

На правах рукописи



БАРЫШНИКОВА Светлана Викторовна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РЕДОКС-АКТИВНЫХ
СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ
КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И
ЛИГАНДОВ *О*-ХИНОНОВОГО РЯДА**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2019

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

Научный руководитель:	Поддельский Андрей Игоревич, профессор РАН, доктор химических наук
Официальные оппоненты:	Яхваров Дмитрий Григорьевич, доктор химических наук, профессор РАН ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлоорганических и координационных соединений Николаевский Станислав Александрович, кандидат химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений
Ведущая организация:	ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» апреля 2019 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 999.130.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к.5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/902> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



А.В. Гущин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время координационная химия редокс-активных соединений привлекает большое внимание различных исследовательских групп по всему миру. Связано это с тем, что в отличие от "классических" лигандов, редокс-активные значительно расширяют как диапазон окислительно-восстановительных переходов в комплексах, содержащих данные лиганды, так и число различных электронных состояний, связанных с комбинациями степеней окисления (восстановления) такого вида лигандов и центрального атома металла.

Яркими представителями рассматриваемого типа лигандов являются *o*-бензохиноны/*o*-иминобензохиноны, которые способны обратимо принимать один или два электрона, находясь в координационной сфере металла, образуя при этом анион-радикальную или дианионную форму лиганда. Это, в свою очередь, позволяет комплексам с такими лигандами вступать в реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, которые во многом являются ключевыми для большинства важных каталитических процессов. На основе комплексных соединений с редокс-активными лигандами *o*-хинонового типа к настоящему времени создан ряд каталитических систем различных реакций органической химии (напр., гидрофосфинирование, гидроарилрование, гидроаминирование, активация связи C-C, C-H и др., катализаторы окисления различных субстратов, в т.ч. катехолоксидазы и т.д.).

С другой стороны, в последние годы активно развивается химия ферроцена. Уникальность геометрии сэндвичевой структуры, а также способность обратимо окисляться, образуя окислительно-восстановительную пару ферроцен/ферриций ($\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$), делает его перспективным объектом при исследовании процессов переноса электрона, использовании в дизайне молекулярных магнетиков, катализе, в качестве стандарта при электрохимических исследованиях; производные ферроцена широко применяются в координационной химии в качестве донорных лигандов. Комбинирование различных по природе типов редокс-активных систем (производные хинонового ряда и ферроцен) в одной молекуле позволит создавать координационные соединения с расширенными окислительно-восстановительными возможностями, сочетающие в себе молекулярное и электронное строения, определяемые особенностями внутри- и межмолекулярных взаимодействий между данными редокс-активными центрами.

Степень разработанности темы. На настоящий момент накоплен достаточно обширный материал по лигандам хинонового типа и комплексам переходных и непереходных металлов на их основе; также достаточно большой пласт исследований

занимает химия металлоценов и их производных. Однако изучению систем на базе гетеролигандных комплексов непереходных металлов, содержащих одновременно в своем составе несколько редокс-активных центров таких как *o*-бензохинон (*o*-иминобензохинон) и ферроцен в литературе посвящено лишь незначительное количество работ.

В связи с вышеизложенным, цель диссертационной работы заключалась в разработке методов синтеза и исследовании молекулярного и электронного строения функционализированных металлокомплексов, содержащих лиганды *o*-бензохинонового типа и редокс-активные ферроценильные центры.

В рамках поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- исследование особенностей взаимодействия ферроцена с комплексами Sn(IV) на основе различных замещенных *o*-бензохинонов;
- синтез комплексов Sb(V) и Sn(IV) на основе ферроценсодержащего пирокатехина;
- разработка новых лигандных систем на базе пространственно-затрудненных фенолов, содержащих ферроцен-альдиминовый заместитель, и синтез бис-*o*-иминофенолятных и катехолатных комплексов Sn(II, IV) на их основе;
- определение особенностей электронного и молекулярного строения полученных соединений и их окислительно-восстановительных свойств.

Объекты и методы исследования. Бис-*o*-бензосемихиноновые комплексы олова(IV) на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона, 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона, 4,5-(формилдитиол-1,3-диил)-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона и ферроценсодержащие комплексы с переносом заряда на их основе. Комплексы Sn(IV), Sb(V) на основе 6-[2-(ферроценилметилен)гидразиниумилиден]метил-3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина. Ферроцен-альдиминовые основания Шиффа и комплексы Sn(II) на их основе; гетеролигандные катехолатные и *o*-амидофенолятные комплексы Sn(IV).

В результате проведенных исследований получено 29 новых соединений. Строение 10 соединений в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для идентификации соединений и исследования их строения использованы такие физико-химические методы как ИК-, ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn ЯМР-, ЭПР-спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализы, а также измерение магнитной восприимчивости. Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений исследовали с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключается

в следующем:

- показано, что в зависимости от заместителей в редокс-активном лиганде комплексы непереходных металлов с переносом заряда на основе замещенных бис-*o*-бензосемихинолятов Sn(IV) и ферроцена демонстрируют различный характер магнитного взаимодействия между парамагнитными центрами в области низких температур;
- получены и структурно охарактеризованы комплексы олова(IV) на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина, связанного с ферроценильной группой посредством мостиковой группы $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$. Обнаружено, что для комплексов олова(IV) с таким типом лигандов характерно образование цвистер-ионных соединений, в которых отрицательно заряженный металлоцентр связан с ферроценом через гидразиниумилиденовый катион $(-\text{CH}=\text{NH}^+-\text{N}=\text{CH}-)$;
- разработан синтетический подход к получению пространственно-затрудненных оснований Шиффа, содержащих ферроценовый заместитель, а также синтезированы бис-иминофенолятные комплексы Sn(II) на их основе. Исследованы реакции окислительного присоединения ряда *o*-бензохинонов и *o*-иминобензохинонов к полученным производным олова(II), получен ряд смешанно-лигандных ферроценил-содержащих бис-иминофенолятных комплексов олова(IV) с катехолатными/*o*-амидофенолятными лигандами;
- установлено, что в окислительно-восстановительных превращениях принимают участие как хиноновый, так и ферроценовый редокс-активные центры. При этом по данным ЭПР спектроскопии и электрохимических исследований катехолатный лиганд вовлекается в редокс-превращения в первую очередь.

На защиту выносятся следующие положения:

- синтез и изучение строения новых комплексов Sn(IV) на основе различных *o*-бензохинонов и ферроцена;
- факторы, влияющие на магнитные и окислительно-восстановительные свойства комплексов с переносом заряда на основе бис-*o*-бензосемихинолятов Sn(IV) с ферроценом;
- получение комплексов Sb(IV) и Sn(IV) на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина, содержащего $\text{Fc}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ группу, различных катехолатов и *o*-амидофенолятов

олова(IV) на основе новых оснований Шиффа с ферроцен-альдиминовым заместителем;

- результаты исследования особенностей молекулярного, электронного строения, окислительно-восстановительных и магнитных свойств полученных соединений.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнена лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Интерпретация экспериментов с использованием метода спектроскопии ЯМР и ЭПР проводилась совместно с научным руководителем д.х.н. Поддельским А.И. (ИМХ РАН), также автор принимал непосредственное участие в обработке результатов ИК-спектроскопии (к.х.н. Кузнецова О.В. и к.х.н. Хамалетдинова Н.М. (ИМХ РАН)), рентгеноструктурных экспериментов (д.х.н. Фукин Г.К. (ИМХ РАН)), элементного анализа (к.х.н. Новикова О.В. и к.х.н. Чулкова Т.И. (ИМХ РАН)), магнетохимических измерений (к.х.н. Богомяков А.С. (МТЦ СО РАН)), электрохимических исследований (Смолянинов И.В. (АГТУ)), квантово-химических исследований (д.х.н. Пискунов А.В.).

Степень достоверности и апробация результатов

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным использованием современных физико-химических методов исследования, и воспроизводимостью полученных результатов. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 15 тезисах докладов. Результаты исследований были представлены на Международной Чугаевской конференции по координационной химии. (Казань, 2014 г., Нижний Новгород 2017 г.), на XII Международном семинаре по магнитному резонансу (Ростов-на-Дону 2015 г.), на Международной конференции «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015 г.), на 9 и 10-й Международной конференции «Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices» (Awaji 2015 г., 2017 г., Новосибирск 2016 г.), на VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2016 г.), на VI Международном симпозиуме по металлоорганической химии с элементами научной школы. Кластер конференций (Санкт-Петербург, 2016 г.), на 15-й Международной конференции «The Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead» (Пардубице 2016 г.), на XIX, XX и XXI Нижегородских сессиях молодых ученых (2014 - 2016 гг.), на 43-й Международной конференции по координационной химии «The 43rd International Conference on Coordination Chemistry» (Сендай 2018 г.), на Кластере конференций по неорганической химии «INORGCHEM-2018» (Астрахань 2018 г.)

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 126 наименований. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста и включает 13 таблиц и 45 рисунков.

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 новых закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена в рамках гос. задания (Пункт программы ФНИ № 44 «Фундаментальные основы химии: природа химической связи, реакционная способность и механизмы реакций основных классов химических соединений»), а также при поддержке грантов РФФИ (№№16-03-00700 а, 18-33-00951 мол_а), Президента Российской Федерации (НШ-271.2014.3).

