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



На правах рукописи

Климашевская Анастасия Владимировна

Донорно-акцепторные комплексы элементов 14 группы с редокс-активными лигандами

1.4.8. – химия элементоорганических соединений

(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН

Пискунов Александр Владимирович

Нижний Новгород

2026

Оглавление

Введение ... 3

Глава I. Литературный обзор ... 8

1.1. Комплексы с переносом заряда с лиганда на лиганд на основе переходных металлов 10

1.1.1 Комплексы металлов 10 группы: классические донорно-акцепторные системы. ... 11

1.1.2. 3d-металлы как альтернатива платиновой группе ... 28

1.1.3. Биметаллические LL’CT-системы ... 31

1.2. Комплексы с переносом заряда с лиганда на лиганд на основе непереходных металлов ... 34

1.3. Заключение к литературному обзору ... 49

Глава II. Результаты и их обсуждение ... 50

2.1. Синтез и особенности строения комплексов элементов 14 группы, содержащих монодентатные лиганды [136] ... 51

2.2. Роль бидентатных лигандов в формировании структуры и свойств комплексов элементов 14 группы [133, 143-148] ... 61

2.2.1. Комплексы с пиразиновым лигандом [143] ... 61

2.2.2. Комплексы с N-донорными лигандами дииминового типа: бипиридин, фенантролин и их π-расширенные аналоги [133, 144] ... 65

2.2.3. Влияние природы галогеновых лигандов на геометрию и LL’CT-свойства комплексов олова [145]. ... 82

2.2.4. Влияние изменения донорного лиганда на свойства LL’CT-хромофоров [146] ... 91

2.2.5. Влияние природы акцепторного лиганда на энергию LL’CT [147] ... 94

2.3. Синтез, особенности строения и спектральные характеристики комплексов с дитопными лигандами [148]. ... 105

Глава III. Экспериментальная часть ... 117

Выводы ... 148

Список используемых сокращений ... 149

Нумерация соединений ... 152

Список литературы ... 153

Приложение ... 176

Введение

Актуальность темы исследования. Изучение координационных соединений, содержащих редокс-активные хелатирующие лиганды, на протяжении последних десятилетий остаётся одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной элементоорганической химии. Интерес к таким системам обусловлен не только фундаментальными аспектами - пониманием природы взаимодействий металл-лиганд, но и широкими возможностями их практического применения в молекулярной электронике, фотонике, сенсорике и катализе. В соединениях данного типа лиганды, содержащие два или более донорных гетероатома, координируются металлоцентром, образуя хелатные циклы, что нередко приводит к возникновению нетривиальных электронных эффектов – внутримолекулярного переноса заряда, индуцированного внешним воздействием переноса электрона или спин-кроссовера.

Особое место среди таких объектов занимают хромофоры с переносом заряда между лигандами - системы типа LL'CT (ligand-to-ligand charge transfer). В отличие от классических комплексов с переносом заряда металл–лиганд (MLCT) или лиганд–металл (LMCT), в LL'CT-хромофорах донорный и акцепторный фрагменты являются органическими лигандами, координированными общим металлическим центром, который выполняет роль «связующего мостика» и одновременно определяет энергии граничных орбиталей. При этом металл не принимает непосредственного участия в возбуждённом состоянии, а лишь модулирует электронную плотность лигандов за счёт σ-донорных и π-акцепторных свойств. Такая архитектура открывает уникальные возможности для независимой настройки донорной и акцепторной составляющих путём вариации заместителей в органических лигандах.

Особый интерес LL'CT-системы представляют благодаря ряду преимуществ перед классическими MLCT-хромофорами. Они часто демонстрируют более низкую энергию перехода, что позволяет создавать хромофоры, работающие в ближней ИК-области без использования благородных металлов. Наличие двух редокс-активных лигандов открывает путь к переключению между нейтральным, катион-радикальным и анион-радикальным состояниями, что может быть использовано для создания молекулярных логических элементов, сенсоров и электрохромных устройств.

Первые примеры LL'CT-переходов были описаны для комплексов платиновых металлов с дитиолатными и дииминовыми лигандами, однако в последние годы наблюдается активный перенос этого подхода на непереходные элементы. Такие соединения значительно дешевле и, как правило, менее токсичны. При этом они сохраняют возможность формировать низкоэнергетические полосы поглощения за счёт удачного сочетания орбиталей лигандов, что

позволяет смещать поглощение в востребованную для оптоэлектронных приложений ближнюю ИК-область. Ключевым фактором, определяющим эффективность LL'CT-перехода, является энергетическая щель между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) донорной части и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) акцепторной части. Для достижения интенсивного низкоэнергетического переноса заряда необходимо использовать сильный π-акцептор в сочетании с сильным σ- и/или π-донором. При этом важную роль играет не только природа лигандов, но и их пространственное расположение относительно металлоцентра. Таким образом, направленный дизайн координационной сферы металла посредством модификации структуры лигандов открывает широкие возможности для тонкой регулировки оптических свойств. Целенаправленный синтез и всестороннее исследование донорно-акцепторных хромофорных комплексов, содержащих одновременно два типа редокс-активных лигандов, проводятся с целью разработки материалов с заданными оптическими и электронными характеристиками. Важнейшим результатом таких исследований является установление надёжных корреляций «структура–свойство», позволяющих прогнозировать поведение новых соединений. Для достижения этой цели необходим комплекс взаимодополняющих физико-химических методов: рентгеноструктурный анализ (РСА), квантово-химические расчёты (DFT/TD-DFT), электронная и колебательная спектроскопия (UV-Vis-NIR, ИК), а также циклическая вольтамперометрия, которая необходима для определения редокс-потенциалов лигандов и оценки стабильности заряженных состояний.

Таким образом, разработка новых подходов к синтезу LL'CT-хромофорных комплексов на основе элементов 14-ой группы с планарными хелатными лигандами, систематическое изучение их электронной структуры, электрохимических и фотофизических свойств, а также установление количественных взаимосвязей между строением лигандного окружения и характеристиками переноса заряда представляется весьма актуальной.

Степень разработанности темы. Анализ литературных данных показал, что на текущий момент накоплен достаточно обширный массив информации о синтезе и строении LL'CT комплексов. При этом основной упор делается на синтез и изучение фотофизических свойств производных переходных металлов. Несмотря на возможный потенциал применения, явление переноса заряда от лиганда к лиганду (LL'CT) в гексакоординированных комплексах элементов 14 группы остается недостаточно изученным, за исключением незначительного числа исследований. Кроме того, существующие примеры LL'CT-комплексов ограничены преимущественно моноядерными структурами, тогда как возможность создания гетерометаллических или полиметаллических архитектур с несколькими донорно-акцепторными парами практически не исследована.

Цель диссертационной работы заключалась в направленном дизайне, а также исследовании закономерностей строения и свойств донорно-акцепторных комплексов кремния, германия и олова, содержащих два типа редокс-активных лигандов.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Разработка синтетических подходов для получения комплексов элементов 14 группы (Si, Ge, Sn) типа D-M-A и D-M-A-M-D (D-донор, A-акцептор, M-металлоцентр) на основе редокс-активных диолатных (донор) и N-донорных (акцептор) лигандов;

2. Установление закономерностей молекулярного и электронного строения, а также спектральных характеристик синтезированных соединений;

3. Выявление ключевых факторов - взаимного расположения редокс-активных лигандов в координационной сфере и их электронных характеристик, определяющих возможность управления энергией переноса заряда лиганд-лиганд в синтезированных комплексах.

Объекты и методы исследования. Гетеролептические комплексы олова(IV), германия(IV) и кремния(IV) на основе различных пирокатехинов, используемых в качестве донора, и монодентантных, бидентантных и дитопных N-донорных лигандов.

В результате проведённых исследований синтезировано 49 новых соединений. Строение 29 соединений в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа. Для идентификации соединений и исследования их строения использованы современные физико-химические методы, включая ИК-, ЯМР-, ЭПР-, УФ-спектроскопии, рентгеноструктурный анализ, циклическую вольтамперометрию и квантово-химические расчеты.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы:

- Синтезирован широкий ряд новых шестикоординационных донорно-акцепторных бискатехолатных производных олова(IV), германия(IV), кремния(IV) с различными N-содержащими лигандами (монодентантные, бидентантные) типа D-M-A (D – донор, M – металлоцентр, A - акцептор). Большинство из них охарактеризованы с помощью РСА, согласно которому для них установлена искаженная октаэдрическая геометрия координационного узла.

- Изучены спектральные характеристики синтезированных соединений. Показано, что для полученных октаэдрических комплексов наблюдается полоса поглощения, отвечающая переносу заряда с лиганда на лиганд без участия металлоцентра. Природа электронных переходов, определяющих оптические свойства синтезированных соединений подтверждена совокупностью спектральных исследований и квантово-химических расчетов.

- Показана возможность контроля энергии полосы переноса заряда с лиганда на лиганд за счет варьирования акцепторного N-содержащего лиганда или заместителей в нем, а также за счет изменения заместителей в донорном катехолатном фрагменте.

- Впервые для молекулярного комплекса олова зарегистрирована возможность фототермического преобразования энергии с эффективностью 33%.

- Синтезирован ряд биядерных донорно-акцепторных соединений строения D-M-A-M-D. При использовании акцепторного мостикового лиганда – пиразина - получены координационные полимеры германия и кремния, а при использовании дитопных бисиминопиридиновых лигандов - биядерные комплексы германия(IV).

- Выделен в индивидуальном виде и охарактеризован биметаллический комплекс германия и рения, представляющий собой панхроматический гибридный краситель, сочетающий в себе LL'CT и MLCT-хромофорные функции и обладающий поглощением во всем диапазоне видимых длин волн, включая ближнюю УФ- и ИК-области спектра.

- Показано, что при использовании сильного акцепторного дитопного лиганда возможен полный перенос двух электронов на мостиковый дииминовый фрагмент за счет одноэлектронного окисления двух катехолатных лигандов, что приводит к образованию стабильных бирадикальных систем, представляющих интерес с точки зрения создания мульти-редокс систем с контролируемым разделением зарядов.

- Впервые структурно охарактеризовано производное германия(IV) с *о*-семихиноновым лигандом.

На защиту выносятся следующие положения:

- методики синтеза новых комплексов элементов 14 группы (Si, Ge, Sn) на основе пространственно-экранированных *о*-бензохинонов и различных N-донорных лигандов;

- результаты исследований строения и физико-химических свойств донорно-акцепторных производных элементов 14 группы (Si, Ge, Sn).

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, экспериментальная часть работы по синтезу и выделению соединений, регистрация УФ спектров, а также интерпретация результатов спектрального анализа выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Регистрация спектров ЯМР проводилась лично автором совместно с к.х.н. Арсеньевой К.В. и Беликовым А.А. (ИМХ РАН), регистрация ЭПР спектров и квантово-химические расчеты совместно с д.х.н. Пискуновым А.В. (ИМХ РАН), регистрация ИК спектров

выполнена д.х.н. Кузнецовой О.В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты выполнены группой рентгенодифракционных исследований под руководством д.х.н. Фукина Г.К. (ИМХ РАН) и к.х.н. Якушевым И.А. (ИОНХ РАН), проведение ЭХ исследований выполнено совместно с к.х.н. Арсеньевым М.В. (ИМХ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 8 статьях и 10 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на семинарах в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, а также на IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022 г.), XXVI Всероссийской конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2023 г.), XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2023 г.), Международной конференции по химии «Байкальские чтения - 2023» (Иркутск, 2023 г.), XXVIII Нижегородской сессии молодых ученых: технические, естественные, математические науки (Нижний Новгород, 2023 г.), XX Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар, 2024 г.), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, 2024 г.), VI Воронковской конференции «Структура и реакционная способность органических соединений кремния, германия и олова» (Москва, 2026 г.) и Кластере конференций по магнетикам на молекулярной основе, органическим радикалам и электрохимии (Казань, 2026 г.).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 199 наименований. Работа изложена на 182 страницах машинописного текста и включает 10 таблиц, 42 схемы и 56 рисунков.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.8 – «химия элементорганических соединений» в п 1. «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», в п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» и п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН, а также при поддержке гранта РНФ № 22-13-00351 и Совета по грантам президента для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ. Проект № НШ-403.2022.1.3.

Глава I. Литературный обзор

Химия красителей уходит корнями глубоко в прошлое [1]. Издревле данная область химии получила широкое применение в разных областях промышленности: текстильная, пищевая, лакокрасочное производство, косметическая продукция и многое другое [2]. Несмотря на то, что химия красителей является одной из старейшей и считается наиболее изученной областью органической химии, вопрос о необходимости создания новых хромофорных систем остаётся актуальным, так как трудно представить жизнь современного человека без использования натуральных или синтетических красителей.

В последнее время большое распространение получили красители для использования в «фотонных приложениях высокого уровня», так называемые «функциональные красители» [3]. Данная группа красителей отвечает вновь возникшим задачам современного мира и охватывает широкий круг различных отраслей применения, такие как фото- и электролюминесцентные материалы [4, 5], агенты тераностики [6, 7], различные метки и сенсорные устройства [8, 9], нелинейно-оптические преобразователи [10, 11], фотовольтаические и электрохромные материалы [12, 13], фотокатализаторы [14] и многое другое. Применение хромофорных систем в той или иной области зависит от их особенностей поглощения или излучения.

К примеру, в области дизайна люминесцентных меток встречаются два типа хромофорных систем - квантовые точки (QDs) и органические красители, или просто красители [15, 16]. В отличии от квантовых точек, оптические характеристики которых зависят от размера частиц и их распределения, оптические свойства красителей зависят от электронных переходов. Энергия электронного перехода может быть тонко настроена с помощью сложных структурных модификаций, если известны зависимость структуры и свойств. Излучение органических красителей возникает преимущественно вследствие двух механизмов: делокализованных электронных переходов по всей структуре хромофора или внутримолекулярных процессов переноса заряда.

Особое внимание привлекают красители с внутримолекулярным переносом заряда (CT-красители), обладающие преимуществами перед традиционными материалами благодаря широкому диапазону поглощения и испускания света, особенно в ближней инфракрасной области спектра (NIR), и значительным Стоксовым сдвигом относительно квантовых точек (QDs). Эти свойства делают CT-красители востребованными в биоимиджинге, ИК-коммуникационных технологиях и фотоэнергетике, способствуя эффективному превращению световой энергии в электрическую. Современная химия активно исследует различные классы CT-красителей - от органических молекул до металлоорганических соединений, - демонстрируя высокую

устойчивость к фотодеградации и возможность точной настройки свойств путём подбора соответствующих лигандов и методик синтеза металл-лигандных комплексов, что значительно расширяет возможности их практического применения.

Классификация CT-переходов определяется характером окислительно-восстановительных центров, принимающих участие в процессе переноса заряда. К одному из основных классов относятся комплексы металлов с электронодефицитными d-орбиталями. В таких системах ключевую роль играет эффект обратного донирования, который и обусловливает возможность низкоэнергетического переноса заряда по механизму MLCT (от металла к лиганду).

Исторически первыми и до сих пор эталонными объектами стали хромофоры на основе Ru(II), Os(II) и Re(I) [17-21], демонстрирующие интенсивное поглощение в видимой и ближней ИК-областях. Их практический интерес связан с применением в качестве фотосенсибилизаторов (редокс-медиаторов) в фотовольтаических устройствах, например, в сенсибилизированных красителем солнечных элементах – традиционно это ячейки Гретцеля [22-24]. Такие октаэдрические комплексы Ru(II) обладают высокой стабильностью, регулируемыми фотоэлектрическими характеристиками и достигают эффективности преобразования энергии (PCE) до ~10% для устройств третьего поколения [20, 25]. Типичный лигандный набор включает тиоцианат, вспомогательные замещенные бипиридильные лиганды для тонкой настройки свойств и «якорные» карбоксилатные/фосфонатные группы для прочного связывания на полупроводнике (например, TiO_2). Однако широкому применению этих MLCT-хромофоров препятствуют фундаментальные недостатки: токсичность, дефицит и высокая стоимость рутения [26]. Дороговизна и ограниченность рутениевых комплексов десятилетиями сдерживали развитие прикладной фотохимии. Все попытки заменить их на более доступные металлы, такие как железо или медь, также терпели неудачу из-за фундаментальных физических ограничений, связанных с их d-электронами [27]. Это привело к переосмыслению стратегии дизайна фотоактивных комплексов и переходу к лиганд-центрированным процессам, в которых ключевую роль d-орбитали металла не играют [28, 29]. В качестве энергетически более выгодной альтернативы MLCT-переходам в данной работе будет рассмотрен межлигандный перенос заряда (LL’CT). Согласно определению ИЮПАК, переход с переносом заряда между лигандами (LL’CT) представляет собой электронный переход в комплексе металла, соответствующий возбуждению, заселяющему электронное состояние, в котором произошел значительный перенос электрона между двумя лигандами [30].

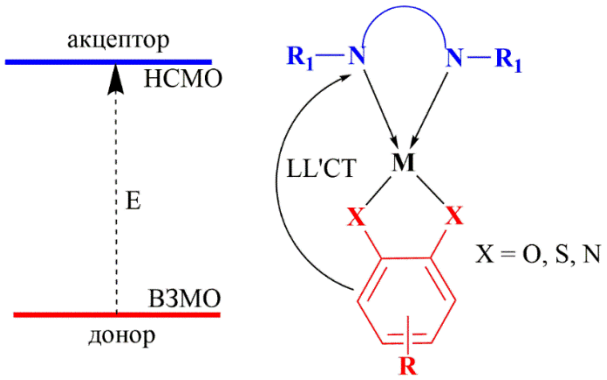


Рисунок 1. 1. Схематичное представление межлигандного переноса заряда в комплексах со смешенными лигандными системами.

В LL’CT-хромофорах разделение зарядов происходит непосредственно между орбиталями донорного и акцепторного лигандов, что часто приводит к переходу с меньшей энергией возбуждения по сравнению с системами, где задействованы d-орбитали металла. Анализ начинается с классических систем типа D-M-A на основе переходных металлов, затем рассматриваются альтернативные комплексы с непереходными металлами. В заключение формулируются ключевые преимущества и существующие ограничения LL’CT-подхода.

1.1.Комплексы с переносом заряда с лиганда на лиганд на основе переходных металлов

В настоящий момент накоплен достаточно большой массив данных по химии и исследованию свойств донорно-акцепторных комплексов металлов, в которых возможен межлигандный перенос. В одной из первых и ключевых работ авторы [29] подчеркивают, что основополагающим для эффективного LL’CT-перехода является взаимная ориентация донорного и акцепторного фрагментов. Наиболее изученными представителями LL’CT на основе переходных металлов являются комплексы металлов 10 группы (Ni, Pd, Pt), также известны примеры комплексов меди и кобальта. В случае плоскоквадратных d^8-комплексов (Ni, Pd, Pt) различают два варианта структур: симметричные LL’CT-комплексы, содержащие два одинаковых (или близких по свойствам) редокс-активных лиганда, и несимметричные (донорно-акцепторные) LL’CT-комплексы, в которых координированы два различных лиганда. Такая геометрия в обоих случаях обеспечивает копланарное расположение хелатных циклов - необходимое условие для эффективного π-π-перекрывания и сильного электронного сопряжения между лигандами. Именно в этой конфигурации d-орбитали металла наиболее эффективно выступают в роли проводящего моста, обеспечивая сильное электронное сопряжение и интенсивные LL’CT-полосы.

Симметричные LL’CT-соединения, например, могут быть представлены комплексами (Ni, Pt, Pd) с двумя о-иминосемихиноновыми радикальными лигандами. Они способны проявлять интенсивный LL’CT-переход в ближней и ИК-области, имеющий выраженный π-π*-характер из-за низкой полярности как основного, так и возбужденного состояний [31-33]. При этом энергия переноса заряда в таких системах лишь в незначительной степени может изменяться в ходе дизайна лиганда. Для достижения полного контроля над фотофизическими свойствами необходим переход к донорно-акцепторным LL’CT-комплексам. Конструкция таких систем предполагает сознательный подбор двух различных лигандов, где один выступает в роли донора, а другой - акцептора. Преднамеренный выбор лигандов создает направленный LL’CT-переход, позволяя контролировать энергию перехода, степень разделения зарядов, дипольный момент возбуждённого состояния и его время жизни. Определение времени жизни возбужденного состояния особенно важно при рассмотрении LL’CT-комплексов в качестве эффективных фотосенсибилизаторов и эмиттеров при конструировании PV и LED устройств.

Дизайн известных LL’CT-комплексов на основе элементов 10-й группы преимущественно фокусируется на вариации донорного лиганда, в то время как акцепторная часть (часто дииминная) остаётся относительно постоянной. Многообразие донорных фрагментов в LL’CT-хромофорах представлено широким спектром структур, среди которых наиболее эффективными для достижения сильного восстановительного потенциала являются производные *о*-хинонов и *о*-иминобензохинонов. Также успешно применяются тиолатные и дитиолатные [34-42], фенолятные и диоксоленовые лиганды [43, 44], а также основания Шиффа [45-47]. Такое разнообразие донорных лигандов предоставляет возможность реализовать низкоэнергетические и долгоживущие LL’CT-возбуждённые состояния.

1.1.1 Комплексы металлов 10 группы: классические донорно-акцепторные системы.

Большинство исследований в данном направлении на начальных этапах его развития приходится на дитиолатные производные [34-42]. Путём молекулярного дизайна дитиолатных комплексов осуществляется тонкая настройка ключевых свойств их возбуждённых состояний, в частности, время жизни может быть изменено на несколько порядков. Синтез комплексов Pt(II) с дитиолатными лигандами осуществляется по универсальной двухстадийной методике (Схема 1.1). На первом этапе получают хлоридный предшественник Pt(diimine)Cl_2 взаимодействием K_2PtCl_4 с соответствующим диимином в водной среде. На втором этапе хлорид-лиганды замещаются на дитиолат в инертной атмосфере, что предотвращает окисление тиольных групп. Дитиолат вводится либо в виде предварительно полученной калиевой или натриевой соли, либо синтезируется *in situ* из соответствующего дитиола в присутствии основания.

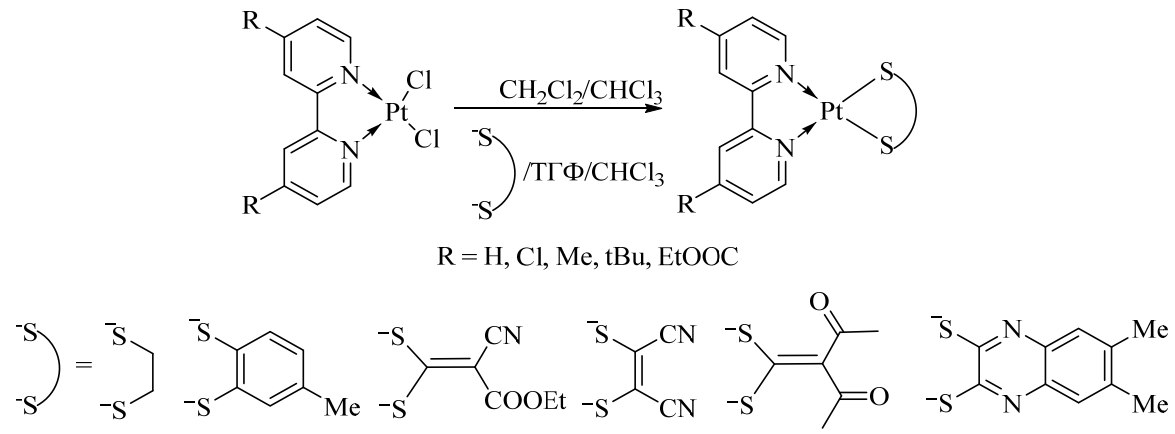


Схема 1. 1

Дитиолатные производные комплексов переходных металлов обладают отличительной особенностью. В рассмотренных случаях высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) формируется с существенным вкладом не только от дитиолатного лиганда, но и от d-орбиталей платины, в то время как низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) остаётся локализованной на π*-орбитали дииминного лиганда. Это позволяет целенаправленно проектировать комплексы с заданными фотофизическими свойствами, например, для применения в фотокатализе или в качестве люминесцентных сенсоров. Хотя такой смешанный характер граничных орбиталей несколько усложняет теоретическое моделирование и интерпретацию спектров, он предоставляет возможность широкой и систематической настройки ключевых параметров: энергии возбуждённого состояния, времени жизни и редокс-потенциалов. Однако для прикладного дизайна эта особенность может стать дополнительным препятствием.

Так, в исследовании [38] изучена возможность управления свойствами возбуждённого состояния в комплексах (dithiolate)Pt(diimine) через направленное изменение структуры двумя подходами: варьированием дитиолатного фрагмента при фиксированном диимине и, наоборот, модификацией диимина электронодонорными или акцепторными заместителями при постоянном дитиолате (tdt). Синтезированные в данной работе соединения демонстрируют интенсивную сольватохромную полосу поглощения (Рисунок 1.2) и люминесценцию в растворе при комнатной температуре, что приписывается общему возбуждённому состоянию с переносом заряда на диимин из орбитали смешанного металл-дитиолатного характера. Каждый из подходов оказывает специфическое влияние на свойства комплексов. Замена диимина позволяет тонко регулировать энергию орбитали НСМО. Введение донорных заместителей (-tBu, -Me) приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения (530-560 нм), тогда как акцепторные заместители (-Cl, -COOEt) смещают полосу поглощения в красную область (до 670 нм). В ряде случаев такой сдвиг сопровождался увеличением коэффициента экстинкции. Как и ожидалось, снижение энергии перехода закономерно приводит к уменьшению квантового выхода и времени жизни

возбуждённого состояния - с 1020 нс до 68 нс. Изменение дитиолатного лиганда оказывает более мощное воздействие на ВЗМО. Этот подход приводит к смещению энергии СТ-перехода с 437 нм до 564 нм, а также позволяет кардинально влиять на окислительные свойства, изменяя потенциал окисления на 0.5 эВ.

