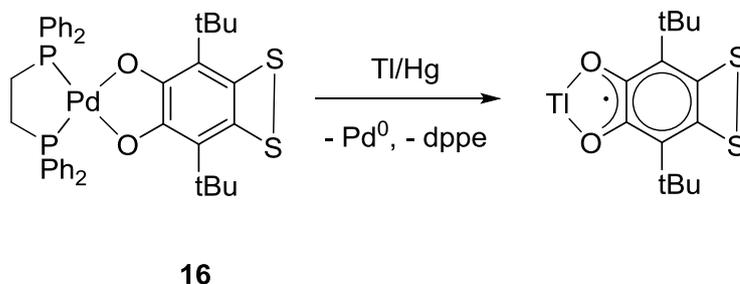
образование гетеробиметаллического соединения **18** (Схема 2.19). Подробные данные о гетеробиметаллических соединениях приведены в разделе 2.5.2.

Схема 2.19



Изучение реакции восстановления катехолатного изомера **15** методом ЭПР позволило установить образование лишь монометаллического *o*-семихинолята таллия (Схема 2.20). В данном случае восстановление катиона палладия (II) является более предпочтительным, чем восстановление лиганда.

Схема 2.20

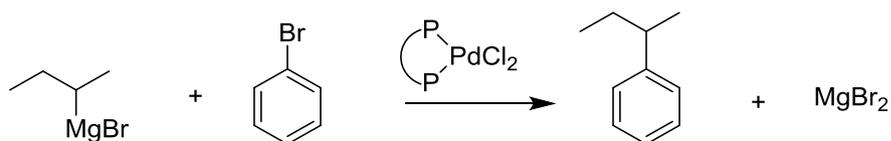


Анализируя возможные причины образования двух региоизомеров **15-16**, стоит сделать два промежуточных вывода:

- 1) Ключевую роль играет именно лиганд *dppe*: ни на одном близком по строению дифосфине феномен не воспроизводится.
- 2) Поскольку дитиолатный региоизомер является более стабильным, наиболее вероятным обоснованием формирования катехолатного региоизомера в реакции окислительного присоединения представляются кинетические факторы.

Особенности поведения бис(дифенилфосфино)этана в каталитических процессах были ранее отмечены в работах Хаяси (Т. Hayashi) и Кумады (М. Kumada) [115, 116]: так, комплекс палладия на основе *dppe* демонстрировал нулевую эффективность в реакции кросс-сочетания. Это свидетельствует о том, что химические процессы в координационной сфере палладия в сочетании с *dppe* могут быть заторможены (Схема 2.21).

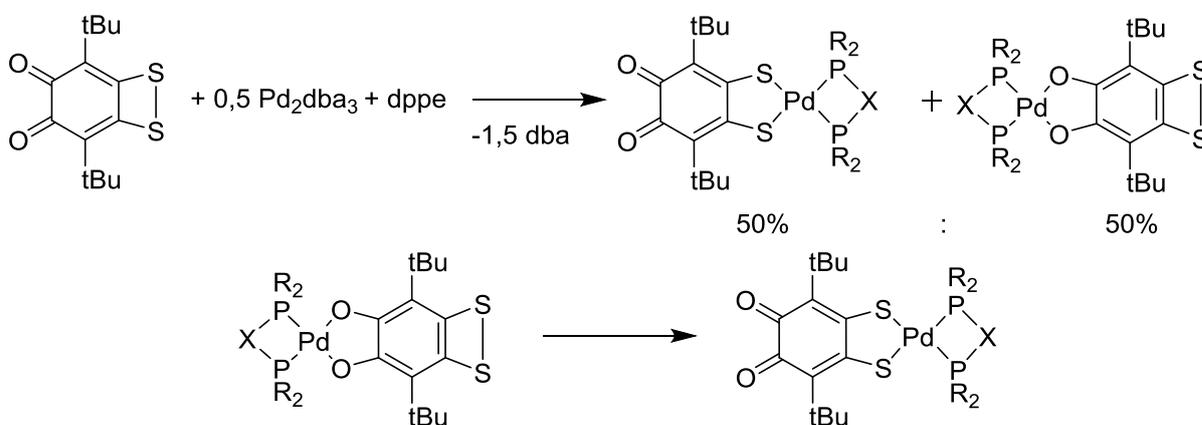
Схема 2.21



Эффективность катализатора:
 $\text{dppf} \gg \text{dppp} > \text{dppb} \gg \text{dppe}$

Таким образом, мы можем предположить, что координация палладия по дитиолоновому сайту в присутствии дифосфинов является двухступенчатым процессом: на первой стадии образуется смесь близких по энергии региоизомеров, а последующая изомеризация катехолата в дитиолат является лимитирующей стадией и в предельном случае может проходить несколько дней (Схема 2.22).

Схема 2.22

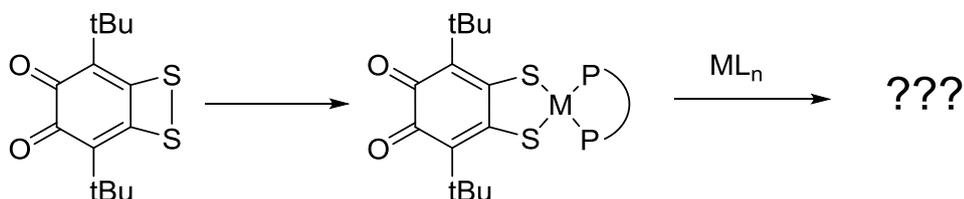


Скорость изомеризации: $\text{dppf} \gg \text{dppb} > \text{dppp} \gg \text{dppe}$

2.5. Влияние присоединенного металлофрагмента на химическое поведение свободного центра моноядерных комплексов

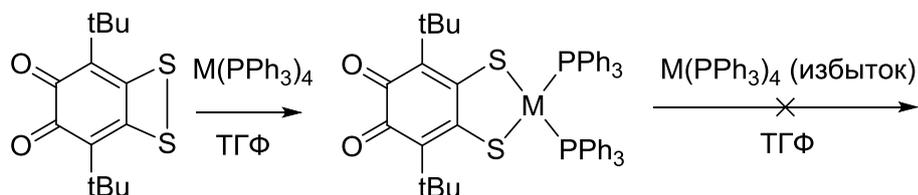
Резюмируя вышеописанные результаты, следует отметить, что все моноядерные *o*-семихиноновые, катехолатные и дитиолатные комплексы **1-16** содержат в своей структуре вакантный координационный сайт. В связи с этим, интересной представляется оценка влияния присоединенного металлофрагмента на химическое поведение свободного центра в дальнейших реакциях с металлами (Схема 2.23).

Схема 2.23



Первоначальный мониторинг показал, что взаимодействие *o*-хинона с избытком тетраакис(трифенилфосфин)палладия и тетраакис(трифенилфосфин)платины не приводит к образованию гомобиядерных соединений (Схема 2.24), несмотря на то что комплексы $M(PPh_3)_4$ ($M = Pd, Pt$) способны реагировать с *o*-хлоранилом [113] и 3,6-ди-*tert*-бутил-1,2-бензохиноном [117] с образованием соответствующих катехолатных комплексов.

Схема 2.24



2.5.1. Электрохимические свойства дитиолатных и катехолатного комплексов палладия и платины

Исследуемые металлокомплексы содержат в своей структуре несколько редокс-активных центров (переходный металл, диоксоленовый и дитиоленовый фрагменты), в связи с чем несомненный интерес представляют их электрохимические свойства: стадийность переноса электрона, природа интермедиатов, образующихся в ходе редокс-превращений.

В рамках работы применялись следующие методы исследования электрохимического поведения комплексов:

- 1) Циклическая вольтамперометрия в растворе ДМФА.
- 2) Циклическая вольтамперометрия с изготовлением угольного пастового электрода.
- 3) ЭПР-спектроскопия в электрохимической ячейке.

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. (Рисунок 2.23.) Интерпретируя полученные данные, следует отметить, что координация металлофрагмента на дитиоленовую 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. В окислительной области проявляются квазиобратимые двухэлектронные пики при потенциалах 0.95 В и 1.13 В.

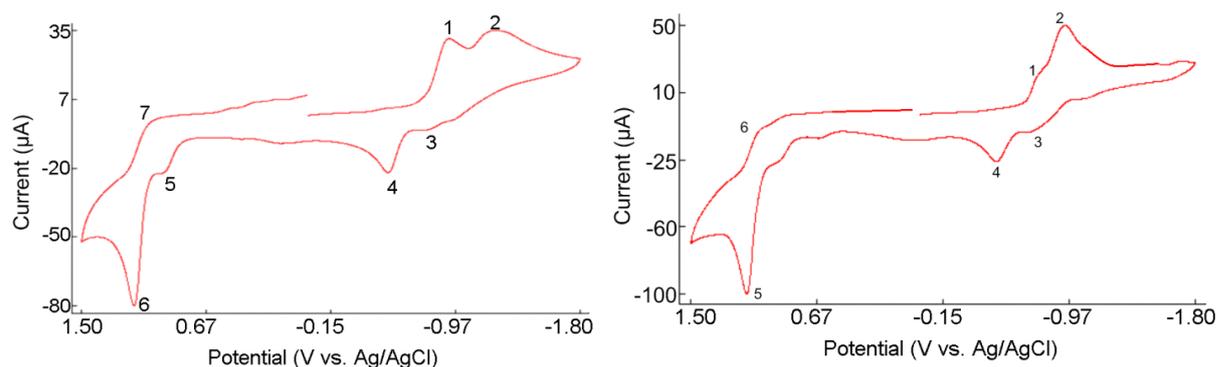
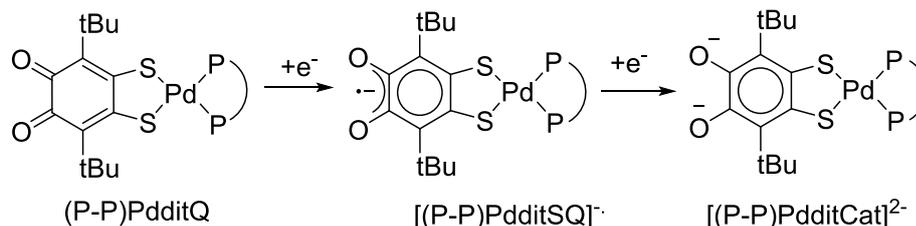


Рисунок 2.23. Кривые ЦВА комплексов **7-8** в ДМФА

В восстановительной области комплексы палладия **9-14** претерпевают три редокс-перехода. Из них два перехода являются лиганд-центрированными (P-P)PdditQ – [(P-P)PdditSQ]⁻, [(P-P)PdditSQ]⁻ – [(P-P)PdditCat]²⁻ (Схема 2.25), третья волна на кривой восстановления соответствует процессу на палладиевом центре Pd^{II/0}. Потенциалы восстановления дитиолатных комплексов представлены в таблице 2.7.

Схема 2.25



Идентифицировать обе волны восстановления в случае комплекса **9** представилось возможным лишь с применением твердофазной циклической вольтамперометрии на углеродном пастовом электроде. Для приготовления пасты использовалась фосфониевая ионная жидкость [(Bu₃P)(C₁₀H₂₁)]⁺BF₄⁻ [118].

Установлено, что потенциал первой волны восстановления комплексов **7, 9-14, 16** варьируется в зависимости от природы фосфинового лиганда и в предельном случае смещается на 0.54 В относительно аналогичной величины для исходного *o*-хинона ditQ. В то же время, вторая волна восстановления носит необратимый характер. Значения потенциалов двухэлектронного восстановления палладия Pd(II) – Pd(0) варьируются в пределах (-2.68) – (-2.82) В.

Таблица 2.7. 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> *	<i>-0.96</i> *	<i>-1.50</i> *	-

* Курсивом выделены литературные данные [98]

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 (Схема 2.26). Установлено, что дитиолатные комплексы палладия и платины проявляют наименьшую акцепторную способность в ряду известных функционализированных 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-хинонов (Таблица 2.8).

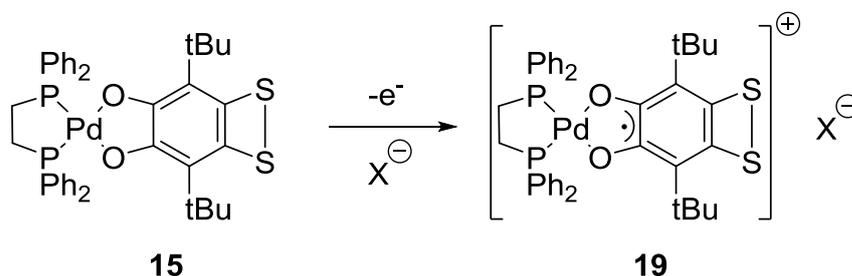
Таблица 2.8. Значения первых потенциалов восстановления функционализированных 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-хинонов (vs Ag/AgCl)

	4,5-Cl ₂ -3,6-Q	ditQ	3,6-Q	EG-Q	(P-P)Pd(SSditQ)
$-E_1^{\text{red}}$, В vs Ag/AgCl	0.26	0.37	0.39	0.66	0.74-0.92

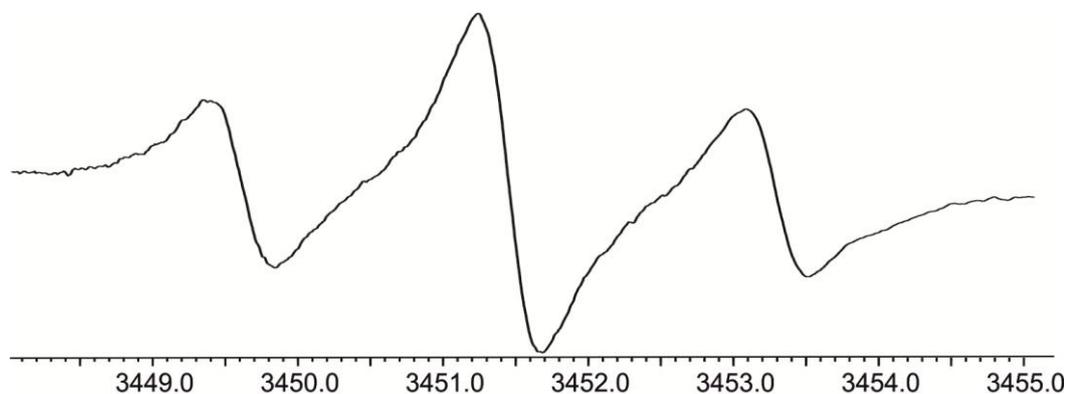
Комплекс **15** является катехолатом, и его электрохимические свойства значительно отличаются, в сравнении с рядом дитиолатных комплексов. Так, электрохимическое восстановление комплекса является необратимым и протекает при -2.07 В. Также, согласно данным ЦВА, окисление соединения **15** протекает в две стадии ($E_1 = -0.35$ В,

$E_2 = -0.28$ В). Моноокисленной форме соответствует катион-радикальная частица *o*-семихинолята палладия **19** (Схема 2.26).

Схема 2.26



Строение катион-радикального аддукта **19** было подтверждено методом ЭПР-спектроскопии в электрохимической ячейке. Сверхтонкая структура спектра ЭПР обусловлена расщеплением неспаренного электрона на двух эквивалентных ядрах фосфора ^{31}P (Рисунок 2.24). Параметры спектра ЭПР: $g = 2.0021$, $a(2xP) = 1.8$ Гс.

Рисунок 2.24. Спектр ЭПР катион-радикального аддукта **19**. $g = 2.0021$, $a(2xP) = 1.8$ Гс

Дитиолатные комплексы **7-14**, **16** также претерпевают электрохимическое окисление при 0.35-0.57 В. Для комплекса $(\text{dppf})\text{Pd}(\text{SSditQ})$ (**10**) наблюдается дополнительная волна при 0.65 В, которая может быть интерпретирована, как окисление ферроценильного фрагмента, находящегося в структуре фосфинового лиганда.

Интересно, что при мониторинге электрохимического окисления дитиолатного комплекса **9** с помощью ЭПР-спектроскопии удалось зафиксировать сигнал, близкий по параметрам для *o*-семихинонового комплекса палладия **17**, представленного ранее (Рисунок 2.25). Параметры спектра ЭПР: $g = 2.002$, $a(2xP) = 1.9$ Гс.