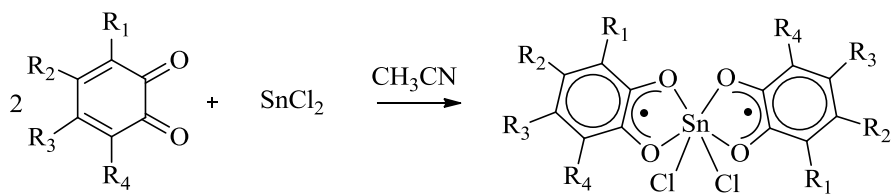
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В Главе 1 (литературный обзор) собраны основные сведения о строении и свойствах металлокомплексов на основе редокс-активных лигандов и металлоцена. Глава 2 содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

1. Ионные комплексы олова (IV) с ферроценом и лигандом *о*-бензохиноного типа

Для синтеза замещенных бис-*о*-бензосемихиноновых хлорсодержащих комплексов олова(IV) **1-3** была выбрана реакция окислительного присоединения различных *о*-бензохинонов к хлориду олова(II) в среде ацетонитрила в мольном соотношении 2:1 (лиганд:SnCl₂) (Схема 1). Данный метод позволяет получать конечные продукты в течение нескольких минут с достаточно высокими выходами (85-87 %). При взаимодействии бис-*о*-бензосемихиноновых комплексов **1-3** с ферроценом в среде ацетонитрила в эквимольном соотношении происходит восстановление одного *о*-бензосемихинонового лиганда до катехолатного и окисление ферроцена до катиона феррициния с образованием соответствующих ионных комплексов с переносом заряда (КПЗ) **4-6** (Схема 2).

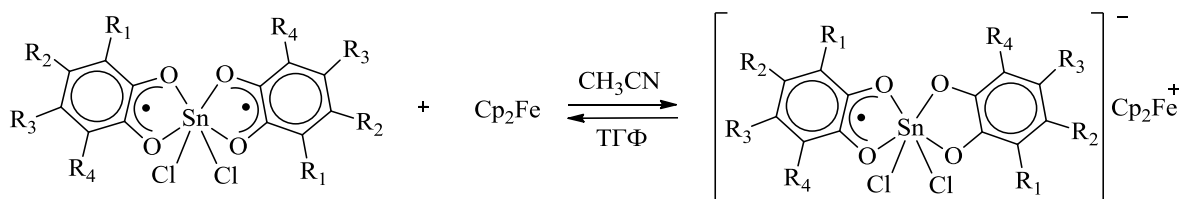
Схема 1



- 1 $R_1, R_3 = t\text{-Bu}; R_2, R_4 = \text{H}$ (82%)
 2 $R_1, R_4 = t\text{-Bu}; R_2 = \text{Cl}, R_3 = \text{H}$ (78%)
 3 $R_1, R_4 = t\text{-Bu}; R_2 - R_3 = \text{S}(\text{CO})\text{S}$ (78%)

При замене растворителя (ацетонитрила) на тетрагидрофуран (ТГФ) происходит возвращение системы к исходному состоянию, что связано с различием электрохимических потенциалов пары $\text{Cr}_2\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{Fe}^+$ в ТГФ и ацетонитриле (0.56 В и 0.4 В, соответственно, относительно стандартного каломельного электрода), а также с разной диэлектрической проницаемостью используемых растворителей.

Схема 2



- 1 $R_1, R_3 = t\text{-Bu}; R_2, R_4 = \text{H}$
 2 $R_1, R_4 = t\text{-Bu}; R_2 = \text{Cl}, R_3 = \text{H}$,
 3 $R_1, R_4 = t\text{-Bu}; R_2 - R_3 = \text{S}(\text{CO})\text{S}$

- 4 $R_1, R_3 = t\text{-Bu}; R_2, R_4 = \text{H}$ (79%)
 5 $R_1, R_4 = t\text{-Bu}; R_2 = \text{Cl}, R_3 = \text{H}$ (81%)
 6 $R_1, R_4 = t\text{-Bu}; R_2 - R_3 = \text{S}(\text{CO})\text{S}$ (83%)

Исследование КПЗ 4-6 с помощью электронной спектроскопии поглощения показало,

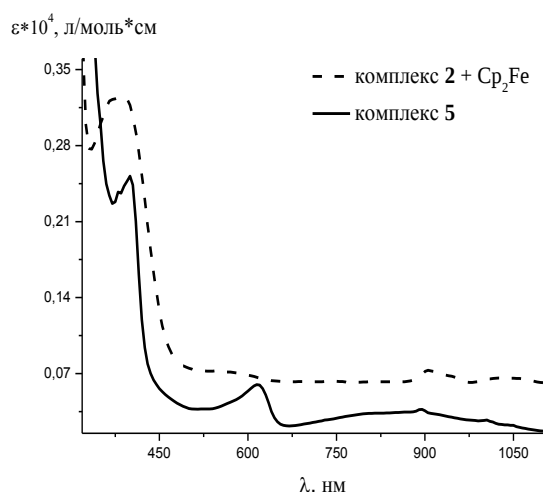


Рис. 1. УФ-видимые спектры смеси комплекса 2 и ферроцена в ТГФ и комплекса 5 в ацетонитриле (298 К, $l = 1$ см).

что замена ТГФ на ацетонитрил в смеси комплексов 1-3 с ферроценом приводит к изменению спектров поглощения и образованию комплексов 4-6. На Рис. 1 приведены УФ-видимые спектры системы «комплекс 2 - ферроцен» в ТГФ и ацетонитриле. При замене растворителя на ацетонитрил исчезает широкая полоса с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм и появляются полосы, характеризующие новое соединение: с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм ($\epsilon = 2495$ л·(моль·см) $^{-1}$), характерная для моно-*o*-

бензосемихиноновых комплексов, и максимумом $\lambda_{\max} = 618$ нм ($\epsilon = 594$ л·(моль·см)⁻¹), характерная для соединений, содержащих катион феррициния, а так же широкая полоса переноса заряда между катехолатным и *o*-бензосемихиноновым лигандами в области 750-1100 нм, которую можно наблюдать также в ИК спектрах данных соединений в ближнем ИК-диапазоне. Аналогичная картина наблюдается и для других комплексов с переносом заряда. Исходные комплексы **1-3** являются бирадикальными производными, в отличие от продуктов реакции **4-6**, которые содержат в своем составе лишь один анион-радикал, что нашло свое отражение в изменении спектров ЭПР. Сверхтонкая структура (СТС) спектра ЭПР комплекса **6** обусловлена сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с магнитными изотопами двух атомов хлора (³⁵Cl, 75.77%, $I = 3/2$, $\mu_N = 0.82187$, ³⁷Cl, 24.23%, $I = 3/2$, $\mu_N = 0.68412$) и атома олова (¹¹⁷Sn, 7.68%, $I = 1/2$, $\mu_N = 1.000$; ¹¹⁹Sn, 8.58%, $I = 1/2$, $\mu_N = 1.046$) (Рис. 2). Линии в спектре ЭПР комплексов **4-5** уширены вследствие взаимодействия парамагнитного аниона с парамагнитным катионом феррициния; также уширение спектра обусловлено наличием геометрических изомеров с несколько отличающимися константами

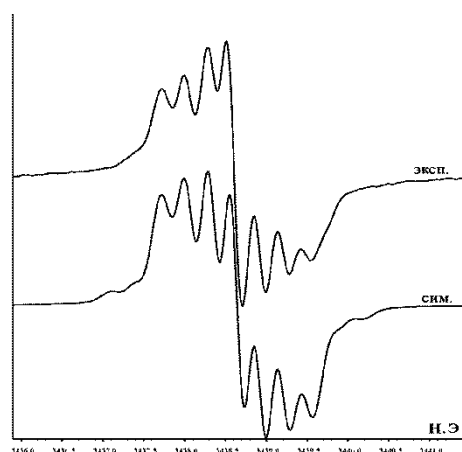


Рис. 2. Экспериментальный спектр ЭПР **6** (эсп.) и его компьютерная симуляция (сим.) (ацетонитрил, 298 К); $g_i = 2.0036$, $a_i(2^{35}\text{Cl})=0.28$ Э, $a_i(2^{37}\text{Cl})=0.23$ Э, $a_i(^{119}\text{Sn})=1.35$ Э, $a_i(^{117}\text{Sn})=1.24$ Э

СТВ на одном и том же наборе магнитных ядер. Для комплекса **5** удалось вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА). В кристаллической ячейке соединения **5** находятся геометрические изомеры, различающиеся положением атома хлора друг относительно друга в двух смежных хелатно-связанных лигандах (Рис. 3). Методом РСА установлено, что атом олова в комплексе **5** имеет искаженное октаэдрическое окружение, представленное атомами кислорода двух хелатирующих фрагментов, а также атомами хлора. Длины связей С-О хелатно-связанных

лигандов не усреднены, что указывает на то, что в кристаллическом состоянии, так же как и в растворе, лиганды находятся в различных степенях окисления, что согласуется с ранее полученными результатами для комплексов олова(IV) на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона.

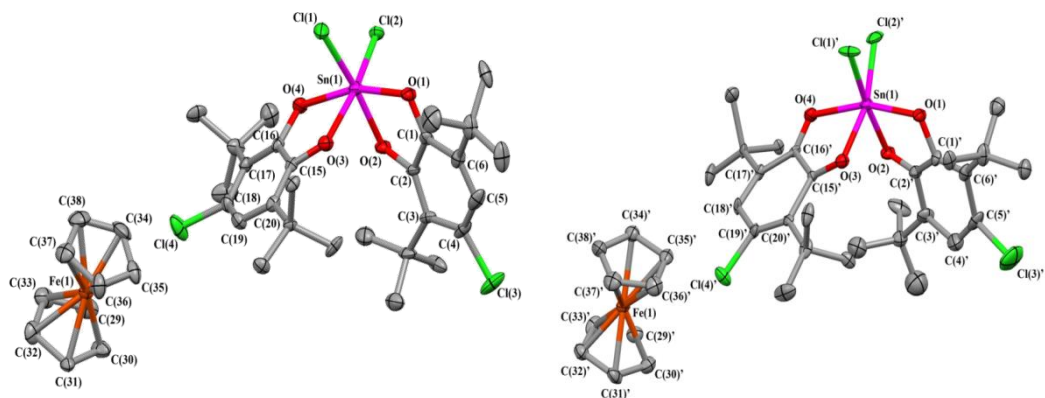


Рис. 3. Молекулярное строение геометрических изомеров **5a** (вверху) и **5b** (внизу) в кристалле **5**. Эллипсоиды 30%-ной вероятности, атомы водорода не указаны.

Атом железа в ионе феррициния имеет призматическое окружение; расстояния Fe-C находятся в интервале длин от 2.007(4) до 2.157(6) Å, что подтверждает катионную природу феррициниевого фрагмента. Редокс-активные лиганды в комплексе **5** расположены в *цис*-конфигурации и угол между плоскостями двух органических лигандов составляет 75.84°.