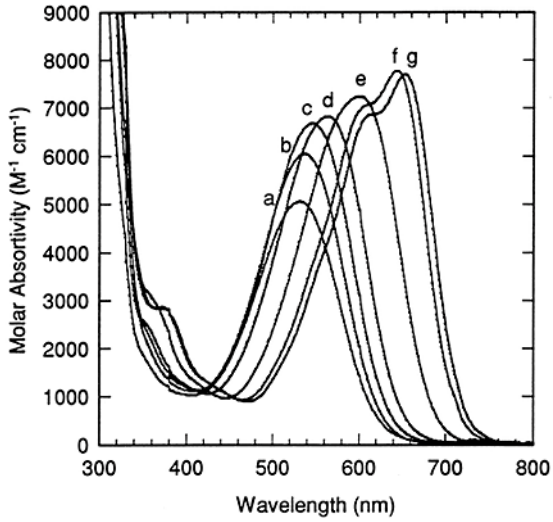


Рисунок 1.2. Полоса поглощения, соответствующая переносу заряда на диимин, для комплекса Pt(dbbpy)(tdt) в растворителях: (a) CH_3CN (ацетонитрил), (b) DMSO (диметилсульфоксид), (c) DMF (диметилформамид), (d) THF (тетрагидрофуран), (e) CH_2Cl_2 (дихлорметан), (f) бензол и (g) толуол.

Однако с изменением дитиолата меняется сама природа молекулярных орбиталей, что нарушает простую корреляцию между временем жизни и энергией перехода. Это связано с модификацией колебательной структуры и появлением низколежащих состояний иной природы. Примечательно, что комплексы, содержащие 1,1–дитиолатные лиганды имеют более высокую энергию перехода по сравнению с аналогами, содержащими 1,2-дитиолаты, что согласуется с более низкими энергиями ВЗМО. Объединение этих двух подходов за счет систематического варьирования лигандов, как донора, так и акцептора, может быть использовано для настройки редокс-потенциала основного состояния и энергии возбужденного, с целью разработки хромофоров с заданными восстановительными или окислительными свойствами в возбуждённом состоянии.

Первая полученная структура [40] комплекса платины с 1,1-дитиолатным лигандом подтверждает ожидаемую квадратно-планарную геометрию координационного узла с небольшими искажениями, обусловленными хелатными циклами (Рисунок 1.3).

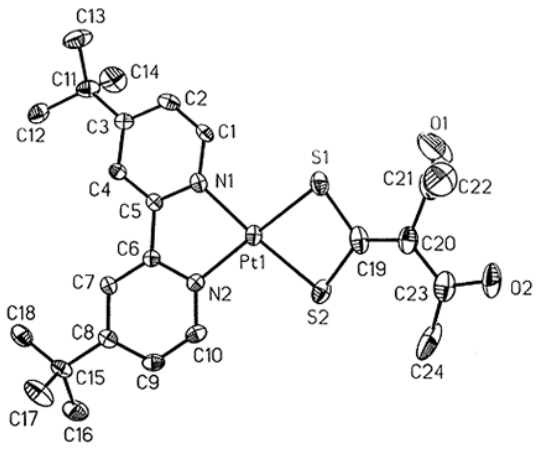


Рисунок 1. 3. Молекулярное строение комплекса ($S_2C=C(C(O)Me)_2$)Pt(dbbpy).

Для соединения ($S_2C=C(C(O)Me)_2$)Pt(dbbpy) в диапазоне длин волн от 430 нм до 488 нм наблюдается отрицательный сольватохромный сдвиг в сторону низких энергий при уменьшении полярности растворителя. Для коэффициента экстинкции наблюдается обратная зависимость, например, в диметилформамиде или диметилсульфоксиде коэффициент экстинкции имеет значение 17000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, тогда как в неполярном толуоле он падает практически в 2.5 раза. Авторы связывают это с тем, что полярный растворитель стабилизирует полярное основное состояние, изменяя интенсивность оптического перехода. Комплекс проявляет люминесценцию в растворе и демонстрирует широкую полосу эмиссии с максимумом около 635 нм в дихлорметане при комнатной температуре. Также от полярности среды зависят относительный квантовый выход и время жизни возбужденного состояния, что позволяет варьировать данные характеристики на несколько порядков. Относительный квантовый выход составляет $1.3\cdot10^{-4}$ в ацетонитриле и значительно выше, 0.011, в толуоле. В полярном ацетонитриле время жизни составляет 3.4 нс, а в неполярном толуоле 250 нс. Очевидная сильная зависимость спектроскопических характеристик комплекса от полярности среды является принципиально важным моментом для фотохимических применений.

Одна из последующих работ, развивающая данное направление, сосредоточена на целенаправленном дизайне донорной части и расширении библиотеки соединений на основе тиолатных лигандов. В частности, в ней углублённо исследуются и сравниваются свойства комплексов с монодентатными тиолатными и дитиолатными лигандами. Общий подход к синтезу этих комплексов остаётся аналогичным методике, описанной в данном обзоре (Схема 1.2). Анализ геометрии для данных комплексов [39] позволяет выявить механизм, управляющий интенсивностью оптических переходов в данных системах. Ключевым параметром является длина связи Pt-S: хелатная координация серосодержащего лиганда приводит к укорачиванию данной связи с ~2.300 Å до ~2.248 Å.

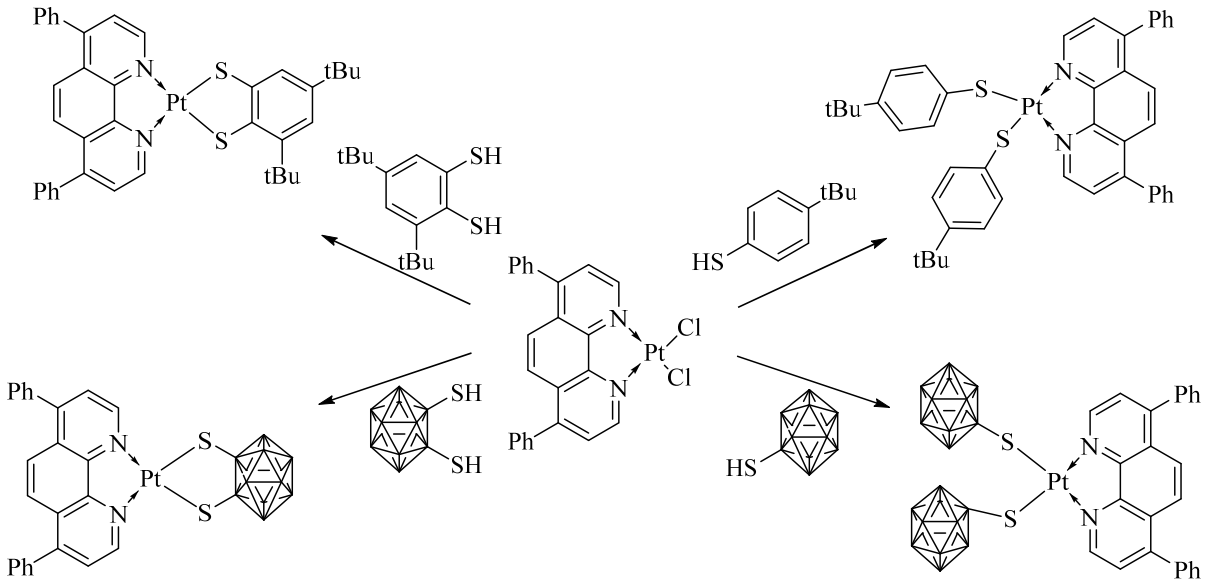


Схема 1. 2

Укорочение связей в хелатном цикле свидетельствует о повышении ковалентного характера взаимодействия и об усилении перекрывания между d-орбиталями платины и p-орбиталями серы. Именно это перекрывание орбиталей способствует увеличению коэффициента экстинкции в комплексах с дитиолатными лигандами для низкоэнергетических переходов. Больший вклад орбиталей металла в высшую занятую молекулярную орбиталь, а также наблюдаемое искажение квадратно-плоской геометрии координационного узла комплекса с дитиолатом, делает сам переход между ВЗМО и НСМО, более разрешённым по симметрии и спину. В результате, дитиолатный комплекс поглощает свет с интенсивностью (ε ~ 8300 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$), которая в 2-3 раза выше, чем у его бис-монодентатного аналога (ε ~ 4000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$). Дитиолатные производные имеют более отрицательный потенциал окисления, соответственно, обладают большей энергией ВЗМО. Наиболее значимым результатом данного исследования является демонстрация того, что тиокарборановые лиганды кардинально усиливают люминесцентные свойства Pt(II)-дииминовых комплексов в растворе при комнатной температуре. При этом комплексы, содержащие алкильные заместители, в аналогичных условиях демонстрируют крайне низкую эффективность. Важнейшим наблюдением стало и то, что сильное свечение достигается как для хелатной, так и для монотиолатной координации карборана, что указывает на определяющую роль не геометрии, а сильного акцепторного поля этого лиганда. Таким образом, работа предлагает новую стратегию дизайна, основанную на использовании тиокарборанов. Эти лиганды эффективно решают две ключевые проблемы: выступая стерическим экраном, они подавляют молекулярную агрегацию, а в роли лигандов сильного поля повышают энергию d-d состояний, что увеличивает время жизни возбуждённого состояния. Данный подход служит

эффективной альтернативой классическим ацетилидным системам для создания люминесцентных материалов на основе платины(II) [48].

Данные исследования послужили фундаментальной основой для разработки молекулярных материалов для фотонных устройств, фотокатализа и сенсорики [49]. Квадратно-планарные комплексы платины с диимин-дитиолатными лигандами представляют собой перспективный класс настраиваемых фотосенсибилизаторов для DSSC благодаря высоким временами жизни их возбужденного состояния. Одна из ранних работ [50] сообщает о первом примере преобразования солнечной энергии в электрическую около 2.5%, используя комплексы Pt(II) (схема 1.3) с карбоксилатными группами в акцепторном лиганде, обеспечивающими прочную связь с полупроводником TiO_2.

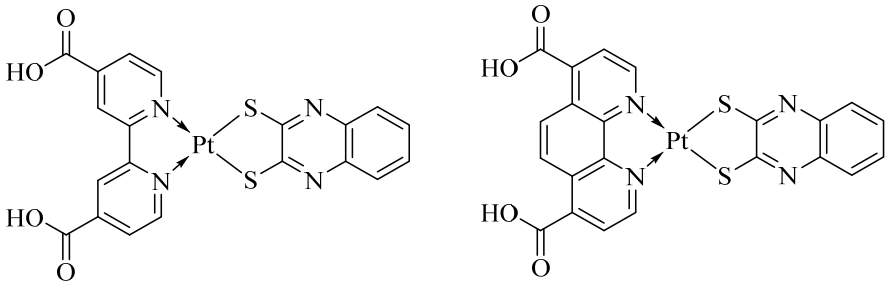


Схема 1. 3

Несмотря на врождённую склонность комплексов платины(II) к упорядоченной упаковке (стэкингу), применение стратегии с со-адсорбентами для её подавления позволило сохранить ключевые фотофизические свойства комплекса Pt(H_2dcbpy)(qdt). Были достигнуты интенсивное поглощение при 460 нм ($\varepsilon = 10300$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) с красным сдвигом на TiO_2, люминесценция при 650 нм в растворе и структурированная эмиссия при 575 нм в замороженной матрице, а также критически важное для электронного переноса время жизни возбуждённого состояния 57 нс при 298 К. Данный подход нашел распространение и в химии катехолатных лигандов [51].

Широкие возможности по функционализации *о*-хиноновых лигандов являются ключевым фактором, предопределяющим их использование при создании и молекулярном дизайне LL’CT хромофоров [52-55]. Среди известных полученных комплексов с использованием лигандов диоксоленового типа классической системой для изучения стал (Cat)Pt(R_2-bpy). Авторы [56] сообщают о синтезе трех соединений данного строения (схема 1.4). Моноядерные комплексы общей формулы (Cat)Pt(diimine) могут быть синтезированы по общей методике, включающей замену хлоридных лигандов в предшественнике Pt(diimine)Cl_2 на диоксоленовый дианион в щелочных условиях. В данном случае в качестве дииминового лиганда выступают незамещённый 2,2’-бипиридин (bpy), 4,4’-ди-*трет*-бутил-2,2’-бипиридин (tBu_2-bpy) и 4,4’-$(CONEt_2)_2$-2,2’-

бипиридин (bpyam). Рентгеноструктурный анализ позволяет определить координационное окружение платины как плоско-квадратное.

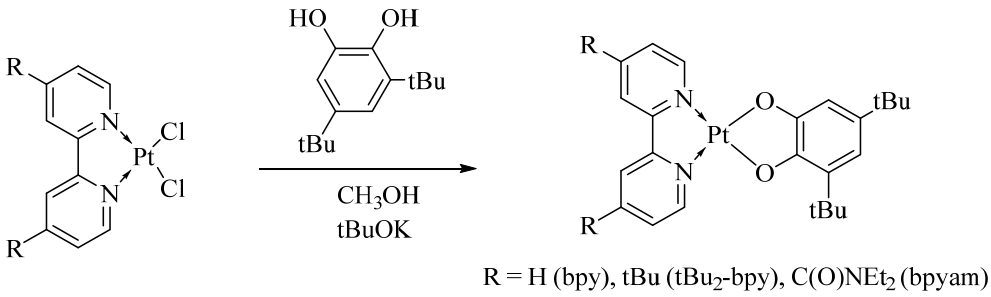


Схема 1. 4

В данном случае, управление оптическими характеристиками происходит за счет варьирования заместителей в дииминовом лиганде. Для комплексов наблюдается полоса поглощения в диапазоне 390-410 нм, которую преимущественно можно отнести к переносу заряда с металла на лиганд-акцептор (MLCT). При этом данный переход проявляет сдвиг в низкоэнергетическую область при усилении электроноакцепторных свойств диаминового лиганда в ряду tBu_2-bpy > bpy > bpyam. Кроме того, в спектрах комплексов наблюдается дополнительная полоса поглощения с максимумом в видимой области 580-690 нм и коэффициентом экстинкции около 5000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Полоса поглощения сдвигается в область меньших энергий при повышении электроноакцепторности диимина, подтверждая значительный вклад его орбиталей в соответствующий электронный переход. Электрохимическое поведение комплексов характеризуется обратимым одноэлектронным восстановлением дииминового лиганда, при этом наблюдаемые потенциалы закономерно смещаются в катодную область в соответствии с изменением его электроноакцепторных свойств. Одноэлектронное окисление затрагивает катехолатный лиганд. Лиганд-лигандный характер (LL'CT) низкоэнергетического электронного перехода, отвечающего за полосу поглощения в видимой области, был установлен с помощью квантово-химических расчётов и подтверждён наблюдением отрицательного сольватохромного эффекта при повышении полярности растворителя. Однако авторы предполагают, что LL'CT-характер перехода может иметь некоторый вклад d-орбиталей платины. Данные комплексы стали удобными модельными объектами, с привлечением пикосекундной время-разрешенной ИК-спектроскопии, для определения времени жизни возбужденного состояния. Прямым свидетельством образования возбуждённого состояния стало одновременное появление ИК-сигналов семихинона (~1570 см$^{-1}$) и восстановленного диимина (сдвиг ν(CN) к ~1600 см$^{-1}$). Динамика возбуждённого состояния включает быструю колебательную релаксацию (~10 пс) и обратный перенос заряда (420-630 пс). Увеличение интенсивности семихиноновой полосы с константой ~10 пс указывает на значительную структурную перестройку лиганда при

фотоокислении. Полученный по той же реакции комплекс платины с расширенной ароматической системой акцепторного лиганда (схема 1.5) не проводит к смещению максимума полосы переноса заряда (657 нм), однако наблюдается значительное повышение интенсивности перехода $1.1 \cdot 10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ [39]. Комплекс характеризуется обратимым окислением, что впервые позволило доказать участие орбиталей металла в ВЗМО для этого класса соединений.

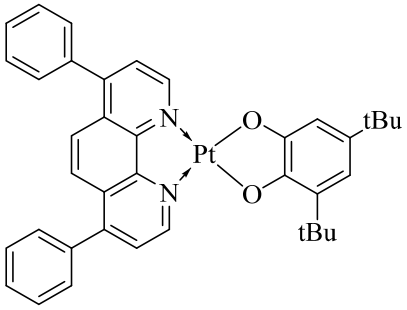


Схема 1. 5

Достигнуть понижения энергии LL'CT перехода можно за счет усиления донорного характера лиганда-донора. В рамках развития данного направления в координационной химии исследователи обратили свой взгляд на более стерически затрудненные лигандные платформы. Так включение *о*-амидофенолятных лигандов в координационную сферу платины(II) позволило существенно расширить хромофорную систему образующихся комплексов за счет интенсивных межлигандных переходов с переносом заряда (LL'CT), которые проявляются в ближней ИК-области и служат чувствительным индикатором редокс-состояния лигандного остова [57-61]. Имидные группы также представляют значительный интерес для практического применения благодаря своим уникальным электроноакцепторным свойствам и стабильности в различных редокс-состояниях. В работе [62] катехолатный и имидный фрагменты были объединены в одном лиганде, что позволило реализовать широкий диапазон редокс-состояний с характерными интенсивными полосами поглощения в УФ-, видимой и ближней ИК- областях. Авторами разработана простая двухстадийная методика получения новых катехолатных лигандов с имидными группами (Схема 1.6.). На первой стадии 4-аминовератрол взаимодействует с ароматическим ангидридом в ДМФА при кипячении с образованием метокси-защищенного имида, а на второй стадии снимают защиту метильными группами с помощью BBr_3 в CH_2Cl_2, получая целевой лиганд с высоким выходом и без дополнительной очистки. Взаимодействие полученных пирокатехинов с $Pt(bpy)Cl_2$ в горячей смеси этанол-ДМФА в присутствии $NaHCO_3$ дает темно-синие комплексы (imide-Cat)Pt(bpy).

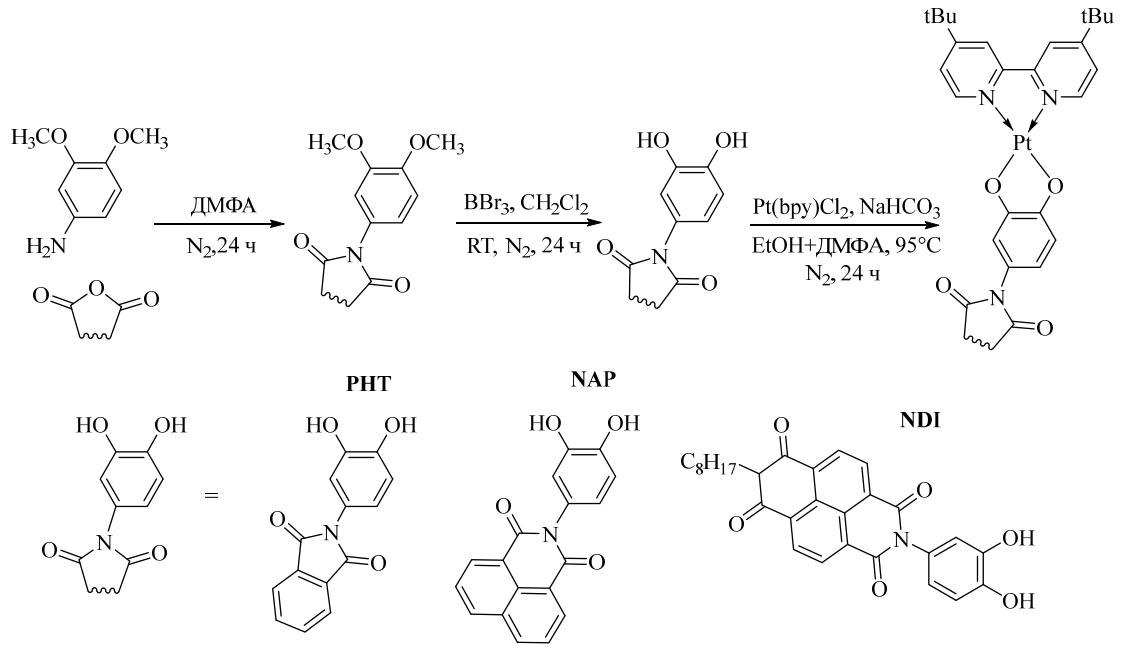


Схема 1. 6

Изучение строения комплексов с PHT и NAP лигандами показало искаженное квадратно-плоское окружение Pt(II) и взаимно перпендикулярное расположение катехолатного и имидного фрагментов (угол ~70°), что препятствует их сопряжению.
В кристаллическом состоянии комплексы образуют димеры типа «голова к хвосту» за счет необычно коротких контактов Pt···Pt: 3.208 Å (PHT) и 3.378 Å (NAP). Все комплексы имеют интенсивную низкоэнергетическую полосу поглощения в области 530 нм с коэффициентами экстинкции около 6000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, отвечающей переносу заряда с катехолата на бипиридиновый лиганд. Эти значения близки к полученным для ранее обсуждаемого (3,5-tBu-Cat)Pt(bpy), а также другим подобным комплексам, что подтверждает единую природу этого электронного перехода для всего ряда соединений [39, 63]. Положение и сила этой полосы практически одинаковы для всех изученных соединений и не меняются при замене имидной части, что говорит об отсутствии взаимодействия между катехолатным и имидным фрагментами в растворе и согласуется с их взаимно перпендикулярным расположением в кристалле. Помимо отрицательного сольватохромизма, который проявляется в смещении полосы поглощения в красную область при уменьшении полярности растворителя (от 506 нм в CH_3CN до 576 нм в ТГФ), для комплексов также наблюдается термохромный эффект: при охлаждении растворов в CH_2Cl_2 с 298 до 253 К полоса смещается в сторону более высоких энергий. Дизайн донорного лиганда за счет расширения имидного фрагмента позволяет наблюдать несколько обратимых редокс-процессов. Обратимое окисление является лиганд-центрированным и локализовано на катехолатном фрагменте, что соответствует его превращению в семихинон. Положение НСМО зависит от природы дииминового лиганда: в большинстве комплексов она расположена на

бипиридине, однако в случае NDI низшая свободная молекулярная орбиталь частично затрагивает имидный заместитель. Электрохимические исследования показывают, что (cat-NDI)Pt(bpy) способен обратимо принимать до трех электронов: первые два восстанавливают имидный фрагмент (при -1.03 и -1.48 В), а третий сам bpy-лиганд (при -1.85 В). При восстановлении NDI-группы сначала образуется его стабильный анион-радикал с характерными полосами поглощения около 480, 610 и 750 нм, а затем - дианион с новыми полосами при 420, 520 и 600 нм, что делает эти соединения перспективными электрохромными материалами. Подобно другим комплексам Pt(II) с катехолатными лигандами, данные соединения не проявляют люминесценции в растворах CH_2Cl_2 при комнатной температуре, а наносекундный лазерный фотолиз не выявил образования каких-либо короткоживущих частиц со временем жизни более 20 нс.

В качестве расширенной π-системы в катехолатном лиганде авторы [64] использовали бензотиенобензотиофен (BTBT) (Схема 1.7.).

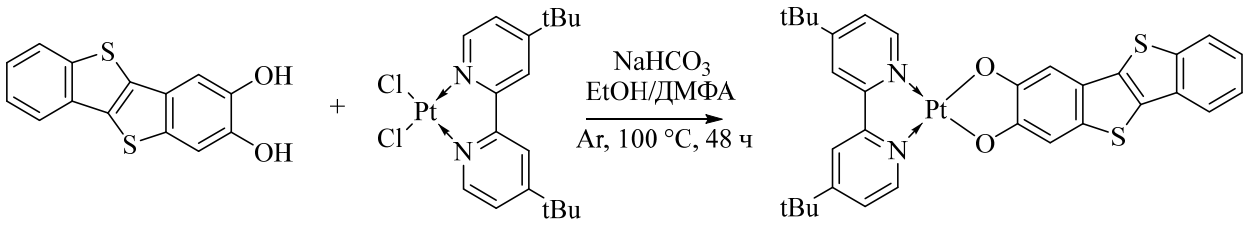


Схема 1. 7

Выбор этого соединения обусловлен тем, что производные BTBT в последнее время привлекают пристальное внимание исследователей в качестве перспективных материалов для органических полевых транзисторов и молекулярных проводников. Введение объемного BTBT-фрагмента не нарушает плоско-квадратную геометрию металлоцентра. Поскольку акцепторная часть комплекса (bpy-лиганд) осталась неизменной по сравнению с ранее обсуждаемыми соединениями, процесс восстановления по-прежнему локализован на дииминовом лиганде. Комплекс платины демонстрирует волну окисления с низкой обратимостью, соответствующую окислению π-расширенного катехолатного фрагмента, причем наличие BTBT-группы незначительно повышает потенциал окисления. Для комплекса характерен отрицательный сольватохромный эффект, типичный для LL'CT-переходов. Введение BTBT-фрагмента позволяет сохранить электронно-донорные свойства катехолата в переходе LL'CT с полосой поглощения при 546 нм, однако при том же дииминовом акцепторном лиганде коэффициент экстинкции возрастает примерно в 1.5 раза. Таким образом, π-расширенный катехолатный лиганд усиливает интенсивность поглощения, практически не изменяя энергию электронного перехода.