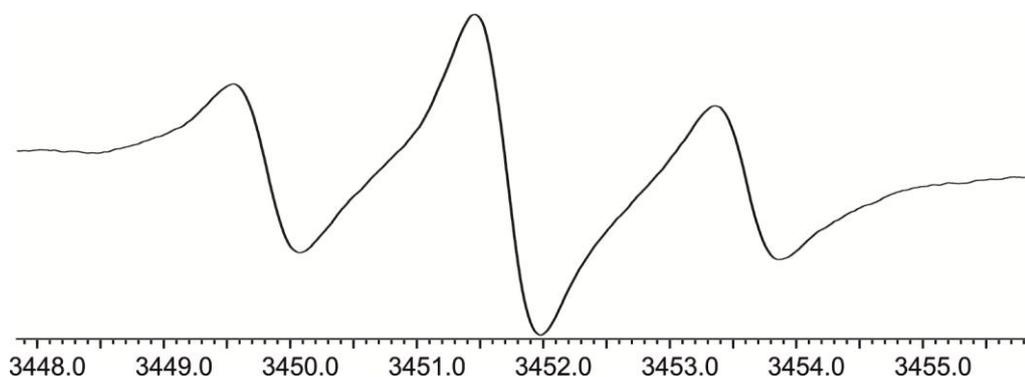
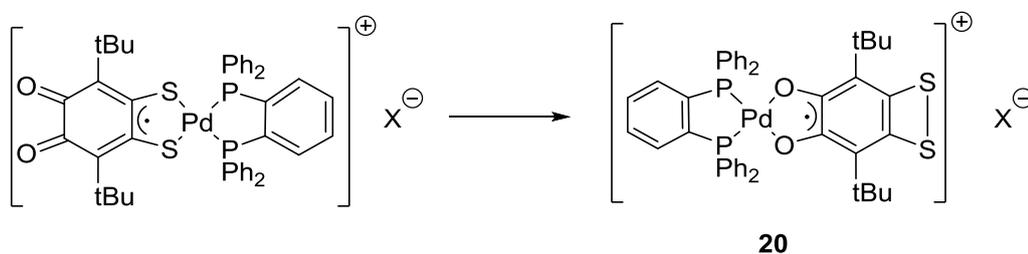


Рисунок 2.25. Спектр ЭПР соединения **20**. $g = 2.002$, $a(2xP) = 1.9$ Гс

Образование *o*-семихинолята палладия **20** может быть обусловлено диффузией продукта электрохимического окисления из приэлектродного пространства и последующей его изомеризацией (Схема 2.27).

Схема 2.27

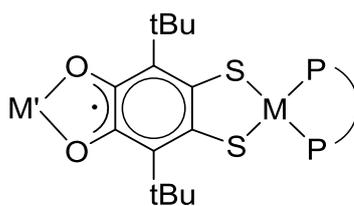


Благодаря электрохимическим исследованиям установлено, что координация металлофрагмента на дитиолоновый сайт лиганда существенно снижает акцепторную способность диоксоленового узла: дитиолатные комплексы проявляют наименьшую акцепторную способность в ряду известных функционализированных 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-хинонов. Дополнительно необходимо отметить, что, несмотря на уникальный феномен образования двух региоизомеров **15-16**, редокс-свойства полученного дитиолата **16** близки к его структурным аналогам **7-14**. Более того, при электрохимическом окислении дитиолатного комплекса **9** также зафиксировано явление миграции металлоцентра с дитиолонового на диоксоленовый сайт.

2.5.2. 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 металло-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 2.28).

Схема 2.28



21-35

Параметры спектров представлены в таблице 2.9. Необходимо отметить, что представленные гетеробиметаллические производные **21-34** были изучены только в растворе: попытки кристаллизации соединений не увенчались успехом в связи с их высокой лабильностью.

Изучение соединений методом ЭПР позволило установить, что неспаренный электрон расщепляется на двух эквивалентных ядрах фосфора ^{31}P фосфиновых лигандов, координированных на атом металла M дитиолонового сайта 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 [98]. 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**), соответственно. Характер распределения спиновой плотности в биядерных *o*-семихинолятах таллия **18**, **31-33** с хелатно-фосфиновыми лигандами аналогичен. В зависимости от природы фосфинового лиганда, константы сверхтонкого взаимодействия на ядре фосфора варьируются незначительно (1.1-1.5 Гс). Значения констант СТВ на ядрах таллия $^{203,205}\text{Tl}$ близки к аналогичной величине для соединения **21**. Типичный спектр для *o*-семихинолята таллия представлен на рисунке 2.26.

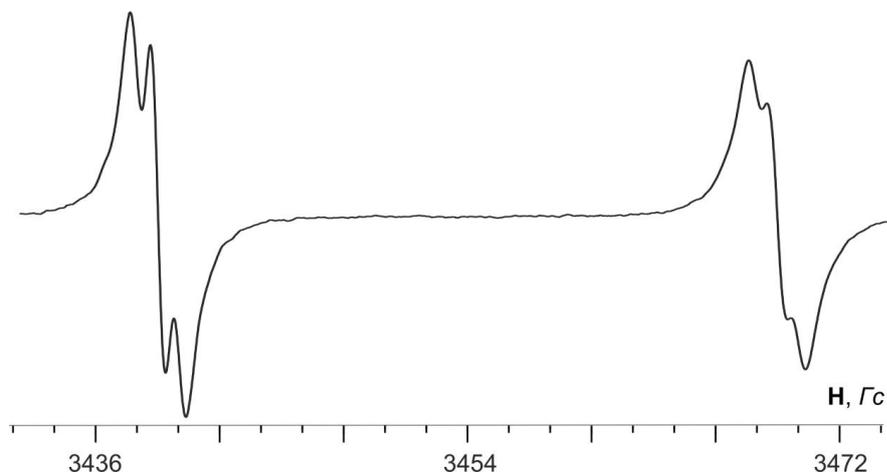


Рисунок 2.26. Спектр ЭПР соединения **18**: $g=1.9970$, $a(\text{Tl}) = 29.9$ Гс, $a(2\times\text{P}) = 1.0$ Гс

Таблица 2.9. Параметры изотропных ЭПР-спектров комплексов **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

Известно, что величина константы сверхтонкого взаимодействия на ядрах металлов M' в *o*-семихинолятах коррелирует с первым потенциалом восстановления *o*-хинонового лиганда [119]. Соответственно, низкие величины констант СТВ гетеробиметаллических *o*-семихинолятов косвенно подтверждают снижение окислительной способности диоксоленовой структуры при координации металла M на дитиолоновый сайт. Данный факт хорошо согласуется с результатами электрохимических измерений, показавших смещение редокс-потенциала **7-14**, в сравнении с ditQ.

Последующее восстановление *o*-семихинолятов **21** и **24** избытком таллиевой амальгамы не приводит к образованию соответствующих катехолатов: процесс сопровождается деструкцией палладиевого металлоцентра. Таким образом, распространенный путь препаративного синтеза *o*-семихинолятов таллия [99], включающий восстановление *o*-хинона избытком таллиевой амальгамой до катехолата (Схема 2.3 в разделе 2.1) и последующее взаимодействие с эквимольным количеством *o*-хинона, также недоступен и для **7-14**.

Относительно высокое содержание магнитного ^{195}Pt в природной смеси изотопов платины позволяет в соединениях **24-26** наблюдать дополнительное сателлитное расщепление. ЭПР-спектр, наиболее ярко отражающий данное явление, зарегистрирован для *o*-семихинолята калия **25**. (Рисунок 2.27).

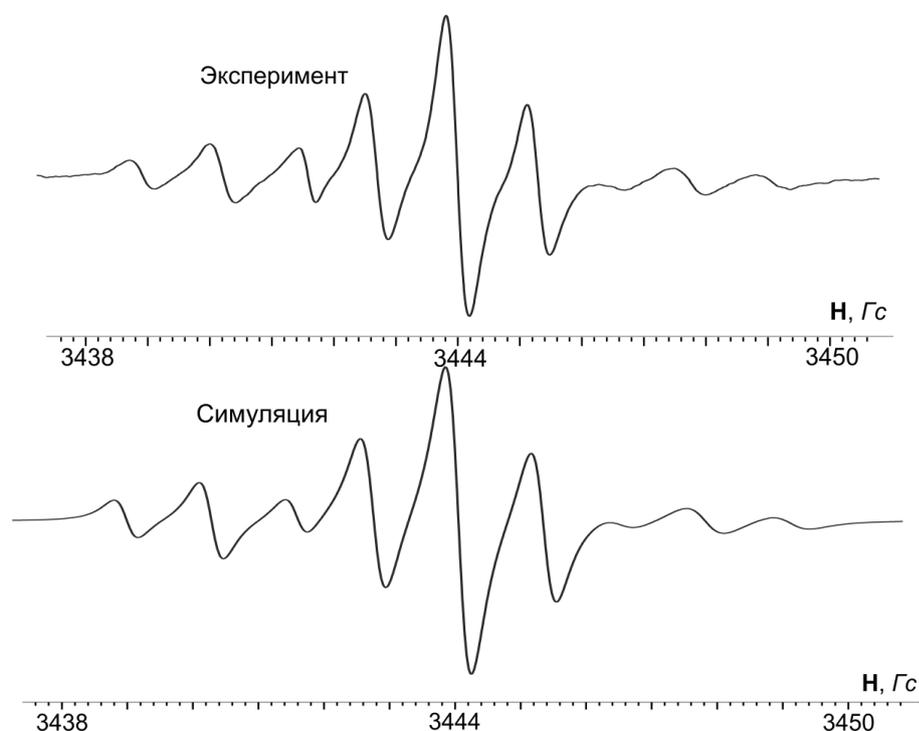
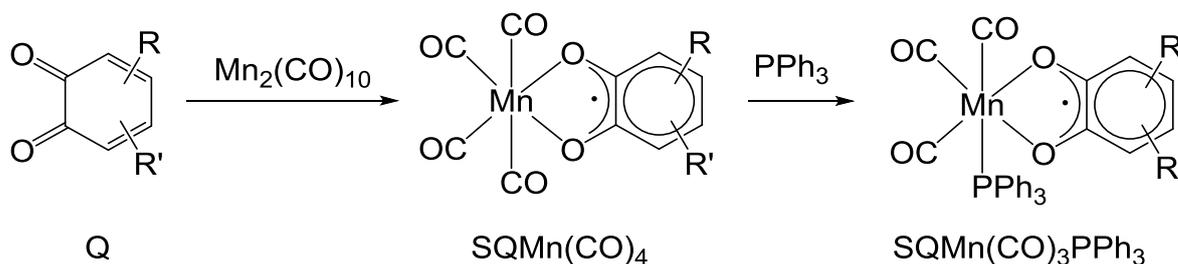


Рисунок 2.27. Экспериментальный (вверху) и симулированный (внизу) спектры ЭПР соединения **25** в ТГФ

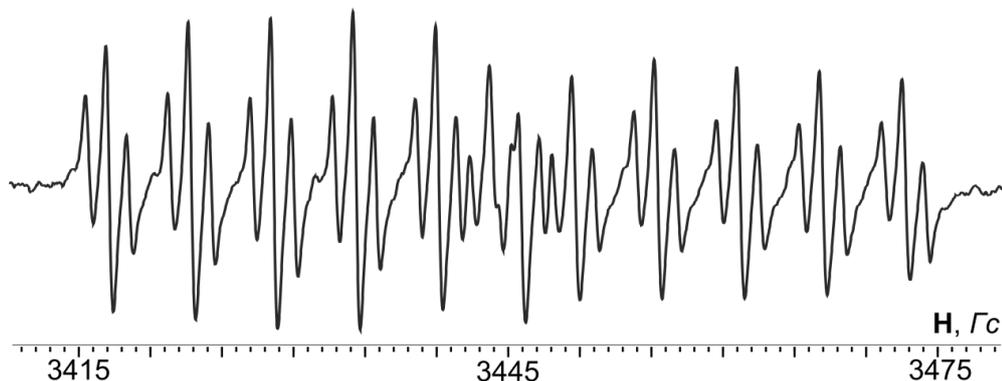
Помимо основного триплета, относящегося к расщеплению неспаренного электрона на ядрах фосфора, в спектре наблюдается дублет триплетов, благодаря дополнительному расщеплению на ядрах платины ^{195}Pt (содержание 33.8% в природной смеси изотопов, $I = 1/2$, $a_{\text{Pt}} = 7.4$ Гс). Наблюдаемое неоднородное анизотропное уширение компонент типично для платиновых комплексов [117]. При сравнении константы сверхтонкого взаимодействия на ядре платины в биядерном производном **25** и известных из литературы платиновых *o*-семихинолятов, где атом платины расположен в непосредственной близости от неспаренного электрона локализованного на диоксоленовом сайте, необходимо отметить, что значение константы отличается менее, чем в 2 раза (12.7-13.2 Гс в *o*-семихинолятах платины) [117, 120]. Небольшое различие в константах подтверждает существенную делокализацию спиновой плотности в комплексах **24-26**, затрагивающую и дитиолоновый сайт.

Известно, что при взаимодействии *o*-хинонов с декакарбонилем димарганца в толуоле образуется комплекс состава $\text{SQMn}(\text{CO})_4$, а проведение аналогичной реакции с добавлением трифенилфосфина приводит к продукту $\text{SQMn}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ (Схема 2.29) [121].

Схема 2.29



При изучении реакции бис(трифенилфосфиновых) комплексов **7-8** с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ методом спектроскопии ЭПР единственным продуктом превращений был зафиксирован металлокомплекс состава $\text{SQMn}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ (Рисунок 2.28). Присутствие трифенилфосфина в растворе может быть объяснено его элиминированием из координационной сферы Pd и Pt. Последующая реакция замещения в координационной сфере марганца приводит к образованию производных **23** и **26** (Схема 2.30).



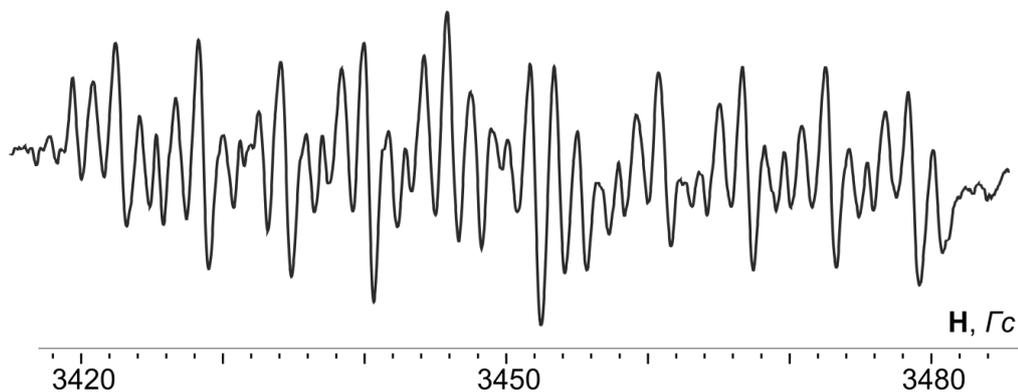
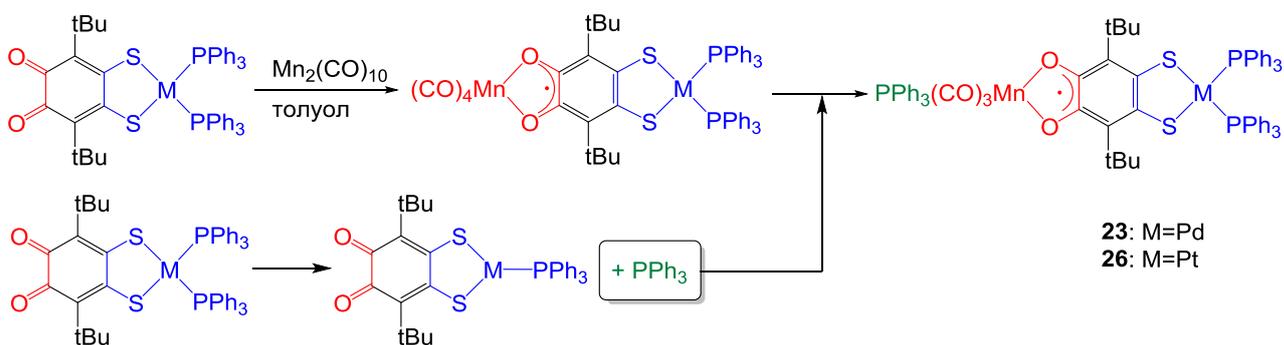


Рисунок 2.28. Изотропный спектр ЭПР комплексов **23** (вверху) и **26** (внизу) в толуоле

Схема 2.30



В отличие от **7-8**, бидентатные фосфины комплексов **9-10** не способны элиминировать из координационной сферы, и образование первичных аддуктов $SQMn(CO)_4$ (**27-28**) было зафиксировано методом ЭПР-спектроскопии (Рисунок 2.29).

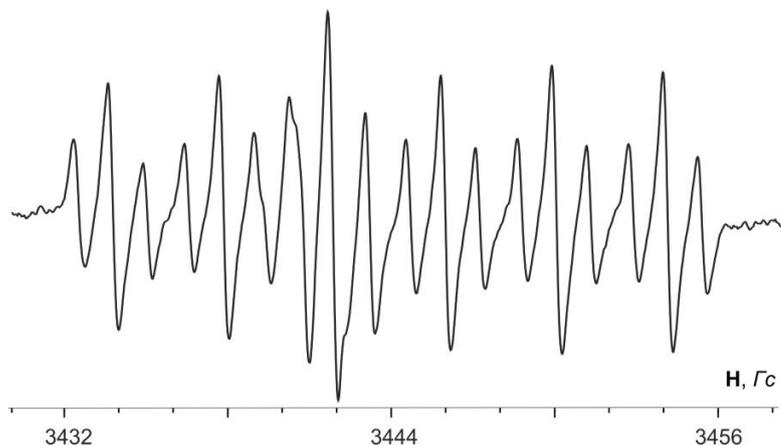
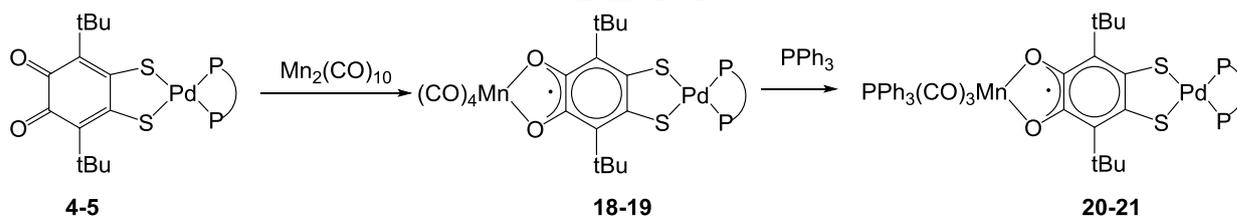


Рисунок 2.29. Изотропный спектр ЭПР комплекса **27** в толуоле

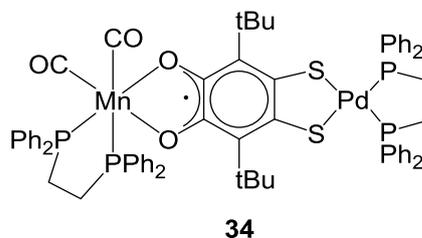
Дополнительное введение трифенилфосфина в реакционную смесь позволило наблюдать образование аддуктов **29-30** (Схема 2.31). Данные биядерные производные содержат в своей структуре не только два разных атома металла, но также и две разных фосфиновых молекулы, расположенных на противоположных сайтах бифункционального лиганда.