Для полученных образцов **4-6** проведены измерения магнитной восприимчивости. Температурные зависимости эффективного магнитного момента соединений **4-6** приведены

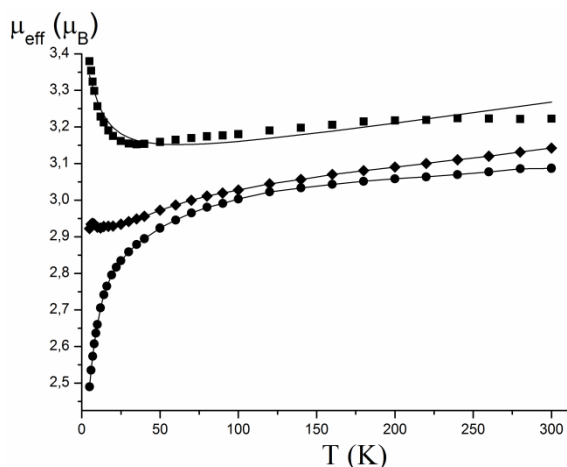


Рис. 4. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов **4** (■), **5** (◆) и **6** (●). Сплошными линиями изображены теоретические кривые

на Рис. 4. В исследуемых ионных комплексах **4-6** как катион феррициния, так и анион-радикал комплекса Sn(IV) являются парамагнитными центрами со спинами $S = 1/2$.

Ранее было показано, что в донорно-акцепторных системах типа DADA, когда оба центра (донор D и акцептор A) представляют собой радикалы со спином $S = 1/2$, могут наблюдаться существенные кооперативные магнитные взаимодействия.

По экспериментальным данным для комплекса **4** видно, что в температурной области от 300 до 30 К между двумя парамагнитными центрами преобладают антиферромагнитные взаимодействия. Однако в области пониженных температур от 30 до 5 К между донором и акцептором в цепи наблюдается ферромагнитный обмен. В этом температурном интервале происходит возрастание эффективного магнитного момента от 3.15 μ_B до 3.38 μ_B . Несколько иная ситуация наблюдается для комплекса **5**: в данном случае в области пониженных температур

наблюдается только слабая тенденция к ферромагнитному взаимодействию. В отличие от комплексов **4** и **5**, комплекс **6** демонстрирует другой вид температурной зависимости эффективного магнитного момента. Эффективный магнитный момент в данном случае с ростом температуры возрастает монотонно от 2.49 до 3.09 μ_B , указывая на антиферромагнитный характер обмена. Параметры обменных взаимодействий в соединениях **4-6** были определены с применением модели системы, содержащей два обменно-связанных спиновых центра с использованием Гамильтониана:

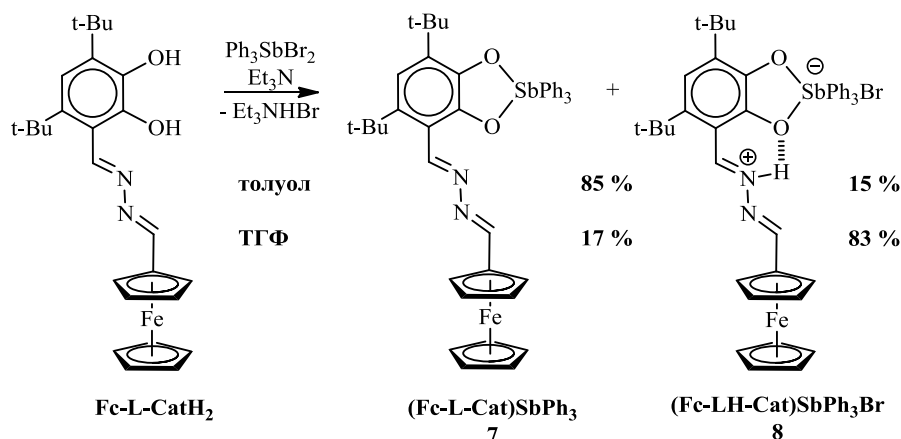
$$H = -2JS_1S_2 - \eta\lambda L_z S_1 - \mu\eta L_z H - \Delta L_z^2,$$

где $S_1=S_2=1/2$ – спины катиона феррициния и *o*-семихинонового лиганда, соответственно, с учетом межмолекулярного обменного взаимодействия (zJ'), параметра температурно-независимого парамагнетизма (TIP) в приближении молекулярного поля и параметров спин-орбитального взаимодействия (Δ , η , λ). Соответствующие данным параметрам теоретические кривые $\mu_{\text{эфф}}(T)$ приведены на Рис. 4 (сплошные линии). Анализируя полученные расчетные данные, можно сделать вывод о том, что в ряду исследуемых комплексов **4-6** между ферроценовым и *o*-бензосемихиноновым парамагнитными центрами наблюдается смена характера доминирующего канала магнитного обмена с ферромагнитного на антиферромагнитный (J (см⁻¹) = 3.20, -0.10 и -2.80 для **4**, **5** и **6**, соответственно).

2. Катехолатные комплексы олова(IV) и сурьмы(V) на основе ферроценсодержащего пирокатехина

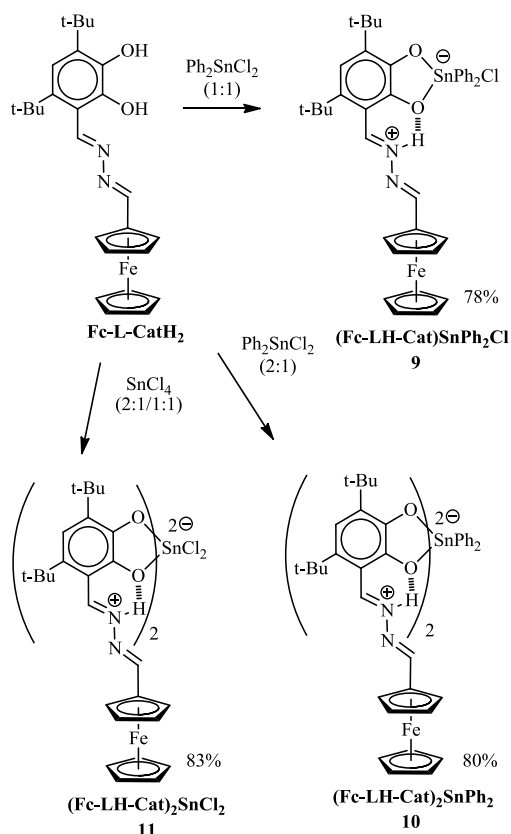
Установлено, что реакция дибромиды трифенилсурьмы(V) с ферроценсодержащим пирокатехином Fc-L-CatH₂ в присутствии двух эквивалентов триэтиламина в среде толуола приводит к образованию смеси двух продуктов - катехолата трифенилсурьмы(IV) (Fc-L-Cat)SbPh₃ (**7**) в качестве основного продукта (85% по данным ¹H ЯМР-спектроскопии) и с выходом менее 15% производного (Fc-LH-Cat)SbPh₃Br (**8**) в качестве побочного продукта реакции (Схема 3). Однако, при проведении аналогичной реакции в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве основного продукта образуется цвиттер-ионный комплекс **8**, в то время как минорным продуктом является соединение **7**. Действие избытка основания или более сильного основания (метилата натрия) не оказывает значительного влияния на соотношение конечных продуктов реакции.

Схема 3



В случае взаимодействия пирокатехина Fc-L-CatH_2 с галогенидами олова(IV) (Ph_2SnCl_2 и SnCl_4) в среде толуола в присутствии триэтиламина наблюдается образование только ионных катехолатных (Cat) комплексов **9-11**, связанных с ферроценовым фрагментом через положительно заряженный катионный ($-\text{CH}=\text{NH}^+-\text{N}=\text{CH}-$) мостик (Схема 4).

Схема 4



Интересно отметить, что обменная реакция Ph_2SnCl_2 с Fc-L-CatH_2 , в зависимости от мольного соотношения реагентов (1:1 или 1:2), может сопровождаться образованием как монокатехолатных $(\text{Fc-LH-Cat})\text{SnPh}_2\text{Cl}$ (**9**), так и бис-катехолатных $(\text{Fc-LH-Cat})_2\text{SnPh}_2$ (**10**) производных. Однако, не смотря на это, взаимодействие данного лиганда с хлоридом олова(IV) приводит к образованию только бис-катехолатного производного **11** и не зависит от мольного соотношения лиганд : хлорид олова(IV). Данный факт может объясняться тем, что в случае эквимольного количества реагентов, исходный моно-катехолат **11*** вступает в реакцию диспропорционирования с образованием конечного продукта **11** (Схема 5).