В литературе известны примеры модификации донорного лиганда за счёт нитроксильного радикала, причем донором может быть как катехолатный [65-69], так и дитиолатный фрагмент [70]. Недавние работы, адресованные новому типу LL’CT-хромофоров Pt(II) позволили углубиться в изучение их возбужденного состояния. Акцепторная часть соединений стандартна и представлена ди-*трет*-бутил-замещенным бипиридином, а в донорной катехолатный лиганд, функционализирован нитроксильным радикалом (Схема 1.8).

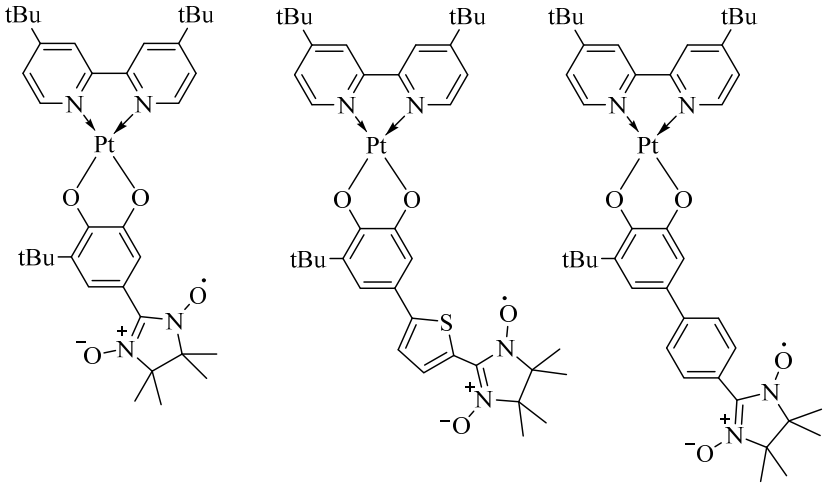


Схема 1. 8

В данных комплексах реализуется перенос заряда с лиганда на лиганд, который в электронных спектрах проявляется в виде широкой полосы в низкоэнергетической области около 16000 $см^{-1}$ (~ 600 нм), что типично для переходов с переносом заряда в растворах комплексов платины. Важно подчеркнуть, что присоединение нитроксильного радикала через различные мостиковые фрагменты не приводит к кардинальному изменению положения и интенсивности LL’CT-полосы. При фотовозбуждении образуется трехспиновая система, в которой обменные взаимодействия, изменяющиеся за счет вариации мостика в лиганде от сильного ферромагнитного (+550 $см^{-1}$) до слабого антиферромагнитного (-32 $см^{-1}$), выступают регулятором времени жизни зарядово-разделенного состояния в диапазоне от 250 до 1010 пс. В дополнение, авторами показано, что подобные LL’CT хромофоры, содержащие в основном состоянии радикальный фрагмент в донорном лиганде, представляют интерес для изучения фотоиндуцированной спиновой поляризации электронов, а также управления ее знаком и интенсивностью путем варьирования природы металлоцентра (в данном случае Pt(II) или Pd(II)) [69]. Методом время-разрешенного ЭПР (TREPR) обнаружено, что замена Pt(II) на Pd(II) в идентичном лигандном окружении изменяет интенсивность спиновой поляризации в худшую сторону, что связано с различиями в спин-орбитальном взаимодействии и энергиях возбужденных состояний. Данные исследования наиболее важны для развития молекулярной спинтроники.

Опираясь на представленные примеры модификации донорной части, стоит заметить, что данная стратегия не приводит к значительному снижению энергии LL'CT-перехода, и чаще обеспечивает появление дополнительных функциональных свойств. Стремление исследователей понизить энергию перехода закономерно смещает их внимание в сторону второго подхода, а именно варьирования акцепторного лиганда. Как отмечалось ранее, исследование влияния акцепторного лиганда на поглощающую способность комплексов весьма ограничено. В этой связи особый интерес представляют иминопиридиновые и азопиридиновые лиганды, способные эффективно конкурировать с классическими дииминами за счет более выраженных акцепторных свойств [53, 61, 71-75].

Одно их первых сообщений [72] заложило основу для развития темы дизайна донорно-акцепторных комплексов платины с помощью азопиридиновых лигандов. Комплексы получены по классическому методу: сначала синтез галогензамещенного комплекса платины с азопиридином в кипящей смеси ацетонитрил-вода, затем замещение хлоридов на катехолаты в присутствии триэтиламина, что приводило к образованию целевых продуктов (Схема 1.9).

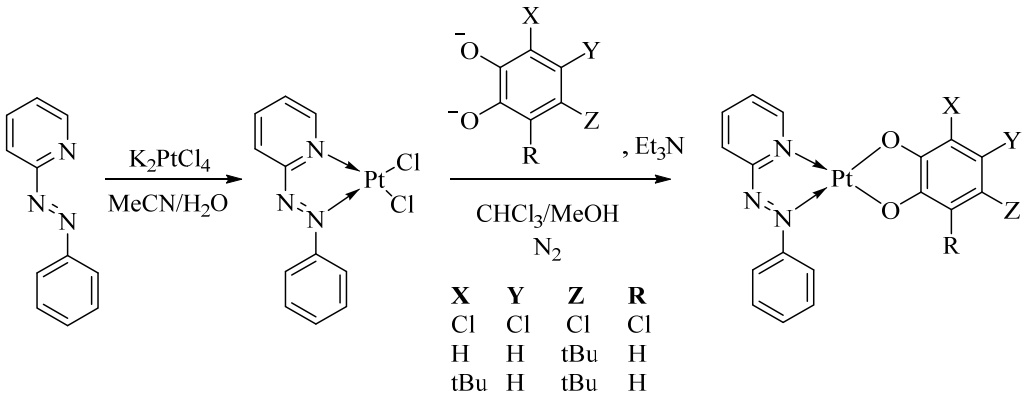


Схема 1. 9

Строение комплексов было изучено на основании ИК и ЯМР-спектроскопии, электронных спектров поглощения и электрохимических исследований. Электрохимические исследования, проведенные методом циклической вольтамперометрии выявили четыре одноэлектронных редокс-перехода: два восстановления, которые соответствуют восстановлению азогруппы и два окисления проходящих на катехолатных лигандах. Потенциалы окисления закономерно сдвигаются в зависимости от природы катехолатного лиганда, при введение электроноакцепторных заместителей (хлоры в тетрахлоркатехолате) потенциал окисления сдвигается в сторону положительных значений и становятся более отрицательными для донорно-замещенных катехолатов *(трет*-бутильный и ди-*трет*-бутильный). Потенциалы первого восстановления и первого окисления авторы связывают с природой орбиталей, участвующих в этих окислительно-восстановительных процессах, эти же орбитали отвечают за перенос заряда.

Процессы восстановления в данных случаях происходят при более низких отрицательных потенциалах по сравнению с родственными комплексами с 2,2’-бипиридином или 1,10-фенантролином. Спектроскопическим проявлением переноса заряда служат интенсивные полосы в ближнем ИК-диапазоне электронных спектров поглощения. Авторам удалось установить четкую корреляцию между введением донорных *трет*-бутильных групп и повышением энергии ВЗМО, что сопровождается планомерным батохромным сдвигом от 760 нм для комплекса с тетрахлоркатехолатом до 1090 нм для производного с двумя *трет*-бутильными группами. Значения коэффициентов экстинкции при этом не превышают 6000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Стоит отметить, что использование азопиридинового лиганда позволяет положительно повлиять на смещение полосы поглощения, что является одной из основных целей молекулярной настройки LL’CT-хромофоров. По сравнению с комплексами содержащих бипиридильный заместитель, полоса уходит более чем на 300 нм в длинноволновую область. Потенциал применения таких лигандов был изучен в дальнейшем, и авторам работы [74] удалось структурно охарактеризовать полученные комплексы (Рисунок 1.4.). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, из-за несимметричности лигандов подобные комплексы существуют в виде изомеров, которые впоследствии удалось разделить. При этом строение каждого из изомеров близко друг к другу, а несимметричность лигандов не влияет на искажение образующегося плоско-квадратного окружения.

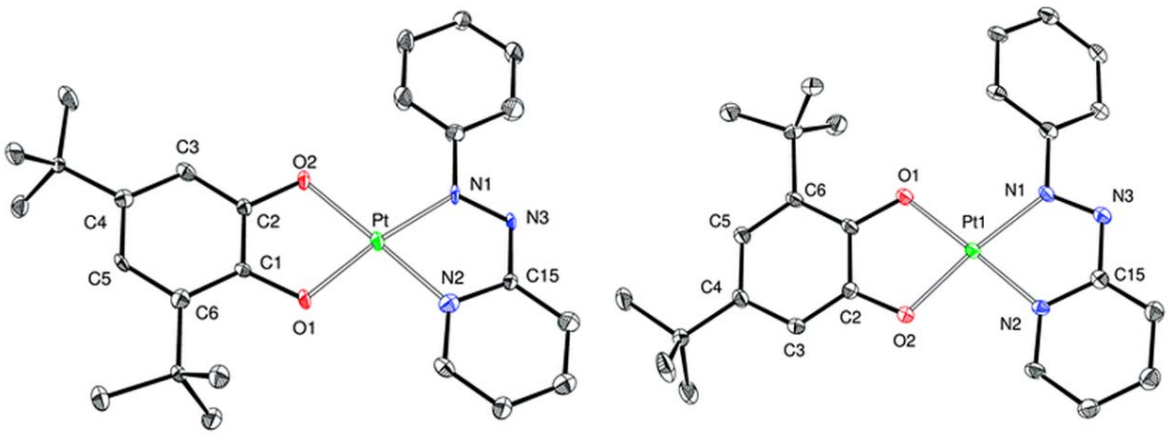


Рисунок 1. 4. Молекулярное строение изомеров комплекса платины с фенилазопиридином.

В продолжении работы авторам удалось точно подтвердить локализацию процессов окисления и восстановления на лигандах. При одноэлектронном окислении в электронном спектре поглощения дополнительно появляются типичные полосы семихинона при 476 нм, а при восстановлении типичных полос для азорадикалов (500-650 нм), связанных с центрами переходных металлов. Эти данные полностью согласуются с результатами ЭПР экспериментов. Так как константы СТВ на ^{195}Pt значительно выше при восстановлении, предполагается, что

металл имеет существенный вклад в энергию граничных орбиталей. Дальнейшие работы [53, 61] позволили не только продемонстрировать потенциал применения данных лигандов для конструирования комплексов палладия, что, в свою очередь, привело к обнаружению сдвига потенциала окисления в отрицательную область на 500 мВ и важному выводу о том, что природа металла существенно влияет на энергию граничных орбиталей, даже если процессы преимущественно являются лиганд-центрированными. Комбинация с амидофенолятным лигандом позволила достичь рекордного коэффициента экстинкции в 20900 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Кроме того, была показана возможность использования редокс-свойств таких соединений для управления реакционной способностью металлоцентров при создании каталитических систем.

Комплексы с похожим по своему строению иминопиридиновым лигандом демонстрируют максимумы поглощения от 500 до 720 нм, что остается на уровне с бипиридильным или фенантролиновым лигандами. Синтез целевых комплексов осуществлялся аналогично азопиридиновым (Схема 1.9), при этом комплексы характеризуются средними выходами [75]. Опираясь на рентгеноструктурные данные, можно сказать о практически копланарном расположении ароматических π-систем донора и акцептора, при этом сообщается только об одном изомере, что существенно упрощает интерпретацию результатов. Величина щели ВЗМО-НСМО, как и во многих случаях, для данных комплексов определяется положением первых потенциалов восстановления и окисления, редокс-процессы, происходящие в подобных системах приведены на Схеме 1.10 на примере комплексов с иминопиридиновыми лигандами.

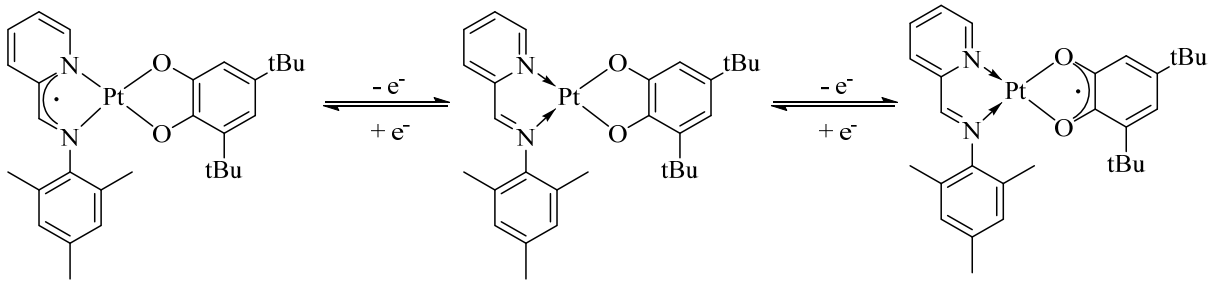


Схема 1. 10

Поскольку комплексы характеризуются электрохимическим и спектральным поведением, подобным ранее рассмотренным, подробно в их описание мы углубляться не будем. Стоит лишь обратить внимание, что сочетание донорного 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолата и иминопиридинового лиганда позволило получить комплекс, который показал высокий выход в реакции кросс-дегидрогенизационного сочетания N-фенилтетрагидроизохинолина с двумя различными нуклеофилами - нитрометаном и ацетоном. Этот результат принципиально важен, так как он впервые показал, что платиновые LL'CT-хромофоры могут выступать не только как

объекты для изучения фундаментальных процессов переноса заряда, но и как перспективные фотокатализаторы для органического синтеза.

Ключевые взаимодействия и стратегии лигандного дизайна хромофорных комплексов, отработанные на платине, в полной мере реализуются и в химии палладия [43, 52, 57-59, 64, 71, 76-82]. Однако современные исследования всё чаще фокусируются на комплексах никеля(II) как доступной и перспективной альтернативе соединениям палладия и платины [44, 54, 55, 60, 83-87]. Во-первых, это некоторое удешевление потенциальных функциональных материалов. Во-вторых, у никеля(II) d-d возбуждённые состояния лежат существенно выше по энергии, чем у палладия(II) и особенно платины(II). Это создаёт предпосылки для формирования чистого LL'CT-состояния с минимальным вкладом орбиталей металла, что позволяет более эффективно разделять заряды. Контроль над электронной структурой позволяет получать никелевые комплексы с интенсивным поглощением в ближней инфракрасной области (700-1200 нм) и выраженными восстановительными свойствами в возбуждённом состоянии, что представляет особый интерес для применения в фотокаталитических процессах [68]. Хотя комплексы никеля традиционно характеризуются более короткими временами жизни возбуждённого состояния по сравнению с аналогами тяжёлых металлов, этот недостаток целенаправленно преодолевается с помощью современных стратегий молекулярного дизайна, например, использование лигандов сильного поля [69].

В рассмотренных выше комплексах платины модификация акцепторной части лиганда практически не затрагивала класс диазабутадиеновых (DAD) лигандов, хотя они представляют собой один из наиболее перспективных подходов к дизайну донорно-акцепторных систем [88]. Интересно отметить, что именно в химии никеля DAD-лиганды нашли наиболее широкое применение, позволяя в полной мере реализовать преимущества, описанные выше [44, 54, 87]. Рассмотрим несколько работ, посвященных никелевым производным, в которых акцепторная часть представлена диазабутадиеном или родственными лигандами. В случае никеля при стехиометрическом соотношении реагентов чаще всего образуются плоско-квадратные (или практически плоские) структуры независимо от степени экранирования лигандного окружения.

Одним из распространённых методов получения никелевых производных является обменное взаимодействие между нейтральными лигандами циклооктадиеном и 1,4-диаза-1,3-бутадиеном с последующим двухэлектронным окислительно-восстановительным процессом (Схема 1.11). Диазабутадиены координируются донорно-акцепторным способом.

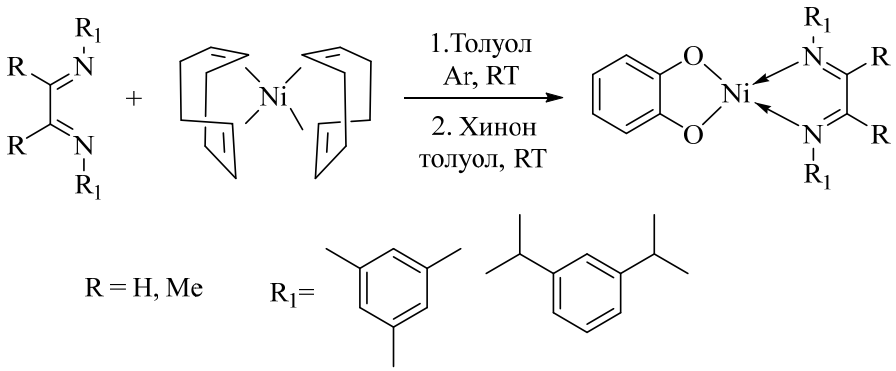


Схема 1. 11

В работе [54] получено несколько комплексов с бутандиимином на основе различных диолатных лигандов. Электронный спектр поглощения комплекса никеля на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с бутандииминовым лигандом демонстрирует интенсивную LL'CT-полосу при 816 нм с коэффициентом экстинкции 6510 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Положение полосы электронного поглощения LL'CT демонстрирует сильную зависимость от растворителя, смещаясь в сторону низких энергий с уменьшением его полярности. Сольватохромные исследования выявили сдвиг, характерный для высокоэнергетичных комплексов с меньшей степенью делокализации граничных орбиталей. Замена донорного лиганда на тетрахлоркатехолат приводит к ожидаемому гипсохромному сдвигу LL'CT до 658 нм вследствие меньшей донорной способности катехолата, тогда как использование 9,10-фенантрендиолата вызывает батохромный сдвиг до 1090 нм. Одним из ключевых заключений становится то, что эффективное сужение щели ВЗМО-НСМО достигается именно за счет усиления акцепторных свойств дииминового лиганда, например, в случае применения аценафтендиимина и фенантрендиимина в качестве акцепторных лигандов в комплексах никеля удается снизить энергию поглощения практически до 1 эВ при этом в несколько раз увеличив интенсивность перехода. Еще более удачная комбинация лигандов была опробована в работе [87] (Рисунок 1.5).

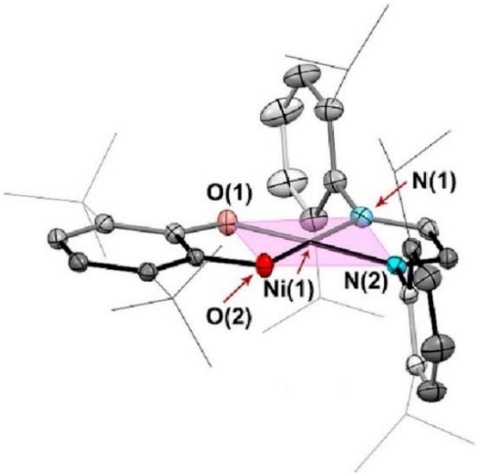
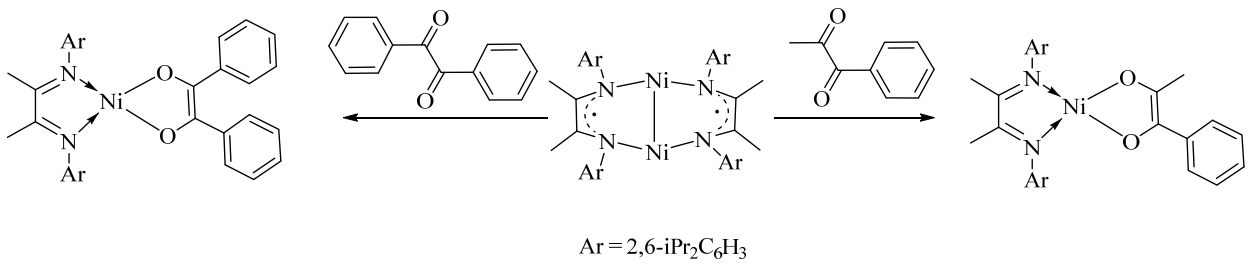


Рисунок 1. 5. Молекулярное строение комплекса Ni^{II}(3,6-Cat)(DAD^{dipp})

Так, сочетание 1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-1,3-бутадиена с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном позволило еще больше снизить энергию перехода по сравнению с аналогичным комплексом в работе [55]. Полученный комплекс демонстрирует полосу поглощения при 1047 нм с ε=11000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. В данном соединении значительно усиливается участие акцепторного фрагмента в формировании ВЗМО и донорного лиганда в формировании НСМО, что способствует более эффективному переносу заряда и приводит к увеличению коэффициента экстинкции полосы LL'CT в несколько раз.

Альтернативный подход к созданию LL'CT-хромофоров продемонстрирован в работе [44], где в качестве донорных лигандов использованы дианионные формы 1,2-дикетонов. Сочетание дикетонов с сильно акцепторным DAD-лигандом дает сравнимые результаты с ранее приведенными работами. Реакция Ni–Ni-связанного предшественника с эквимолярными количествами бензила и 1-фенил-1,2-пропандиона дает никелевые производные плоско-квадратного строения (Схема 1.12).



Ar = 2,6-i$Pr_2C_6H_3$

Схема 1. 12

Наиболее показательным является пример с бензилом: его электронный спектр поглощения демонстрирует интенсивную LL'CT-полосу при 1103 нм (1.12 эВ) в THF. Замена бензила на 1-фенил-1,2-пропандион в комплексе никеля приводит к гипсохромному сдвигу LL'CT до 774 нм (1.60 эВ), что демонстрирует критическую зависимость донорной способности дикетона от заместителей: замена одного фенила на метил резко снижает донорные свойства. Данная работа свидетельствует о том, что дианионные дикетоны способны выступать альтернативными платформами для создания LL'CT-хромофоров и открывает дополнительные возможности для тонкой настройки оптических свойств путем варьирования заместителей в дикетонном фрагменте.

Таким образом, при сохранении природы акцепторного лиганда (DAD) была продемонстрирована стратегия молекулярного дизайна как за счет донора, так и за счет акцепторного фрагмента. Очевидным становится то, что усиление акцепторных свойств дииминового лиганда приводит к понижению энергии перехода. Именно комплексы никеля демонстрируют одни из практически значимых примеров с низкими энергиями переноса заряда,

сохраняя при этом высокую интенсивность поглощения. Это играет важную роль при выборе металлоцентра для создания функциональных материалов.

1.1.2. 3d-металлы как альтернатива платиновой группе

При поиске новых хромофорных систем LL'CT исследователи обращают внимание и на другие металлоцентры, например медь и кобальт. В частности, использование одновалентной меди при построении различных хромофорных комплексов позволяет контролировать время жизни возбужденного состояния, что остается актуальной проблемой [89, 90]. Тем не менее, число работ, посвященных LL'CT в классических системах «донор-металл-акцептор» с участием этих металлов, невелико [46, 85, 91-93]. Это обусловлено электронной структурой и предпочтительной геометрией 3d-элементов: они часто образуют соединения с неплоской координацией и высокими координационными числами, что затрудняет реализацию межлигандного переноса заряда. Хотя комплексы меди и кобальта с редокс-активными лигандами (*о*-бензохинонами, *о*-иминобензохинонами, дииминами) хорошо известны, основной интерес исследователей был направлен не на изучение переноса заряда, а на исследование магнитных свойств получаемых соединений [94, 95]. Недавние исследования, проведенные в российской научной группе, показали, что при координации нейтрального лиганда к медному металлоцентру получаются комплексы с минимальным искажением плоско-квадратного окружения. В двух работах [85, 96] изучено влияния расширения π-системы акцепторного лиганда на оптические свойства при сохранении того же донорного фрагмента – 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона ((tBu)bpy–phen–DPQ–DPPZ).

Изначально был получен комплекс меди с 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридилом, по одностадийной окислительно-восстановительной реакции (Схема 1.13), для которого согласно электрохимическим исследованиям методом ЦВА наблюдается обратимая одноэлектронная волна окисления при -0.20 В, соответствующая переходу катехолат-семихинолят, и квазиобратимое восстановление акцепторного лиганда при -2.01 В.

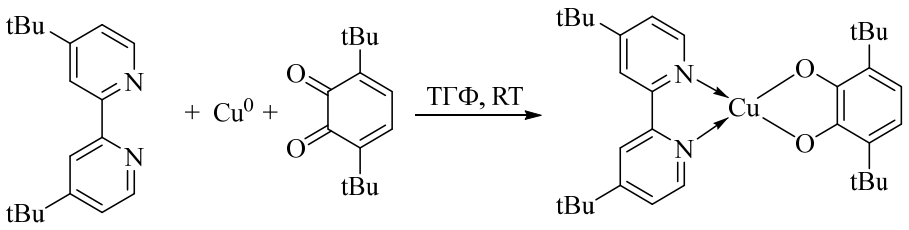


Схема 1. 13

Рассчитанная на основе электрохимических данных щель ВЗМО-НСМО составляет 1.81 эВ. Электронные спектры поглощения данного комплекса демонстрируют интенсивные широкие полосы LL'CT, положение которых сильно зависит от полярности растворителя от 501 нм в CH_3CN до 654 нм в толуоле (отрицательный сольватохромный сдвиг 153 нм). Сравнивая медный комплекс с никелевым аналогом, также описанным в статье [85], можно отметить, что медное производное обладает пониженной энергией d-орбиталей, что приводит к уменьшению вклада металла в граничные орбитали, и как следствие, снижение эффективности переноса заряда. При этом, согласно данным квантово-химических расчетов ВЗМО локализована на катехолатном лиганде, а НСМО на бипиридиновом с частичным вкладом d-орбитали меди. В развитие этих исследований вторая работа [96] сообщает о том, что усиление акцепторности дииминового лиганда за счет расширения π-системы приводит к сужению щели ВЗМО-НСМО до ~1.20 эВ. Комплексы были получены по реакции вытеснения одного из радикальных лигандов при взаимодействии бис-*о*-семихинолята меди(II) с соответствующим диимином (Схема 1.14).