Схема 2.31



Добавление бидентатного фосфина *dppe* к реакционной смеси **16** и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ позволило зафиксировать образование аддукта **34**, в котором две CO-группы координационной сферы марганца замещаются бидентатным фосфином (Схема 2.32). Анализ ЭПР-спектра соединения **34** позволил зафиксировать два разных значения констант СТВ на ядрах фосфора, что свидетельствует о координации бидентатного фосфина на марганцевый металлоцентр в апикальной и экваториальной позиции относительно *o*-семихинонового лиганда.

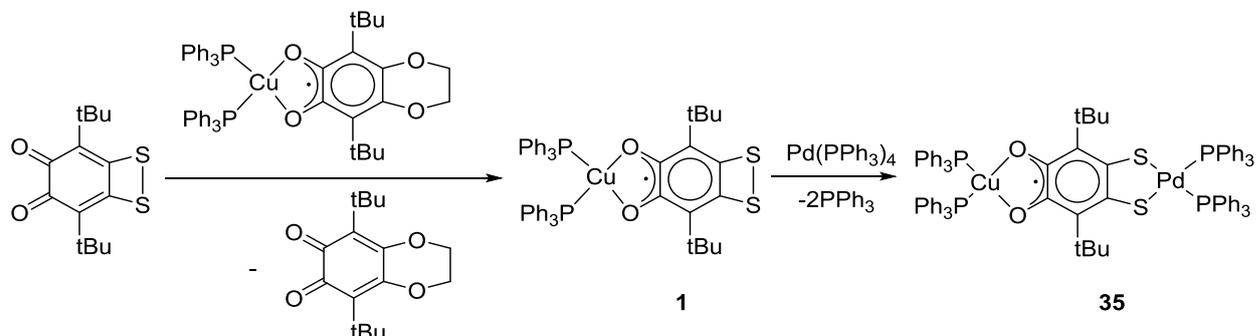
Схема 2.32



С использованием лиганда *ditQ* также были выделены и охарактеризованы два гетеробиметаллических металлокомплекса **35** и **36**. На примере биядерного медно-палладиевого производного **35** показано, что синтез целевых гетеробиметаллических производных может быть реализован двумя путями.

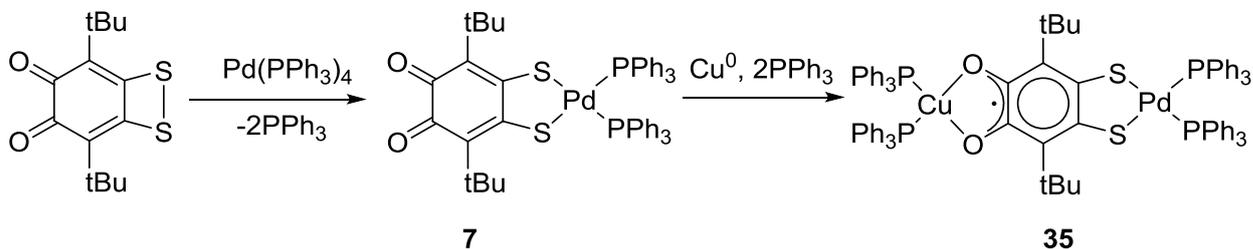
Первый путь заключается в получении *o*-семихинонового комплекса меди **1** и последующей активации дитиолонового сайта комплекса путем взаимодействия с тетраakis(трифенилфосфин)палладием (Схема 2.33).

Схема 2.33



Второй путь основан на первоначальной активации дитиолонового узла с образованием дитиолата **7**, который, в свою очередь может вступать в реакцию растворения металлической меди в присутствии трифенилфосфина (Схема 2.34).

Схема 2.34



В данном случае очевидно преимущество выбора первого синтетического пути, поскольку обе его стадии протекают в течение 30 минут, в то время как для завершения взаимодействия комплекса **7** с металлической медью в присутствии трифенилфосфина требуется несколько месяцев.

Биядерный комплекс **35** был выделен в кристаллическом виде. К сожалению, к настоящему времени получить монокристаллы, пригодные для РСА, не удалось.

ЭПР-спектр соединения **35** в растворе ТГФ представлен на рисунке 2.30.

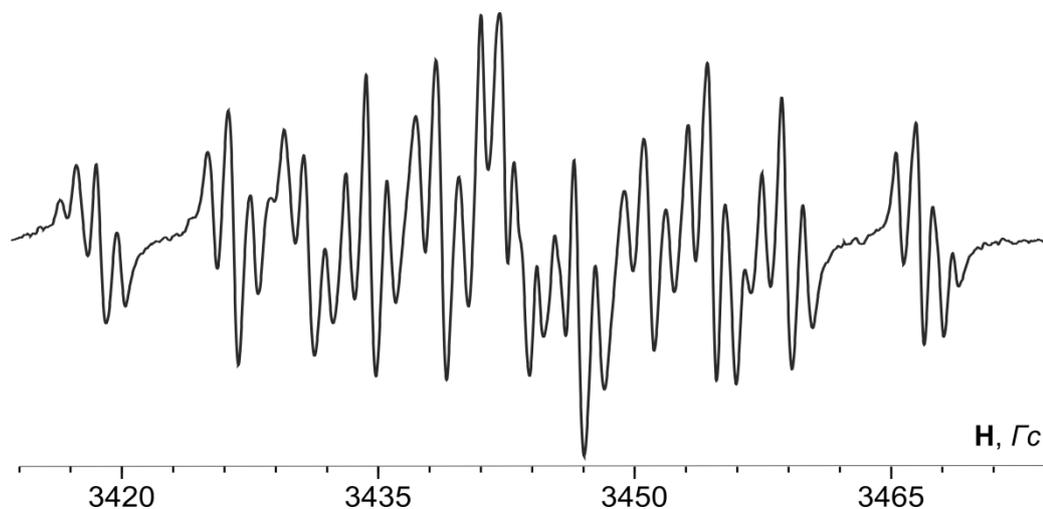
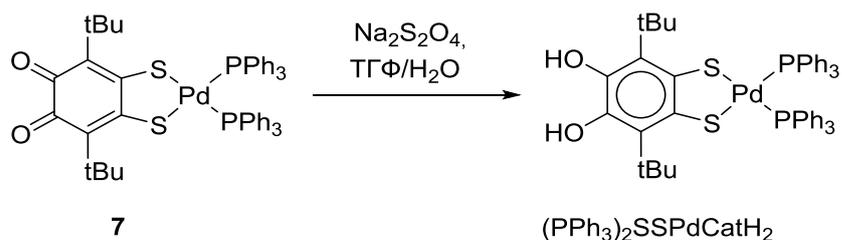


Рисунок 2.30. Изотропный спектр ЭПР комплекса **35** в ТГФ: $g = 2.0041$, $a(2xP) = 1.2$ Гс, $a(^{63}\text{Cu}) = 8.4$ Гс, $a(^{65}\text{Cu}) = 7.9$ Гс, $a(2xP) = 12.2$ Гс

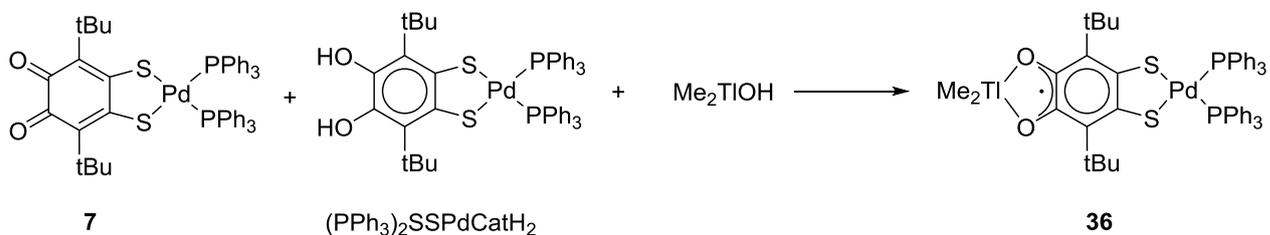
Восстановление дитиолатного комплекса **7** дитионитом натрия приводит к образованию соответствующего пирокатехина $(\text{PPh}_3)_2\text{SSPdCatH}_2$, крайне чувствительного к кислороду воздуха (Схема 2.35).

Схема 2.35



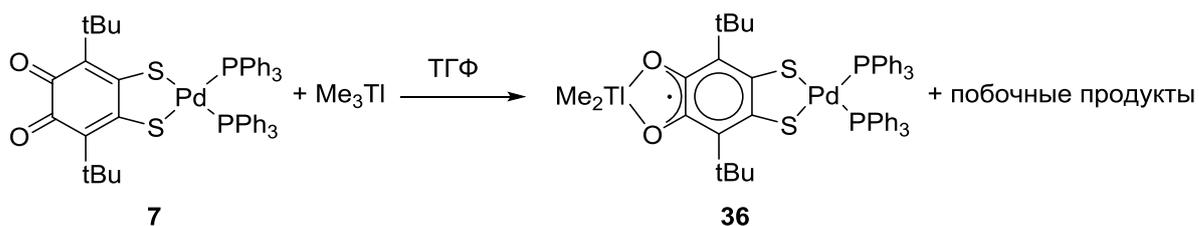
Пирокатехин $(\text{PPh}_3)_2\text{SSPdCatH}_2$ использовался в качестве одного из компонентов для получения производного **36**. Синтез гетеробиметаллического комплекса основывался на взаимодействии эквимольных количеств соединения **7**, пирокатехина **36** и гидроксида диметилталлия (Схема 2.36)

Схема 2.36



Альтернативным методом синтеза гетеробиядерного производного **36** может служить взаимодействие дитиолата палладия **7** с триметилталлием. (Схема 2.37) Однако эффективность данного метода значительно ниже, поскольку образующийся в процессе метильный радикал способен вступать в дальнейшие неконтролируемые реакции с образованием побочных продуктов.

Схема 2.37



Строение полученного соединения **36** было установлено методом ЭПР-спектроскопии. Аналогично производным **21**, наблюдается расщепление неспаренного электрона на двух ядрах фосфора диоксоленового центра, а также ядрах таллия (Рисунок 2.31).

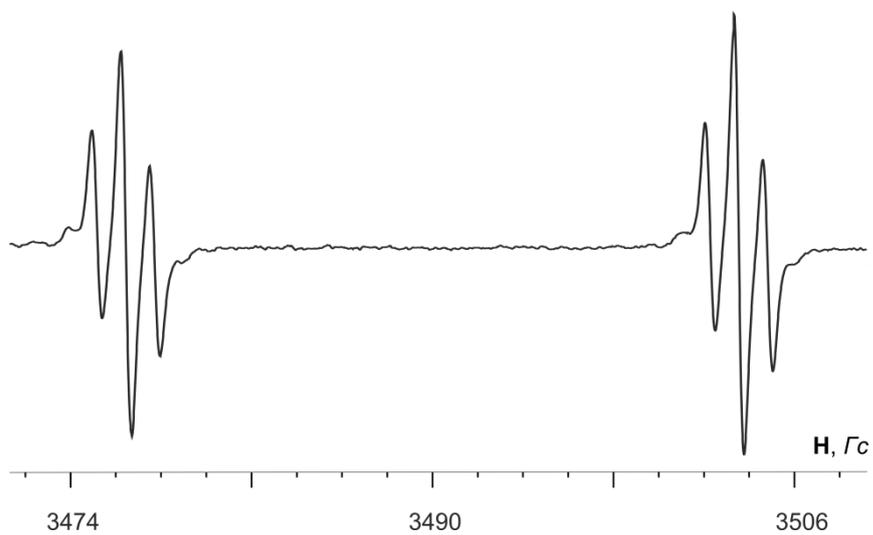


Рисунок 2.31. Изотропный спектр ЭПР комплекса **36** в толуоле: $g = 2.0013$, $a(\text{Гл}) = 27.1$ Гс,
 $a(2\text{хР}) = 1.3$ Гс

Глава 3. Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и генерации соединений **1-36** проводились в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Органические растворители, используемые в работе (ТГФ, ацетон, диэтиловый эфир, толуол, пиридин, гексан, пентан, ДМФА), очищали по стандартным методикам [122].

Коммерчески доступные реактивы ($\text{Ni}(\text{CO})_4$, трифенилфосфин, 2,2'-bpy, dppe, dppf, dspe, dppr, dppbi, F-dppe, трифлат серебра, декакарбонил димарганца, дитионит натрия, триметилгаллий, 3,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон) использовали без дополнительной очистки.

Тетраakis(трифенилфосфин)палладий [123], тетраakis(трифенилфосфин)платина [124], трис(добензилиденацетон)дипалладий [125], $(\text{dppe})\text{PdCl}_2$ [126], $(\text{dppb})\text{PdCl}_2$ [127], 4,5-дихлоро-3,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон [128] и 4,5-этилендиокси-3,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон [129] были синтезированы по описанным литературным процедурам. Амальгамы металлов получены по описанной методике [130].

Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker DPX-200 (200 МГц) и Bruker Avance III (400 МГц), эталоны – тетраметилсилан (^1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР) и 85% H_3PO_4 (^{31}P -ЯМР).

Электронные спектры регистрировали на УФ-спектрометре Perkin-Elmer $\lambda 25$.

ИК-спектры регистрировали в вазелиновом масле в кюветах из KBr на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (диапазон 4000–450 cm^{-1}).

Элементный анализ был проведен на C,H,N-анализаторе Euro EA 3000, а также методом пиролитического разложения в токе кислорода.

Измерения статической магнитной восприимчивости образцов проводились в Международном Томографическом Центре СО РАН (г. Новосибирск) на MPMS-5S SQUID магнетометре (магнитное поле 0.5 Тл) в температурном интервале 2-330 К. Моделирование магнитных свойств комплексов и определение параметров обменного взаимодействия между парамагнитными центрами проведено с помощью программы Mjollnir [106].

Спектры ЭПР комплексов **1-3**, **17-18**, **21-36** были зафиксированы на спектрометре Bruker-EMX (рабочая частота ~ 9.7 ГГц). В качестве стандарта при определении g-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ, $g = 2.0037$). Симуляция спектров ЭПР произведена при помощи WinEPR SimFonia (Bruker). Генерацию соединений **17-18**, **21-34** проводили в ампуле, изображенной на рисунке 3.1.

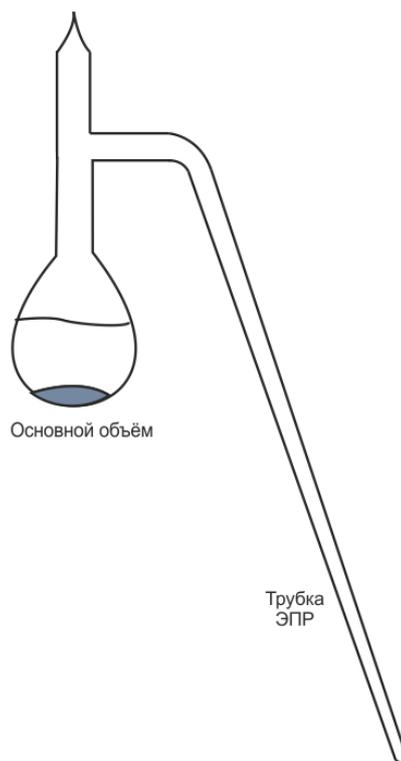


Рисунок 3.1. Ампула для проведения ЭПР-эксперимента

Электрохимические измерения осуществлялись с использованием потенциостата BASi Epsilon E2P. Условия: растворитель – ДМФА, фоновая соль – Bu_4NBF_4 , рабочий электрод – стеклоуглеродный, электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – Pt, скорость развертки – 0.1 В/с. Измерения проводились в термостатируемой электрохимической ячейке объемом 5 мл в атмосфере инертного газа. Регистрация и обработка циклических вольтамперограмм проводилась с помощью программы BASi Epsilon-EC - USB - Ver. 2.13. Электрохимические измерения для комплексов **7**, **9-16** были пересчитаны относительно пары Fc/Fc^+ .

Электрохимические свойства комплекса **9** были дополнительно изучены в графитовом пастовом электроде. Изготовление электрода проводили по методике, описанной в [118]: 2 мг графита, 8.5 мг фосфониевой жидкости $[(t\text{Bu})_3\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})][\text{BF}_4]$ и 7.2 мг комплекса **9** смешивали в ступке для получения гомогенной углеродной пасты. Полученную пасту наносили однородным слоем на поверхность стеклоуглеродного электрода.