Соединения **7-11** были выделены в виде индивидуальных микрокристаллических продуктов и охарактеризованы по данным ^1H , ^{13}C , и ^{119}Sn (для **9-11**) ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Все полученные комплексы **7-11** стабильны в кристаллическом состоянии, но чувствительны к

кислороду и влаге воздуха в растворе, а также растворимы в полярных растворителях, таких как ТГФ, ацетонитрил, дихлорметан и трудно растворимы в н-гексане, толуоле. Все комплексы являются диамагнитными и имеют хорошо разрешенные ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Схема 5



Стоит отметить, что ^1H ЯМР спектр соединений **8-11** содержит сигналы от протонов $\text{CH}=\text{NH}^+$ группы в области 8.60–9.17 м. д., которые представлены в виде дуплетов с константами $^3J_{\text{H,H}} = 11.0$ (**8**), 10.3 (**9**), 8.6 (**10**) и 10.0 Гц (**11**) и дуплетов от протонов $\text{CH}=\text{NH}^+$

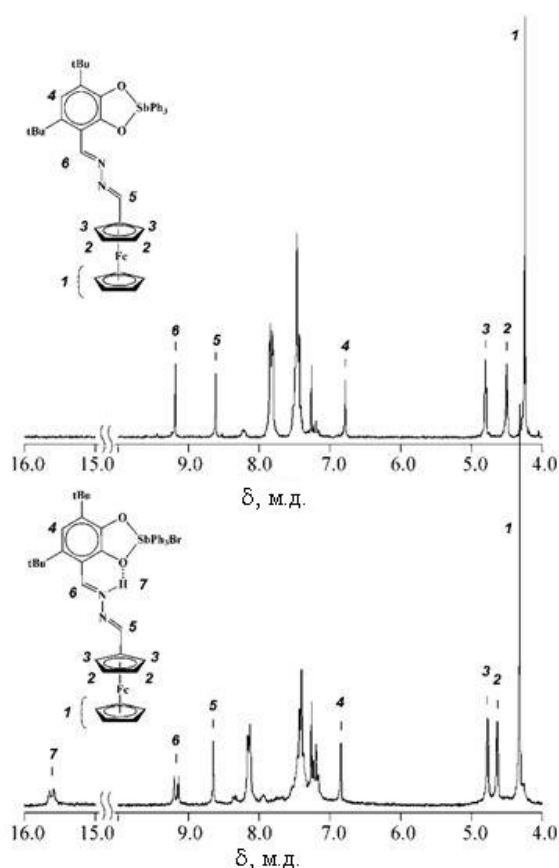


Рис. 5. Спектр ^1H ЯМР катехолатных комплексов сурьмы (V) **7** (вверху) и **8** (внизу) (CDCl_3 , 200МГц, 298 К)

группы с химическим сдвигом в области 14.70–15.63 м. д. (Рис. 5, внизу). Сильный сдвиг в слабое поле сигнала от протона $\text{CH}=\text{NH}^+$ группы связан с тем, что протон находится на атоме азота положительно заряженного гидразинового фрагмента ($-\text{CH}=\text{NH}^+-\text{N}=\text{CH}-$). Данный результат также подтверждается образованием в комплексах **8-11** формально Cat - структуры, которая в свою очередь вместе с металлоцентром (CatM) является отрицательно заряженным фрагментом, связанным с ферроценом через катионный ($-\text{CH}=\text{NH}^+-\text{N}=\text{CH}-$) мостик. В отличие от экспериментальных данных комплексов **8-11**, протонный спектр ЯМР катехолата трифенилсурьмы(V) **7** не содержит аналогичных сигналов от протонов в слабом поле, что подтверждает образование

в данном случае классического катехолатного комплекса без положительно заряженного

гидразинового мостика (Рис. 5, сверху). В спектрах ^{119}Sn ЯМР комплексов олова **9-11** наблюдаются сигналы с химическими сдвигами -225.8 м.д. для **9**, -370.7 м.д. для **10** и -489.5 м.д. для **11**, что указывает на образование пяти- (в случае **9**) и шестикординационных (для **10-11**) комплексов. Различие значений химических сдвигов в ^{119}Sn ЯМР спектрах для комплексов **10** и **11** связано с наличием более электроотрицательных атомов хлора (для **11**) по сравнению с фенильными группами (для **10**) при атоме олова, что, как следствие, приводит к смещению сигнала в слабое поле.

Молекулярное строение комплексов **9-11** в кристаллическом состоянии подтверждено с помощью РСА. Центральный атом металла в комплексе **9** имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение (Рис. 6). Две фенильные группы и атом кислорода O(2) хелатного лиганда образуют основание бипирамиды, в то время как атом хлора Cl(1) и атом кислорода O(1) лиганда располагаются в апикальном положении. Согласно данным РСА, кристаллическая ячейка соединения **9** включает в себя два типа молекул: изомер **9a**, в котором протон H(1) гидроксигруппы располагается на атоме кислорода O(2) и изомер **9b**, в котором протон H(1') находится на атоме азота N(1') азинового мостика.

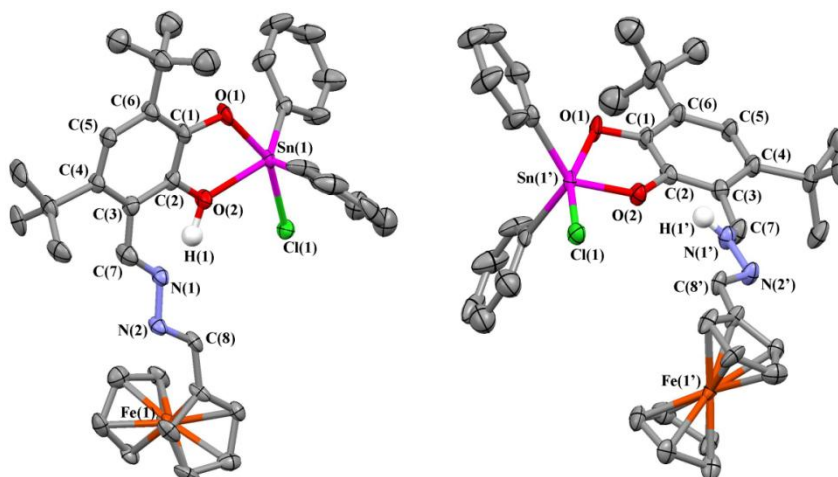


Рис. 6. Молекулярное строение изомеров **9a** (слева) и **9b** (справа). Эллипсоиды 30%-ной вероятности, атомы водорода не указаны.

Связь N(1)–N(2) ($1.395(7)$ Å) в таутомерной форме **9a** короче, чем аналогичная длина связь N(1')–N(2') ($1.46(4)$ Å) в форме **9b**. Увеличение длины связи связано с переносом протона с атома кислорода лиганда на атом азота азинового фрагмента, что в свою очередь приводит к незначительному нарушению сопряжения C(7)–N(1,1')–N(2,2')–C(8) мостика. Также стоит отметить, что в отличие от изомера **9b**, азиновый фрагмент в изомере **9a** лежит практически в плоскости ароматического кольца O,O'-хелатного лиганда. Угол между плоскостями C(1,6)–O(1,2) и C(3)–C(7)–N(1) в **9a** составляет 6.55° , в то время как аналогичный угол в изомере **9b** значительно больше (45.17°). Сохранение плоской структуры в соединении **9a** связано с наличием внутримолекулярных водородных связей $\text{OH}\cdots\text{N}$,

которые, в свою очередь, отсутствуют в форме **9б**. Диэдральный угол C(7)–N(1)–N(2)–C(8) в **9а** составляет 175.84°, тогда как в изомере **9б** аналогичный угол C(7)–N(1')–N(2')–C(8') равен 153.80°, что выражается в частичном искажении плоской структуры азинового фрагмента. Длины связи Sn–O в **9** типичны для комплексов олова(IV), содержащих ковалентные связи олово-кислород. Длины связи C(1)–O(1) и C(2)–O(2) близки к связям для известных катехолатных производных олова(IV).

Электрохимические свойства соединений **9-11** исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе дихлорметана или ацетонитрила (Таблица 1). Окислительно-восстановительные потенциалы приведены относительно пары ферроцен/ферриций ($\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$).

Таблица 1. Электрохимические потенциалы (В) окисления и восстановления комплексов **7-11** (CH_2Cl_2 , 298 К, $C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $0.1 \text{ М } [n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, $V = 0.2 \text{ В/с}$, относительно $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$).

N	Комплекс	$E^{\text{ox1}}_{1/2}$	$E^{\text{ox2}}_{1/2}$	$E^{\text{ox3}}_{1/2}$	$E^{\text{red1}}_{1/2}$	$E^{\text{red2}}_{1/2}$
7	(Fc-L-Cat)SbPh ₃	0.13 ^а 0.09 ^б	0.25 0.23 ^б	0.73 0.69 ^б	-1.86 ^а -1.76 ^{аб}	-2.17 ^а -2.07 ^{аб}
8	(Fc-LH-Cat)SbPh ₃ Br	0.27	0.49	0.77	-1.86	-2.17
9	(Fc-LH-Cat)SnPh ₂ Cl	0.29	0.49	0.70	-1.72	-
10	(Fc-LH-Cat) ₂ SnPh ₂	0.16 ^а 0.28	0.51	0.72 ^а	-1.94	-2.18
11	(Fc-LH-Cat) ₂ SnCl ₂	0.29	0.53	0.69 ^а	-1.71	-1.83

^а потенциал для необратимого процесса, ^б данные, полученные в ацетонитриле.

На примере монозамещенного комплекса **9** показано, что электрохимическое окисление данного комплекса в растворе CH_2Cl_2 проходит в три последовательных стадии (Рис. 7, Таблица 1). Первая квазиобратимая стадия соответствует окислению катехолатного лиганда в соединении **9** до *о*-бензосемихинолатного (производное **9**⁺), на второй стадии процесса происходит окисление ферроценильной группы с образованием **9**²⁺ (Схема 6).

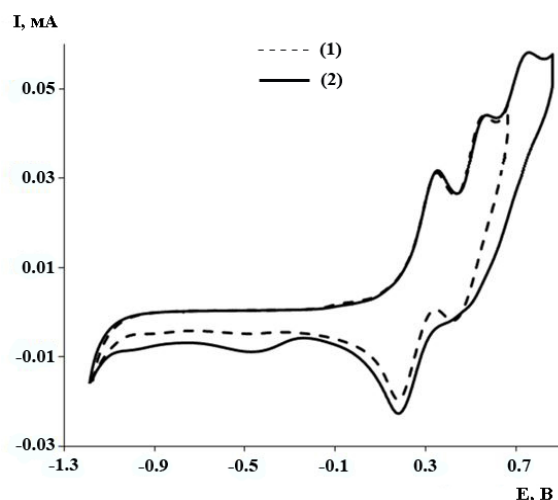
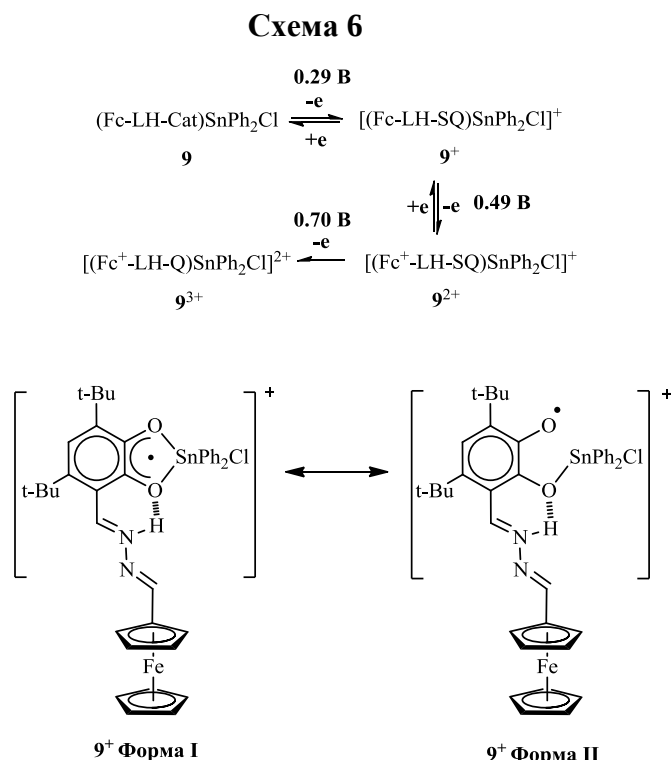


Рис. 7. ЦВА окисления комплекса (Fc-LH-Cat)SnPh₂Cl (**9**): (1) в диапазоне от -1.20 до +0.70 В и (2) от -1.20 до +0.85 В



Третий этап окисления (0.70 В) представляет собой одноэлектронный необратимый процесс и включает в себя окисление *o*-бензосемихинолятного лиганда, приводящее к декоординации образующегося *o*-бензохиноного фрагмента.