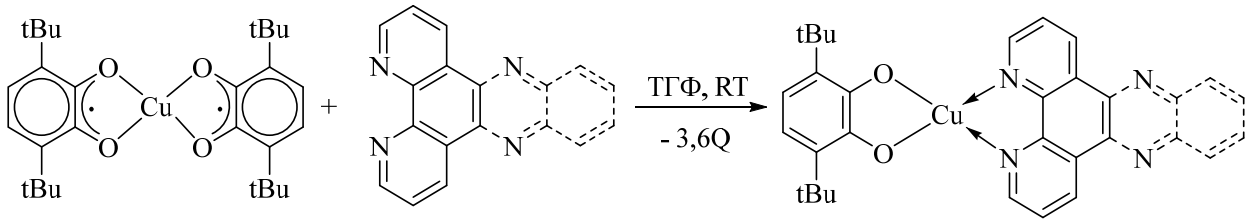


Схема 1. 14

При сравнении спектров поглощения комплексов в тетрагидрофуране введение фенантролина вместо бипиридила (583 нм) приводит к красному сдвигу полосы поглощения в электронном спектре катехолатного комплекса меди более чем на 40 нм (616 нм). Дополнительно необходимо отметить, что использование в качестве дииминового лиганда фенантролинов, аннелированных пиразиновым или хиноксалиновым фрагментами, сопровождается дополнительным батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения до 640 и 644 нм соответственно. Этот эффект объясняется понижением уровня НСМО, которая в комплексах с аннелированными лигандами локализуется преимущественно на пиразиновом или хиноксалиновом фрагменте, тогда как орбиталь, собственно, фенантролинового остова становится НСМО+1. Следует также отметить, что хотя коэффициенты экстинкции для комплексов меди в несколько раз ниже, чем для аналогичных комплексов платины, обсуждавшихся ранее, это не препятствует рассмотрению меди в качестве хорошей альтернативы.

Также одним из интересных примеров выступает комплекс кобальта(II) описанный в [85]. При сохранении лигандного окружения и переходе от меди к кобальту наблюдается принципиальное изменение структуры получаемого продукта. Кобальтовый комплекс имеет

димерное строение, в отличии от ранее обсуждаемых примеров (Схема 1.15). Димерное строение комплекса сохраняется и в растворе независимо от полярности используемого растворителя. Два фрагмента «диимин-Co-катехолат» объединены за счет координации атомов кислорода катехолатных лигандов к соседним металлоцентрам.

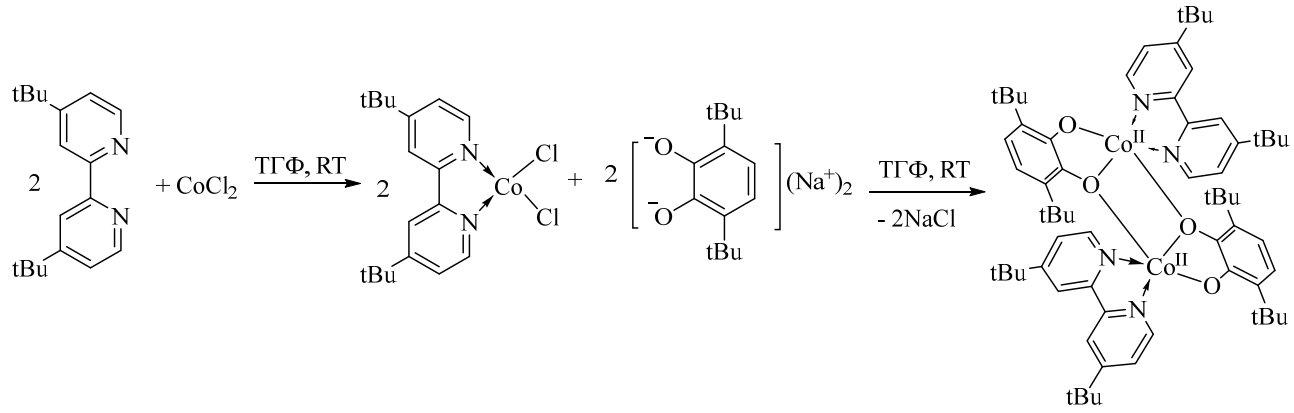


Схема 1. 15

Каждый ион Co(II) находится в искаженном квадратно-пирамидальном окружении. В отличии от медного аналога, в котором редокс-процессы являются полностью лигандцентрированными, для комплекса кобальта на вольтамперограмме наблюдаются другой характер: квазиобратимое восстановление Co(II) - Co(I) и две последовательные волны окисления, которые могут быть отнесены как к окислению катехолатных лигандов, так и к переходу Co(II) - Co(III). Наиболее важным результатом является наблюдение для комплекса кобальта значительного батохромного сдвига полосы поглощения на 130 нм с существенно более высоким коэффициентом экстинкции по сравнению с медным аналогом. Согласно DFT-расчетам, в отличие от меди, в кобальтовом комплексе граничные орбитали имеют смешанную металл-лигандную природу: ВЗМО (-3.82 эВ) и НСМО (-2.25 эВ) содержат значительный вклад d-орбиталей кобальта. Ближайшие орбитали (ВЗМО-1, ВЗМО-2, НСМО+1, НСМО+2) также демонстрируют существенное участие металла наряду с вкладами катехолатного и бипиридинового лигандов. Таким образом, замена меди на кобальт при сохранении того же лигандного окружения приводит к изменению самой природы переноса заряда - от чисто лиганд-лигандного к смешанному металл-лигандному типу.

Хорошо зарекомендовавшие себя в химии никеля диазабутадиеновые лиганды, привели к интересным результатам в схожих катехол-дииминовых комплексах кобальта(II). По данным рентгеноструктурного анализа авторам [87, 92] удалось получить аналогичные мономерные плоско-квадратные структуры. Однако в растворе эти комплексы кобальта претерпевают изменение структуры до тетраэдрической, что обусловлено высоким стерическим напряжением, создаваемым объемными заместителями при атомах азота (Рисунок 1.6). Такое изменение

геометрии кардинально сказывается на оптических свойствах. В электронных спектрах комплекса наблюдается полоса поглощения в видимой области (~730 нм, ε = 6000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$), однако она не демонстрирует сольватохромного сдвига и не может быть отнесена к классическому LL'CT-переходу.

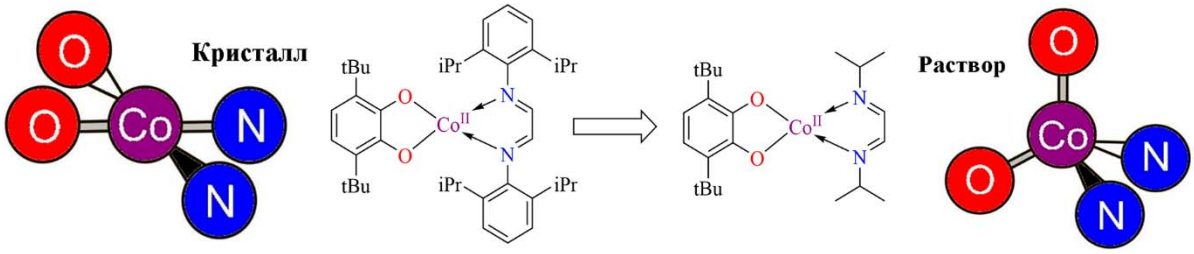


Рисунок 1. 6. Схематичное изображение комплекса кобальта с DAD-лигандом и его образующихся структур в кристалле и растворе.

Значительное снижение стерической нагрузки несомое диазабутадиеновыми лигандами (замена объемных dipp-заместителей на iPr) не предотвращает тетраэдрического искажения кобальтовых комплексов в растворе [92]. Это подтверждают магнетохимические исследования методом Эванса. Измерения в растворе CH_2Cl_2 дают значения эффективного магнитного момента 4.09–4.10 μB, что однозначно соответствует высокоспиновому состоянию Co(II) (S = 3/2), характерному для тетраэдрического окружения. Таким образом, несмотря на плоскую геометрию в кристаллическом состоянии, в растворе оба комплекса претерпевают тетраэдрическое искажение. Несмотря на это, в электронных спектрах поглощения, снятых с суспензии в вазелиновом масле, наблюдается полоса поглощения высокой интенсивности, которую можно отнести к LL'CT, в области 800 нм. Электрохимические исследования показывают, что редокс-процессы в лигандах (окисление катехолата и восстановление DAD) протекают с участием металлоцентра, а на вольтамперограммах также наблюдается необратимый пик восстановления Co(II) - Co(I).

Данные исследования свидетельствуют о том, что кобальт(II) в комплексах типа «диимин-катехолат» склонен к искажению планарной геометрии в растворе независимо от объема заместителей, что является фундаментальным ограничением для использования кобальта в качестве центрального иона в классических LL'CT-хромофорах с плоской геометрией.

1.1.3. Биметаллические LL'CT-системы

Современные тенденции в химии соединений с переносом заряда (CT-хромофоров) направлены на создание более сложных структур. Вместо простых молекул с одним атомом металла ученые все чаще синтезируют «молекулярные агрегаты» - структуры, содержащие два или более металлических центра, в том числе разные металлы, а также кластеры [47, 56, 73, 97,

98]. Целью получения хромофоров нового типа поначалу было стандартное исследование их спектральных характеристик (поглощение/испускание), а также сравнительный анализ с моноядерными LL’CT-хромофорами типа D-M-A. Так, в уже обсуждавшейся выше работе [56] наряду с моноядерными комплексами, были синтезированы и биядерные производные (Схема 1.16).

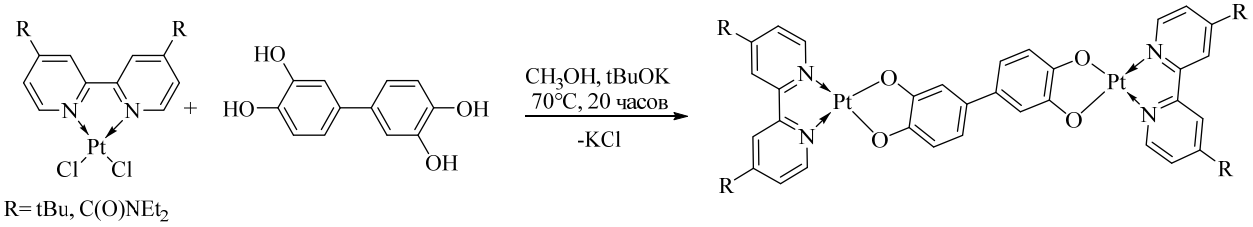


Схема 1. 16

Они продемонстрировали поглощение в той же области (от 600 нм до 700 нм), однако были охарактеризованы более высокими коэффициентами экстинкции (8000-12000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$). Еще одной важной особенностью данных комплексов является возникновение интенсивной полосы поглощения при окислении в ближней ИК-области при 1425 нм с коэффициентом экстинкции 19100 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, которой нет у мономеров. Эта полоса авторами определена как внутрилигандный переход между катехолатным и семихиноновым фрагментами мостикового лиганда в смешанновалентном состоянии, представляющий собой межвалентный перенос заряда (IVCT). Таким образом, данный тип соединений демонстрирует принципиально иной механизм переноса заряда. Более того, положительный заряд делокализован по мостиковому лиганду, тогда как отрицательный на акцепторном фрагменте, что создает перспективы для создания систем с направленным переносом заряда. Времена жизни возбужденных состояний (285–690 пс) сопоставимы или превышают таковые для мономеров, что важно для потенциальных применений.

Использование фениленового мостика вместо прямого соединения катехолатных фрагментов позволило авторам [98] добиться более высоких времен жизни возбужденного состояния. Синтез *мета*- и *пара*-изомеров осуществляли путем палладий-катализируемого сочетания боронатного эфира с 1,3-дииодбензолом или 1,4-дииодбензолом для получения защищенных метоксиметильными группами (MOM) бискатехолатных лигандов, последующим снятием защиты и координации к bpyPtCl$_2$ (Схема 1.17).

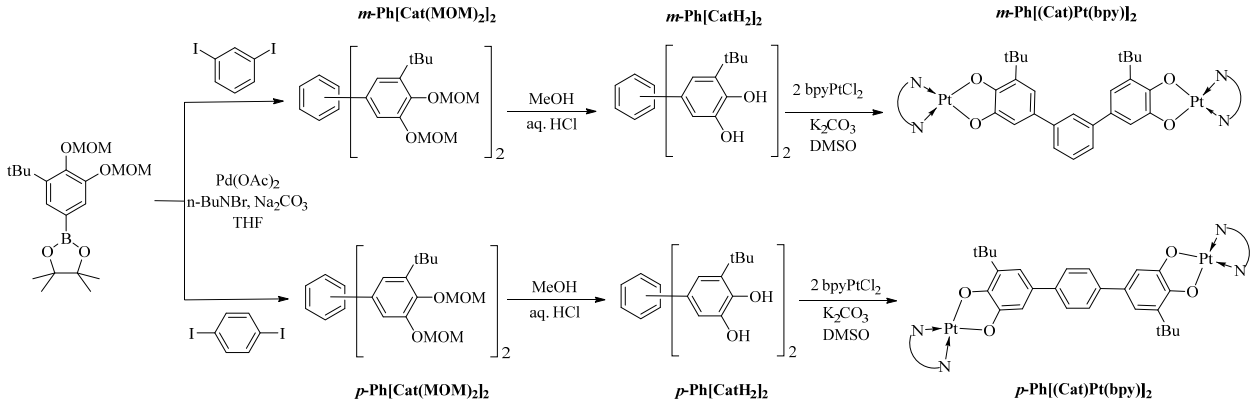


Схема 1. 17

В электронных спектрах поглощения оба соединения демонстрируют характерную интенсивную полосу переноса заряда около 600 нм (16700 $см^{-1}$). Наличие двух хромофорных центров подтверждают высокие коэффициенты экстинкции, составляющие ~9000 $л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$, что примерно вдвое превышает соответствующие значения для мономерного комплекса. Наиболее значимым результатом данной работы стало измерение времени жизни с помощью ультрабыстрой транзиентной абсорбционной спектроскопии. Для фенилен-мостиковых биядерных комплексов платины время жизни составляет 1180 ± 340 пс для *мета*-изомера *m*-Ph[(Cat)Pt(bpy)]2 и 1040 ± 250 пс для *пара*-изомера *p*-Ph[(Cat)Pt(bpy)]2, что примерно вдвое превышает время жизни биядерного производного с прямой связью катехолатных фрагментов. При этом время жизни *мета*-изомера незначительно превышает таковое для *пара*-изомера, однако различие находится в пределах экспериментальной погрешности. Авторы связывают данное увеличение времени жизни со стабилизацией возбужденного состояния за счет делокализации электронов на второй катехолатный фрагмент.

Таким образом, биядерные LL’CT-хромофоры сочетают в себе преимущества моноядерных систем (интенсивное поглощение, настройка заместителями) с принципиально новыми свойствами, обусловленными электронной коммуникацией через мостиковый лиганд: появление NIR-IVCT-полос при окислении, делокализацию заряда в смешанновалентных состояниях и возможность тонкой настройки энергии переходов за счет варьирования природы мостикового фрагмента. Исследования биметаллических комплексов стимулируют развитие перспективных направлений, например, создание электрохромных устройств, за счет появления при окислении интенсивных полос поглощения в диапазоне так называемых «телекоммуникационных волн».

1.2.Комплексы с переносом заряда с лиганда на лиганд на основе непереходных металлов

Анализ накопленных литературных данных показал, что большинство LL’CT комплексов построены на d-элементах. Однако, цена драгоценных металлов является существенным недостатком их широкомасштабного использования. Это заставляет задуматься об использовании непереходных металлов для синтеза LL’CT комплексов. Интерес к подобным хромофорам, поглощающим в видимой и ближней инфракрасной области спектра, обусловлен перспективностью разработки недорогих функциональных материалов на их основе. В научной литературе представлено большое количество донорно-акцепторных комплексов непереходных металлов, изучено их строение и магнитные свойства. Однако ранее подобные структуры редко рассматривали в контексте координационных соединений с переносом заряда, поскольку для большинства комплексов непереходных металлов нехарактерно плоско-квадратное строение, которое необходимо для эффективного переноса заряда между лигандами. Вследствие этого литературные сведения о комплексах с межлигандным переносом заряда крайне ограничены. Это открывает широкое поле для дальнейших исследований.

Формально первое упоминание о системах «донор-металл-акцептор» для металлов с полностью заполненной d-оболочкой принадлежит Костеру (1975) [99], который в комплексах Zn(II) с 3,4-толуолдиндитиолатом и дииминовыми лигандами обнаружил новую полосу в видимой области и интерпретировал её как π–π* межлигандный трансметаллический перенос заряда (ITCT) (Рисунок 1.7).

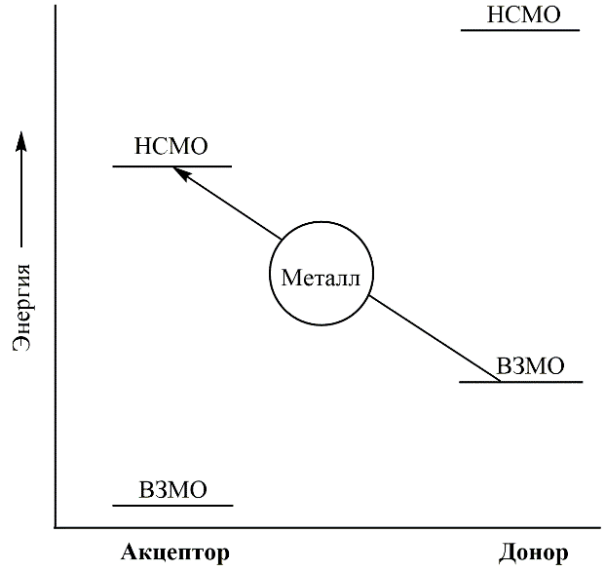


Рисунок 1. 7. Схематичное представление межлигандного транс-металлического переноса заряда (ITCT) в комплексах со смешенными лигандными системами [99].

Автор работы [99] утверждает, что полученный комплекс обладает флуоресцентными свойствами за счет дииминового лиганда (фенантролина). Полоса флуоресценции сместилась на 375 $см^{-1}$ в длинноволновую область относительно свободного фенантролина, а время жизни фосфоресценции при 77 К составило 1.89 с, что почти вдвое превышает соответствующий показатель для свободного лиганда (1.17 с). Эти изменения были интерпретированы как следствие координации фенантролина к цинку (индуктивный эффект σ-связывания) и подтверждение слабого π-взаимодействия лигандов с металлом. Позднее авторы работы [100] провели дополнительные исследования идентичного комплекса (tdt)Zn(bpy) (Схема 1.18).

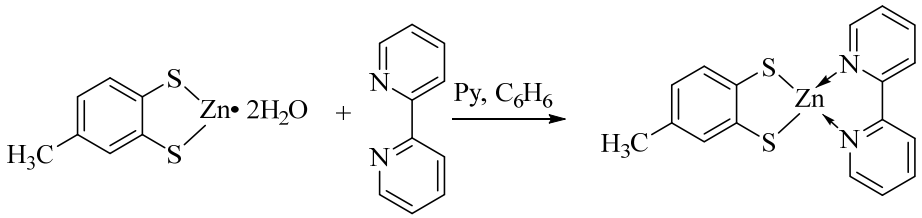


Схема 1. 18

Они подтвердили, что для надёжного обнаружения полос LL'CT редокс-инертные d^{10}-металлы (в том числе Zn^{2+}) могут быть удобными, поскольку они не дают собственных низкоэнергетических d-d переходов. В результате ими было уточнено положение LL'CT-полосы, и что наиболее важно, пересмотрены люминесцентные свойства. С помощью спектров возбуждения и сравнения с заведомо синтезированными примесями ($Zn(bpy)_2^{2+}$ и Zn(tdt)) было убедительно показано, что наблюдаемая ранее в работе [99] эмиссия принадлежит именно примесям, а не самому смешаннолигандному комплексу. Сам Zn(bpy)(tdt) в чистом виде люминесценции не проявляет. Комплекс цинка был рассмотрен в качестве контрпримера известным на тот момент комплексам металлов платиновой группы. Именно d^{10}-конфигурация предопределяет тетраэдрическую геометрию с почти ортогональным расположением лигандов (торсионный угол ~81°), что делает LL'CT-переход запрещённым по симметрии. Следствием этого являются низкие коэффициенты экстинкции (ε = 40-80) на 1-2 порядка ниже, чем у планарных d^8-комплексов Ni, Pd, Pt (ε ~ 1000-2000), и безызлучательный характер возбуждённого состояния.

В 2000 году [101] была попытка получить дитиолатные комплексы цинка с 2,2'-бипиридином и фенантролином. Для синтеза комплексов цинка с дииминовыми лигандами, $(NBu_4)_2[Zn(dmit)_2]$ в CH_2Cl_2 обрабатывали раствором $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и диимином в MeOH (Схема 1.19).

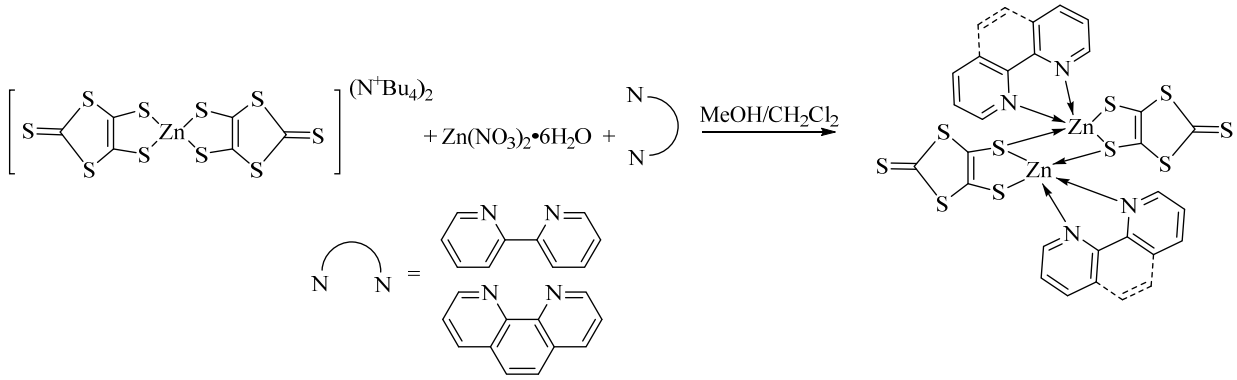


Схема 1. 19

В результате яркоокрашенные красные комплексы [Zn(diimine)(dmit)]$_2$, представленные в работе, имели димерное строение с искаженной квадратно-пирамидальной геометрией координационного узла. Геометрическое расположение донорного и акцепторного редокс-активных лигандов в изученных пятикоординационных дитиолатных производных цинка должно было обеспечивать подходящие условия для эффективного переноса заряда - двугранный угол между дитиолатом и фенантролином составляет всего 15.4° Однако, в работе отмечается, что ожидаемый LL’CT-переход не был обнаружен. Авторы объясняют отсутствие наблюдаемого LL’CT несколькими факторами. Во-первых, энергия и интенсивность LL’CT-переходов существенно зависят от общей электронной структуры комплекса, которая определяется природой металла, типом лигандов, координационным числом и геометрией. Во-вторых, интенсивность LL’CT, как правило, значительно ниже, чем у локализованных внутрилигандных переходов, особенно в случаях, когда плоскости ароматических π-систем лигандов близки к перпендикулярным. В-третьих, ожидаемые LL’CT-полосы могут просто перекрываться с более интенсивными и широкими полосами поглощения дитиолатных лигандов и не поддаваться разрешению.

В противоположность этим результатам, в схожем комплексе цинка с искажённой тетрагонально-пирамидальной геометрией российским исследователям удалось зафиксировать данный электронный переход [102]. Новые комплексы катехолата цинка с bpy или phen в координационной сфере металлоцентра получены методом обмена нейтральных лигандов из известного 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолата цинка, содержащего координированные молекулы ТГФ (Схема 1.20).