Спектры ЭПР комплексов **19-20** регистрировались на спектрометре Bruker Eleksys E500 с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки, помещенной в резонатор. Условия: растворитель – ДМФА, фоновая соль – Bu_4NBF_4 , рабочий электрод – Pt, вспомогательный электрод – Pt, электрод сравнения – серебряная проволока.

Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием программного пакета Gaussian09 [131] с применением различных методов расчета: B3LYP/def2tzvp,

M062X/def2tzvp, CAM-B3LYP/def2svp, M062X/def2tzvp (IEFPCM [132], растворитель - ТГФ), M062X/def2tzvpp and TPSSh/def2tzvp.

Рентгеноструктурный анализ комплексов проводился на дифрактометрах Smart Apex (Bruker AXS) и Bruker D8 Quest. Структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов с использованием программы SHELXTL [133]. Поглощение учтено по программе SADABS [134]. Кристаллографические данные для полученных соединений, а также основные детали рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	4 (DitSQ) ₂ Ni(ТГФ) ₂	5 (DitSQ) ₂ Ni(Py) ₂	7 (PPh ₃) ₂ Pd(SSditQ)	7·ТГФ (PPh ₃) ₂ Pd(SSditQ)	8 (PPh ₃) ₂ Pt(SSditQ)
Формула	C ₃₆ H ₅₂ NiO ₆ S ₄	C _{42.69} H _{51.36} N ₂ NiO ₄ S ₄	C ₅₀ H ₄₈ O ₂ P ₂ PdS ₂	C ₅₂ H ₅₂ O _{2.5} P ₂ PdS ₂	C ₅₀ H ₄₈ O ₂ P ₂ PtS ₂
Молекулярная масса	767.72	843.14	913.34	949.39	1002.03
Сингония	Моноклинная	Тригональная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /n	R-3	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /c
a, Å	9.6704(10)	18.7838(15)	9.7933(8)	10.760(2)	9.82880(10)
b, Å	20.749(2)	18.7838(15)	27.530(2)	12.877(3)	27.6805(3)
c, Å	18.6027(18)	30.895(3)	15.9433(13)	17.948(4)	16.0758(2)
α, °	90	90	90	95.401(3)	90
β, °	90.007(2)	90	97.8730(10)	99.297(3)	98.0410(10)
γ, °	90	120	90	104.257(3)	90
Объём, Å ³	3732.7(6)	9440.3(17)	4258.0(6)	2355.1(9)	4330.68(8)
Z,	4	9	4	2	4
ρ _{выч.} , г·см ⁻³	1.366	1.335	1.425	1.339	1.537
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.787	0.705	0.650	0.591	3.450
F(000)	1632	4008	1888	984	2016
Размер кристалла, мм	0.25 × 0.23 × 0.15	0.42 × 0.25 × 0.10	0.28 × 0.26 × 0.05	0.52 × 0.17 × 0.11	0.25 × 0.20 × 0.10
2θ range, °	2.569 – 26.993	1.977 – 25.025	2.424 – 26.000	3.031 – 27.000	3.042 – 25.999
Общее число отражений	36548	25262	39437	18756	65836
Отражения с I _≥ 2σ(I)	8148	3719	7448	7872	7896
R ₁ (по всем данным)	0.0702	0.0970	0.0334	0.0785	0.0263
R ₁ [I _≥ 2σ(I)]	0.0598	0.0786	0.0280	0.0563	0.0233
wR ₂ (по всем данным)	0.1509	0.1779	0.0663	0.1448	0.0519
wR ₂ [I _≥ 2σ(I)]	0.1465	0.1684	0.0646	0.1361	0.0510
GOF (F ²)	1.091	1.081	1.061	1.050	1.121
Остаточная электронная плотность, e ⁻ ·Å ⁻³	2.210 / -0.528	1.249 / -0.764	0.534 / -0.332	1.525 / -1.078	1.104 / -1.152

Продолжение таблицы 3.1

Соединение	9 (dppbe)Pd(SSditQ)	10 (dppf)Pd(SSditQ)	11 (dcpe)Pd(SSditQ)	15 (dppe)Pd(Catdit)	16 (dppe)Pd(SSditQ)
Формула	$C_{44}H_{42}O_2P_2PdS_2$	$C_{55.5}H_{58}FeO_3P_2PdS_2$	$C_{48}H_{82}O_4P_2PdS_2$	$C_{54}H_{58}O_2P_2PdS_2$	$C_{46}H_{54}O_{3.5}P_2PdS_2$
Молекулярная масса	835.23	1061.33	955.59	971.46	895.35
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Тетрагональная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	P-1	$P4(1)2(1)2$	P-1
a, Å	12.1403(6)	10.5253(10)	10.6894(3)	17.9561(1)	10.9560(3)
b, Å	18.8203(10)	26.116(2)	11.4385(3)	17.9561(1)	12.6502(4)
c, Å	17.9727(10)	17.9852(17)	21.5165(5)	14.8394(1)	17.8929(6)
α , °	90	90	90.788(1)	90	100.177(1)
β , °	103.1668(11)	105.851(3)	99.923(1)	90	106.263(1)
γ , °	90	90	109.091(1)	90	108.579(1)
Объём, Å ³	3998.5(4)	4755.7(8)	2441.99(11)	4784.54(6)	2158.08(12)
Z,	4	4	2	4	2
$\rho_{\text{выч.}}$, г·см ⁻³	1.387	1.482	1.300	1.349	1.378
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.684	0.884	0.571	0.582	0.641
F(000)	1720	2196	1020	2024	932
Размер кристалла, мм	$0.55 \times 0.25 \times 0.05$	$0.23 \times 0.16 \times 0.07$	$0.46 \times 0.29 \times 0.18$	$0.80 \times 0.20 \times 0.20$	$0.40 \times 0.15 \times 0.10$
2 θ range, °	1.72 – 28.00	1.41 – 27.00	2.19 – 29.00	2.971 - 29.997	2.102 - 27.997
Общее число отражений	21724	54034	32248	101714	25642
Отражения с $I \geq 2\sigma(I)$	9506	10347	12992	6979	10402
R ₁ (по всем данным)	0.0865	0.0579	0.0363	0.0255	0.0261
R ₁ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0455	0.0386	0.0316	0.0219	0.0247
wR ₂ (по всем данным)	0.0963	0.0891	0.0788	0.0499	0.0664
wR ₂ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0882	0.0843	0.0768	0.0487	0.0656
GOF (F ²)	1.052	1.042	1.030	1.094	1.010
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.973 / -0.693	0.970 / -0.601	1.199 / -0.859	0.489 / -0.378	0.760 / -0.674

Синтез комплексов**Комплекс 1.** $(\text{DitSQ})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$

К раствору $(\text{EG-SQ})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$ (0.87 г, 1 ммоль) в ТГФ (50 мл) добавили ditQ (0.28 г, 1 ммоль). Спустя 30 минут раствор принял зелено-голубую окраску. По окончании реакции ТГФ был удалён при пониженном давлении. Затем реакционную смесь растворили в 20 мл ацетона. Маточный раствор был отфильтрован, а твердый остаток перекристаллизован из смеси растворителей толуол-метанол и выделен в виде фиолетовых пластинок. Препаративный выход 0.66 г (76%).

Вычислено для $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{CuO}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (%): С, 68.99; Н, 5.56; S, 7.37.

Найдено: С, 68.93; Н, 5.64; Cu, 7.22; P, 7.05; S, 7.44.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1479, 1434, 1402, 1354, 1309, 1184, 1155, 1094, 1069, 1026, 1018, 997, 973, 920, 857, 766, 741, 721, 694, 617, 522, 516, 506.

Комплекс 2. $(\text{DitSQ})\text{Cu}(\text{dppe})$

Комплекс был получен при взаимодействии 0.37 г (0.5 ммоль) $(\text{EG-SQ})\text{Cu}(\text{dppe})$ и 0.14 г (0.5 ммоль) ditQ, аналогично комплексу **1**. Соединение было перекристаллизовано из смеси растворителей толуол-гексан и выделено в виде мелкокристаллического порошка фиолетового оттенка. Препаративный выход 0.26 г (71%).

Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{CuO}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (%): С, 64.54; Н, 5.69; Cu, 8.54; P, 8.32; S, 8.61.

Найдено: С, 64.57; Н, 5.72; S, 8.54.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1481, 1433, 1354, 1293, 1248, 1197, 1179, 1160, 1103, 1067, 1026, 991, 910, 857, 746, 732, 722, 694, 673, 661, 522, 514.

Комплекс 3. $(\text{DitSQ})\text{Cu}(\text{dppf})$

Комплекс был получен при взаимодействии 0.45 г (0.5 ммоль) $(\text{EG-SQ})\text{Cu}(\text{dppe})$ и 0.14 г (0.5 ммоль) ditQ, аналогично комплексу **1**. Соединение было перекристаллизовано из смеси растворителей толуол-гексан и выделено в виде мелкокристаллического порошка сине-фиолетового оттенка. Препаративный выход 0.28 г (63%).

Вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{CuFeO}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (%): С, 64.03; Н, 5.15; Cu, 7.06; Fe, 6.20; P, 6.88; S, 7.12.

Найдено: С, 64.09; Н, 5.19; S, 7.16.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1582, 1502, 1478, 1428, 1353, 1308, 1194, 1184, 1163, 1095, 1067, 1027, 999, 922, 847, 829, 743, 696, 631, 588.

Комплекс 4. $(\text{DitSQ})_2\text{Ni}(\text{ТГФ})_2$

К раствору лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль) в ТГФ (30 мл) в вакуумированной ампуле осторожно прилили 10 мл диэтилового эфира, исключая смешивание растворителей. В двуслойную систему растворителей конденсировали $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (0.084 г, 0.5 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 24 часов в отсутствие света. По окончании

реакции раствор принял темно-коричневую окраску, а из реакционной смеси были выделены монокристаллы, используемые для дальнейших экспериментов без дополнительной очистки. Препаративный выход 0.22 г (59%).

Вычислено для $C_{36}H_{52}NiO_6S_4$ (%): С, 56.32; Н, 6.83; Ni, 7.64; S, 16.70.

Найдено: С, 56.41; Н, 6.93; S, 16.64.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1444, 1356, 1301, 1246, 1200, 1160, 1091, 1045, 1025, 996, 906, 892, 861, 790, 776, 767, 736, 722, 658, 548, 534.

Комплекс 5. $(DitSQ)_2Ni(Py)_2$

Метод 1. К раствору лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль) и пиридина (0.1 мл, избыток) в толуоле (30 мл) конденсировали $Ni(CO)_4$ (0.084 г, 0.5 ммоль). Спустя 30 минут раствор принял темно-коричневую окраску. По окончании реакции толуол и избыток пиридина были удалены при пониженном давлении. Твердый остаток был перекристаллизован из смеси растворителей толуол-пентан, в результате чего были выделены коричневые монокристаллы.

Метод 2. Комплекс **4** (0.38 г, 0.5 ммоль) растворяли в 15 мл толуола и 0.5 мл пиридина. Спустя 30 минут, по окончании реакции толуол и пиридин были удалены при пониженном давлении. Твердый остаток был перекристаллизован из смеси растворителей толуол-пентан. Продукт выделен в виде мелкокристаллического порошка. Препаративный выход 0.32 г (82%).

Вычислено для $C_{38}H_{46}N_2NiO_4S_4 \cdot 0.67C_7H_8$: С, 60.79; Н, 6.14; N, 3.32; Ni, 6.96; S, 15.20.

Найдено: С, 60.74; Н, 6.19; N, 3.33; S, 15.24.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1601, 1578, 1445, 1355, 1300, 1246, 1215, 1199, 1161, 1152, 1092, 1071, 1038, 1027, 995, 861, 789, 772, 754, 743, 722, 698, 659, 630, 602, 549, 525.

Комплекс 6. $(DitSQ)_2Ni(2,2'-bpy)$

К раствору лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль) и 2,2'-bpy (0.08 г, 0.5 ммоль) в ТГФ (30 мл) в вакуумированной ампуле добавили 10 мл диэтилового эфира, исключая смешивание растворителей. В двуслойную систему растворителей конденсировали $Ni(CO)_4$ (0.084 г, 0.5 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 24 часов в отсутствие света. По окончании реакции раствор принял темно-коричневую окраску. ТГФ и диэтиловый эфир были удалены при пониженном давлении. Твердый остаток был перекристаллизован из толуола, в результате чего были выделены коричневые кристаллы. Препаративный выход 0.29 г (75%).

Вычислено для $C_{38}H_{44}N_2NiO_4S_4$ (%): С, 58.54; Н, 5.69; N, 3.59; Ni, 7.53; S, 16.45.

Найдено: С, 58.66; Н, 5.78; N, 3.54; S, 16.31.

ИК (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 1603, 1597, 1576, 1567, 1443, 1356, 1308, 1298, 1248, 1199, 1159, 1067, 1054, 1039, 1024, 995, 902, 861, 845, 788, 764, 735, 724, 659, 654, 633, 548, 517.

Комплекс 7. $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{SSditQ})$

К раствору лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль) в ТГФ (25 мл) добавили тетраakis(трифенилфосфин)палладий (1.15 г, 1 ммоль). Спустя 15 минут раствор принял зеленую окраску. Реакционную смесь фильтровали. К маточному раствору добавили 10 мл гексана, исключая смешивание растворителей. Спустя 24 часа были выделены зеленые монокристаллы. Препаративный выход 0.82 г (91%).

Вычислено для $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{P}_2\text{PdS}_2$ (%): С, 65.75; Н, 5.30; Р, 6.78; Pd, 11.65; S, 7.02.

Найдено (%): С, 66.23; Н, 5.57; Р, 7.12; Pd, 12.03; S, 6.74.

ИК (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 1624, 1435, 1307, 1216, 1189, 1159, 1091, 1026, 997, 914, 840, 813, 754, 692.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.09 (с, 18H, 2 *t*Bu), 7.21 (тр, 12H_м), 7.31-7.41 (м, 18H_{о+п}).

^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 29.72 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.00 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 128.29-139.40 ($\text{C}=\text{C}$ фенильных и *o*-бензохиноновых колец), 185.78 ($\text{C}=\text{O}$).

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 26.29 ppm (PPh_3).

Комплекс 8. $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SSditQ})$

Комплекс был получен при взаимодействии лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль) и тетраakis(трифенилфосфин)платины (1.23 г, 1 ммоль), аналогично комплексу 7. Продукт был перекристаллизован путем медленного смешивания раствора комплекса в ТГФ и гексана. Препаративный выход 0.85 г (85%).

Вычислено для $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2$ (%): С, 59.93; Н, 4.83; Р, 6.18; Pt, 19.47; S, 6.40.

Найдено (%): С, 59.85; Н, 4.61; Р, 6.78; Pt, 20.01; S, 6.43.

ИК (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 1624, 1438, 1313, 1217, 1163, 1096, 1067, 1029, 996, 912, 841, 816, 754, 741, 691.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.09 (с, 18H, 2 *t*Bu), 7.20 (тр, 12H_м), 7.33 (тр, 6H_п), 7.36-7.45 (м, 12H_о).

^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 29.63 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.11 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 128.08-139.68 ($\text{C}=\text{C}$ фенильных и *o*-бензохиноновых колец), 185.96 ($\text{C}=\text{O}$).

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 19.17 ppm (PPh_3 , с сателлитами ^{195}Pt : 10.27, 28.30).

Комплекс 9. $(\text{dppbe})\text{Pd}(\text{SSditQ})$

К раствору лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль) и $(\text{dppb})\text{PdCl}_2$ (0.62 г, 1 ммоль) в ТГФ (40 мл) добавили избыток таллиевой амальгамы и перемешивали до приобретения раствором

зеленой окраски. Реакционную смесь фильтровали, к маточному раствору добавили 10 мл гексана и выдерживали при -18°C в течение 24 часов, в результате чего были выделены зеленые монокристаллы. Препаративный выход 0.58 г (69%).

Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{PdS}_2$ (%): С, 63.27; Н, 5.07; Р, 7.42; Pd, 12.74; S, 7.68.

Найдено: С, 63.33; Н, 5.00; Р, 7.38; Pd, 12.66; S, 7.61.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1623, 1435, 1358, 1315, 1255, 1220, 1191, 1117, 1099, 1083, 1023, 997, 852, 838, 817, 759, 747, 731, 711, 692, 669, 617, 593, 560, 548, 529, 502, 489.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.35 (с, 18H, 2 *t*Bu), 7.40 (тр, 8H), 7.49 (тр, 4H), 7.53-7.58 (м, 8H), 7.65-7.74 (м, 4H).

^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 30.04 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.38 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 128.77-141.30 ($\text{C}=\text{C}$ фенильных и *o*-бензохиноновых колец), 171.12, 185.49 ($\text{C}=\text{O}$).

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 50.09 (PPh_2).

Комплекс 10. (*dppf*)Pd(SSditQ)

Раствор лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль), *dppf* (0.55 г, 1 ммоль) и Pd_2dba_3 (0.46 г, 0.5 ммоль) в толуоле (20 мл) выдерживали в течение 30 минут. По окончании реакции зеленый осадок фильтровали, промывали гексаном и сушили в вакууме. Сухой остаток был растворен в ТГФ и перекристаллизован путем медленного смешения раствора с толуолом. Препаративный выход 0.64 г (67%).

Вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{FeO}_2\text{P}_2\text{PdS}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$: С, 62.80; Н, 5.51; Fe, 5.26; Р, 5.84; Pd, 10.03; S, 6.04.

Найдено: С, 62.91; Н, 5.62; S, 5.91.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1639, 1626, 1435, 1301, 1218, 1195, 1167, 1095, 1064, 1027, 998, 822, 817, 748, 724, 696, 631, 544, 514, 493, 466.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.11 (с, 18H, 2 *t*Bu), 4.29 (с, 4H_{CP}), 4.44 (с, 4H_{CP}), 7.38 (м, 8H_m), 7.49 (м, 4H_p), 7.67 (м, 8H_o).

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 25.12 (PPh_2).

Комплекс 11. (*dcpe*)Pd(SSditQ)

Раствор лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль), *dcpe* (0.42 г, 1 ммоль) и Pd_2dba_3 (0.46 г, 0.5 ммоль) в толуоле (20 мл) выдерживали в течение 30 минут. По окончании реакции зеленый осадок фильтровали, промывали гексаном и сушили в вакууме. Сухой остаток был растворен в ТГФ и перекристаллизован при медленном охлаждении раствора при -18°C в течение 24 часов. Препаративный выход 0.44 г (54%).

Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}_2\text{P}_2\text{PdS}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (%): С, 60.33; Н, 8.65; Р, 6.48; Pd, 11.14; S, 6.71.

Найдено: С, 60.36; Н, 8.69; Р, 6.42; Pd, 11.03; S, 6.74.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1611, 1447, 1357, 1310, 1268, 1218, 1196, 1179, 1077, 1023, 1004, 915, 888, 870, 851, 838, 816, 800, 752, 729, 694, 671, 650, 535, 515, 464.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.21-1.46 (м, 20H_{Cy}) 1.50 (с, 18H, 2 *t*Bu), 1.72-1.86 (м, 16H_{Cy}), 1.97 (d, $4\text{H}_{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$), 2.07 (д, 8H_{Cy}).

^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.52 (тр), 25.73, 26.89 (м), 28.66, 29.11, 30.13, 35.50, 36.47, 140.08, 171.79, 185.05 (C=O).

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 74.53 (PCy_2).

Комплекс 12. (dppbu)Pd(SSditQ)

Раствор лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль), dppbu (0.43 г, 1 ммоль) и Pd_2dba_3 (0.46 г, 0.5 ммоль) в толуоле (20 мл) выдерживали в течение 30 минут. По окончании реакции зеленые нитевидные кристаллы были отфильтрованы, промыты гексаном и высушены в вакууме. Выделенный продукт использовался для дальнейших экспериментов без дополнительной очистки. Препаративный выход 0.67 г (82%).

Вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{P}_2\text{PdS}_2$ (%): С, 61.87; Н, 5.69; Р, 7.60; Pd, 13.05; S, 7.86.

Найдено: С, 61.86; Н, 5.75; Р, 7.53; Pd, 12.95; S, 7.89.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1637, 1624, 1613, 1584, 1481, 1435, 1389, 1356, 1319, 1220, 1200, 1187, 1118, 1097, 1028, 997, 970, 922, 901, 860, 843, 816, 785, 764, 740, 696, 671, 650, 636, 524, 497, 467.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.17 (с, 18H, 2 *t*Bu), 1.97 (тр, $4\text{H}_{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$), 2.51 (с, $4\text{H}_{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$), 7.36-7.52 (м, 20H).

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 19.95 (PPh_2).

Комплекс 13. (dppp)Pd(SSditQ)

Комплекс был получен при взаимодействии лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль), dppp (0.41 г, 1 ммоль) и Pd_2dba_3 (0.46 г, 0.5 ммоль) аналогично комплексу **10**. Соединение было перекристаллизовано из смеси растворителей ТГФ-гексан и выделено в виде мелкокристаллического порошка зеленого оттенка. Препаративный выход 0.58 г (72%).

Вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2\text{PdS}_2$ (%): С, 61.46; Н, 5.54; Р, 7.73; Pd, 13.28; S, 8.00.

Найдено: С, 61.49; Н, 5.51; Р, 7.71; Pd, 13.25; S, 8.04.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1637, 1606, 1312, 1253, 1219, 1199, 1155, 1096, 1026, 999, 974, 963, 917, 844, 816, 788, 762, 741, 721, 692, 660, 592, 551, 511, 492.

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 4.68 (PPh_2).

Комплекс 14. (F-dppe)Pd(SSditQ)

Раствор лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль), F-dppe (0.76 г, 1 ммоль) и Pd_2dba_3 (0.46 г, 0.5 ммоль) выдерживали в ТГФ (25 мл) в течение 24 часов. По окончании реакции были

выделены зеленые монокристаллы, используемые для дальнейших экспериментов без дополнительной очистки. Препаративный выход 0.67 г (58%).

Вычислено для $C_{40}H_{22}F_{20}O_2P_2PdS_2$ (%): C, 41.88; H, 1.93; F, 33.13; P, 5.40; Pd, 9.28; S, 5.59.

Найдено: C, 42.02; H, 2.04.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1642, 1619, 1522, 1467, 1393, 1314, 1299, 1220, 1151, 1096, 1028, 979, 889, 837, 818, 761, 722, 685, 657, 635, 623, 588, 533, 519, 510, 474, 457.

1H -ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.29 (с, 18H, 2 *t*Bu), 3.14 (д, 4H_{CH₂-CH₂}).

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 10.08 ($P(C_6F_5)_2$).

Комплекс 15. (dppe)Pd(Catdit)

Раствор лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль), dppe (0.4 г, 1 ммоль) и Pd_2dba_3 (0.46 г, 0.5 ммоль) в толуоле (20 мл) выдерживали в течение 40 минут. По окончании реакции коричнево-зеленый осадок фильтровали, промывали гексаном и сушили в вакууме. Сухой остаток был перекристаллизован в режиме диффузионного смешивания раствора ТГФ с толуолом. Препаративный выход 0.29 г (37%).

Вычислено для $C_{40}H_{42}O_2P_2PdS_2 \cdot 2C_7H_8$ (%): C, 66.76; H, 6.02; P, 6.38; Pd, 10.95; S, 6.60.

Найдено: C, 65.90; H, 5.78; P, 6.42; Pd, 11.05; S, 6.80.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1436, 1359, 1256, 1104, 1027, 997, 981, 967, 850, 743, 717, 690, 591, 524.

1H -ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.35 (с, 18H_{*t*Bu}), 2.74 (д, 4H_{CH₂-CH₂}), 7.41-7.47 (м, 12H_{o+п}), 8.11-8.15 (м, 8H_м).

^{13}C -ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 28.87 ($C(CH_3)_3$), 31.27 (CH_2-CH_2), 32.24 (CH_2-CH_2), 36.18 ($C(CH_3)_3$), 127.69-136.40 ($C=C$ фенильных и *o*-бензохиноновых колец), 161.66 ($C-S$).

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 52.81 (PPh_2).

Комплекс 16. (dppe)Pd(SSditQ)

К раствору лиганда ditQ (0.28 г, 1 ммоль) и (dppe)PdCl₂ (0.57 г, 1 ммоль) в ТГФ (40 мл) добавили избыток таллиевой амальгамы. Реакцию проводили до приобретения раствором зеленой окраски. Реакционную смесь фильтровали, а маточный раствор выдерживали при -18°C в течение 24 часов, в результате чего были выделены зеленые монокристаллы. Препаративный выход 0.58 г (75%).

Вычислено для $C_{40}H_{42}O_2P_2PdS_2 \cdot 2C_4H_8O$ (%): C, 61.89; H, 6.28; P, 6.65; Pd, 11.42; S, 6.88.

Найдено: C, 61.65; H, 6.03; P, 6.87; Pd, 11.88; S, 7.14.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1614, 1434, 1358, 1314, 1219, 1193, 1107, 1078, 1020, 998, 875, 842, 817, 800, 748, 719, 691, 654, 527.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.36 (с, 18H_{tBu}), 2.71 (д, $4\text{H}_{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$), 7.47-7.53 (м, $12\text{H}_{\text{o+п}}$), 7.82-7.87 (м, 8H_{m}).

^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 26.30 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 26.53 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 29.57 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.89 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 128.81-137.44 (фенильных и *o*-бензохиноновых колец), 187.28 ($\text{C}=\text{O}$).

^{31}P -ЯМР (161.97 МГц, δ , м.д.): 50.17 (PPh_2).

Комплекс 17 был генерирован непосредственно перед регистрацией спектра ЭПР при перемешивании $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора комплекса **15** и стехиометрического количества трифлата серебра в 5 мл ТГФ в ампуле, изображенной на рисунке 3.1.

Комплекс 18 был генерирован непосредственно перед регистрацией спектра ЭПР при перемешивании 5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора комплекса **16** в ТГФ и таллиевой амальгамы в ампуле, изображенной на рисунке 3.1.

Комплекс 19 был генерирован при электрохимическом окислении 2 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора комплекса **15** в ДМФА в электрохимической ячейке, помещенной в резонатор ЭПР-спектрометра.

Комплекс 20 был генерирован аналогично комплексу **19**, с использованием соединения **9** в качестве исходного компонента.

Комплексы 21, 24, 31, 32, 33 были генерированы аналогично комплексу **18**, с использованием соединений **7, 8, 9, 10, 13**, соответственно, в качестве исходного компонента, а также ТГФ и толуола в качестве растворителей.

Комплексы 22, 25 были генерированы непосредственно перед регистрацией спектра ЭПР при перемешивании 5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора комплексов **7, 8**, соответственно, в ТГФ и металлического калия в ампуле, изображенной на рисунке 3.1.

Комплексы 23, 26 были генерированы при облучении галогеновой лампой $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора комплексов **7, 8**, соответственно, и стехиометрического количества $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в 5 мл толуола в ампуле, изображенной на рисунке 3.1.

Комплексы 27, 28 были генерированы аналогично комплексам **23, 26**, с использованием соединений **9, 10**, соответственно, в качестве исходного компонента.

Комплексы 29, 30 были генерированы при облучении галогеновой лампой $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора комплекса **9, 10** и стехиометрических количеств $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, PPh_3 в 5 мл толуола в ампуле, изображенной на рисунке 3.1.

Комплекс 34 был генерирован аналогично комплексу **29**, с использованием соединения **16** и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана в качестве исходных компонентов.

Комплекс 35. $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{SSditSQ})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$

К раствору комплекса **1** (0.43 г, 0.5 ммоль) в ТГФ (25 мл) добавили тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0.58 г, 0.5 ммоль). Спустя 15 минут раствор принял

зелено-голубую окраску. Реакционную смесь фильтровали. К маточному раствору добавили 10 мл гексана, исключая смешивание растворителей. По окончании медленного смешивания ТГФ и гексана были выделены нитевидные кристаллы зеленого оттенка. Препаративный выход 0.54 г (72%).

Вычислено для $C_{86}H_{78}CuO_2P_4PdS_2$ (%): С, 68.79; Н, 5.24; Cu, 4.23; P, 8.25; Pd, 7.09; S, 4.27.

Найдено: С, 68.83; Н, 5.28; S, 4.22.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1585, 1502, 1475, 1431, 1400, 1360, 1305, 1183, 1154, 1116, 1091, 1083, 1069, 1024, 996, 919, 854, 745, 721, 689, 615, 538.

Комплекс 36. $(PPh_3)_2Pd(SSditSQ)TlMe_2$

Метод 1. К раствору комплекса **7** (0.23 г, 0.25 ммоль) в ТГФ (20 мл) добавили избыток дитионита натрия, растворенного в воде (5 мл). По обесцвечивании, органический слой был изолирован с помощью делительной воронки. К реакционной смеси добавили эквимольное количество комплекса **7** (0.23 г, 0.25 ммоль), а затем Me_2TlOH (0.13 г, 0.5 ммоль). Спустя 15 минут раствор принял голубую окраску. Реакционную смесь фильтровали, а маточный раствор выдерживали при $-18^\circ C$ в течение 24 часов, в результате чего был выделен мелкокристаллический порошок. Препаративный выход 0.34 г (60%).

Метод 2. К раствору комплекса **1** (0.45 г, 0.5 ммоль) в ТГФ (20 мл) конденсировали триметилгаллий (0.13 г, 0.5 ммоль). Спустя 15 минут раствор принял голубую окраску. Реакционную смесь фильтровали. К маточному раствору добавили 10 мл гексана, исключая смешивание растворителей. По окончании медленного смешивания ТГФ и гексана были выделены нитевидные кристаллы голубого оттенка. Препаративный выход 0.19 г (34%).

Вычислено для $C_{52}H_{54}O_2P_2PdS_2Tl$ (%): С, 54.41; Н, 4.74; P, 5.40; Pd, 9.27; S, 5.59; Tl, 17.81.

Найдено: С, 54.38; Н, 4.68; S, 5.51.

ИК (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1583, 1431, 1321, 1304, 1276, 1180, 1154, 1117, 1082, 1026, 998, 846, 742, 722, 694, 619, 542.

Выводы

- 1) Синтезирован ряд о-семихиноновых и дитиолатных металлокомплексов на основе бифункционального о-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 о-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 о-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 о-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-о-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 литературы

1. Абакумов, Г. А. Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии / Г. А. Абакумов, А. В. Пискунов, В. К. Черкасов, И. Л. Федюшкин, В. П. Анаников, Д. Б. Еремин, Е. Г. Гордеев, И. П. Белецкая, А. Д. Аверин, М. Н. Бочкарев, А. А. Трифонов, У. М. Джемилев, В. А. Дьяконов, М. П. Егоров, А. Н. Верещагин, М. А. Сыроешкин, В. В. Жуйков, А. М. Музафаров, А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, Ю. Н. Кононевич, М. Н. Темников, О. Г. Синяшин, Ю. Г. Будникова, А. Р. Бурилов, А. А. Карасик, В. Ф. Миронов, П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова, Б. А. Трофимов, С. Н. Амосова, Н. К. Гусарова, В. А. Потапов, В. Б. Шур, В. В. Бурлаков, В. С. Богданов, М. В. Андреев // *Успехи химии*. - 2018. - №87. - С. 393-507.
2. Dei, A. Magnetic and spectral properties of paramagnetic metal-ion polyoxolene radical complexes / A. Dei, D. Gatteschi // *Inorganica Chimica Acta*. - 1992. - V. 198-200. - P. 813-822.
3. Pierpont, C.G. Transition metal complexes of o-benzoquinone, o-semiquinone, and catecholate ligands / C. G. Pierpont, R. M. Buchanan // *Coordination Chemistry Reviews*. - 1981. - V. 38. - P. 45-87.
4. Pierpont, C.G. Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ₃ series / C. G. Pierpont // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2001. - V. 219. - P. 415-433.
5. Pierpont, C.G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands / C. G. Pierpont // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2001. - V. 216-217. - P. 99-125.
6. Zolotukhin, A.A. Redox Isomerism in o-Semiquinonato Cobalt Complexes in the Crystalline Phase / A. A. Zolotukhin, M. P. Bubnov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. - 2018. - V. 44. - P. 272-283
7. Hendrickson, D.N. Valence Tautomeric Transition Metal Complexes // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II* / D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont. – Berlin : Springer, 2004. - P. 63-95.
8. 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 // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2014. - V. 268. - P. 23-40.
9. Nevodchikov, V.I. ESR investigation of the substitution reactions in rhodium(I) complexes with spin-labeled ligands / V. I. Nevodchikov, G. A. Abakumov, V. K.

- Cherkasov, G. A. Razuvaev // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 1981. - V. 214. - P. 119-124.
10. Bubnov, M.P. o-Semiquinonato and o-iminosemiquinonato rhodium complexes. EPR study of the reactions in coordination sphere of rhodium / M. P. Bubnov, I. A. Teplova, K. A. Kozhanov, G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov // *Journal of Magnetic Resonance*. - 2011. - V. 209. - P. 149-155.
 11. Bubnov, M.P. Novel homoleptic bis-o-semiquinonato nickel complexes / M. P. Bubnov, N. A. Skorodumova, E. V. Baranov, A. S. Bogomyakov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Inorganica Chimica Acta*. - 2013. - V. 406. - P. 153-159.
 12. Bubnov, M. Bis-o-semiquinonato nickel complexes with pyridine and pyridine modified by nitronyl-nitroxide moiety / M. Bubnov, A. Cherkasova, I. Teplova, E. Kopylova, G. Fukin, M. Samsonov, A. Bogomyakov, S. Fokin, G. Romanenko, V. Cherkasov, V. Ovcharenko // *Polyhedron*. - 2016. - V. 119. - P. 317-324.
 13. Attia, A.S. New Semiquinone/Catecholate Complexes That Exhibit Valence Tautomerism. Synthesis and Characterization of $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{THF})_2(3,6\text{-DBSQ})(3,6\text{-DBCat})$ and Observations on the $\text{Mn}^{\text{IV}}(3,6\text{-DBSQ})_2(3,6\text{-DBCat})/\text{Mn}^{\text{III}}(3,6\text{-DBSQ})_3$ Equilibrium in the Solid State / A. S. Attia, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. - 1998. - V. 37. - P. 3051-3056.
 14. Attia, A.S. Valence Tautomerism for Quinone Complexes of Manganese: Members of the $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{N-N})(\text{Cat})_2\text{-Mn}^{\text{III}}(\text{N-N})(\text{SQ})(\text{Cat})\text{-Mn}^{\text{II}}(\text{N-N})(\text{SQ})_2$ Series / A. S. Attia, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. - 1995. - V. 34. - P. 1172-1179.
 15. Bubnov, M.P. Ferromagnetic Coupling in the Heterospin Bis-Catecholato-Manganese(IV) Complex with Pyridine Substituted by Nitronyl-nitroxide / M. P. Bubnov, I. A. Teplova, E. A. Kopylova, K. A. Kozhanov, A. S. Bogomyakov, M. V. Petrova, V. A. Morozov, V. I. Ovcharenko, V. K. Cherkasov // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - V. 56. - P. 2426-2431.
 16. Cherkasov, V.K. Triphenylantimony(V) Catecholates and o-Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen / V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, E. V. Grunova, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Y. V. Kurskii, L. G. Abakumova // *Chemistry – A European Journal*. - 2006. - V. 12. - P. 3916-3927.
 17. Poddel'sky, A.I. Antimony(V) catecholato complexes based on 4,5-dialkylsubstituted o-benzoquinone. The spectroscopic and electrochemical studies. Crystal structure of $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(4,5\text{-Cat})_2]^-$ / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, N. V. Somov, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2010. - V. 695. - P. 530-536.