С помощью метода ЭПР установлено, что монозамещенный комплекс олова(IV) **9** способен окисляться в растворе дихлорметана под действием трифлата серебра, образуя при этом монокатионное производное **9⁺** (Рис.8).

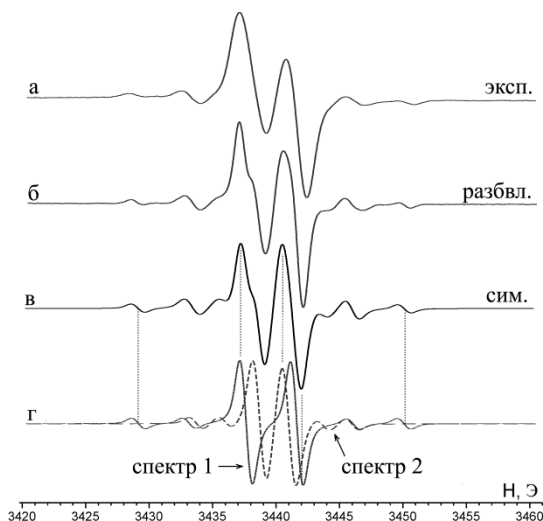


Рис. 8. Экспериментальный спектр ЭПР **9⁺** (а), спектр ЭПР разбавленного раствора (б) и его компьютерная симуляция (в) как суперпозиция спектров 1 и 2 (г).

Параметры ЭПР спектра для монокатиона **9⁺** на первый взгляд являются типичными для моно-*o*-бензосемихинолятных производных олова(IV) (Таблица 2). Однако следует отметить, что ЭПР-спектр соединения **9⁺** представляет собой суперпозицию двух спектров, что хорошо можно видеть на Рисунке 8 б для разбавленного раствора. Компьютерная симуляция данного спектра (Рис. 8 в) представляет собой суперпозицию двух спектров 1 и 2 в соотношении 1:1 (Рис. 8 г), что хорошо согласуется с экспериментальными данными (Рис. 8 б). Наличие двух спектров для рассматриваемого комплекса можно объяснить

образованием двух металлотропных форм соединения 9^+ (Схема 6). Первый спектр соответствует хелатно-связанному *o*-бензосемихинолятному производному (Форма I), в то время как второй спектр относится к монокатиону 9^+ с фенокисильным радикалом (Форма II).

Таблица 2. Параметры спектра ЭПР (9^+)

Комплекс	g_i	$a_i(^1\text{H}),$ Э	$a_i(^{117}\text{Sn})/a_i(^{119}\text{Sn}),$ Э
Форма I (спектр 1, рис. 8г)	2.0038	4.00	16.55/17.30
Форма II (спектр 2, рис. 8г)	2.0036	2.30	9.75/10.20
CH ₂ Cl ₂ , 298 K			

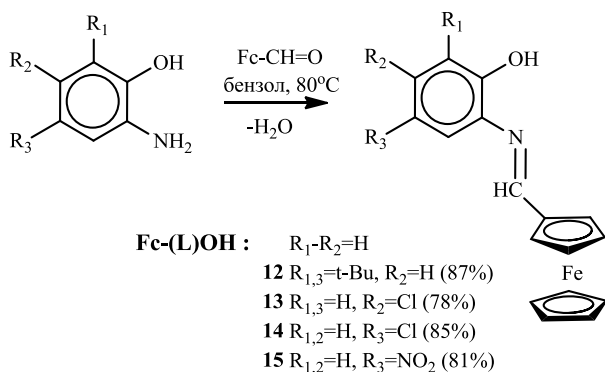
Сверхтонкая структура (СТС) в спектре ЭПР металлотропных форм соединения 9^+ обусловлена сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с протонами ^1H (99.98%, $I = 1/2$, $\mu_N = 2.7928$) *o*-бензосемихинонового/фенокисильного лиганда в $4^{\text{ом}}$ положении ароматического кольца, а также с магнитными изотопами олова (^{117}Sn , 7.68%, $I = 1/2$, $\mu_N = -1.000$, ^{119}Sn , 8.58%, $I = 1/2$, $\mu_N = -1.046$). В спектре ЭПР монокатиона 9^+ взаимодействие неспаренного электрона с атомом хлора не наблюдается вследствие того, что атом галогена находится в плоскости *o*-бензосемихинонового лиганда.

3. Катехолатные и *o*-амидофенолятные комплексы олова(IV) на основе ферроценсодержащих фенолов

Фенольные лиганды, функционализированные ферроценом

Основания Шиффа **12-15**, содержащие ферроцен-альдиминовую группировку, получали по известной методике, разработанной ранее для незамещенного фенола в среде бензола по реакции конденсации различных *o*-аминофенолов с ферроценкарбоксальдегидом (Схема 7). Строение соединений **12-15** подтверждено различными физико-химическими методами (ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР - спектроскопия).

Схема 7



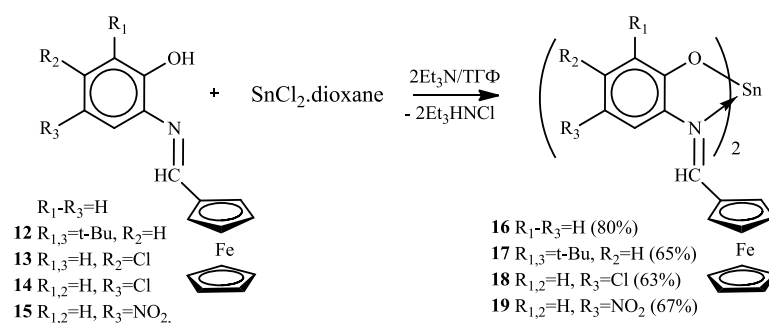
Окислительно-восстановительные свойства соединений **12-15** исследовали методом ЦВА в растворе хлористого метилена и ацетонитрила. ЦВА оснований **12-15** демонстрирует три или две последовательные стадии окисления. Первая стадия электрохимического процесса для **12-15** является обратимой одноэлектронной волной в диапазоне

потенциалов от 0.60 до 0.68 В и отвечает окислению ферроценильной группы до катиона феррициния. Значение первого потенциала окисления находится в соответствии с результатами, полученными ранее для незамещенного лиганда $\text{Fc}-(\text{L})\text{OH}$ в тех же условиях эксперимента.

Бис-о-иминофенолятные комплексы олова(II)

По обменной реакции замещенных фенолов с дихлоридом олова в мольном соотношении 2:1 (фенол: $\text{SnCl}_2 \cdot \text{dioxane}$) в растворе ТГФ в присутствии триэтиламина получены соответствующие четырехкоординационные комплексы $\text{Sn}(\text{II})$ (**16-19**) (Схема 8).

Схема 8



Бис-фенолятные комплексы **16-19** представляют собой темно-красные кристаллические вещества, достаточно устойчивые к кислороду и влаге воздуха, а также хорошо растворимые в большинстве органических растворителей (ТГФ, диэтиловый эфир, толуол, дихлорметан). Комплексы **16-19** исследовали методами ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии, элементного анализа. Молекулярное строение комплексов **16** (Рис. 9), **17** и **19** установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. Координационная сфера атома олова в **16** представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду, экваториальная плоскость которой образована атомами $\text{O}(1), \text{O}(2)$ и $\text{N}(1), \text{N}(2)$ двух лигандов, в то время как в апикальной позиции находится неподеленная электронная пара олова(II).

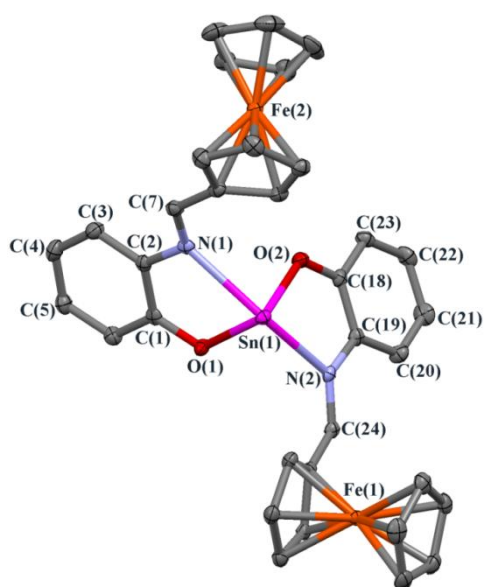


Рис. 9. Молекулярное строение комплекса **16**. Приведены тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности.

Атомы водорода не показаны.

Длины связей C(1)–O(1) C(2)–N(1) (1.331(3) и 1.414(3) Å, соответственно) находятся в интервале длин одинарных связей C–O (1.32–1.36 Å) и C–N (1.38–1.43 Å). Между атомами кислорода и олова реализуется ковалентный характер связывания, тогда как между атомами олова и азота осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие.