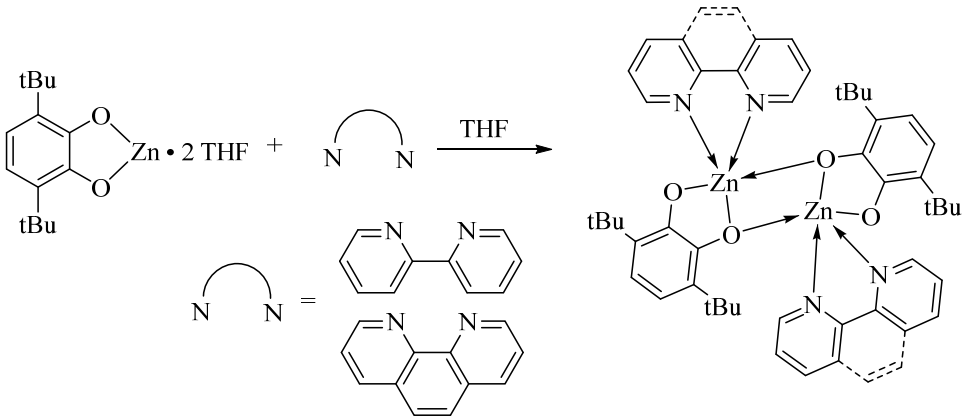
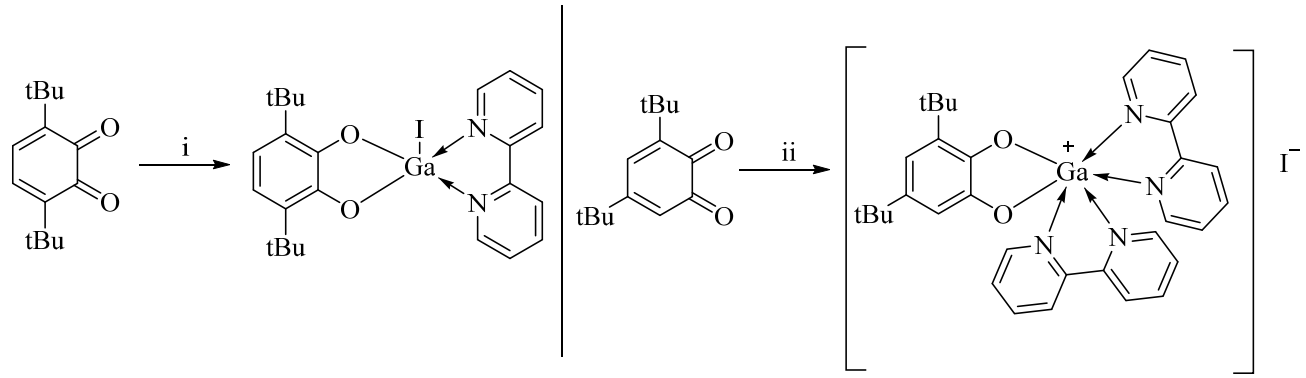


Схема 1. 20

Согласно данным РСА, они также образуют димерные структуры. При этом двугранный угол между диолатом и диимином существенно больше 57.64° и 75.20°. Согласно расчётным данным, ВЗМО локализована на катехолатном лиганде-доноре с некоторым вкладом цинка, а НСМО - на дииминовом 2,2’-бипиридине-акцепторе. Наличие множественных тесных контактов между молекулами в кристаллической упаковке изучаемых соединений способствует возникновению дополнительных возможностей для реализации межмолекулярного переноса заряда, что приводит к изменению спектральных характеристик кристаллических образцов и появлению более глубокой окраски. Авторы сообщают о фиолетовом комплексе, который поглощает в области 550 нм с коэффициентом экстинкции $\varepsilon = 6.8 \cdot 10^2$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Эти результаты дали толчок для дальнейшего развития исследований LL’CT на непереходных металлах и возможность распространить на другие элементы.

В частности, перспективными кандидатами выступают металлы 13-й группы - галлий(III) и индий(III). Так же, как и для цинка, их редокс-инертность и отсутствие низкоэнергетических d-d-переходов делают их привлекательными для создания LL’CT-хромофоров, но в отличие от цинка, эти металлы стремятся дополнить свою координационную сферу до более высоких координационных чисел.

В качестве донорных фрагментов использовались дважды восстановленные формы производных *о*-бензохинона - 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолат и 3,5-ди-*трет*-бутил-катехолат, а также 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-*о*-иминобензохинон. Акцепторным лигандом во всех случаях выступал 2,2’-бипиридин в нейтральной форме. Варьирование условий синтеза и природы исходного *о*-хинона позволило получить соединения с различной геометрией координационного узла, что дало уникальную возможность проследить влияние пространственного строения на оптические свойства (Схема 1.21).



i: Ga (металл), bpy (1 экв.), I_2 (0.5 экв.), ТГФ;
ii: Ga (металл), bpy (2 экв.), I_2 (0.5 экв.), ТГФ.

Схема 1. 21

При взаимодействии металлического галлия с симметричным 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном в присутствии йода и 2,2’-бипиридила был выделен нейтральный пятикоординационный комплекс [(3,6-Cat)GaI(bipy)] [103]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, атом галлия в этом соединении имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение, где основание пирамиды образовано двумя атомами кислорода катехолатного лиганда и двумя атомами азота бипиридила, а апикальное положение занимает атом йода. В случае использования несимметричного 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в аналогичных условиях образуется ионное соединение $[(3,5\text{-Cat})Ga(bipy)_2]^+I^-$, в катионе которого атом галлия находится в искаженном октаэдрическом окружении, сформированном двумя атомами кислорода катехолата и четырьмя атомами азота двух бипиридильных лигандов. Электронные спектры поглощения этих двух комплексов демонстрируют принципиальные различия. Для пятикоординационного комплекса наблюдается отчетливая полоса в ближней ИК-области при 830 нм с коэффициентом экстинкции $1.5\cdot10^2$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. В спектре октаэдрического комплекса аналогичная полоса отсутствует, регистрируется лишь нечеткое широкое плечо. Квантово-химические расчеты методом DFT позволили объяснить наблюдаемые различия. В пятикоординационном комплексе ВЗМО локализована преимущественно на донорном катехолатном лиганде с заметным вкладом p-орбитали атома йода, тогда как НСМО практически полностью сосредоточена на акцепторном бипиридиновом фрагменте. Энергетическая щель между граничными орбиталями составляет 1.31 эВ, что хорошо согласуется с энергией наблюдаемого перехода 1.49 эВ. Таким образом, полоса при 830 нм однозначно идентифицируется как межлигандный перенос заряда LL’CT. В октаэдрическом комплексе граничные орбитали также имеют чисто лигандную природу, а щель ВЗМО-НСМО составляет 1.22 эВ, что сопоставимо с таковым для пятикоординационного аналога. Однако октаэдрическая геометрия, по-видимому, не обеспечивает необходимого орбитального перекрывания, вследствие чего эффективный перенос заряда не реализуется, а низкосимметричное квадратно-

пирамидальное строение способствует взаимодействию между донорным и акцепторным лигандами. Это наблюдение убедительно демонстрирует, что для проявления LL'CT геометрия координационного полиэдра имеет критическое значение.

Дальнейшее развитие темы связано с исследованием парамагнитных комплексов галлия, содержащих два *о*-хиноновых лиганда в различных редокс-состояниях [104]. Исходный комплекс (3,6-Cat)Ga(3,6-SQ)$(THF)_2$, содержащий катехолатный (дважды восстановленная форма) и семихинолятный (моно-восстановленная радикальная форма) лиганды, был получен обменной реакцией между $(3,6\text{-Cat})_2Ga_2I_2$ и семихинолятом натрия. Замещение молекул ТГФ на различные N-донорные лиганды - пиридин, 2,2'-бипиридин и 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин - позволило синтезировать серию соединений. В комплексе с монодентатным пиридином реализуется *транс*-расположение диолатных фрагментов при сохранении искаженного октаэдрического окружения атома галлия. Введение бидентатных бипиридинов приводит к образованию *цис*-структур, также с октаэдрической геометрией (Схема 1.22).

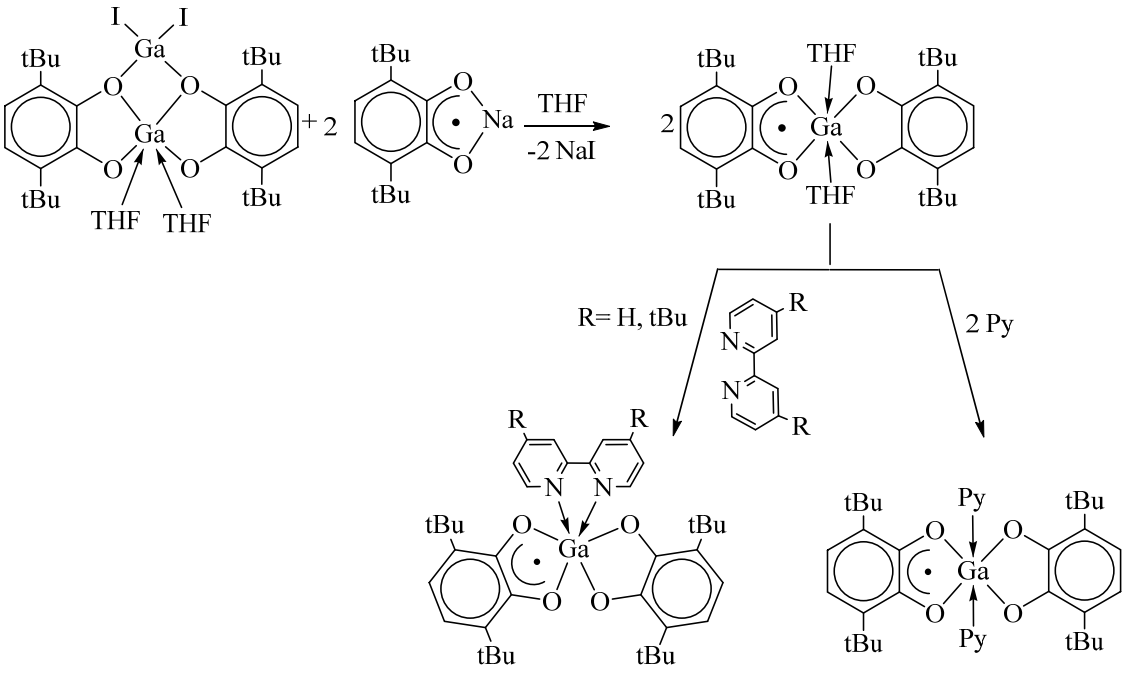


Схема 1. 22

Методом ЭПР установлено, что во всех синтезированных парамагнитных соединениях в растворе наблюдается полная делокализация спиновой плотности между двумя разнозаряженными *о*-хиноновыми лигандами. DFT-расчеты подтверждают, что неспаренный электрон находится на ВЗМО, равномерно распределенной между Cat и SQ фрагментами, тогда как положение НСМО определяется природой N-донорных лигандов.

В электронных спектрах поглощения этих комплексов в ближней ИК-области около 900 нм регистрируется широкая малоинтенсивная структурированная полоса с коэффициентом

экстинкции примерно $3 \cdot 10^3$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Согласно TD-DFT расчетам, данное поглощение соответствует переходу β-ВЗМО-2 – β-ВЗМО, связанному с переносом заряда в системе *о*-хиноновых лигандов.

Следует обратить внимание на фундаментальное различие механизмов переноса заряда в обсуждаемых системах. В рассмотренных парамагнитных комплексах N-донорные лиганды выполняют преимущественно структурную функцию, участвуя в определении энергетических уровней, но сами не выступают в роли акцептора. Перенос заряда осуществляется в редокс-активной паре *о*-хиноновых лигандов, где дианионный катехолат служит донором, а анион-радикальный семихинолят - акцептором. Примечательно, что интенсивность соответствующей полосы поглощения в этих комплексах примерно вдвое превышает таковую для пятикоординационного комплекса [(3,6-Cat)GaI(bpy)], что, вероятно, обусловлено более эффективным орбитальным перекрыванием между химически родственными, но находящимися в разных редокс-состояниях фрагментами. Таким образом, межлигандный перенос заряда может также наблюдаться между однотипными лигандами, различающимися своим зарядовым состоянием.

Закономерным продолжением этих исследований стало изучение возможности направленного изменения физико-химических свойств металлокомплексов путем варьирования заместителей в *о*-хиноновых лигандах. Предполагалось, что замена *трет*-бутильных групп на другие объёмные алкильные заместители, такие как циклогексильные, изопропильные или *трет*-октильные, позволит целенаправленно менять характер полос переноса заряда в электронных спектрах. В связи с этим были синтезированы различные *о*-бензохиноны, содержащие указанные заместители в различных положениях хиноидной структуры [105-107], и получены соответствующие комплексы индия (Схема 1.23) [108].

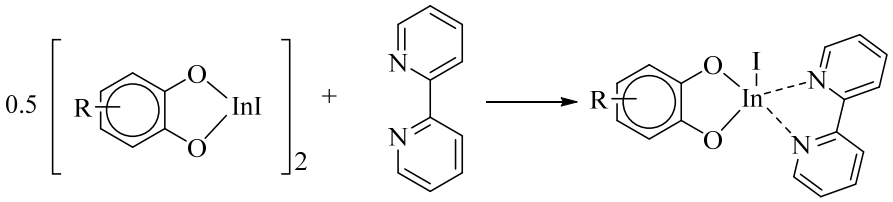


Схема 1. 23

При взаимодействии комплексов индия на основе *о*-бензохинонов с объёмными алкильными заместителями с 2,2’-бипиридином цвет реакционной смеси менялся на красный, что свидетельствовало о координации нейтрального лиганда и образовании гетеролептических комплексов индия. Однако данные комплексы оказались нестабильными в растворе. Комплексы

(3,6-cHex-Cat)InI(bpy) и (3,5-C(Me)$_2$Ph-Cat)InI(bpy) характеризовались низкой растворимостью в некоординирующих органических растворителях, что позволило зафиксировать их образование, но исключило возможность длительного изучения в растворе. Производные с заместителями 3,5-*t*Oc и 4-*t*Oc в лигандах оказались крайне нестабильными и практически немедленно подвергались дальнейшим превращениям. Вследствие этого провести детальное спектроскопическое исследование влияния алкильных заместителей на LL'CT в данных системах не удалось. Этот результат наглядно демонстрирует тонкий баланс между стерическими и электронными факторами, определяющими стабильность и свойства гетеролептических комплексов, и указывает на существование границ применимости стратегии структурной модификации лигандов.

Значительные трудности представляет и получение аналогичных производных на основе *о*-иминохиноновых лигандов, являющихся стерически затруднёнными аналогами *о*-хинонов. Одним из примеров такого галлиевого производного [109] является комплекс (AP^{Me})GaI(bpy), полученный обменной реакцией между безводным GaI_3 и динатриевой солью дианиона 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-*о*-иминобензохинона с последующим добавлением 2,2'-бипиридина (Схема 1.24).

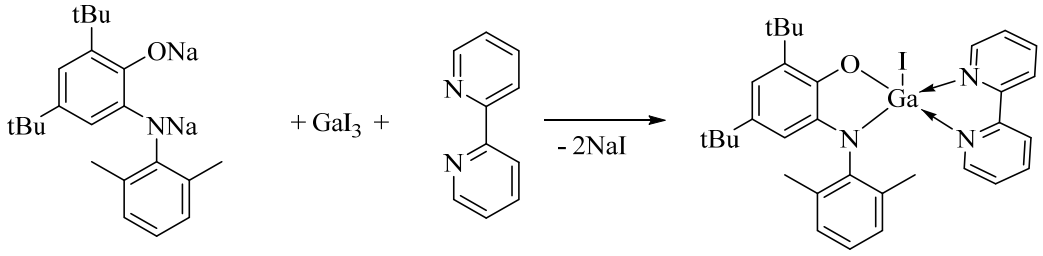


Схема 1. 24

Данный комплекс чрезвычайно чувствителен к кислороду и влаге, поэтому его синтез проводили исключительно в анаэробных условиях, а из-за высокой растворимости целевой продукт выделяется с низким выходом. При длительном хранении раствора комплекса (более двух суток) происходит его разложение с образованием сложной смеси побочных продуктов. Данные обстоятельства накладывают определенные ограничения на применение такого продукта. Однако, несмотря на синтетические трудности, комплекс демонстрирует интересный эффект влияния кристаллической упаковки на возможность осуществления переноса заряда. Кристаллы данного комплекса обладают глубокой бордово-фиолетовой окраской, тогда как раствор в некоординирующих растворителях имеет бледно-зеленый цвет. Геометрия координационного полиэдра комплекса представляет собой искаженную тригональную бипирамиду. Такое строение координационного узла не предоставляет возможности осуществления оптического перехода для

комплекса в растворе при низких концентрациях. Лишь при увеличении концентрации до 10^{-3} моль·л$^{-1}$ удается зафиксировать малоинтенсивное поглощение в области 623 нм с коэффициентом экстинкции $2.1 \cdot 10^2$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Однако, стоит обратить внимание на то, что кристаллическая упаковка стабилизируется многочисленными короткими контактами различной природы между соседними молекулами, причем особенно значимы взаимодействия донорного *о*-амидофенолятного фрагмента одной молекулы с акцепторными дииминовыми лигандами двух соседних комплексов. Такое взаимодействие формирует межмолекулярный канал переноса заряда, объясняющий появление глубокой окраски кристаллического соединения, не наблюдаемой для его растворов. Это позволяет наблюдать электронный спектр поглощения для кристаллического образца соединения в вазелиновом масле, который демонстрирует широкую интенсивную полосу поглощения с максимумом при 535 нм, обусловливающую глубокое окрашивание кристаллического образца. Данные электронных спектров хорошо коррелируют с квантово-химическими расчетами, которые показывают, что ВЗМО делокализована по ароматической системе донорного *о*-амидофенолятного фрагмента с участием атомных орбиталей иода, тогда как НСМО локализована на акцепторном дииминовом лиганде. Согласно TD-DFT вычислениям, наиболее длинноволновая полоса поглощения в видимой части спектра для изолированной молекулы в растворе хлористого метилена соответствует π-π*-переходу с ВЗМО на НСМО и имеет очень низкую интенсивность (λ = 758 нм, 1.636 эВ). Расчеты, таким образом, подтверждают слабое поглощение растворов исследуемого соединения галлия и показывают, что внутримолекулярный перенос заряда не может обеспечить возникновение интенсивного окрашивания кристаллов комплекса. Именно межмолекулярный перенос заряда, обусловленный образованием множества коротких контактов между молекулами в кристаллической ячейке, ответственен за глубокую окраску кристаллического образца.

Важно отметить, что параллельно с синтезом описанного пятикоординационного комплекса галлия было получено и родственное шестикоординационное соединение индия - (AP^{Me})($imSQ^{Me}$)In(bpy) [110]. Этот комплекс образуется в результате обменной реакции между InI_3, 2,2'-бипиридином и натриевыми солями соответствующих лигандов и содержит два типа редокс-активных лигандов: моноанион ($imSQ^{Me}$) и дианион (AP^{Me}) 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-*о*-иминобензохинона (Схема 1.25).

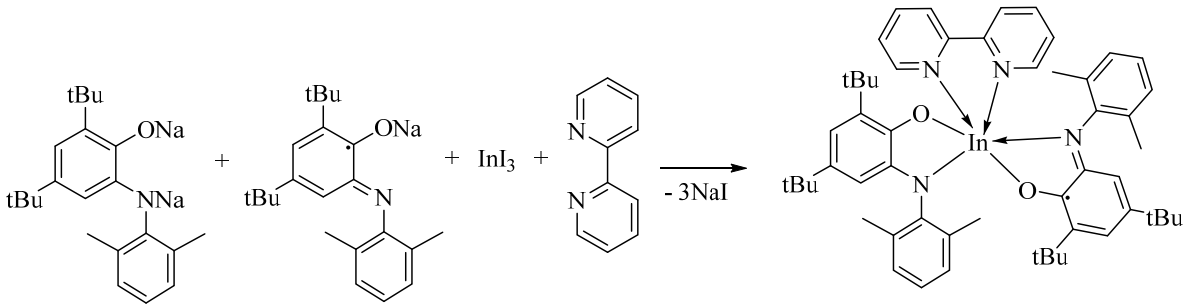


Схема 1. 25

Интенсивный и хорошо разрешенный ЭПР-спектр этого комплекса в растворе дихлорметана однозначно свидетельствует о делокализации спиновой плотности между обоими лигандами AP и imSQ, что аналогично поведению ранее описанных парамагнитных комплексов галлия. Электронный спектр поглощения комплекса, зарегистрированный в дихлорметане при концентрации 10^{-4} моль·л$^{-1}$, содержит в видимой и ближней ИК-области широкую полосу слабого поглощения с максимумом при 765 нм и коэффициентом экстинкции 907 моль·л$^{-1}$·см$^{-1}$, соответствующую переносу заряда между разнозаряженными лигандами AP и imSQ. Таким образом, индиевый аналог демонстрирует тот же тип внутримолекулярного LL'CT, что и его галлиевые предшественники с двумя *о*-хиноновыми лигандами, подтверждая общность наблюдаемых закономерностей для разных металлов третьей группы.

При исследовании LL'CT-хромофоров необходимо учитывать, что наблюдаемые оптические свойства могут быть обусловлены не только внутримолекулярными, но и межмолекулярными взаимодействиями, как наглядно продемонстрировано на примере комплекса (AP^{Me})GaI(bpy). Проведенный анализ позволяет сформулировать ряд ключевых положений, важных для понимания и направленного конструирования LL'CT-хромофоров на основе непереходных металлов. Геометрия координационного узла является определяющим фактором: низкосимметричное квадратно-пирамидальное строение способствует эффективному межлигандному орбитальному перекрыванию, тогда как октаэдрическая геометрия, даже при сопоставимых энергетических параметрах граничных орбиталей, может практически полностью подавлять перенос заряда. Природа LL'CT может быть различной, наряду с классической схемой донор-акцептор возможен перенос заряда между однотипными лигандами, находящимися в различных редокс-состояниях, что расширяет классификацию LL'CT-переходов и открывает дополнительные возможности для дизайна NIR-хромофоров. Важную роль играют и стерические характеристики заместителей в лигандах, однако, как показали попытки получения производных индия с объёмными алкильными группами, изменение заместителей может приводить к понижению стабильности комплексов, что требует тщательного баланса при молекулярном дизайне. Наконец, необходим учет межмолекулярных эффектов, поскольку интенсивное

поглощение в твердой фазе может быть обусловлено межмолекулярным переносом заряда в кристаллической упаковке, а не внутримолекулярными процессами. Для корректной интерпретации экспериментальных данных обязательно сочетание спектроскопических исследований в растворе и твердом теле с теоретическими расчетами, позволяющими разделить внутри- и межмолекулярные вклады. Непереходные металлы, в частности галлий и индий, представляют собой удобную платформу для изучения фундаментальных вопросов межлигандного переноса заряда, а дальнейшие исследования в этой области открывают путь к практическому применению LL’CT-хромофоров.

Особое место среди непереходных элементов занимают представители 14-й группы - олово(IV) и германий(IV). В отличие от металлов с электронной конфигурацией d^{10}, координационная химия элементов 14 группы характеризуется устойчивыми октаэдрическими и тригонально-бипирамидальными структурами. Долгое время гексакоординированные комплексы элементов 14 группы практически не рассматривались в контексте оптических переходов. Для создания различных хромофорных систем на основе элементов 14 группы все чаще используют диолатные лиганды [111-113], а также основания Шиффа [114-123]. Последние исследования продемонстрировали значительный потенциал соединений с редокс-активными лигандами в качестве предшественников полупроводниковых материалов для оптоэлектроники, что стимулирует интерес к изучению их фотофизических свойств, включая возможные проявления межлигандного переноса заряда. Этот потенциал был успешно реализован на примере катехолатных производных элементов 14 группы, которые способны выступать в качестве эффективных межфазных мембраноподобных буферных слоев для перовскитных солнечных батарей [112]. Более того, подобный оптический переход в комплексе на основе Si(IV) был использован как зонд для оценки кислотности Льюиса кремния [124]. В комплексах на основе оснований Шиффа, как правило, реализуется внутримолекулярный перенос заряда (ILCT), поэтому в рамках данного обзора, посвященного преимущественно LL’CT, они подробно не рассматриваются. Тем не менее, высокий потенциал их применения стимулирует поиск эффективных LL’CT-хромофорных систем на основе металлов главных групп. Это позволило вновь обратить внимание на данный класс соединений, и в нескольких недавних работах были предприняты первые попытки изучения их оптических характеристик именно в рамках межлигандного переноса. Стоит подробнее рассмотреть работы, сосредоточенные преимущественно на комплексах германия, коллег из Института органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского, которые сообщают о попытках получения комплексов строения D-M-A [111, 113]. Одна из работ [111] затрагивает, ранее не представленный в работах по переходным металлам, монодентантные N-содержащие замещенные пиридины. Стоит отметить, что в химии элементов 14 группы пиридин сам по себе распространен с точки зрения стабилизации

координационной сферы и реже упоминаются в контексте реального практического применения [125-128]. Тем не менее, он может играть более активную роль, как показано в работе в каталитическом цикле гидроборирования пиридина, где он действует как лабильный лиганд и участник ключевых этапов переноса гидрида [129]. Незамещенный пиридин и его биоактивные производные также успешно применялись в безгалогенных синтетических путях получения различных металлоорганических соединений германия, выступая в качестве N-донорных лигандов [130, 131]. Однако, при введении электроноакцепторных заместителей в пиридин координированный на металлоцентр, как показано в работе [111], позволяет значительно снизить уровень энергии НСМО и вовлечь такой лиганд в LL'CT переход. Так работа [111], которая изначально рассматривала использование таких пиридинов для реализации безгалогеновой активации оксида германия (Схема 1.26), стала одной из значимых по непереходным металлам за счет наличия межлигандного переноса заряда.