18. Poddel'sky, A.I. New sterically-hindered 6th-substituted 3,5-di-tert-butylcatechols/o-quinones with additional functional groups and their triphenylantimony(V) catecholates / A. I. Poddel'sky, M. V. Arsenyev, T. V. Astaf'eva, S. A. Chesnokov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2017. - V. 835. - P. 17-24.
19. Faulmann, C. Synthesis and characterization of new nickel and platinum complexes derived from the 5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolate (dddt) ligand / C. Faulmann, A. Errami, J. P. Legros, P. Cassoux, E. B. Yagubskii, A. I. Kotov // *Synthetic Metals*. - 1993. - V. 56. - P. 2057-2062.
20. Cassoux, P. Molecular metals and superconductors derived from metal complexes of 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) / P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clark, A. E. Underhill // *Coordination Chemistry Reviews*. - 1991. - V. 110. - P. 115-160.
21. Cassoux, P. Molecular (super)conductors derived from bis-dithiolate metal complexes / P. Cassoux // *Coordination Chemistry Reviews*. - 1999. - V. 185 - P. 213-232.
22. Clemenson, P.I. The chemistry and solid state properties of nickel, palladium and platinum bis(maleonitriledithiolate) compounds / P. I. Clemenson // *Coordination Chemistry Reviews*. - 1990. - V. 106. - P. 171-203.
23. Akutagawa, T. [Ni(dmit)₂] salts with supramolecular cation structure / T. Akutagawa, T. Nakamura // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2000. - V. 198. - P. 297-311.
24. Pullen, A.E. The coordination chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) and isologs / A. E. Pullen, R.-M. Olk // *Coordination Chemistry Reviews*. - 1999. - V. 188. - P. 211-262.
25. Geary, E.A.M. Synthesis, Structure, and Properties of [Pt(II)(diimine)(dithiolate)] Dyes with 3,3'-, 4,4'-, and 5,5'-Disubstituted Bipyridyl: Applications in Dye-Sensitized Solar Cells / E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, N. Robertson // *Inorganic Chemistry*. - 2005. - V. 44. - P. 242-250.
26. Islam, A. Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Square Planar Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes / A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, G. Fujihashi // *Inorganic Chemistry*. - 2001. - V. 40. - P. 5371-5380.
27. Alves, H. A Series of Transition Metal Bis(dicyanobenzenedithiolate) Complexes [M(dcbdt)₂] (M = Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Au and Zn) / H. Alves, D. Simão, I. Cordeiro Santos, V. Gama, R. Teives Henriques, H. Novais, M. Almeida // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2004. - V. 6. - P. 1318-1329.

28. Pereira, L.C.J. Searching for switchable molecular conductors: Salts of $[M(\text{dcbdt})_2]$ ($M=\text{Ni}, \text{Au}$) anions with $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})]^+$ and $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ / L. C. J. Pereira, A. M. Gulamhussen, J. C. Dias, I. C. Santos, M. Almeida // *Inorganica Chimica Acta*. - 2007. - V. 360. - P. 3887-3895.
29. Wrixon, J.D. Oxidative addition chemistry of tetrathiocenes: synthesis, structures and properties of group 10 dithiolate complexes / J. D. Wrixon, J. J. Hayward, O. Raza, J. M. Rawson // *Dalton Transactions*. - 2014. - V. 43. - P. 2134-2139.
30. Wrixon, J.D. Phosphine Control of the Oxidative Addition Chemistry of Tetrathiocenes to Palladium(0): Characterization of Mono-, Di-, and Hexanuclear Palladium(II) Dithiolate Complexes / J. D. Wrixon, J. J. Hayward, J. M. Rawson // *Inorganic Chemistry*. - 2015. - V. 54. - P. 9384-9386.
31. Wrixon, J.D. Oxidative addition of bis-(dimethoxybenzo)-1,2,5,6-tetrathiocenes to $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$: Synthesis and structures of mono- and di-metallic platinum dithiolate complexes, $(\text{dmobdt})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ and $[(\text{dmobdt})\text{Pt}(\text{PPh}_3)]_2$ / J. D. Wrixon, Z. S. Ahmed, M. U. Anwar, Y. Beldjoudi, N. Hamidouche, J. J. Hayward, J. M. Rawson // *Polyhedron*. - 2016. - V. 108. - P. 115-121.
32. Arumugam, K. A Convergent Approach to the Synthesis of Multimetallic Dithiolene Complexes / K. Arumugam, R. Yu, D. Villagrán, T. G. Gray, J. T. Mague, J. P. Donahue // *Inorganic Chemistry*. - 2008. - V. 47. - P. 5570-5572.
33. Smith, G.F. The improved synthesis of 5-nitro-1,10-phenanthroline / G. F. Smith, F. W. Cagle // *The Journal of Organic Chemistry*. - 1947. - V. 12. - P. 781-784.
34. Masaki, Y. Synthesis and Properties of Diamino-Substituted Dipyrrodo [3,2-a: 2',3'-c]phenazine / Y. Masaki, T. Yoshihito, Y. Yasuyuki, K. Shigeyasu, S. Ichiro // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 1992. - V. 65. - P. 1006-1011.
35. Galet, A. Synthesis and X-Ray Single Crystal Structure of Two New Copper Complexes with the Redox Active Ligand 1,10-Phenanthroline-5,6-dione / A. Galet, M. C. Muñoz, G. Agustí, V. Martínez, A. B. Gaspar, J. A. Real // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 2005. - V. 631. - P. 1985-1987.
36. Chetana, P.R. New ternary copper(II) complexes of l-alanine and heterocyclic bases: DNA binding and oxidative DNA cleavage activity / P. R. Chetana, R. Rao, M. Roy, A. K. Patra // *Inorganica Chimica Acta*. - 2009. - V. 362. - P. 4692-4698.
37. Khalaji, A.D. $\text{Tris}(1,10\text{-phenanthroline-5,6-dione-}\kappa^2\text{N,N}')\text{copper(II) bis(perchlorate) 4.5-hydrate}$ / A. D. Khalaji, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins // *Acta Crystallographica Section E*. - 2007. - V. 63. - P. m2848.

38. Zhao, J. Tris(1,10-phenanthroline-5,6-dione- κ^2 N,N')zinc bis(perchlorate) acetonitrile monosolvate / J. Zhao, H. Zhang, Z. Zhang, H. Zhao, G. Zhu // *Acta Crystallographica Section E*. - 2011. - V. 67. - P. m1422-m1423.
39. Cao, Q. Synthesis, crystal structure and photoluminescence of [Zn (phon)(H₂O)₂(OH)] ClO₄ · 2H₂O (phon= 1, 10-phenanthrolinedione) / Q. Cao // *Journal of Chemical Research*. - 2012. - V. 36. - P. 360-362.
40. Xie, L. Syntheses of Zn or Cd complexes from dicarboxylate ligand exhibiting an axial chirality and auxiliary ligand / L. Xie, W. Feng, X. Li, L. Meng, X. Zheng // *Inorganica Chimica Acta*. - 2014. - V. 423. - P. 79-86.
41. Desroches, C. Transformations of the chameleon ligand 1,10-phenanthroline-5,6-dione/diol: cis-dichlorido(1,10-phenanthroline-5,6-dione- κ^2 N,N')-*trans*-dipyridinecobalt(II) pyridine disolvate prepared from the diol / C. Desroches, L. Ohrstrom // *Acta Crystallographica Section C*. - 2007. - V. 63. - P. m190-m192.
42. Gaspar, A.B. Assembly and encapsulation of coordination tectons driven by hydrogen-bonding and space-filling / A. B. Gaspar, M. Carmen Muñoz, J. A. Real // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*. - 2001. - V. 4. - P. 193-196.
43. Yokoyama, K. Structure and spectroelectrochemical property of a ruthenium complex containing phenanthroline-quinone, and assembly of the complexes on a gold electrode / K. Yokoyama, A. Wakabayashi, K. Noguchi, N. Nakamura, H. Ohno // *Inorganica Chimica Acta*. - 2006. - V. 359. - P. 807-814.
44. Santos, T. M. Synthesis and structural characterisation of new Ru^{II}[12]aneS₄ complexes with polypyridylic and related ligands / T. M. Santos, B. J. Goodfellow, J. Madureira, J. Pedrosa de Jesus, V. Felix, M. G. B. Drew // *New Journal of Chemistry*. - 1999. - V. 23. - P. 1015-1025.
45. Ghosh, S. Synthesis, characterization, X-ray structure and DNA photocleavage by cis-dichloro bis(diimine) Co(III) complexes / S. Ghosh, A. C. Barve, A. A. Kumbhar, A. S. Kumbhar, V. G. Puranik, P. A. Datar, U. B. Sonawane, R. R. Joshi // *Journal of Inorganic Biochemistry*. - 2006. - V. 100. - P. 331-343.
46. Girgis, A.Y. Preparation and oxidation of some quinone adducts of transition metal complexes / A. Y. Girgis, Y. S. Sohn, A. L. Balch // *Inorganic Chemistry*. - 1975. - V. 14. - P. 2327-2331.
47. Fox, G.A. Structural and electrochemical properties of binuclear complexes containing 1,10-phenanthroline-5,6-diolate as a bridging ligand / G. A. Fox, S. Bhattacharya, C. G. Pierpont // *Inorganic Chemistry*. - 1991. - V. 30. - P. 2895-2899.

48. Goss, C.A. Spectral, electrochemical and electrocatalytic properties of 1,10-phenanthroline-5,6-dione complexes of transition metals / C. A. Goss, H. D. Abruna // *Inorganic Chemistry*. - 1985. - V. 24. - P. 4263-4267.
49. Fujihara, T. Coordination ability of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: syntheses and redox behavior of a Ru(II) complex with an o-quinoid moiety and of bridged Ru(II)-M(II) complexes (M = Pd, Pt) / T. Fujihara, R. Okamura, T. Wada, K. Tanaka // *Dalton Transactions*. - 2003. - V. 16. - P. 3221-3226.
50. Calderazzo, F. Coordination properties of 1,10-phenanthroline-5,6-dione towards group 4 and 5 metals in low and high oxidation states / F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pampaloni, V. Passarelli // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 1999. - V. 24. - P. 4389-4396.
51. Rei, O. Comparison of Basicity of the Diimine and Quinoid Group of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligated on Pt(II) / O. Rei, F. Tetsuaki, W. Tohru, T. Koji // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 2006. - V. 79. - P. 106-112.
52. Jin, S. Synthesis and supramolecular networks of 5,6-dioxo-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid dihydrate and its first coordination compound cis-diaquachlorido(5,6-dioxo-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid- $\kappa^4\text{O}^2, \text{N}, \text{N}', \text{O}^9$)manganese(II) chloride dihydrate / S. Jin, M.-F. Wen, L.-F. Liu, M.-J. Gao, J.-Z. Wu // *Acta Crystallographica Section C*. - 2012. - V. 68. - P. m135-m138.
53. Guan, X.-H. cis-Dichloridobis(1,10-phenanthroline-5,6-diol- $\kappa^2\text{N}, \text{N}'$)manganese(II): a supramolecular chain formed via O-H...Cl bonds and aromatic stacking / X.-H. Guan, J.-Z. Wu, Y. Yu, P. Yang // *Acta Crystallographica Section C*. - 2008. - V. 64. - P. m311-m313.
54. Paw, W. Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Dipyridocatecholate Complexes of Platinum / W. Paw, R. Eisenberg // *Inorganic Chemistry*. - 1997. - V. 36. - P. 2287-2293.
55. Calucci, L. Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives / L. Calucci, G. Pampaloni, C. Pinzino, A. Prescimone // *Inorganica Chimica Acta*. - 2006. - V. 359. - P. 3911-3920.
56. Calderazzo, F. 1,10-Phenanthroline-5,6-dione as a building block for the synthesis of homo- and heterometallic complexes / F. Calderazzo, G. Pampaloni, V. Passarelli // *Inorganica Chimica Acta*. - 2002. - V. 330. - P. 136-142.
57. Brechin, E.K. 1,10-Phenanthroline-5,6-dione complexes of middle transition elements: Mono- and dinuclear derivatives / E. K. Brechin, L. Calucci, U. Englert, L. Margheriti,

- G. Pampaloni, C. Pinzino, A. Prescimone // *Inorganica Chimica Acta*. - 2008. - V. 361. - P. 2375-2384.
58. Shavaleev, N.M. Sensitized Near-Infrared Emission from Complexes of Yb^{III}, Nd^{III} and Er^{III} by Energy-Transfer from Covalently Attached Pt^{II}-Based Antenna Units / N. M. Shavaleev, L. P. Moorcraft, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward // *Chemistry – A European Journal*. - 2003. - V. 9. - P. 5283-5291.
59. Shavaleev, N.M. Sensitised near-infrared emission from lanthanides using a covalently-attached Pt(II) fragment as an antenna group / N. M. Shavaleev, L. P. Moorcraft, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward // *Chemical Communications*. - 2003. - V. 10. - P. 1134-1135.
60. Jing, X. catena-[[[nitrate-κO)silver(I)]-μ-1,10-phenanthroline-5,6-dione-κ⁴O,O':N,N'] / X. Jing, Y.-L. Zhu, K.-R. Ma, L. Cao, S. Shao // *Acta Crystallographica Section E*. - 2011. - V. 67. - P. m957-m958.
61. Wen, M. Silver(I) Coordination Complexes of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione with 1D Chain and 2D Network Structure / M. Wen, E. Kejia, M. Munakata, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, S. G. Yan // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. - 2006. - V. 457. - P. 203-213.
62. Lei, Y. Hydration of the Carbonyl Groups in 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Induced by Binding Protons or Metal Cations to the Pyridine Nitrogen Sites / Y. Lei, F. C. Anson // *Journal of the American Chemical Society*. - 1995. - V. 117. - P. 9849-9854.
63. Evans, D.H. Effect of pH on the electrochemical reduction of some heterocyclic quinones / D. H. Evans, D. A. Griffith // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. - 1982. - V. 134. - P. 301-310.
64. Liu, G.-X. Controlled assembly of zero-, one- and two-dimensional metal-organic frameworks involving in situ ligand synthesis under different reaction pH / G.-X. Liu, R.-Y. Huang, H. Xu, X.-J. Kong, L.-F. Huang, K. Zhu, X.-M. Ren // *Polyhedron*. - 2008. - V. 27. - P. 2327-2336.
65. Hilt, G. An Analytical Study of the Redox Behavior of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione, its Transition-Metal Complexes, and its N-Monomethylated Derivative with regard to their Efficiency as Mediators of NAD(P)⁺ Regeneration / G. Hilt, T. Jarbawi, W. R. Heineman, E. Steckhan // *Chemistry – A European Journal*. - 1997. - V. 3. - P. 79-88.
66. Hilt, G. Transition metal complexes of 1,10-phenanthroline-5,6-dione as efficient mediators for the regeneration of NAD⁺ in enzymatic synthesis / G. Hilt, E. Steckhan // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. - 1993. - V. 22. - P. 1706-1707.