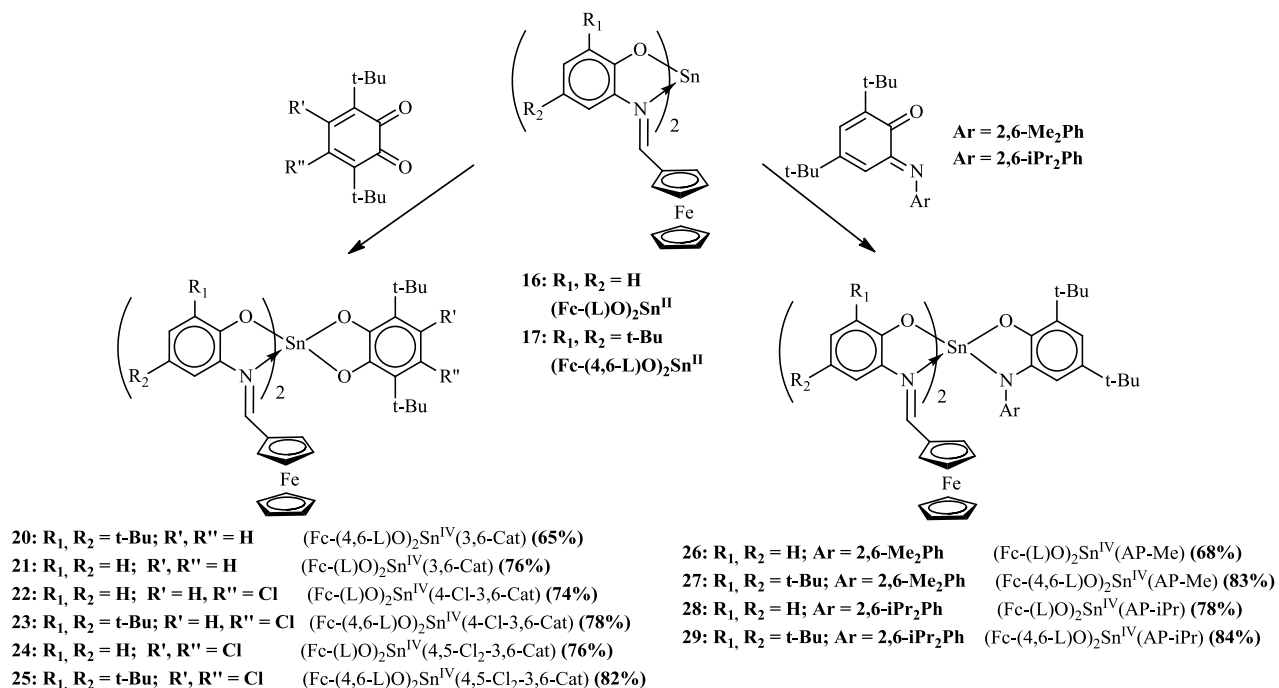
Атомы железа ферроценильных фрагментов соединений **16**, **17** и **19** находятся в призматическом окружении. Циклопентадиенильные кольца расположены по отношению друг к другу практически параллельно. Двугранный угол между данными плоскостями составляет 2.29° и 6.66° для

16, 0.56° и 1.15° для **17**, 4.64° и 2.65°, соответственно. Длины связи Fe–C и C–C хорошо согласуются с известными данными для ферроцена и его производных.

*Катехолатные и *o*-амидофенолятные комплексы олова(IV)*

Бис-*o*-иминофенолятные комплексы олова(II) **16** и **17** легко взаимодействуют с *o*-бензохинонами в растворе ТГФ (Схема 9). В результате реакции происходит окисление Sn(II) в Sn(IV) и восстановление *o*-бензохинона до дианионного катехолатного производного, при этом образуются соответствующие комплексы **20–25**. Аналогичная реакция окислительного присоединения *o*-иминобензохинонов к комплексам Sn(II) приводит к образованию *o*-амидофенолятных комплексов олова(IV) **26–29**. В обоих случаях окисление Sn(II) в Sn(IV) *o*-бензохиноном или *o*-иминобензохиноном не зависит от мольного соотношения исходных реагентов - *o*-хинон : Sn(II) (1:1 или 1:2) и сопровождается восстановлением одной молекулы *o*-бензохинона (*o*-иминобензохинона) до катехолата (*o*-амидофенолята). Комплексы **20–29** выделены в виде темно-бордовых кристаллических продуктов и охарактеризованы ¹H, ¹³C и ¹¹⁹Sn ЯМР, ИК спектроскопией, элементным анализом.

Схема 9



Полученные комплексы стабильны в кристаллическом состоянии, однако в растворе они чувствительны к кислороду и влаге воздуха. Катехолатные комплексы **20-25** малорастворимы в неполярных растворителях (н-гексан, толуол) и хорошо растворяются в полярных растворителях, таких как ТГФ, диэтиловый эфир и дихлорметан. В отличие от комплексов **20-25**, *o*-амидофенолятные производные **26-29** хорошо растворимы в неполярных растворителях (н-гексан, пентан, толуол).

Об образовании катехолатов **20-25** и *o*-амидофенолятов **26-29** однозначно свидетельствует появление в ИК спектре набора характерных полос в области 700-1600 cm^{-1} . Данные спектроскопии ИК подтверждают факт восстановления *o*-бензохинона или *o*-иминобензохинона по отсутствию валентных колебаний C=O групп *o*-бензохинона в области 1650 cm^{-1} для **20-25**, или C=O и C=N групп *o*-иминобензохинона в области 1670 и 1635 cm^{-1} , соответственно, для **26-29**. ИК спектры комплексов **20-25** содержат полосы валентных колебаний одинарных C-O связей для катехолатных комплексов (1245 cm^{-1}), одинарных C-O и C-N связей для *o*-амидофенолятов в области 1000–1200 cm^{-1} .

Молекулярное строение комплексов **25**, **27** и **29** в кристаллическом состоянии

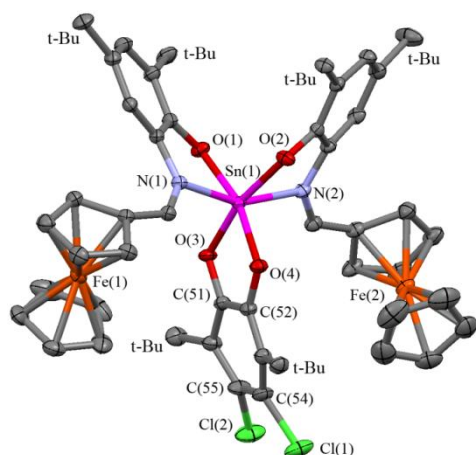


Рис. 10. Молекулярное строение комплекса **25**. Приведены тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода и метильные группы в *трет*-бутильных фрагментах не показаны.

установлено с помощью РСА. Атом олова в комплексе **25** находится в искаженном октаэдрическом окружении (Рис. 10). Атомы кислорода O(3), O(4) катехолатного фрагмента и атомы O(2), O(1) двух иминофенолятных групп образуют экваториальную плоскость, в то время как атомы азота N(1) и N(2) хелатирующих лигандов находятся в апикальных позициях октаэдра. Длины связей C–O катехолата комплекса **25** лежат в интервале одинарных длин связей C–O катехолатных комплексов различных металлов (от 1.33 до 1.39 Å). Расстояния C–O и C–N *о*-иминофенолятных лигандов достаточно близки к значениям аналогичных длин связей для

рассмотренных выше бис-*о*-иминофенолятных комплексов олова(II) **16–17**.

Атомы олова в **27** и **29**, как и в **25**, имеют искаженное октаэдрическое окружение (Рис. 11). В случае комплекса **27**, атомы N(1) *о*-иминобензохиноного лиганда и N(2) иминофенолятной группы занимают апикальные позиции, тогда как атомы N(3), O(2), O(3) иминофенолятных фрагментов и O(1) O,N-координированного *о*-иминобензохиноного лиганда располагаются в экваториальной плоскости. В случае же комплекса **29** оба атома азота N(1), N(2) ферроценсодержащих оснований Шиффа находятся в апикальных позициях.

Длины связей Sn(1)–O(1,3) (в **27**) и Sn(1)–N(1,3) (в **29**) редокс-активного лиганда являются типичными для комплексов олова(IV), содержащих одинарные Sn–O и Sn–N связи. Расстояния Sn–O и Sn–N *о*-иминофенолятных лигандов в комплексах **27** и **29** схожи с аналогичными расстояниями в рассмотренном выше катехолатном комплексе **25**.

Ферроценильные заместители в (Fc-(4,6-L)O)₂Sn(AP-iPr) (**29**) как и в катехолатном комплексе **25** располагаются с разных сторон от плоскости катехолата (*о*-амидофенолята), в отличие от (Fc-(4,6-L)O)₂Sn(AP-Me) (**27**), где ферроценовые группы находятся с одной стороны π-системы редокс-активного *о*-амидофенолятного лиганда.

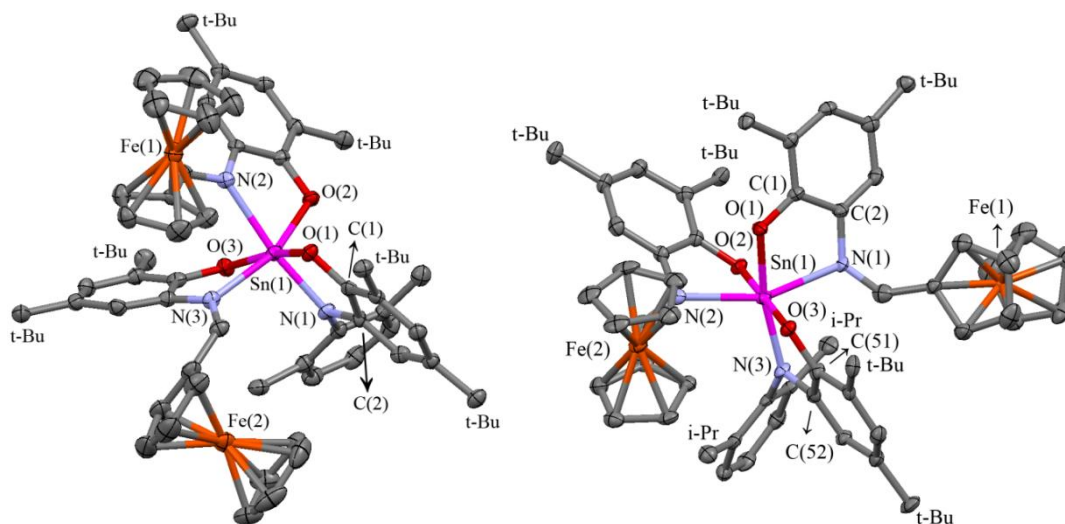


Рис.11. Молекулярное строение комплексов **27** (слева) и **29** (справа). Приведены тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода, *изо*-пропильные группы и метильные в *трет*-бутильных фрагментах не показаны.