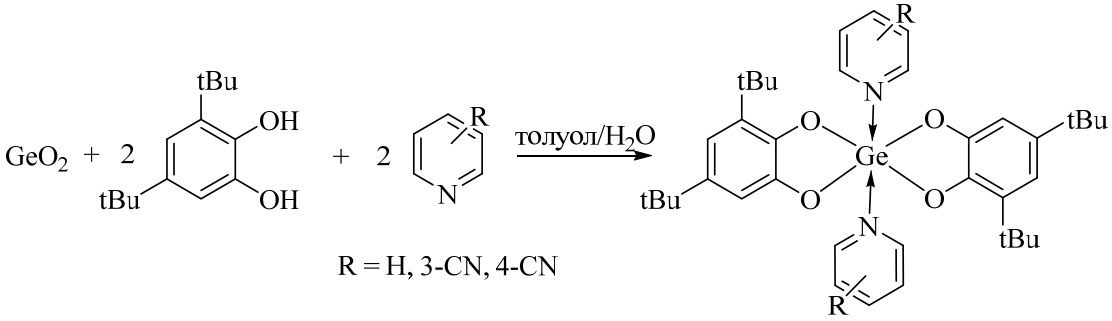


Схема 1. 26

Комплексы представляют собой гексакоординированные октаэдрические структуры с *транс*-расположением N-донорных лигандов. Комплекс с незамещенным пиридином бесцветный, его спектр поглощения не имеет характерной полосы переноса заряда в видимой области. Комплекс с 3-цианопиридином поглощает в видимой области, но его спектр не имеет четко выраженного максимума. Наиболее показательным является комплекс с 4-цианопиридином, имеющий оранжевую окраску и характеризующийся отчетливой полосой поглощения с максимумом при 406 нм. Согласно TD-DFT расчетам, данная полоса соответствует переносу заряда с катехолатного лиганда на пиридин, то есть является LL'CT-переходом. Атом германия находится в центре инверсии и не вносит вклада в граничные орбитали. Комплексы неустойчивы в присутствии полярных растворителей ТГФ или ДМФА. Даже небольшие добавки этих растворителей вызывают быстрое исчезновение характерной окраски, что обусловлено замещением цианопиридинов на более сильные доноры и, как следствие, отсутствие наблюдаемой полосы поглощения. Потенциалы восстановления комплексов смещаются от 300 до 630 мВ в положительную область относительно свободных цианопиридинов и свидетельствуют о существенном перераспределении электронной плотности в координационной сфере за счет

координации к атому германия, который выступает кислотным центром Льюиса. Также отрицательный результат, приведенный в работе, взаимодействия бискатехолата германия с 2-цианопиридином и 2,6-дицианопиридином подчеркивает важность учета пространственных факторов при дизайне хромофоров.

В дальнейшем та же группа исследователей [113] перешла к использованию классических лигандов 2,2’-бипиридина и фенантролина при конструировании LL’CT-систем. Однако они ушли от классического 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона к использованию расширенной π-системы диолатного лиганда. Методика синтеза остается схожей, на 2,3-дигидроксинафталиновом лиганде реализуется безгалогеновый подход для получения бискатехолатного производного, к которому в дальнейшем координируется дииминовый лиганд (Схема 1.27).

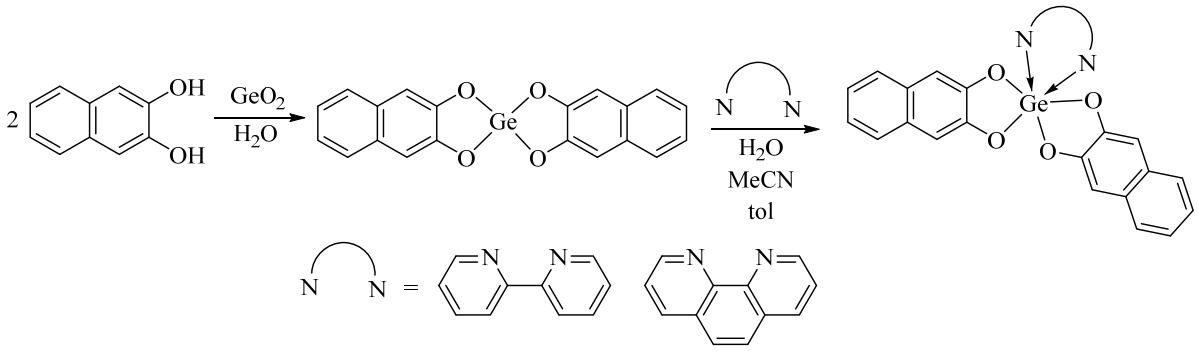


Схема 1. 27

В результате реакции авторам удалось получить кристаллический продукт, который, согласно РСА, также обладает октаэдрической геометрией координационного узла. Структура характеризуется наличием большого количества стабилизирующих межмолекулярных взаимодействий, за счет чего в кристалле формируются чередующиеся слои из нафталиновых фрагментов и фенантролиновых лигандов, в том числе π-стэкинг между пиридиновыми циклами фенантролинов соседних молекул. Как и в предыдущей работе атом германия не вносит вклад в граничные орбитали, выступая в роли «мостика», связывающего донорный и акцепторный фрагменты. Однако, несмотря на широкое использование данных дииминовых лигандов в химии LL’CT комплексов, их комбинация с таким донорным лигандом на германиевом центре не привела к появлению полосы поглощения в видимой области. Все наблюдаемые оптические переходы в УФ-области соответствуют переходам в нафталиновом фрагменте с небольшим батохромным смещением относительно спектра свободного нафталинового лиганда. Вероятнее всего, в этом случае внутрилигандные переходы в нафталине имеют гораздо большую интенсивность и полностью скрывают возможный слабый LL’CT-переход.

Таким образом, крайне малое количество работ, посвященных LL’CT-переходам в комплексах элементов 14 группы, а также тот факт, что их поглощение находится на границе УФ- и видимой областей, открывают обширное поле для дальнейших исследований. Используя ранее рассмотренные на комплексах переходных металлов подходы, основанные на варьировании донорной или акцепторной частей комплекса, открывается возможность не только наблюдения, но и направленной настройки энергии переноса заряда.

Крайне показательным в этом контексте выступает пример теллура (IV), который в какой-то степени, определяет границы возможностей использования непереходных элементов в химии LL’CT комплексов. В недавней работе [132] были синтезированы и структурно охарактеризованы аддукты бискатехолата теллура с различными дииминовыми лигандами (производные фенантролина, 2,2’-бипиридина и 1,4-диазабута-1,3-диена). На схеме 1.28 приведён пример взаимодействия бискатехолата теллура и фенантролина.

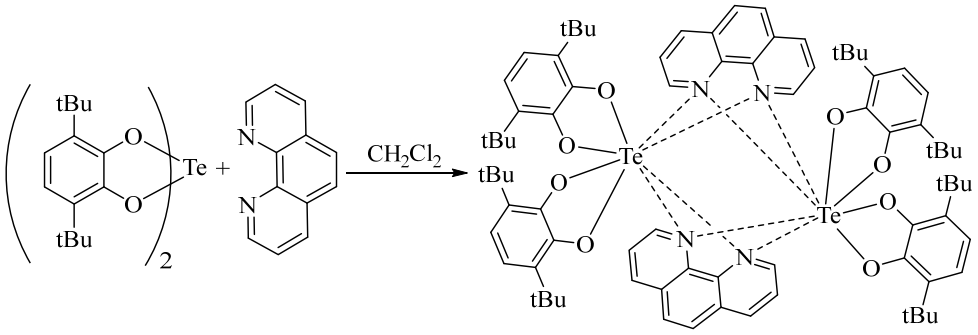


Схема 1. 28

В данной работе выбор объекта исследования был обусловлен стехиометрическим подобием этих соединений известным гетеролептическим комплексам элементов 14 группы, для которых ранее был зафиксирован межлигандный перенос заряда. Ожидалось, что накопление двух редокс-активных лигандов - донорного катехолата и акцепторного диимина - в координационной сфере теллура также приведет к появлению характерных полос переноса заряда в электронных спектрах. Рентгеноструктурный анализ полученных аддуктов выявил разнообразие координационных взаимодействий. Во всех случаях взаимодействие между атомом теллура и атомами азота дииминовых лигандов осуществлялось за счет коротких контактов Te···N, расстояния которых систематически варьировались в зависимости от основности лиганда. Результаты расчетов показали, что все межмолекулярные контакты Te···N, Te···C и Te···O имеют нековалентную природу, их энергия составляет всего от 0.6 до 5.6 ккал/моль, но при этом они являются связывающими. Ключевым для обсуждения проблематики реализации LL’CT-переходов в комплексах непереходных металлов являются данные электронной спектроскопии для теллуровых производных. В спектрах полученных аддуктов $(Cat)_2Te(diimine)$

наблюдались лишь полосы поглощения в УФ-области 265–363 нм, соответствующие внутрилигандным π-π*-переходам. Ни в одном из исследованных соединений не было зафиксировано полос поглощения в видимой или ближней ИК-области, которые можно было бы интерпретировать как межлигандный перенос заряда с катехолатного лиганда на диимин.

Таким образом, результаты исследования теллуровых комплексов служат важным ограничением для концепции LL’CT в химии непереходных металлов. Они демонстрируют, что само по себе наличие донорного и акцепторного лигандов в координационной сфере металла не гарантирует появления полос переноса заряда. Очевидно, ключевую роль играют электронная структура центрального иона, его поляризующая способность и характер перекрывания орбиталей металла с граничными орбиталями лигандов. Для эффективного LL’CT необходима достаточно прочная ковалентная или донорно-акцепторная связь между металлом и акцепторным лигандом, обеспечивающая орбитальное перекрывание и перенос электронной плотности. В случае теллура это не выполняется, что делает оптический переход невозможным.

1.3.Заключение к литературному обзору

В представленном обзоре рассмотрено развитие исследований в области переноса заряда с лиганда на лиганд (LL’CT) - от хронологически первых работ с комплексами переходных металлов до современного состояния химии соединений непереходных элементов. Частично проанализировано разнообразие донорных и акцепторных лигандов, используемых для построения хромофорных систем типа донор-металл-акцептор (D-M-A), и установлены границы осуществления оптического перехода в зависимости от природы металла и геометрии координационного узла. Настоящий обзор позволяет выявить ключевые подходы к получению и управлению оптическими характеристиками в комплексах на основе металлов 10 группы, а также проследить, как эти подходы могут быть использованы для химии непереходных элементов.

Стоит отметить, что химия LL’CT-комплексов непереходных металлов находится в стадии активного становления. Если первоначально исследования были сфокусированы преимущественно на цинке, то систематическое изучение процесса переноса заряда с участием металлов других главных групп долгое время оставалось неразвитым. Логичным продолжением стало обращение к галлию и индию, что нашло отражение в работах последних лет, представленных в разделе 1.2. Дальнейшее развитие этого направления связано с принципиально новым подходом, расширением круга исследуемых комплексообразователей за счет элементов 14 группы (олова, кремния и германия), которые до недавнего времени оставались практически не изученными в контексте LL’CT. Как уже отмечено в обзоре, создание различных хромофорных систем на их основе демонстрирует высокий потенциал для практического применения. Особого внимания заслуживает тот факт, что для гексакоординированных комплексов германия(IV), вопреки устоявшемуся мнению о запрещенности подобных переходов, межлигандный перенос заряда все-таки может наблюдаться, что существенно расширяет границы применимости LL’CT-хромофоров и стимулирует дальнейший поиск новых систем на основе элементов главных групп.

Таким образом, ограниченность существующих представлений о LL’CT-комплексах на основе непереходных металлов, в частности элементов 14 группы, во многом определила направление развития наших исследований. Обзор литературных данных позволил определить круг лигандов для построения целевых соединений. В рамках работы был осуществлен синтез и анализ комплексов элементов 14 группы, что позволило выявить ключевые закономерности влияния природы металла, геометрии координационного узла и стерических характеристик лигандов на проявление межлигандного переноса заряда.

Глава II. Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным, основу для создания систем с межлигандным переносом заряда в качестве акцепторного фрагмента могут составлять как монодентатные (**L_1-L_4**), так и бидентатные (**L_5-L_{24}**), а также дитопные лиганды (**L_{25}-L_{29}**) (Схема 2.1).

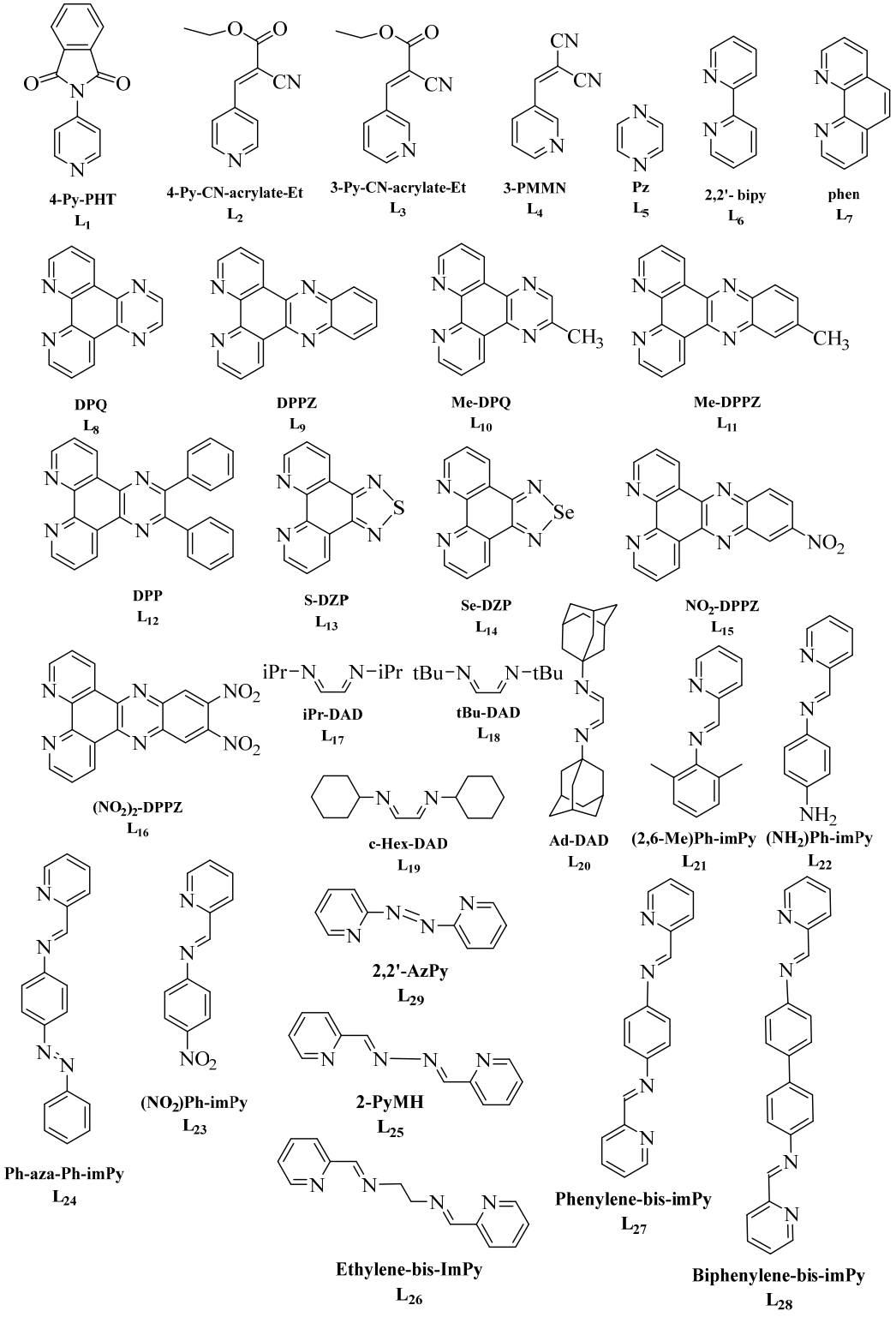


Схема 2. 1

Координационное окружение атома элемента 14 группы, в частности тип акцепторного лиганда, определяет разнообразие получаемых структур. Наряду с мономерными комплексами, нам удалось синтезировать и более интересные системы, например, координационные полимеры и биядерные ансамбли. В рамках данного исследования была изучена взаимосвязь между типом координации лиганда, структурой комплексов и их спектральными свойствами. Стоит отметить, что основной системой построения всех комплексов стал бис(3,6-ди-трет-бутил-катехолат)олова(IV). Однако в ряде случаев, дополнительно исследовалось влияние центрального атома в ряду Sn-Ge-Si на свойства конечных соединений. Бис(3,6-ди-трет-бутил-катехолаты)олова(IV), германия(IV) и кремния(IV) получены по известным методикам [133-135], условия проведения экспериментов приведены в экспериментальной части. Основные кристаллографические параметры приведены в таблице 3.1.

2.1. Синтез и особенности строения комплексов элементов 14 группы, содержащих монодентатные лиганды [136]

Первый раздел посвящен серии комплексов, содержащих пиридиновые лиганды с различными заместителями в третьем и четвертом положениях (Схема 2.1, **L_1-L_4**). При взаимодействии исходного бис(3,6-ди-трет-бутил-катехолата)E (IV) (E = Sn, Ge, Si) с двумя эквивалентами замещенного пиридина формируется октаэдрический комплекс, в котором пиридиновые лиганды занимают *транс*-положение относительно плоскости диолатов (Схема 2.2).

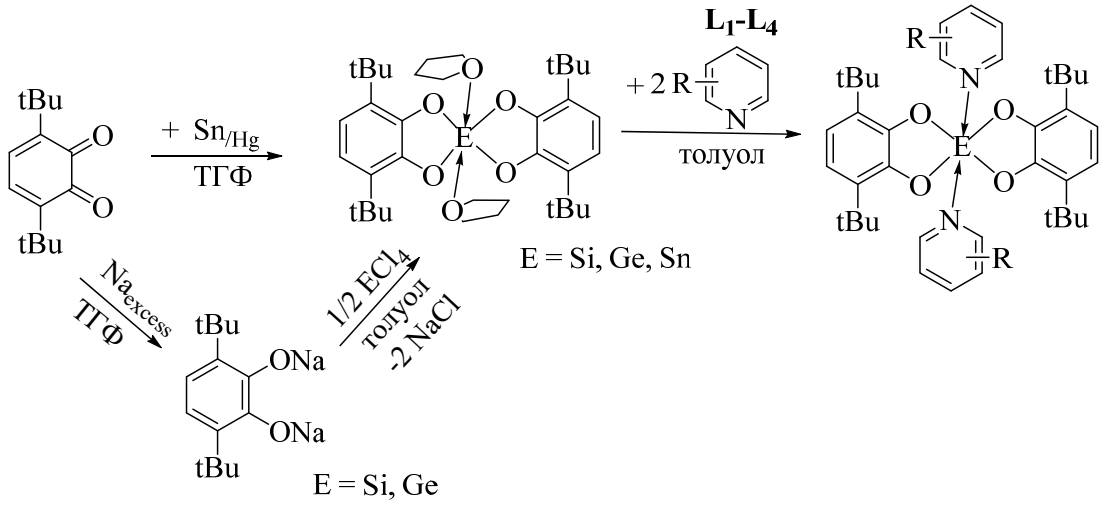


Схема 2. 2

Все комплексы были выделены с высокими выходами (> 80%), семь из которых охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Поскольку комплексы являются изоструктурными, общие черты их строения проиллюстрированы на примере пяти структур

(Рисунок 2.1. и 2.3), с последующим подробным описанием уникальных особенностей в рамках каждого отдельного структурного эксперимента. Кристаллографические параметры приведены в экспериментальной части в таблице 3.1, а избранные углы и длины связей в приложении в таблицах П1 и П2.

Во всех исследованных структурах комплексов с монодентатным типом лигандов координационные полиэдры имеют искажённую октаэдрическую геометрию. Атомы кислорода катехолатных лигандов расположены в экваториальной плоскости, а атомы азота пиридиновых лигандов занимают апикальные позиции. Длины связей C-O (1.364(7) -1.378(3) Å) позволяют однозначно отнести диолатные лиганды к катехолатам [131, 137, 138], также длины связей C-C (1.387(4) – 1.422(2) Å) типичны для известных катехолатов элементов 14 группы [111, 139]. Связи E-N соответствуют значениям характерным для координационных связей Sn-N (2.2365(14) - 2.277(2) Å), Ge-N (2.0925(11) – 2.1139(16) Å) и Si-N (2.0125(12) Å) [130, 135, 138, 140, 141]. Во всех полученных структурах, кроме **Sn-L$_2$**, заместители в пиридине занимают *транс*-положение относительно линии N-E-N (E = Sn, Ge, Si). В структурах комплексов **Sn-L$_4$**, **Ge-L$_4$**, **Ge-L$_3$** и **Si-L$_2$** молекулы расположены в частном положении на центре инверсии, для них характерен угол N-E-N 180°. Анализ структур комплексов **Sn-L$_1$** и **Sn-L$_4$** показал, что асимметричная ячейка содержит две независимые молекулы, которые являются конформерами. В случае **Sn-L$_1$** конформеры различаются, главным образом, углом N-Sn-N 176.75° и 178.13°, а также взаимной ориентацией пиридиновых фрагментов. Для них наблюдается вращение в лиганде по связям C-N(2) и C-N(4), двугранные углы между плоскостями пиридинового кольца и пирролидированого цикла для первой молекулы равны 39.8(1)° и 34.5(1)°, а для второй 30.2(2)° и 24.6(2)°. Двугранные углы между плоскостями пиридиновых колец в каждой из молекул составляют 8.1(2)° и 4.5(3)°, а между катехолатными 2.2(2)° и 5.1(2)°, углы O-Sn-N колеблются в узком интервале значений от 87.98° до 93.05°. Однозначно можно сказать, что в случае комплекса **Sn-L$_4$** значение угла N-Sn-N (180°) справедливо для обеих молекул, при этом углы O-Sn-O в обоих конформерах близки к 90°. Одним из очевидных отличий конформеров этого комплекса является разное положение циано-групп относительно плоскости пиридинового кольца. В одной из молекул мы наблюдаем, что оба CN заместителя стремятся к копланарному расположению к плоскости пиридина, а для другой молекулы характерно существенное искажение. Различная конформация циано-групп в кристаллографически независимых молекулах, вероятнее всего, связана с их различным кристаллографическим окружением.

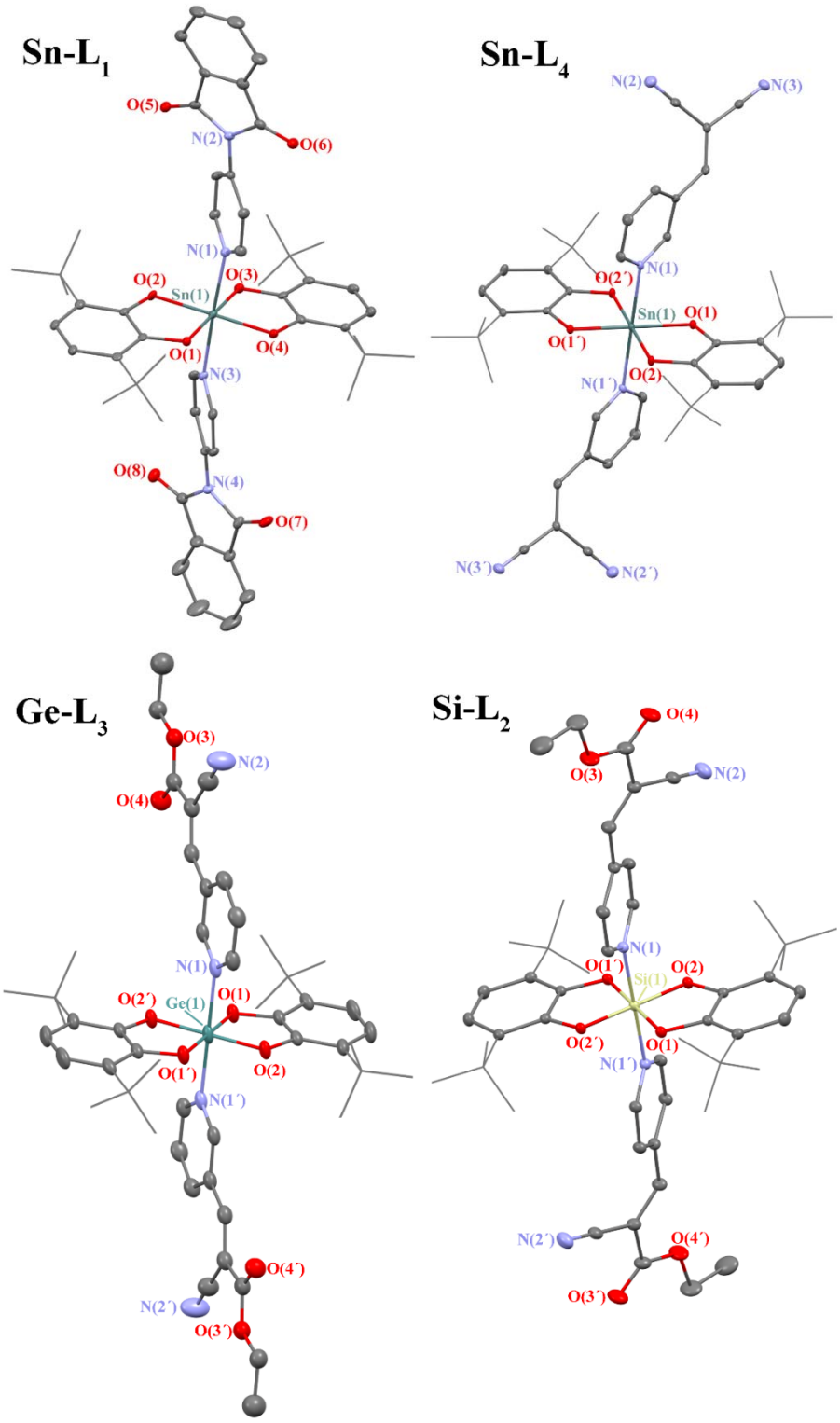


Рисунок 2. 1. Молекулярные структуры комплексов с пиридиновыми лигандами **Sn-L$_1$**, **Sn-L$_4$**, **Ge-L$_3$**, **Si-L$_2$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

В элементарной ячейке комплекса **Ge-L$_3$** содержится одна молекула комплекса и четыре молекулы толуола, а в **Ge-L$_4$** одна молекула комплекса и одна молекула толуола. Донорный и акцепторный фрагмент в молекуле практически ортогональны друг другу, при этом в комплексах

Ge-L$_3$ и **Ge-L$_4$** N-донорные лиганды лежат в одной плоскости. В комплексе **Ge-L$_4$** атом азота одного цианозаместителя смещен на 0.664(5) Å от плоскости своего пиридинового кольца, что может быть обусловлено внутримолекулярным взаимодействием C-H···N≡C (2.66 Å). В данных комплексах растворитель также принимает участие в стабилизации структуры. При этом в каждой из структур наблюдается короткий контакт между π – системой растворителя и π-системой пиридина (пример контакта приведен на рисунке 2.2 для молекулы **Ge-L$_2$**). Структуры комплексов **Ge-L$_2$** и **Si-L$_2$** схожи по своему строению. В данных комплексах пиридиновые кольца расположены на разных плоскостях, которые в случае **Ge-L$_2$** находятся под углом 4.58(3)°, а в случае **Si-L$_2$** они параллельны и находятся на расстоянии 0.3 Å. Сам по себе пиридиновый лиганд не плоский, в нем наблюдается искажение заместителя по связи C-C относительно ароматического цикла. Двугранные углы между плоскостью пиридинового кольца и плоскостью, образованной атомами заместителя ($C_{четв}$-N-O-O), составляют 34.34(3)°, 33.07(4)° и 32.65(5)°, 35.6(2)° для комплексов **Ge-L$_2$** и **Si-L$_2$**, соответственно. В структуре **Ge-L$_2$** взаимодействие C(10)···C(43) 3.347 Å - пример короткого контакта между π-системой растворителя и π-системой пиридинового кольца; аналогичный контакт наблюдается в структурах **Ge-L$_3$** и **Ge-L$_4$.** Одним из ключевых структурообразующих мотивов в кристалле соединения **Si-L$_2$** является направленное взаимодействие C=O···π(Py) с расстоянием 3.22 Å. В молекуле комплекса **Ge-L$_2$** тоже есть такое взаимодействие равное 3.09 Å, однако больше внимание привлекают взаимодействия C−H(Py)···NC 2.71 Å и $C_{четв}$···H-C(tBu) 2.90 Å.