67. Wendlandt, A.E. Bioinspired Aerobic Oxidation of Secondary Amines and Nitrogen Heterocycles with a Bifunctional Quinone Catalyst / A. E. Wendlandt, S. S. Stahl // *Journal of the American Chemical Society*. - 2014. - V. 136. - P. 506-512.
68. Wendlandt, A.E. Modular o-Quinone Catalyst System for Dehydrogenation of Tetrahydroquinolines under Ambient Conditions / A. E. Wendlandt, S. S. Stahl // *Journal of the American Chemical Society*. - 2014. - V. 136. - P. 11910-11913.
69. Wu, Q. Electrocatalytic Oxidation of NADH at Glassy Carbon Electrodes Modified with Transition Metal Complexes Containing 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligands / Q. Wu, M. Maskus, F. Pariente, F. Tobalina, V. M. Fernández, E. Lorenzo, H. D. Abruña // *Analytical Chemistry*. - 1996. - V. 68. - P. 3688-3696.
70. Lenaerts, P. Thin Films of Highly Luminescent Lanthanide Complexes Covalently Linked to an Organic-Inorganic Hybrid Material via 2-Substituted Imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline Groups / P. Lenaerts, A. Storms, J. Mullens, J. D'Haen, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Driesen // *Chemistry of Materials*. - 2005. - V. 17. - P. 5194-5201.
71. Coucouvanis, D. Multifunctional macrocyclic ligands. Synthesis and characterization of nickel(II) and cobalt(II) macrocyclic-catechol complexes and their dimeric, antiferromagnetically coupled, semiquinone derivatives / D. Coucouvanis, S. G. Jonasdottir, D. Christodoulou, C. G. Kim, J. W. Kampf // *Inorganic Chemistry*. - 1993. - V. 32. - P. 2987-2988.
72. Jonasdottir, S.G. Macrocyclic catechol complexes as ligands in the synthesis of heterometallic supramolecules / S. G. Jonasdottir, C. G. Kim, D. Coucouvanis // *Inorganic Chemistry*. - 1993. - V. 32. - P. 3591-3592.
73. Jonasdottir, S. Macrocyclic catecholate complexes as ligands. Synthesis, structural characterization and properties of the $[\text{MH}_2\text{ETC}]$ and $\{[\text{Ni}(\text{ETC})\text{Cu}]^{2-}$ complexes (M = Co, Ni; H₄ETC = the macrocyclic catechol, 2,3-ethylene-5,6:13,14-di(5'-methylbzo)-9,10-(4',5'-diolbzo)-[14]-1,4,8,11-[N₄]-7, 12-diene) / S. Jonasdottir, C.-G. Kim, J. Kampf, D. Coucouvanis // *Inorganica Chimica Acta*. - 1996. - V. 243. - P. 255-270.
74. Malinak, S.M. Synthesis and Characterization of $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ -Bridged Complexes Containing Cofacially-Oriented, Catechol-Functionalized Macrocyclic and SALPHEN Ligands / S. M. Malinak, D. Coucouvanis // *Inorganic Chemistry*. - 1996. - V. 35. - P. 4810-4811.
75. Malinak, S.M. A New Class of Complexes Possessing Cofacially-Oriented, Planar, Metal-Containing Subunits. Synthesis, Characterization, and Reactivity of $[(\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ -Linked, Catechol-Functionalized, Tetraazamacrocyclic and Salicylideneamine

- Complexes / S. M. Malinak, D. T. Rosa, D. Coucouvanis // *Inorganic Chemistry*. - 1998. - V. 37. - P. 1175-1190.
76. Schley, M. Monometallic and heterobimetallic complexes derived from salen-type ligands / M. Schley, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2009. - V. 694. - P. 2480-2487.
77. Weber, B. Synthesis and Characterisation of a New Schiff-Base-like Ligand and its Iron(II) Complexes / B. Weber, J. Obel // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 2009. - V. 635. - P. 2474-2479.
78. Weber, B. Two New Iron(II) Spin-Crossover Complexes with N_4O_2 Coordination Sphere and Spin Transition around Room Temperature / B. Weber, J. Obel, D. Henner-Vásquez, W. Bauer // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2009. - V. 36. - P. 5527-5534.
79. Bauer, W. Synthesis and characterization of 1D iron(II) spin crossover coordination polymers with hysteresis / W. Bauer, C. Lochenie, B. Weber // *Dalton Transactions*. - 2014. - V. 43. - P. 1990-1999.
80. Weber, B. Control of Exchange Interactions in Trinuclear Complexes Based on Orthogonal Magnetic Orbitals / B. Weber, J. Obel, L. R. Lorenz, W. Bauer, L. Carrella, E. Rentschler // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2009. - V. 36. - P. 5535-5540.
81. Jeon, I.-R. An $S = 12$ semiquinoid radical-bridged Mn_6 wheel complex assembled from an asymmetric redox-active bridging ligand / I.-R. Jeon, T. David Harris // *Chemical Communications*. - 2016. - V. 52. - P. 1006-1008.
82. Jeon, I.-R. Solid-State Redox Switching of Magnetic Exchange and Electronic Conductivity in a Benzoquinoid-Bridged Mn^{II} Chain Compound / I.-R. Jeon, L. Sun, B. Negru, R. P. Van Duyne, M. Dincă, T. D. Harris // *Journal of the American Chemical Society*. - 2016. - V. 138. - P. 6583-6590.
83. Schrempp, D.F. Homo- and Heterobinuclear Cu and Pd Complexes with a Bridging Redox-Active Bisguanidino-Substituted Dioxolene Ligand: Electronic Structure and Metal-Ligand Electron-Transfer / D. F. Schrempp, E. Schneider, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel // *Chemistry – A European Journal*. - 2017. - V. 23. - P. 11636-11648.
84. Poddel'sky, A.I. Bifunctional iminopyridino-catechol and its o-quinone: Synthesis and investigation of coordination abilities / A. I. Poddel'sky, N. O. Druzhkov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *Polyhedron*. - 2017. - V. 124. - P. 41-50.

85. Hou, J. Synthesis and Crystal Structure of A Mononuclear Copper(II) Complex with 2-[3-(diethylamino)propyliminiomethyl]-5-methoxyphenolate / J. Hou, Y. Yang, H.-L. Zhu // *Journal of Chemical Crystallography*. - 2010. - V. 40. - P. 661-663.
86. Perepichka, D.F. Engineering a remarkably low HOMO-LUMO gap by covalent linkage of a strong π -donor and a π -acceptor-tetrathiafulvalene- σ -polynitrofluorene diads: Their amphoteric redox behavior, electron transfer and spectroscopic properties / D. F. Perepichka, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, R. D. Farley // *Chemistry-a European Journal*. - 2002. - V. 8. - P. 4656-4669.
87. Kuropatov, V. Novel method for the synthesis of functionalized tetrathiafulvalenes, an acceptor–donor–acceptor molecule comprising of two o-quinone moieties linked by a TTF bridge / V. Kuropatov, S. Klementieva, G. Fukin, A. Mitin, S. Ketkov, Y. Budnikova, V. Cherkasov, G. Abakumov // *Tetrahedron*. - 2010. - V. 66. - P. 7605-7611.
88. Куропатов, В.А. Исследование парамагнитных производных пространственно-экранированного ди-о-хинона с тетрариафульваленовым мостиком методом ЭПР / В. А. Куропатов, С. В. Клементьева, А. И. Поддельский, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. - 2010. - №9. - С. 1652-1660.
89. Klementieva, Svetlana V. Mono- and Binuclear Dimethylthallium(III) Complexes with o-Benzoquinone-TTF-o-Benzoquinone Ligand; Synthesis, Spectroscopy and X-ray Study / Svetlana V. Klementieva, Vyacheslav A. Kuropatov, Georgii K. Fukin, Galina V. Romanenko, Artem S. Bogomyakov, Vladimir K. Cherkasov, Gleb A. Abakumov // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 2011. - V. 637. - P. 232-241.
90. Pointillart, F. Lanthanide-Based Dinuclear Complexes Involving an o-Quinone–Tetrathiafulvalene–o-Quinone Bridging Ligand: X-ray Structures, Magnetic and Photophysical Properties / F. Pointillart, V. Kuropatov, A. Mitin, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, V. Cherkasov, L. Ouahab // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2012. - V. 29. - P. 4708-4718.
91. Pointillart, F. A single molecule magnet behaviour in a D_{3h} symmetry Dy(III) complex involving a quinone-tetrathiafulvalene-quinone bridge / F. Pointillart, S. Klementieva, V. Kuropatov, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, V. Cherkasov, L. Ouahab // *Chemical Communications*. - 2012. - V. 48. - P. 714-716.
92. Chalkov, N.O. Compactly Fused o-Quinone-Extended Tetrathiafulvalene-o-Quinone Triad – a Redox-Amphoteric Ligand / N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, G. V. Romanenko, S. Y. Ketkov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov, V. A. Kuropatov // *European Journal of Organic Chemistry*. - 2014. - V. 21. - P. 4571-4576.

93. Chalkov, N.O. EPR spectroscopy study of di-*o*-quinone bridged by π -extended TTF: redox behavior and binding modes as a ligand / N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. G. Starikov, V. A. Kuropatov // *New Journal of Chemistry*. - 2016. - V. 40. - P. 1244-1249.
94. Chalkov, N.O. Protonated paramagnetic redox forms of di-*o*-quinone bridged with *p*-phenylene-extended TTF: A EPR spectroscopy study / N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. G. Starikov, V. A. Kuropatov // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. - 2016. - V. 12. - P. 2450-2456.
95. Robin M. B. Mixed valence chemistry—a survey and classification // *Molecules Into Materials: Case Studies in Materials Chemistry—Mixed Valency, Magnetism and Superconductivity* / M. B. Robin, P. Day. – World Scientific, 2007. – P. 142-317.
96. Coucouvanis, D. Synthesis, electronic structure, and structural characterization of the new, "non-innocent" 4,5-dithio-catecholate ligand, its metal complexes, and their oxidized 4,5-dithio-*o*-quinone derivatives / D. Coucouvanis, A. R. Paital, Q. Zhang, N. Lehnert, R. Ahlrichs, K. Fink, D. Fenske, A. K. Powell, Y. Lan // *Inorganic chemistry*. - 2009. - V. 48. - P. 8830-8844.
97. Hahn, F.E. Heterobimetallic Triple-Stranded Helicates with Directional Benzene-*o*-dithiol/Catechol Ligands / F. E. Hahn, M. Offermann, C. Schulze Isfort, T. Pape, R. Fröhlich // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2008. - V. 47. - P. 6794-6797.
98. Cherkasov, V.K. Sterically Hindered *o*-Quinone Annulated with Dithiete: A Molecule Comprising Diolate and Dithiolate Coordination Sites / V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, G. K. Fukin, S. V. Klementyeva, V. A. Kuropatov // *Chemistry-a European Journal*. - 2012. - V. 18. - P. 13821-13827.
99. Мураев, В.А. Спектры Э.П.Р. *o*-семихинолятов одновалентного таллия / В. А. Мураев, Г. А. Абакумов, Г. А. Разуваев // *Доклады Академии наук СССР*. - 1974. - №217. - С. 1083-1086.
100. Шурыгина, М.П. Алкоксилирование 3, 6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона. Новые бис-*o*-бензохиноны / М. П. Шурыгина, Н. О. Дружков, М. В. Арсеньев, М. П. Бубнов, Г. К. Фукин, С. А. Чесноков, В. К. Черкасов // *Журнал органической химии*. - 2011. - №47. - С. 490-498.
101. Абакумов, Г.А. 3,6-Ди-трет-бутил-*o*-бензосемихиноновые комплексы меди (I) с бидентатными бис(дифенилфосфиновыми) лигандами. Синтез, строение, свойства / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, А. В. Крашилина, И. Л. Еременко, С. Е. Нефедов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. - 1998. - №11. - С. 2333-2340.

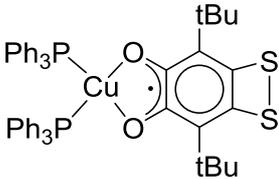
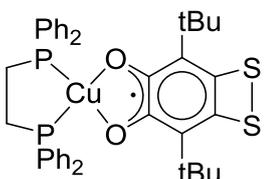
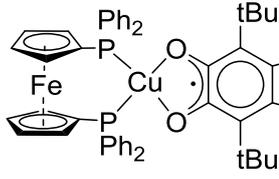
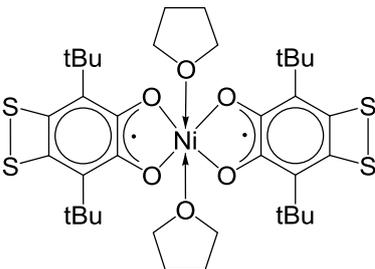
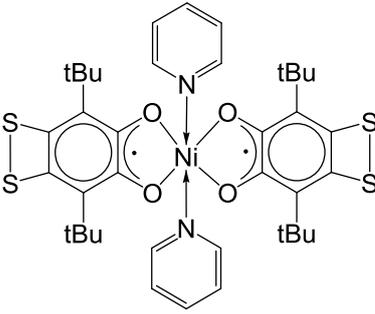
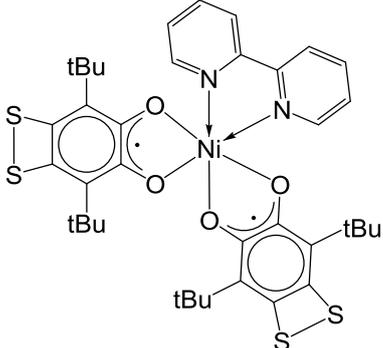
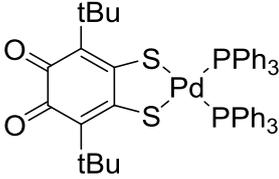
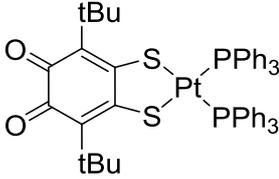
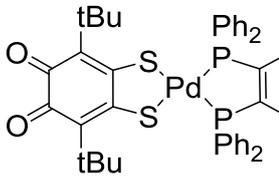
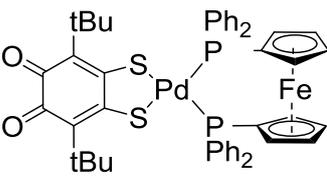
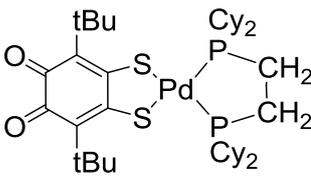
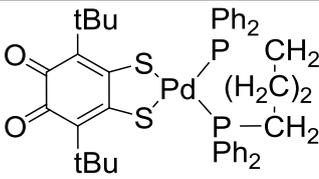
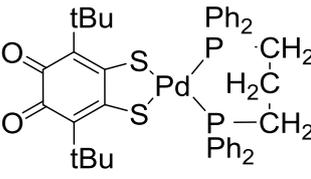
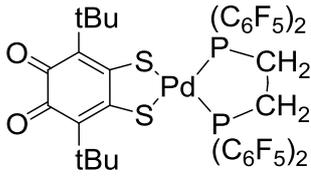
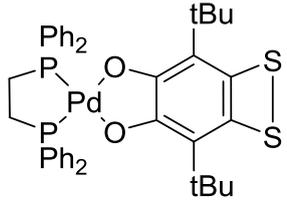
102. Карасик, А.А. Синтез, строение и свойства 3, 6-ди-tert-бутил-о-бензосемихионовых комплексов меди (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаннами / А. А. Карасик, А. В. Крашила, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, В. К. Черкасов, О. Г. Синяшин // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2000. - №10. - С. 1806-1811.
103. Абакумов, Г.А. Синтез, молекулярная структура и магнитные свойства бис (3,6-ди-tert-бутил-бензосемихион)никеля(II) и меди(II) / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, М. П. Бубнов, О. Г. Эллерт, Ю. В. Ракитин, Л. Н. Захаров, Ю. Т. Стручков, С. Ю.П. // Известия Академии наук. Серия химическая. - 1992. - №10. - С. 2315-2355.
104. Piskunov, A.V. The interaction of nickelocene with 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone / A. V. Piskunov, G. K. Fukin, Y. A. Kurskii, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Inorganic Chemistry Communications. - 2005. - V. 8. - P. 339-342.
105. Lynch, M.W. Weak magnetic exchange interactions between paramagnetic metal ions and coordinated o-semiquinones in $M(9,10\text{-phenanthrenesemiquinone})_2(\text{pyridine})_2$ [M = nickel(II) and cobalt(II)] and tetranuclear $M_4(\text{o-semiquinone})_8$ complexes / M. W. Lynch, R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson // Inorganic Chemistry. - 1981. - V. 20. - P. 1038-1046.
106. Litvinenko, A.S. Effect of spin-orbit coupling on the magnetic susceptibility of polynuclear complexes of 3d metals containing a Co^{2+} ion / A. S. Litvinenko, E. A. Mikhaleva, S. V. Kolotilov, V. V. Pavlishchuk // Theoretical and Experimental Chemistry. - 2011. - V. 46. - P. 422.
107. Darkwa, J. Reversible absorption of sulfur dioxide by bis(diphenylphosphino)ethanenickel(II) aryldithiolates / J. Darkwa // Inorganica Chimica Acta. - 1997. - V. 257. - P. 137-141
108. Davison, A. Metal Complexes Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and Bis(Trifluoromethyl)-1,2-dithiete // Inorganic Syntheses / A. Davison, R. H. Holm, R. E. Benson, W. Mahler. - John Wiley & Sons, Inc., 2007. - P. 8-26.
109. Ono, Y. Synthesis and Characterization of Aliphatic α -Dithiones, Di(1-adamantyl)- and Di-tert-butylethanedithiones / Y. Ono, Y. Sugihara, A. Ishii, J. Nakayama // Journal of the American Chemical Society. - 2003. - V. 125. - P. 12114-12115.
110. Cao, R. Syntheses of palladium(II) complexes with thiolate and phosphine ligands. X-ray crystal structures of $[\text{Pd}(\text{tdt})(\text{PPh}_3)_2]$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ and $[\text{Pd}_2(\text{Hmp})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ / R. Cao, M. Hong, F. Jiang, B. Kang, X. Xie, H. Liu // Polyhedron. - 1996. - V. 15. - P. 2661-2670.