Атом железа в ферроценовых фрагментах комплексов **25**, **27** и **29** имеет призматическое окружение.

Сочетание нескольких редокс-активных фрагментов в структуре комплексов **20-29** обуславливает возможность существования большого числа доступных по энергии редокс-состояний данных соединений. Окислительно-восстановительные свойства были исследованы с помощью метода ЦВА (Таблица 3).

Таблица 3. Электрохимические потенциалы (В) окисления **20-29** (298 К, $C = 1 \cdot 10^{-3}$ М, 0.1 М $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, $V = 0.2$ В/с).

Комплекс	$E_{1/2}^{\text{ox1}}$	$E_{1/2}^{\text{ox2}}$	$E_{1/2}^{\text{ox3}}$	$E_{1/2}^{\text{ox4}}$	Растворитель
(Fc-(4,6-L)O) ₂ Sn(3,6-Cat) 20	0.68 0.68	0.96 0.83	1.47* 0.97*	- 1.44	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN
(Fc-(L)O) ₂ Sn(3,6-Cat) 21	0.71 0.69 0.69	0.83 0.78* 0.83*	1.03* 0.92 0.93	1.60 1.42 1.46	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN CH ₃ CN/CH ₂ Cl ₂
(Fc-(L)O) ₂ Sn(4-Cl-3,6-Cat) 22	0.76 0.74	0.98 0.84*	1.47* 1.00*	- 1.40	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN/CH ₂ Cl ₂
(Fc-(L)O) ₂ Sn(4,5-Cl ₂ -3,6-Cat) 24	1.14 0.86	- 1.00	- -	- -	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN/H ₂ Cl ₂
(Fc-(4,6-L)O) ₂ Sn(4,5-Cl ₂ -3,6-Cat) 25	0.83 0.78	1.16* 0.91*	1.50* 1.15*	- 1.40	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN/CH ₂ Cl ₂
(Fc-(4,6-L)O) ₂ Sn(AP-Me) 27	0.29 0.28	0.71* 0.63*	0.96 0.86	1.14 -	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN/CH ₂ Cl ₂
(Fc-(L)O) ₂ Sn(AP-iPr) 28	0.26 0.31	0.68 0.57	0.83 0.73	1.02 0.86	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN
(Fc-(4,6-L)O) ₂ Sn(AP-iPr) 29	0.25 0.25	0.66 0.58*	0.83 0.73	1.03* 0.87	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN

*-значение потенциалов полувольтны окисления для необратимых процессов

В анодной области ЦВА комплекса **20** (Рис. 12) наблюдается четыре редокс-перехода. Первые две стадии окисления, регистрируемые в области развертки потенциала до +1.10 В,

являются квазиобратимыми. Фиксируемый при потенциале ($E^{\text{Ox1}}_{1/2}$) (Таблица 3) редокс-переход отвечает окислению катехолатного лиганда и ведет к генерированию в приэлектродной области катион-радикального производного 20^+ , содержащего координированную *o*-бензосемихиноновую форму редокс-активного лиганда (Схема 10). Косвенным подтверждением участия катехолатного лиганда в редокс-процессе служит появление на обратной ветви ЦВА при импульсной развертке потенциала незначительного по току пика при -0.60 В, отвечающего образованию декоординированного 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона. Стоит отметить, что значение потенциала первого редокс-перехода (0.68 В) не зависит от природы используемого растворителя.

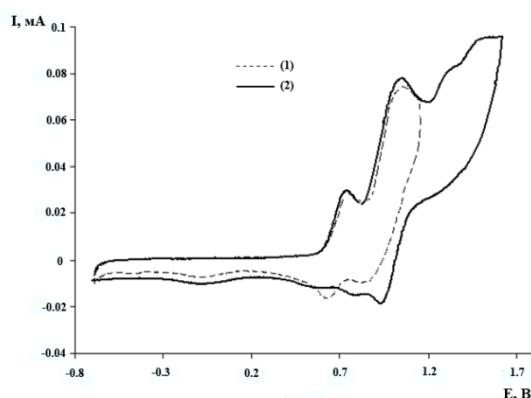
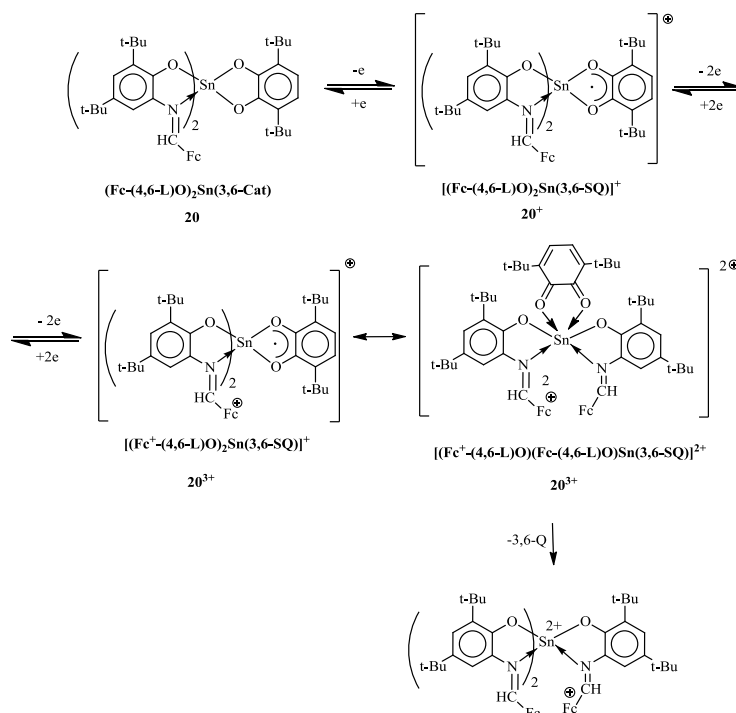


Рис. 12. ЦВА окисления комплекса **20**: (1) в диапазоне потенциалов от -0.7 до 1.1 В и (2) от -0.7 до 1.6 В (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 0.1 М NBu_4ClO_4 , $C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, аргон)

Вовлечение ферроценильной группы в окислительно-восстановительные превращения происходит на второй стадии. В данном случае наблюдается увеличение числа электронов, участвующих в электродном процессе ($n > 1e^-$), что предполагает вовлечение двух невзаимодействующих ферроценильных фрагментов и образование трикатиона $[(\text{Fc}^+-(4,6-\text{L})\text{O})_2\text{Sn}(3,6-\text{SQ})]^+$ (20^{3+}). Возможность внутримолекулярного переноса электрона между *o*-семихиноновым лигандом и

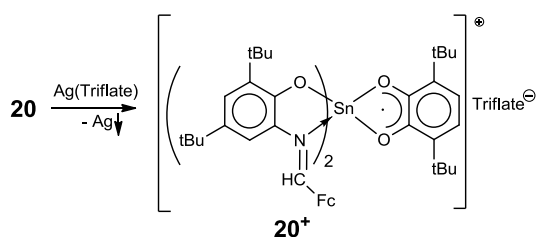
ферриценилом может приводить к образованию интермедиата $[(\text{Fc}^+-(4,6-\text{L})\text{O})(\text{Fc}-(4,6-\text{L})\text{O})\text{Sn}(3,6-\text{Q})]^{2+}$ (20^{3+}) с последующим отщеплением пространственно-затрудненного *o*-бензохинона и восстановлением одного из металлоценовых фрагментов (Схема 10). Расширение развертки потенциала до +1.60 В приводит к фиксации еще двух необратимых анодных пиков, отвечающих дальнейшему окислению имино-фенолятных лигандов в образующимся дикатионном комплексе $[(\text{Fc}^+-(4,6-\text{L})\text{O})(\text{Fc}-(4,6-\text{L})\text{O})\text{Sn}]^{2+}$. На основании полученных электрохимических данных нами проведено химическое окисление комплекса **20** трифлатом серебра в среде дихлорметана (Схема 11). С помощью спектроскопии ЭПР был зафиксирован сигнал, принадлежащий катион-радикальному продукту 20^+ .

Схема 10



СТС в спектре ЭПР **20^{•+}** (Рис. 13) обусловлена СТВ неспаренного электрона с двумя неэквивалентными протонами (^1H , 99.98%, $I = 1/2$, $\mu_N = 2.7928$) *o*-бензосемихинонового лиганда в 4-ом и 5-ом положении ароматического кольца.