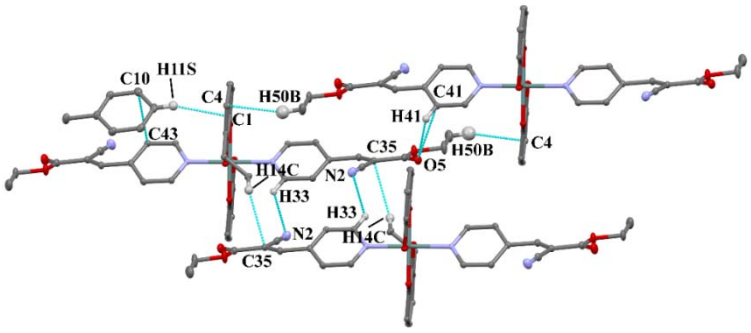


Рисунок 2. 2. Основные межмолекулярные контакты в кристалле соединения **Ge-L$_2$** приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода для комплекса, за исключением атомов H(11S), H(14C), H(33), H(41) и H(50B) для комплекса **Ge-L$_2$** не показаны.

Среди всех представленных комплексов, **Sn-L$_2$** имеет уникальную структуру: плоскости пиридиновых лигандов находятся к друг другу под диэдральным углом 77.35(6)° (Рисунок 2.3). Такое расположение приводит к стерическому отталкиванию между катехолатными лигандами и, как следствие, к искажению дианионного лиганда. Двугранные углы между плоскостью, образованной четырьмя атомами кислорода, и плоскостями шестичленных катехолатных колец

составляют 11.45(4)° и 15.30(4)°. В отличии от молекул **Ge-L$_2$** и **Si-L$_2$**, где двугранные углы между плоскостью пиридинового кольца и плоскостью, образованной атомами заместителя (С$_{четв}$-N-O-O), одинаковы для обоих пиридиновых лигандов в каждой молекуле, искажение в комплексе **Sn-L$_2$** проявляется иначе.

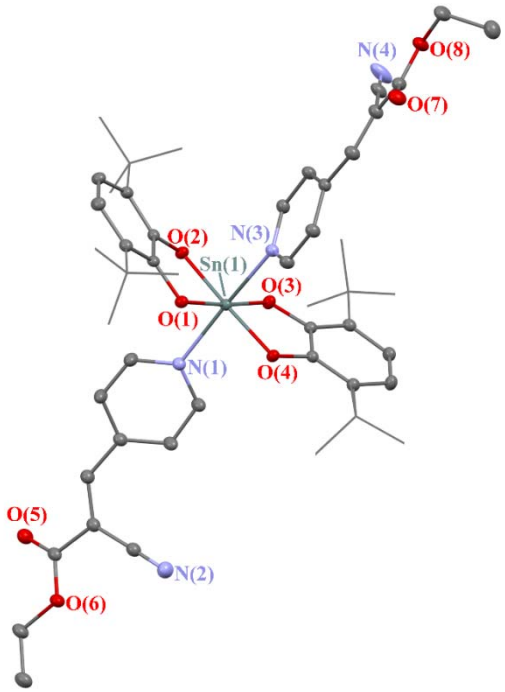


Рисунок 2. 3. Молекулярная структура комплекса **Sn-L$_2$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Двугранный угол в пиридине с атомом азота N1 составляет 40.5(7)°, а атомом азота N3 12.33(6)° и 17.79(4)°. Анализ межмолекулярных контактов выявил сложную сеть коротких взаимодействий, стабилизирующих кристаллическую структуру. Наиболее короткими и, следовательно, структурно значимыми являются контакты C=O5···H(Py) 2.28 Å и CN···H 2.57 Å. Существенный вклад также вносят направленные контакты C=O7···H(Py) 2.50 Å и H(Cat)···π(Py) 2.85 Å. Плотность упаковки достигается за счет множества дополнительных коротких контактов: C=O···H (2.61–2.66 Å), C=O/N···π (3.12–3.20 Å) и обширной системы C–H···π/C–H···C взаимодействий (2.77–2.90 Å) с участием молекул толуола и алкильных фрагментов.

Все полученные комплексы демонстрируют яркую окраску от красной до темно-красной, за исключением комплекса **Sn-L$_1$**. Комплекс **Sn-L$_1$** образует бледно-желтые игольчатые кристаллы. Его бледная окраска свидетельствует об отсутствии выраженной полосы переноса заряда в видимой области спектра; наблюдается только полоса поглощения в ближней УФ-области при 368 нм, которая соответствует π-π*-переходу внутри пиридинового лиганда.

Широкие малоинтенсивные полосы (492 нм, 449 нм, 435 нм) наблюдаются для комплексов **Sn-L$_{2-4}$**, соответствующие полосе переноса заряда с донорного катехолатного лиганда на акцепторные пиридиновые лиганды (LL'CT) (рисунок 2.4, а). В отличие от оловянных аналогов, комплексы германия **Ge-L$_{2-4}$** поглощают в видимой области при более коротких длинах волн. При этом выраженный максимум поглощения наблюдается только для соединения **Ge-L$_2$** (480 нм), тогда как спектры остальных комплексов не имеют четких полос (Рисунок 2.4, б).

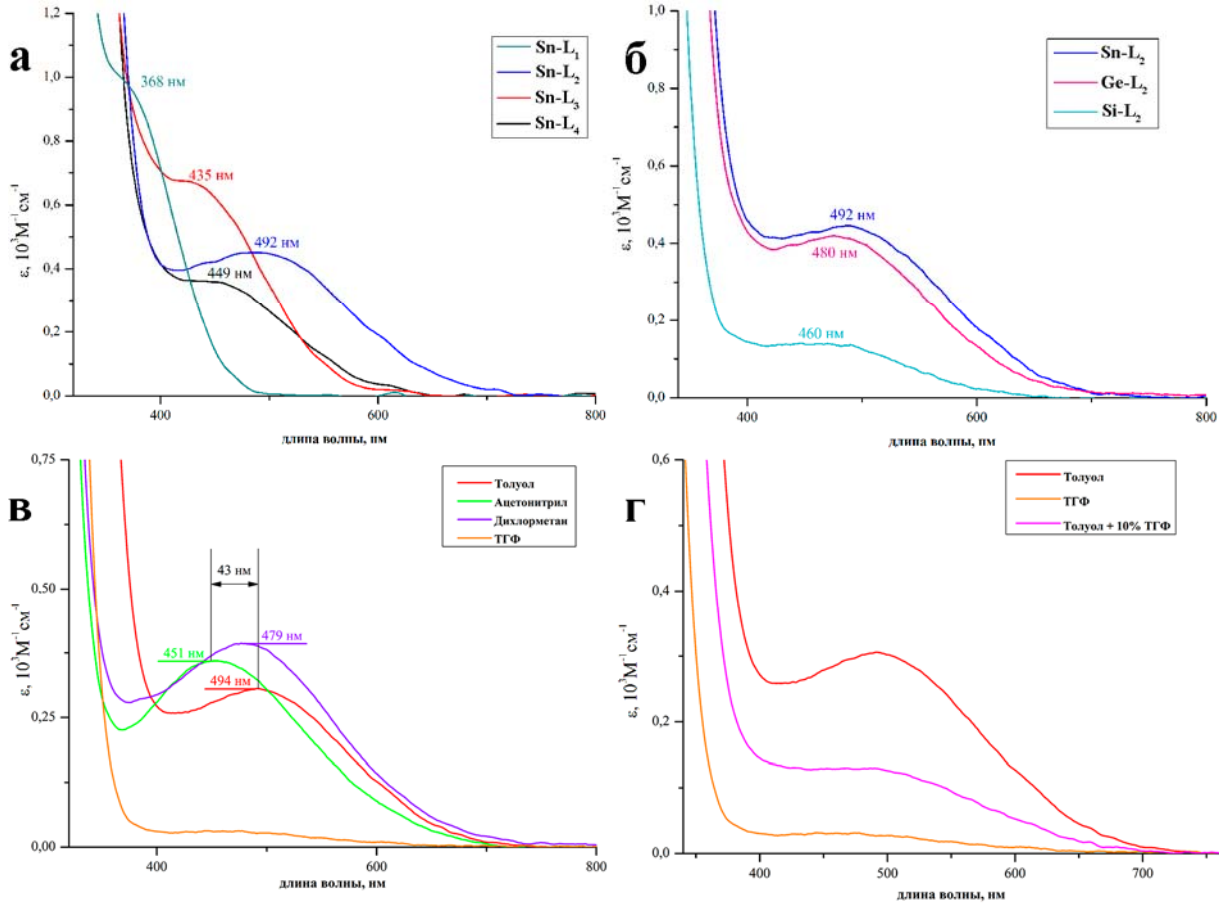


Рисунок 2. 4. Электронные спектры поглощения: а - комплексов **Sn-L$_{1-4}$** в растворе толуола, C = $1.25 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, б - комплексов **Sn-L$_2$**, **Ge-L$_2$** и **Si-L$_2$** в растворе толуола, C = $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$, в - комплекса **Sn-L$_2$** в различных растворителях, C = $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, г – комплекса **Sn-L$_2$**, отражающие влияние координирующего растворителя на устойчивость комплекса в растворе.

Следует отметить, что, хотя введение акцепторных заместителей и придаёт электрохимическую активность пиридину, оно также приводит к снижению координационной способности полученных лигандов. Анализ данных соединений показал, что комплексы олова **Sn-L$_{1-4}$**, германия **Ge-L$_{2-4}$**, кремния **Si-L$_2$** устойчивы на воздухе как в кристаллическом состоянии, так и в растворах неполярных растворителей. Комплексы **Si-L$_3$** и **Si-L$_4$** оказались менее стабильными в растворе, что можно объяснить не только слабой координацией пиридинового лиганда, но и низкой Льюисовой кислотностью кремния как центрального атома

комплексообразователя. Они практически полностью диссоциируют даже в толуоле, что приводит к отсутствию характерных полос поглощения. Напротив, комплекс **Si-L₂** демонстрирует полосу в видимой области с максимумом при 460 нм (Рисунок 2.4, б), которая, подобно комплексам **Sn-L₂** и **Ge-L₂**, относится к переходу с переносом заряда. Примечательно, что при переходе от кремния к олову наблюдается небольшой батохромный сдвиг максимума поглощения на 32 нм. Известно [142], что LL'CT переходы должны характеризоваться существенным изменением дипольного момента возбужденной молекулы, что наглядно проявляется в сольватохромном эффекте. Для этого были зарегистрированы спектры поглощения в растворителях различной полярности (Рисунок 2.4, в). Гипсохромный сдвиг с увеличением полярности растворителя подтверждает LL'CT-природу этой полосы. Выраженный отрицательный сольватохромный эффект (43 нм) указывает на значительное изменение дипольного момента молекулы при возбуждении, обусловленное разницей в распределении заряда между основным и возбужденным состояниями [142].

Устойчивость комплексов в растворах существенно снижается под действием координирующих растворителей. Добавление небольшого количества ТГФ к раствору толуола (1:9) приводит к обесцвечиванию раствора. Это объясняется превосходной координирующей способностью циклического эфира по сравнению с толуолом, ацетонитрилом или дихлорметаном (Рисунок 2.4, г). Нестабильность некоторых комплексов в растворе заставила нас задуматься об устойчивсти всей серии соединений в растворах. На примере комплекса **Sn-L₂** была проведена соответствующая оценка. В ходе дополнительных исследований было установлено, что поглощение комплекса подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, в исследованном диапазоне концентраций от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$ в толуоле оптическая плотность остается постоянной, что подтверждает отсутствие значительной диссоциации пиридинового лиганда при разбавлении (Рисунок 2.5, а).

Для проверки стабильности координационной сферы и определения состава комплексов в растворе было проведено спектральное титрование комплекса $Cat_2Sn(THF)_2$ свободным пиридином **L₂** при длине волны 492 нм (Рисунок 2.5, б). Кривая титрования показывает линейное увеличение интенсивности полосы LL'CT при добавлении до 2 эквивалентов пиридина, с последующим выходом на плато между 2 и 6 эквивалентами. Такой двухступенчатый профиль насыщения исключает равновесие в основном состоянии, включающее диссоциацию/ассоциацию пиридинового лиганда, поскольку такое равновесие привело бы к непрерывному увеличению концентрации поглощающих частиц. Наблюдаемое поведение согласуется со стехиометрическим (1:2 металл:пиридин) и эффективно необратимым связыванием, что четко подтверждает образование мономолекулярного гексакоординированного комплекса $[E(cat)_2(py)_2]$ в растворе и стабильность его координационной сферы.

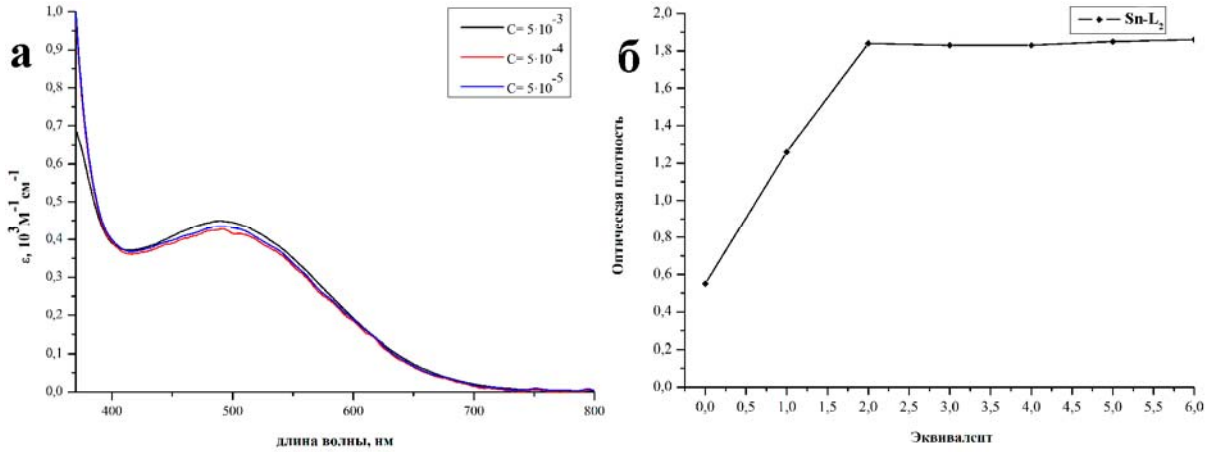


Рисунок 2.5. а – электронные спектры поглощения комплекса **Sn-L$_2$** в толуоле в диапазоне концентраций от $5\cdot10^{-5}$ до $5\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$; б - Изменение спектра поглощения комплекса **Sn-L$_2$** в толуоле при последовательном добавлении пиридина (0–6 эквивалентов)

Квантово-химические расчёты были выполнены методом DFT с использованием функционала PBE0 и полноэлектронного базиса Jorge-DZP-DKH для подтверждения лиганд-лигандной природы (LL'CT) электронных переходов, ответственных за интенсивную окраску синтезированных комплексов. Оптимизацию геометрии проводили, начиная с данных рентгеноструктурного анализа для ряда комплексов **(Sn, Ge, Si)-L$_2$** и **Sn-L$_1$**. Оптимизированные геометрии исследованных комплексов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Примечательно, что структурная особенность комплексов олова **Sn-L$_2$** и **Sn-L$_1$**, выраженная в повороте пиридиновых лигандов относительно друг друга и катехолатных фрагментов, сохраняется в оптимизированной структуре. Эта конформация дополнительно стабилизируется слабыми внутримолекулярными водородными связями C-H···O между *орто*-атомами водорода пиридиновых колец и атомами кислорода катехолатных лигандов. Согласованное вращение пиридильных групп вокруг оси N(1)-Sn(1)-N(3) нарушает эти взаимодействия, дестабилизируя комплекс **Sn-L$_2$** примерно на 3.5 ккал/моль. Для германиевых и кремниевых аналогов меньшие ковалентные радиусы центральных атомов препятствуют образованию аналогичных стабилизирующих взаимодействий из-за усиленного стерического отталкивания между лигандами. Следовательно, эти комплексы принимают конформацию, которая минимизирует это отталкивание, что объясняет их различную наблюдаемую геометрию.

Анализ граничных молекулярных орбиталей показывает, что орбитали от ВЗМО до ВЗМО–4, а также НСМО и НСМО+1, являются лиганд-центрированными. Энергии и формы граничных орбиталей представлены на Рисунке 2.6.

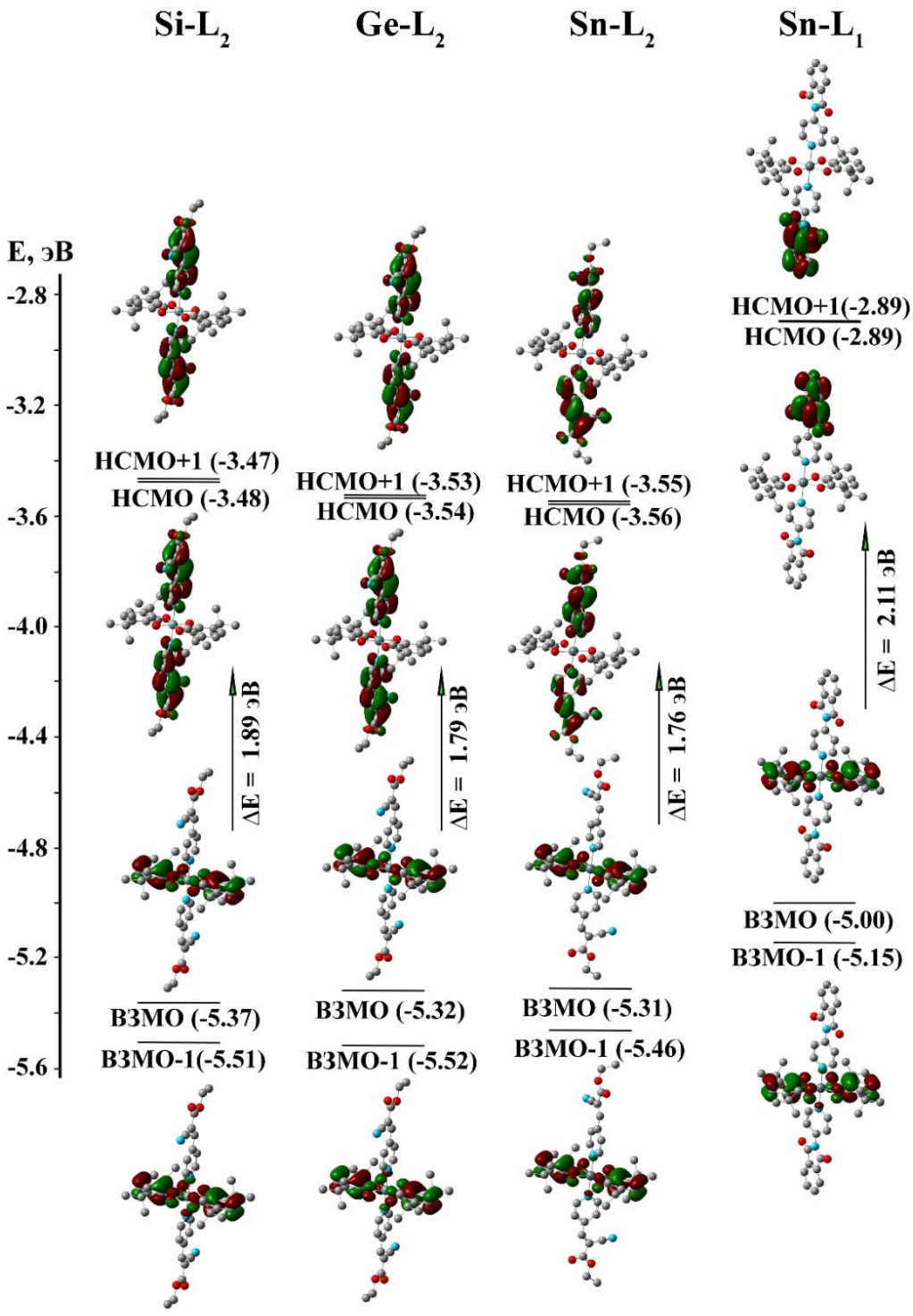


Рисунок 2. 6. Диаграмма молекулярных орбиталей для комплексов **(Sn, Ge, Si)-L₂** и **Sn-L₁** по результатам расчётов DFT.

Две почти вырожденные орбитали НСМО и НСМО+1 локализованы на акцепторных апикальных лигандах, в то время как ВЗМО заняты донорными катехолат-дианионами. Щель ВЗМО–НСМО уменьшается в порядке **Si-L₂** > **Ge-L₂** > **Sn-L₂**. Эта тенденция хорошо согласуется с наблюдаемым батохромным сдвигом при переходе от комплекса кремния к комплексу олова (Рисунок 2.4, б). Использование пиридинового лиганда, несущего пара-фталимидный

заместитель, приводит к значительно большей энергетической щели, что объясняет разницу в окраске между соединением **Sn-L$_1$** и всеми другими соединениями, обсуждаемыми в данной главе. Электронные спектры поглощения для оптимизированных структур **(Sn, Ge, Si)L$_2$** и **Sn-L$_1$** были рассчитаны с использованием метода TD-DFT в приближении CAM-B3LYP/Jorge DZP-DKH. Характеристики электронных переходов показаны в Таблице 2.1. Рассчитанные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными спектрами для этих комплексов. Низкоэнергетическая полоса, наблюдаемая экспериментально в спектрах соединений, соответствует переходам между лиганд-центрированными граничными орбиталями. Это позволяет классифицировать данные соединения как LL'CT-хромофоры.

Таблица 2.1. Ключевые вертикальные электронные переходы в УФ-видимой области, рассчитанные для оптимизированных структур **(Si, Ge, Sn)-L$_2$** и **Sn-L$_1$** на уровне TD-DFT/CAM-B3LYP с базисным набором Jorge DZP-DKH.

Комплекс	λ, нм	Энергия, эВ	Сила осциллятора	Переход
Sn-L$_2$	513.7 483.3	2.41 2.57	0.0231 0.0078	ВЗМО → НСМО ВЗМО-1 → НСМО+1
Ge-L$_2$	516.6 477.4	2.40 2.60	0.0213 0.0022	ВЗМО → НСМО ВЗМО-1 → НСМО+1
Si-L$_2$	503.5 479.7	2.46 2.59	0.0433 0.0060	ВЗМО → НСМО ВЗМО-1 → НСМО+1
Sn-L$_1$	358.8	3.46	0.0231	ВЗМО-1 → НСМО

Для комплекса **Sn-L$_1$** переходы ВЗМО–НСМО и ВЗМО–НСМО+1 запрещены по симметрии. Длинноволновая полоса при 358.8 нм, соответствующая переносу заряда с донорного катехолата на акцепторный пиридиновый лиганд (ВЗМО-1 – НСМО), смещается в ближнюю УФ-область. Это смещение объясняет отсутствие видимой окраски у данного соединения.

Таким образом, введение акцепторных пиридиновых лигандов в катехолатные комплексы элементов 14 группы индуцирует в видимой области спектра полосы LL'CT-перехода. При этом использование именно этих заместителей в пиридиновых лигандах позволило сместить полосу поглощения более чем на 70 нм относительно известных в литературе соединений, обсуждавшихся в литературном обзоре. Их небольшие коэффициенты экстинкции и отрицательный сольватохромный эффект согласуются со слаборазрешённым переносом заряда между ортогональными π-системами. Наблюдаемый батохромный сдвиг полосы LL'CT в ряду Si < Ge < Sn подтверждает влияние центрального атома на энергии граничных орбиталей и, как следствие, на энергию электронного перехода.