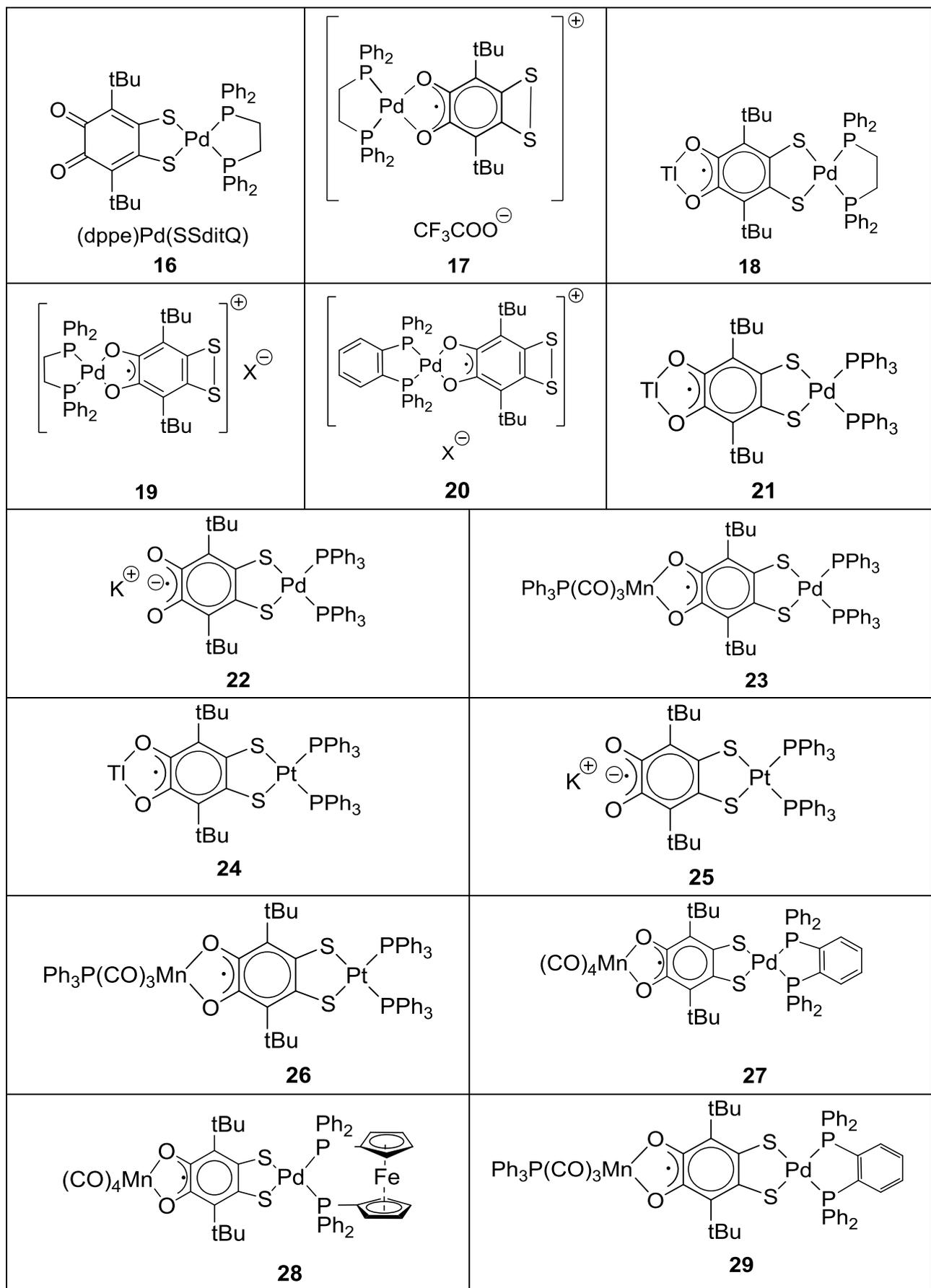
111. Blake, A.J. Structural and electrochemical studies on trithia macrocyclic complexes of palladium / A. J. Blake, A. J. Holder, T. I. Hyde, Y. V. Roberts, A. J. Lavery, M. Schröder // Journal of Organometallic Chemistry. - 1987. - V. 323. - P. 261-270.
112. Arumugam, K. Long-Range Spin Coupling: A Tetraphosphine-Bridged Palladium Dimer / K. Arumugam, M. C. Shaw, J. T. Mague, E. Bill, S. Sproules, J. P. Donahue // Inorganic Chemistry. - 2011. - V. 50. - P. 2995-3002.
113. Pierpont, C.G. Crystal and molecular structure of the oxidative addition product of tetrachloro-1,2-benzoquinone to tris(triphenylphosphine)palladium(0), (3,4,5,6-tetrachloro-1,2-benzenediolato)bis(triphenylphosphine)palladium(0) / C. G. Pierpont, H. H. Downs // Inorganic Chemistry. - 1975. - V. 14. - P. 343-347.
114. Абакумов, Г.А. Гомобиядерные бис-3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензосемихиноновые и бис-3,6-ди-*трет*-бутил-катехолатные комплексы Pd(II) и Pt(II) с мостиковыми лигандами / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, В. А. Неводчиков, И. А. Теплова, Л. Н. Захаров, Г. К. Фукин, Ю. Т. Стручков // Известия Академии наук. Серия химическая. - 1996. - №45. - С. 464-468.
115. Hayashi, T. Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II): an effective catalyst for cross-coupling reaction of a secondary alkyl grignard reagent with organic halides / T. Hayashi, M. Konishi, M. Kumada // Tetrahedron Letters. - 1979. - V. 20. - P. 1871-1874.
116. Hayashi, T. Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II): an effective catalyst for cross-coupling of secondary and primary alkyl Grignard and alkylzinc reagents with organic halides / T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu // Journal of the American Chemical Society. - 1984. - V. 106. - P. 158-163.
117. Abakumov, G.A. Platinum-containing paramagnetic species in the reactions of Pt(II) complexes / G. A. Abakumov, I. A. Teplova, V. K. Cherkasov, K. G. Shalnova // Inorganica Chimica Acta. - 1979. - V. 32. - P. L57-L59.
118. Khrizanforov, M.N. Novel paste electrodes based on phosphonium salt room temperature ionic liquids for studying the redox properties of insoluble compounds / M. N. Khrizanforov, D. M. Arkhipova, R. P. Shekurov, T. P. Gerasimova, V. V. Ermolaev, D. R. Islamov, V. A. Miluykov, O. N. Kataeva, V. V. Khrizanforova, O. G. Sinyashin, Y. H. Budnikova // Journal of Solid State Electrochemistry. - 2015. - V. 19. - P. 2883-2890.
119. Razuvaev, G.A. ESR investigation of copper(I) complexes with o-semiquinolinate ligands / G. A. Razuvaev, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. - 1978. - V. 160. - P. 361-371.

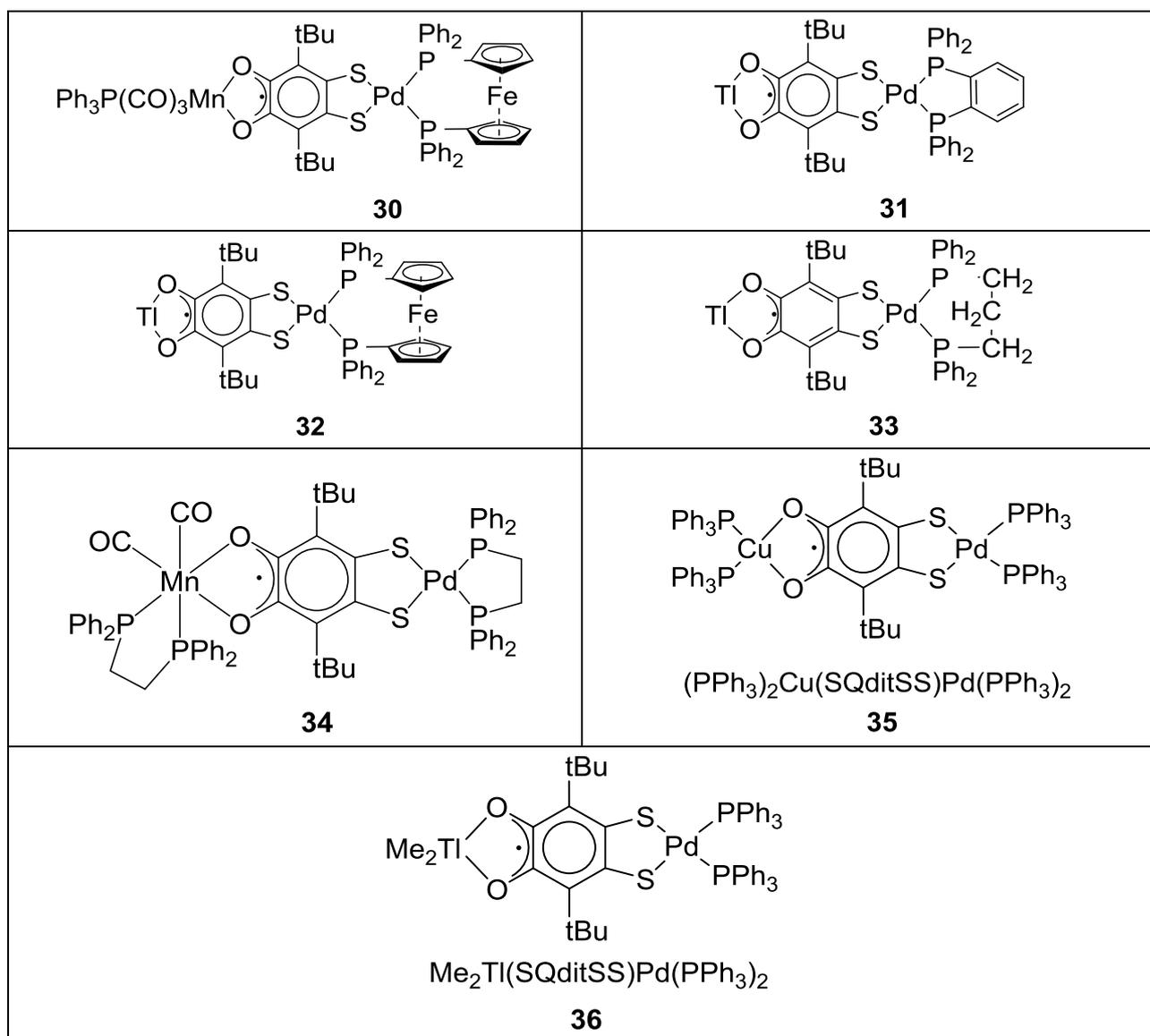
120. Loughrey, J.J. Platinum(II) complexes of mixed-valent radicals derived from cyclotricatechylene, a macrocyclic tris-dioxolene / J. J. Loughrey, N. J. Patmore, A. Baldansuren, A. J. Fielding, E. J. L. McInnes, M. J. Hardie, S. Sproules, M. A. Halcrow // *Chemical Science*. - 2015. - V. 6. - P. 6935-6948.
121. Abakumov, G.A. o-Semiquinolone complexes of manganese and rhenium formed by interaction of decacarbonyls of these elements with hindered o-quinones / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, K. G. Shalnova, I. A. Teplova, G. A. Razuvaev // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 1982. - V. 236. - P. 333-341.
122. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир, 1976. - С. 437-444.
123. Malpass, J.R. Synthesis and nicotinic acetylcholine-binding properties of epibatidine homologues: homoepibatidine and dihomoeibatidine / J. R. Malpass, D. A. Hemmings, A. L. Wallis, S. R. Fletcher, S. Patel // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. - 2001. - V. 9. - P. 1044-1050.
124. Ugo, R. Tris- and Tetraakis (Triphenyl-Phosphine) Platinum (0) / R. Ugo, F. Cariati, G. L. Monica, J. J. Mrowca // *Inorganic Syntheses*. - 1968. - V. 11. - P. 105-108.
125. Ukai, T. Chemistry of dibenzylideneacetone-palladium(0) complexes: I. Novel tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(solvent) complexes and their reactions with quinones / T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 1974. - V. 65. - P. 253-266.
126. Davies, J.A. Hard ligands as donors to soft metals. Part 1. Formation of oxygen-bonded dimethyl sulphoxide complexes of palladium(II) and platinum(II) promoted by steric crowding / J. A. Davies, F. R. Hartley, S. G. Murray // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 1979. - V.11. - P. 1705-1708.
127. Estevan, F. Photo-assisted formation of a chelating diphos ligand from PPh₃ and a cyclometallated [P(C₆H₄)(C₆H₅)₂]⁻ ligand. Crystal structure of Pd{η²-o-[P(C₆H₅)₂]₂(C₆H₄)}Br₂ / F. Estevan, A. García-Bernabé, P. Lahuerta, M. Sanaú, M. A. Ubeda, J. R. Galán-Mascarós // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2000. - V. 596. - P. 248-251.
128. Гарнов, В.А. Хлорирование 3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона хлористым сульфуром / В. А. Гарнов, В. А. Неводчиков, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Л. Г. Абакумова, Ю. А. Курский // *Известия Академии наук. Серия химическая*. - 1985. - №4. - С. 2793-2795.
129. Prokof'eva, T.I. Synthesis of heterocyclic derivatives of 3,6-di-*трет*-butyl-*о*-benzoquinone by catalytic dehydrocondensation with ethylene glycol, glycerol, and diethanolamine / T.

- I. Prokof'eva, V. B. Vol'eva, A. I. Prokof'ev, S. Belostotskaya, N. L. Komissarov, V. V. Ershov // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. - 2000. - V. 36. - P. 923-930.
130. Пугачевич, П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях / П.П. Пугачевич. - М.: Химия, 1972. – 320 с.
131. Gaussian 09 (Revision E.01) / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. 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. Montgomery, 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, Inc., Wallingford CT, 2013.
132. Tomasi, J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // *Chemical Reviews*. - 2005. - V. 105. - P. 2999-3094.
133. SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite / G.M. Sheldrick ; Bruker AXS. - Madison, 2003.
134. Krause, L. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke // *Journal of Applied Crystallography*. - 2015. - V. 48. - P. 3-10.

Нумерация соединений

 <p>$(\text{DitSQ})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$</p> <p>1</p>	 <p>$(\text{DitSQ})\text{Cu}(\text{dppe})$</p> <p>2</p>	 <p>$(\text{DitSQ})\text{Cu}(\text{dppf})$</p> <p>3</p>
 <p>$(\text{DitSQ})_2\text{Ni}(\text{THF})_2$</p> <p>4</p>	 <p>$(\text{DitSQ})_2\text{Ni}(\text{Py})_2$</p> <p>5</p>	 <p>$(\text{DitSQ})_2\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})$</p> <p>6</p>
 <p>$(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{SSditQ})$</p> <p>7</p>	 <p>$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SSditQ})$</p> <p>8</p>	 <p>$(\text{dppbe})\text{Pd}(\text{SSditQ})$</p> <p>9</p>
 <p>$(\text{dppfc})\text{Pd}(\text{SSditQ})$</p> <p>10</p>	 <p>$(\text{dcpe})\text{Pd}(\text{SSditQ})$</p> <p>11</p>	 <p>$(\text{dppbu})\text{Pd}(\text{SSditQ})$</p> <p>12</p>
 <p>$(\text{dppp})\text{Pd}(\text{SSditQ})$</p> <p>13</p>	 <p>$(\text{F-dppe})\text{Pd}(\text{SSditQ})$</p> <p>14</p>	 <p>$(\text{dppe})\text{Pd}(\text{ditCat})$</p> <p>15</p>





Благодарности

Выражаю огромную благодарность заведующему лабораторией ХЭОС, моему научному руководителю **Черкасову Владимиру Кузьмичу** и старшему научному сотруднику лаборатории ХЭОС **Куропатову Вячеславу Александровичу** за неоценимую помощь в проведении диссертационного исследования, а также плодотворное обсуждение результатов.

Отдельное спасибо коллегам по лабораториям ХЭОС ИМХ РАН и ЭХС ИОФХ КазНЦ РАН (заведующая лабораторией **Будникова Юлия Германовна**) за научные консультации, моральную поддержку и потрясающую атмосферу.

Также благодарю за помощь в проведении экспериментов:

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

Хамалетдинова Н.М. (ИМХ РАН)

ЭПР-спектроскопия **Куропатов В.А. (ИМХ РАН)**

Холин К.В. (ИОФХ КазНЦ РАН)

Рентгеноструктурный анализ **Черкасов А.В. (ИМХ РАН)**

Самсонов М.А. (ИМХ РАН)

Баранов Е.В. (ИМХ РАН)

Румянцев Р.В. (ИМХ РАН)

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

Чулкова Т.И. (ИМХ РАН)

ЯМР-спектроскопия **Шавырин А.С. (ИМХ РАН)**

УФ-спектроскопия **Лопатина Т.И. (ИМХ РАН)**

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

Циклическая вольтамперометрия **Будникова Ю.Г. (ИОФХ КазНЦ РАН)**

Хризанфоров М.Н. (ИОФХ КазНЦ РАН)

Хризанфорова В.В. (ИОФХ КазНЦ РАН)

В заключение, выражаю благодарность моим учителям, преподавателям и наставникам, а также семье, родственникам, друзьям и всем тем, кто меня поддерживал.

СПАСИБО!