Схема 11



Мы полагаем, что неэквивалентность протонов *o*-бензосемихинонового фрагмента может быть связана с различным расположением $\text{FcN}=\text{CHAgO}$ групп в пространстве относительно плоскости катехолатного кольца, что как следствие, приводит к различному электронному окружению протонов в 4-ом и 5-ом положении *o*-бензосемихинолатного лиганда в соединении **20^{•+}**. Также в спектре наблюдается сателлитное расщепление на магнитных изотопах олова (^{117}Sn , 7.68%, $I = 1/2$, $\mu_N = -1.000$, ^{119}Sn , 8.58%, $I = 1/2$, $\mu_N = -1.046$). Значения констант СТВ (Рис. 13) на магнитных

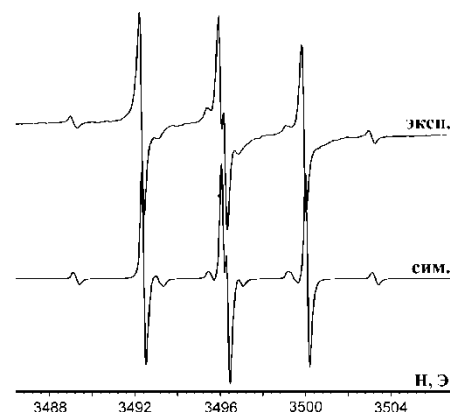


Рис. 13. Спектр ЭПР катион-радикала **20^{•+}**: эксп. - экспериментальный (толуол, 293 К); сим. - симулированный, $g_i = 2.0034$, $a_i(^1\text{H}) = 3.7 \text{ Г}$, $a_i(^1\text{H}) = 3.9 \text{ Г}$, $a_i(^{117/119}\text{Sn}) = 6.5/6.4 \text{ Г}$.

изотопах олова $^{117}/^{119}$ характерны для соединений олова(IV) с координационным числом атома олова 6.

Таким образом, методом ЦВА изучены электрохимические свойства рассматриваемых комплексов, обнаружено, что в редокс-превращениях участвуют как катехолатный фрагмент, так и ферроценильные группы. Сочетание методов ЦВА и ЭПР спектроскопии позволило зафиксировать окисление катехолатного фрагмента комплексов, который является первичным редокс-центром. Полученные комплексы представляют интерес с точки зрения исследований окислительно-восстановительных превращений в комплексных соединениях, содержащих редокс-активные лиганды различной природы.

Выводы

- Впервые синтезированы ионные комплексы Sn(IV) на основе различных замещенных бис-*о*-бензосемихинолятов Sn(IV) и ферроцена. Установлено, что в зависимости от заместителей в редокс-активном лиганде данные комплексы с переносом заряда демонстрируют различный характер магнитного обмена между парамагнитными центрами при низкой температуре.
- Впервые получены и охарактеризованы комплексы Sb(V) и Sn(IV) на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина, содержащего ферроценовый фрагмент. Установлено, что в случае соединений сурьмы в зависимости от природы растворителя основным продуктом являются либо катехолатные, либо ионные комплексы с отрицательно заряженным хелатным центром, связанным с катионным гидразиновым фрагментом, в то время как для соединений олова наблюдается образование только ионных комплексов.
- Синтезированы новые основания Шиффа на базе пространственно-затрудненных аминифенолов и ферроценальдегида. На основе полученных лигандов синтезированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами (ИК-, ^1H , ^{119}Sn ЯМР-спектроскопия) бис-аминифенолятные комплексы Sn(II), содержащие ферроцен-альдиминовый заместитель, а также смешанно-лигандные комплексы Sn(IV) на основе *о*-бензохинона/*о*-иминобензохинона и замещенных ферроцен-альдиминовых фенолов.
- Методом ЦВА изучены электрохимические свойства полученных комплексов в апротонных растворителях. Показано, что в редокс-превращениях участвуют как катехолатный фрагмент, так и ферроценильные группы. Согласно комбинации методов ЦВА и ЭПР спектроскопии установлено, что первичным редокс-центром, подвергающимся окислению, является катехолатный лиганд.

Список публикаций по теме диссертации

1. **Baryshnikova, S.V.** The synthesis and structure of new tin(II) complexes based on ferrocenyl-containing o-iminophenols / **S.V. Baryshnikova**, E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky, G.K. Fukin, G.A. Abakumov // Inorganic Chemistry Communications - 2016. - V. 69. - P. 94-97.
2. **Baryshnikova, S.V.** Tin(IV) and Antimony(V) Complexes Bearing Catecholate Ligands Connected to Ferrocene – Syntheses, Molecular Structures, and Electrochemical Properties / **S. V. Baryshnikova**, E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky, M.V. Arsenyev, I.V. Smolyaninov, G.K. Fukin, A.V. Piskunov, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // European Journal of Inorganic Chemistry - 2016. - V. 2016. - P. 5230-5241.
3. **Барышникова, С.В.** Синтез, строение и свойства нового мультiredокс-активного комплекса Sn(IV) на основе 3, 6-ди-трет-бутил-о-бензохинона и ферроцен-альдиминового фенола / **С.В. Барышникова**, Е.В. Беллан, А.И. Поддельский, И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова, Г.А. Абакумов // Доклады Академии наук - 2017. - V. 474. - P. 46-50.
4. Smolyaninov, I.V. Electrochemical transformations and evaluation of antioxidant activity of some Schiff bases containing ferrocenyl and (thio-)phenol, catechol fragments / I.V. Smolyaninov, A.I. Poddel'sky, **S.V. Baryshnikova**, V.V. Kuzmin, E.O. Korchagina, M.V. Arsenyev, S.A. Smolyaninova, N.T. Berberova // Applied Organometallic Chemistry - 2018. - V. 32. e4121.
5. **Барышникова, С.В.** Комплексы сурьмы и олова на основе о-бензохиноновых лигандов и ферроцена / **С.В. Барышникова**, Е.В. Беллан, А.И. Поддельский // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Сборник тезисов докладов. Казань. 6-10 октября. 2014. С. 183.
6. **Барышникова, С.В.** Металлокомплексы на основе ферроцена и о-бензохиноновых лигандов / **С.В. Барышникова**, Е.В. Беллан, А.И. Поддельский // XIX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки. Сборник тезисов докладов. Нижний Новгород. Май 27-30. 2014. С.74.
7. **Барышникова, С.В.** Комплексы непереходных металлов на основе ферроцена и лигандов хинонового типа / **С.В. Барышникова**, Е.В. Беллан, А.И. Поддельский // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки. Сборник тезисов докладов. Нижний Новгород. 19-22 мая 2015. С.74.
8. Поддельский, А.И. Комплексы переноса заряда на основе о-семихинолятов металлов и ферроцена / А.И. Поддельский, **С.В. Барышникова**, Е.В. Беллан, А.С. Богомяков, В. К. Черкасов, Г.А. Абакумов // XII Международный семинар по магнитному резонансу

(спектроскопия, томография и экология) Тезисы докладов. Россия. Ростов-на-Дону. 02-07 марта. 2015. С. 45.

9. **Baryshnikova, S.V.** Nontransition metal complexes based on quinoid type ligands and ferrocene / **S.V. Baryshnikova**, E. Bellan, A. Poddel'sky // International conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges. Book of abstracts. Russia. N. Novgorod. September 18-23. 2015. P. 9.
10. Poddel'sky, A.I. Mixed ligand complexes bearing redox-active o-quinonato type ligands and ferrocene / A.I. Poddel'sky, **S.V. Baryshnikova**, E.V. Bellan, I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // The ninth Japanese-Russian international workshop on open shell compounds and molecular spin devices. Book of abstracts. Japan. Awaji island. Hyogo. November 8-11. 2015. P. 4.
11. **Барышникова, С.В.** Ферроценсодержащие комплексы сурьмы и олова с о-бензохиноновыми лигандами / **С.В. Барышникова**, А.И. Поддельский // VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Москва. 12-15 апреля. 2016. С. 22.
12. **Барышникова, С.В.** Комплексы сурьмы и олова с мультiredокс-активными лигандами / **С.В. Барышникова**, А.И. Поддельский // XXI Нижегородская сессия молодых ученых. Сборник тезисов докладов. 17-20 мая. 2016. С.41.
13. **Барышникова, С.В.** Комплексы непереходных металлов с ферроценсодержащими лигандами хинонового типа / **С.В. Барышникова**, А.И. Поддельский, И.В. Смолянинов // VI Международный симпозиум по металлоорганической химии с элементами научной школы (под эгидой РНФ). Кластер конференций "Оргхим- 2016". Тезисы докладов. 27 июня - 1 июля. Санкт-Петербург. Репино. 2016. С. 709.
14. **Baryshnikova, S.V.** Redox rich tin(II, IV) complexes based on ferrocene-containing o-benzoquinonato ligands / **S.V. Baryshnikova**, E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky // 15th International conference on the coordination and organometallic chemistry of germanium, tin and lead. Program and Book of abstracts. Czech Republic. Pardubice. August 28-September 2. 2016. P. 77.
15. Poddel'sky, A.I. O-quininato-iminophenolato-ferrocenyl tin(II,IV) and antimony(V) complexes. Synthesis, structure and redox behavior / A.I. Poddel'sky, **S.V. Baryshnikova**, E.V. Bellan, I.V. Smolyaninov, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // X Russian-Japanese workshop "Open shell compounds and molecular spin devices". Book of abstracts. Russia. Novosibirsk. 19-23 September. 2016. P. 27.
16. **Baryshnikova, S.V.** Ferrocene-containing nontransition metal complexes based on quinoid type ligands / **S.V. Baryshnikova**, E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov // 27th International

Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of abstracts. Russia. N. Novgorod. October 2-6. 2017. P. 14.

17. **Baryshnikova, S.V.** Redox-active systems based on nontransition metal ferrocene-containing complexes and quinoid type ligands / **S.V. Baryshnikova**, E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, A.S. Bogomyakov // 11th Japanese-Russian Workshop on "Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices". Book of abstracts. Japan. Awaji Island. November 12-15. 2017. P. 38.
18. **Baryshnikova, S.V.** Multiredox-active heteroligand ferrocene/o-quinonato metal complexes: synthesis, structure, magnetic behavior, electron-transfer properties / **S.V. Baryshnikova**, A.I. Poddel'sky // 43rd International Conference on Coordination Chemistry. Japan. Sendai. July 30 - August 4. 2018. 3O-A01262-SB.
19. **Baryshnikova, S.V.** Synthesis, structure and properties of redox-active systems based on ferrocene-containing metal complexes and o-quinone type ligands / **S.V. Baryshnikova**, A.I. Poddel'sky, A.V. Arapova, I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova // VIII International Symposium on Metallorganic Chemistry + school. Book of Abstracts. September 17-21. 2018. Astrakhan. P. 20.