2.2. Роль бидентатных лигандов в формировании структуры и свойств комплексов элементов 14 группы [133, 143-148]

2.2.1. Комплексы с пиразиновым лигандом [143]

При переходе к пиразину наблюдается принципиальное изменение структуры координационных соединений. Несмотря на формальную бидентатность, пиразин не способен к хелатированию одного металлического центра. Вместо этого он выступает в роли мостикового лиганда, связывая два атома металла, что закономерно приводит к образованию не молекулярных комплексов, а координационных полимеров (КП). Координационные полимеры находят широкое применение в различных областях материаловедения, в частности, в устройствах спинтроники [149, 150], магнитоэлектрических системах [151, 152], в качестве электрокатализаторов [153], сенсоров, полевых транзисторов и суперконденсаторов. Перспективными направлениями также являются их использование в качестве материалов для накопления световой энергии, фотоэлектрического преобразования, а также хранения данных. Реализация этих функций становится возможной за счёт введения фото- и редокс-активных строительных блоков в каркасы координационных полимеров, что приводит к формированию соединений с переносом заряда. Поскольку пространственная организация во многом определяет процессы переноса заряда в системах преобразования энергии, координационные полимеры идеально подходят для сборки хромофоров типа донор-акцептор в четко определенной геометрии [154, 155].

Смешение горячих растворов в эквимолярных количествах бискатехолатов E(IV) (E = Ge, Si) и пиразина (1:1) **L_5** в толуоле сопровождается изменением окраски раствора с бесцветной на желтую. После остывания из смеси были выделены мелкокристаллические труднорастворимые порошки насыщенного розово-фиолетового цвета **(Ge, Si)-L_5** (Схема 2.3).

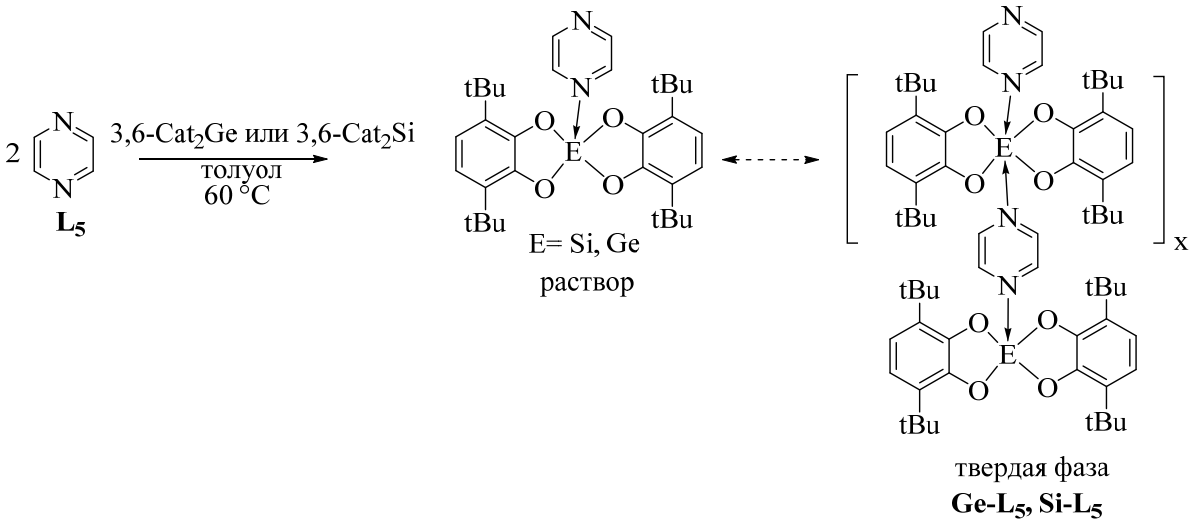


Схема 2. 3

Попытка охарактеризовать полученные соединения с помощью ЯМР ^{1}H показала, что при растворении комплексов **(Ge, Si)-L$_5$** в ДМСО-d$_6$ происходит диссоциация на мономерные фрагменты, которая сопровождается вытеснением диазина из координационной сферы элемента 14 группы избытком молекул донорного растворителя. В спектрах наблюдается сигнал, соответствующий сигналу для свободного некоординированного пиразина. Однако последующее концентрирование растворов комплексов **(Ge, Si)-L$_5$** ДМФА или ДМСО снова приводит к формированию ярко окрашенных полимерных мелкокристаллических продуктов.

С помощью рентгеноструктурного анализа удалось охарактеризовать только производное на основе бискатехолата кремния **Si-L$_5$** (Рисунок 2.7).

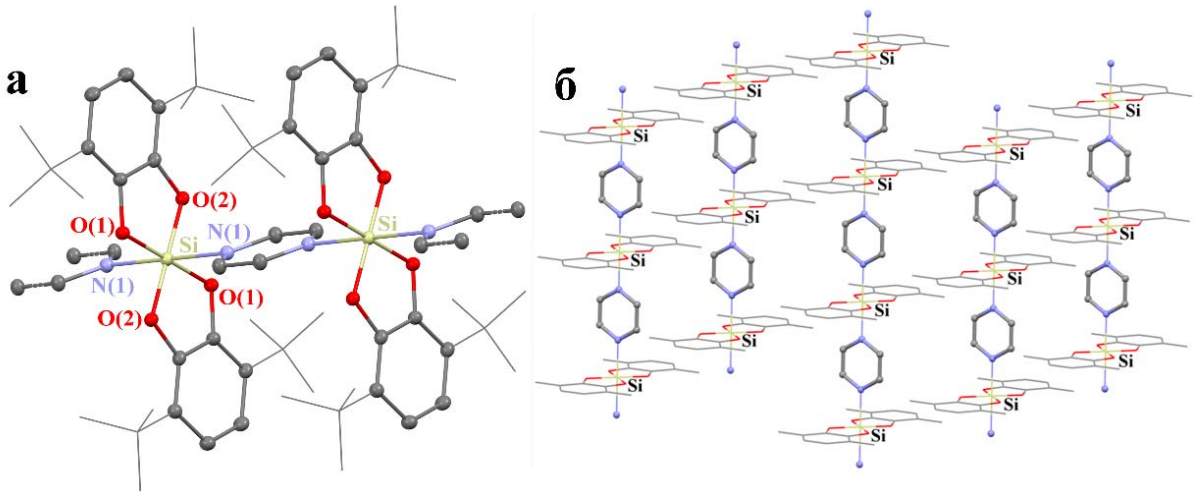


Рисунок 2. 7. Молекулярное строение звена координационного полимера **Si-L$_5$** (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б). Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны. *Трет*-бутильные заместители представлены первым четвертичным атомом углерода (б).

Комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *I*2/m. Кристаллическая структура показывает наличие одной молекулы сольватного толуола на каждый бискатехолатный фрагмент. В полученном комплексе **Si-L$_5$** наблюдается практически идеальное октаэдрическое координационное окружение, что аналогично ранее описанным комплексам с монодентатными N-донорными лигандами. Азоты мостикового пиразина занимают вершины этого октаэдра, при этом экваториальную плоскость координационного полиэдра формируют кислороды катехолатных фрагментов. В данном комплексе **Si-L$_5$** звенья располагаются строго параллельно в «заслоненной конформации», что обеспечивает наличие оси второго порядка, проходящей вдоль N-Si-N связей. Катехолатные лиганды в каждом звене координационного полимера являются копланарными. При этом пиразин выступает в роли мостикового лиганда с линейной геометрией связывания металлоцентров, угол N(1)-Si-N(1´) равен 180°. Длины связей

Si-N 2.044(2) Å лежат в интервале, характерных значений для подобных координационных связей с нейтральными N-донорными лигандами [138]. Распределение длин связей вокруг Si-центра Si-O 1.7163(18)-1.7195(18)Å в комплексе **Si-L$_5$** соответствует подобным взаимодействиям в известных производных кремния [156]. Дианионное состояние *о*-хиноновых лигандов подтверждается характерными длинами связей C-O 1.376(3)-1.381(3) Å и C-C 1.385(3)-1.403(3) Å в шестичленных циклах, что согласуется с литературными данными для комплексов, содержащих данный лиганд в восстановленной форме [135, 137, 157].

Таблица 2.2. Избранные длины связей (Å) и углы (°) для комплексов **Si-L$_5$**.

Связь	**Si-L$_5$**	**Угол**	**Si-L$_5$**
E-O(1)	1.719(5)	O(1)-E-O(1)	180.0
E-O(2)	1.716(4)	O(2)-E-O(2)	180.0
E-N(1)	2.044(2)	O(1)-E-O(2)	91.49(9)
E-N(2)	2.044(2)	O(1)-E-N(1)	90.0
C-O(1)	1.381(3)	O(1)-E-N(2)	90.0
C-O(2)	1.376(3)	N(1)-E-N(2)	180.0
C-C	1.385(3)-1.403(3)		

Синтезированные координационные полимеры удается перевести в раствор сильно донорных растворителей (ДМФА, ДМСО), что по данным ЯМР спектроскопии приводит к их диссоциации. О разрушении комплексов в растворе полярных растворителей также свидетельствует исчезновение их характерной окраски, в то время как в твёрдом состоянии соединения интенсивно окрашены, что отражается в электронных спектрах поглощения (Рисунок 2.8).

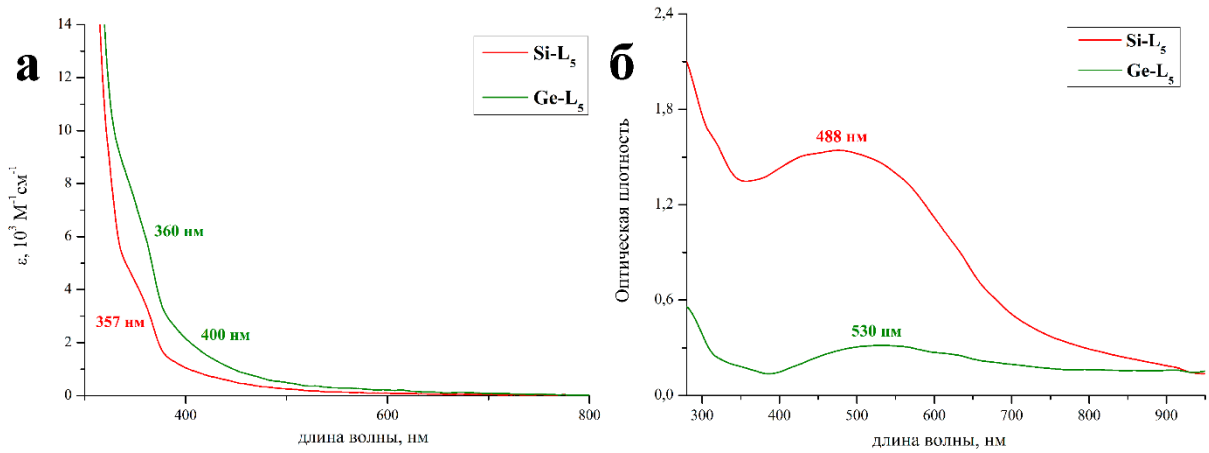


Рисунок 2. 8. Электронные спектры поглощения координационных полимеров: а – в растворе ДМФА, С = $5\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$; б – суспензий в вазелиновом масле.

В спектре поглощения растворов полимеров в сухом ДМФА наблюдаются интенсивные полосы поглощения в ближнем УФ-диапазоне, отвечающие π-π*-переходу в ароматических соединениях, тогда как видимая и ближняя ИК-области при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$ не содержат выраженных полос. В то же время в электронных спектрах поглощения кристаллических образцов координационных полимеров **(Ge, Si)-L$_5$** в вазелиновом масле наблюдаются, наряду с поглощением в ближнем УФ-диапазоне, широкие интенсивные полосы с максимумами в области 500 нм. Наличие сопряженной системы донор-акцептор позволяет отнести эти полосы к межлигандному переносу заряда лиганд-лиганд с донорного катехолатного фрагмента на акцепторный диазиновый лиганд. Данный механизм переноса был подтвержден квантово-химическими расчетами методом функционала плотности на примере соединения **Ge-L$_5$**. Применяли комбинацию функционала PBE0 с полноэлектронным базисом Jorge DZP-DKH, которая хорошо зарекомендовала себя для установления молекулярного строения и вертикальных электронных переходов в комплексах с переносом заряда на основе элементов 14-ой группы. В качестве модели координационного полимера был выбран шестикоординационный фрагмент бискатехолата германия(IV) с *транс*-расположенными двумя молекулами пиразина. Полученная оптимизированная геометрия $36Cat_2GePz_2$ находится в хорошем соответствии с параметрами экспериментально изученной кристаллической структуры комплекса кремния. Молекула характеризуется неискаженным октаэдрическим строением координационного центра с заслоненным расположением лигандов. Анализ граничных орбиталей демонстрирует, что высшие занятые и низшие свободные молекулярные орбитали располагаются на органических фрагментах комплекса (Рисунок 2.9). Первые располагаются практически полностью на донорных катехолатных, а вторые на акцепторных дииминовых лигандах. Орбитали ВЗМО и ВЗМО-1, а также НСМО и НСМО+1 попарно практически вырождены по энергии и имеют различную четность. Энергетическая щель ВЗМО-НСМО составляет 2.91 эВ. Характеристики электронных спектров для оптимизированной структуры комплекса **Ge-L$_5$** были рассчитаны методом TD-DFT. Наиболее длинноволновое поглощение обусловлено двумя переходами ВЗМО – НСМО (λ = 591.2 нм, 2.09 эВ, сила осциллятора 0.0126) и ВЗМО-1 – НСМО+1 (λ = 541.6 нм, 2.29 эВ, сила осциллятора 0.0095), что хорошо соответствует регистрируемой в электронном спектре суспензии соединения **Ge-L$_5$** широкой полосе поглощения в районе 530 нм. Таким образом, выполненные расчеты подтверждают, что наблюдаемая окраска синтезированных координационных полимеров обусловлена внутримолекулярным переносом заряда лиганд – лиганд между донорным катехолатом и акцепторным пиразином.

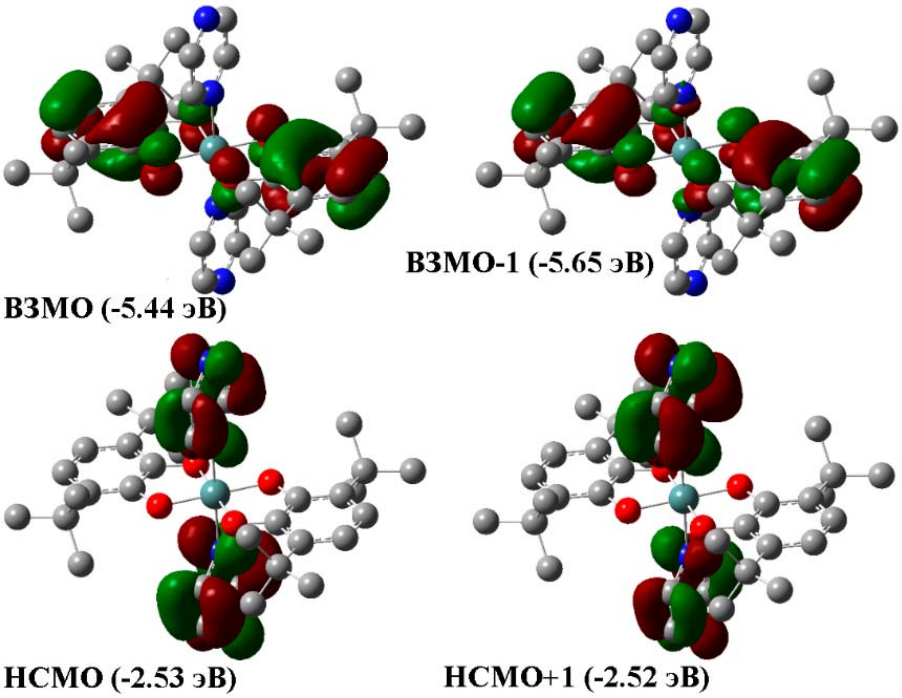


Рисунок 2. 9. Вид молекулярных орбиталей комплекса **Ge-L$_5$**.

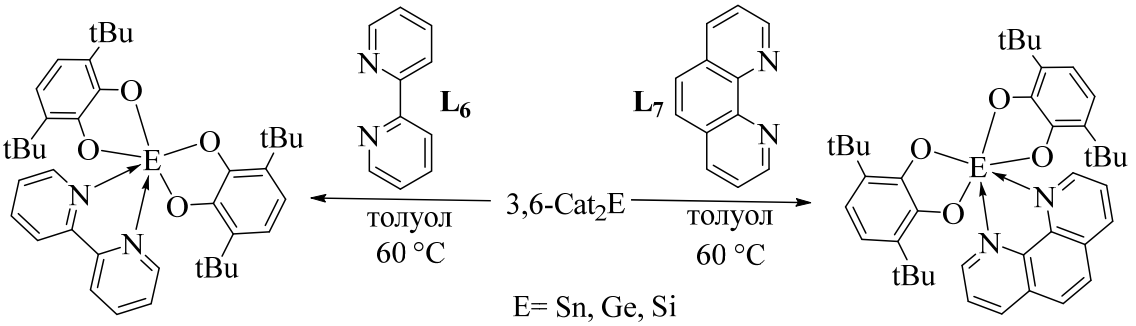
Таким образом, в данном разделе работы получены комплексы кремния и германия с пиразином. Полученные соединения представляют собой 1D-координационные полимеры, в которых мономерное звено имеет практически идеальное октаэдрическое строение. В кристаллическом состоянии комплексы обладают яркой окраской, обусловленной переносом заряда с лиганда на лиганд. Важной особенностью данных соединений является их способность к обратимой диссоциации в полярных растворителях, что открывает возможность для манипуляции ими с использованием стандартных растворных методик.

2.2.2. Комплексы с N-донорными лигандами диминового типа: бипиридин, фенантролин и их π-расширенные аналоги [133, 144]

Основной целью работы было не только получение комплексов элементов 14 группы, которые демонстрируют LL’CT переход, но и выявление закономерностей, позволяющих управлять энергией этого перехода. Широкий ряд доступных редокс-активных лигандов, пригодных для направленной функционализации, открывает перспективы для тонкой настройки электронных и стерических характеристик, а как следствие, и свойств LL’CT-комплексов [54, 158]. В данном контексте, наиболее распространёнными бидентатными лигандами являются 2,2’-бипиридин (**L$_6$**) [55, 78, 103, 110, 113], 1,10-фенантролин и его аналоги (**L$_7$-L$_{16}$**) [113, 140, 159, 160].

Переходя к классическим бидентантным лигандам, в данной работе исследование начато с комплексов на основе 2,2’-бипиридина (**L$_6$**) и 1,10-фенантролина (**L$_7$**). Реакции получения комплексов **(Sn, Ge, Si)-L$_6$** и **(Sn, Ge, Si)-L$_7$** протекали при смешивании нагретых до 60°C

растворов бискатехолатных комплексов Sn(IV), Ge(IV) или Si(IV) в толуоле со стехиометрическими количествами растворов лигандов **L_6** и **L_7** при той же температуре (Схема 2.4). Во всех случаях при охлаждении растворов наблюдается образование ярких золотисто-оранжевых мелкокристаллических осадков.



(Sn, Ge, Si)-L_6 **(Sn, Ge, Si)-L_7**

Схема 2. 4

Низкая растворимость донорно-акцепторных соединений **(Sn, Ge, Si)-L_6** и **(Sn, Ge, Si)-L_7** при комнатной температуре позволяет достигать достаточно высоких препаративных выходов (~ 90 %) целевых продуктов. С помощью рентгеноструктурного анализа удалось охарактеризовать комплексы **Sn-L_{6-7}, Si-L_6, Ge-L_7** (Рисунок 2.10 и 2.11). Избранные длины связей, а также углы приведены в таблице П3.

При перекристаллизации **Sn-L_6** из горячего ТГФ были получены тонкие, оранжевые игольчатые кристаллы. В кристаллической ячейке **Sn-L_6** располагается шесть сольватных молекул ТГФ на две молекулы комплекса. Пригодные для РСА монокристаллы комплекса **Si-L_6** удается получить непосредственно из реакционной смеси в виде сольвата с толуолом, при этом в качестве примеси содержится 5-7% кристаллов бессольватного **Si-L_6**. Строение соединения кремния в этих двух кристаллических фазах по данным РСА идентично за исключением наличия в ячейке одной молекулы толуола на одну молекулу комплекса для основной массы кристаллов. В элементарных ячейках **Sn-L_6** и **Si-L_6** содержатся оба Λ и Δ-оптических изомера в равных соотношениях. Координационное окружение центральных атомов в **Sn-L_6** и **Si-L_6** представляет собой искаженный октаэдр - три атома кислорода *о*-хиноновых лигандов и N(2) лежат в экваториальной плоскости, в то время как атом азота N(1) бипиридильного лиганда и атом кислорода O(4) занимают апикальные позиции. Величины связей E-O в **Sn-L_6** лежат в интервале 1.992 Å - 2.032Å и находятся в диапазоне типичном для бискатехолатных производных олова (IV) с N-донорными лигандами [135, 140].

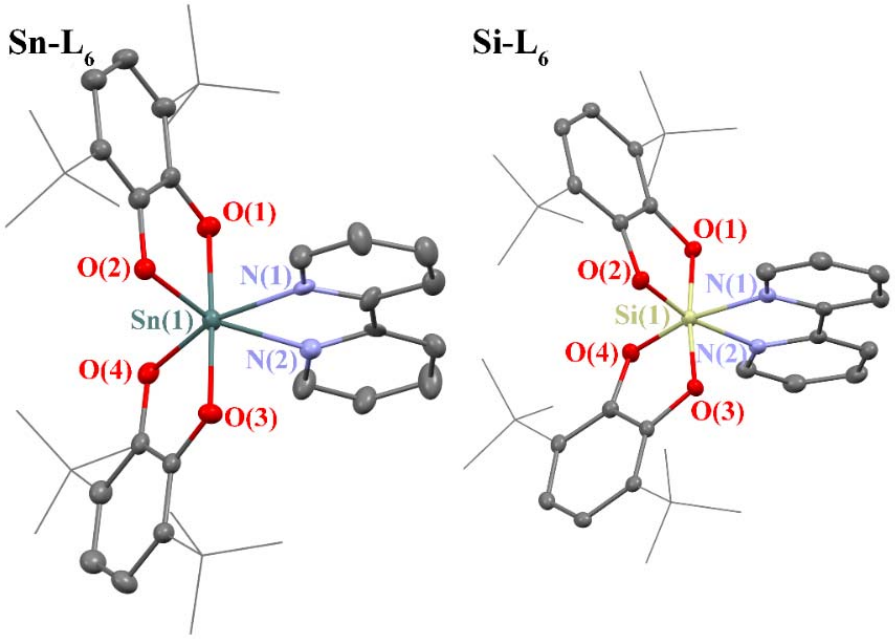


Рисунок 2. 10. Молекулярные структуры комплексов **Sn-L$_6$** и **Si-L$_6$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Распределение длин связей вокруг атома кремния в **Si-L$_6$** крайне инвариантно - Si-O(1) и Si-O(3) 1.732 Å, Si-O(2) и Si-O(4) 1.734 Å. Эти значения несколько (~ 0,08 Å) длиннее, чем аналогичные в олигомере 35Cat$_2$Si [161]. Это обусловлено различием в координационных числах и окружением металлоцентра. В то же время значения длин связей Si-O в **Si-L$_6$** легко укладывается в диапазон подобных связей для аддукта с 2,2'-бипиримидин-платиной [138]. Длины связей E-N(1) и E-N(2) в **Sn-L$_6$** и **Si-L$_6$** соответствуют значениям характерным для координационной связи Sn-N и Si-N. Геометрические параметры редокс-активных *о*-хиноновых лигандов: C-O (1.354(13)-1.384(12) Å для **Sn-L$_6$**; 1.3673(16)-1.3687(16) Å для **Si-L$_6$**), и распределение длин связей в шестичленных циклах C-C (1.390 Å для **Sn-L$_6$**; 1.3925(19)-1.4010(19) Å для **Si-L$_6$**) говорит об их дианионном состоянии. Угол O(1)-E-O(3) в **Sn-L$_6$** и **Si-L$_6$** составляет 177.3(5)° и 173.27(7), соответственно. Наиболее существенным отличием структур соединений **Sn-L$_6$** и **Si-L$_6$** можно обозначить взаимное расположение хелатирующих лигандов. Так двугранный угол межу плоскостями катехолатных лигандов составляет 63.38° и 83.88° для **Sn-L$_6$** и **Si-L$_6$**, соответственно. При этом если в соединении олова катехолатные и бипиридильный лиганд практически ортогональны (двугранные углы между плоскостями лигандов составляют 87.32° и 88.41°), то у производного кремния отклонение от ортогональности более ощутимо (оба диэдральных угла между плоскостями лигандов составляют 76.72°).

Соединения **Sn-L$_7$** и **Ge-L$_7$** кристаллизуются в виде сольватов с толуолом, где на одну молекулу комплекса в **Sn-L$_7$** приходится 1.5 молекулы растворителя, а в **Ge-L$_7$** одна. Как и в случае бипиридиновых аддуктов, в элементарных ячейках **Sn-L$_7$** и **Ge-L$_7$** содержатся оба

оптических изомера (Λ и Δ) в равных соотношениях. Координационное окружение центральных атомов в **Sn-L$_7$** и **Ge-L$_7$** (Рисунок 2.11) – искаженный октаэдр, в вершинах которого лежат гетероатомы лигандов N(1,2) и O (1-4). Распределение длин связей C-O и C-C в **Sn-L$_7$** (1.367(3)-1.374(3) Å; 1.382(4)-1.415(4) Å соответственно) и **Ge-L$_7$** (1.370(5)-1.382(5) Å; 1.390(6)-1.405(6) Å соответственно) характерно для дианионного состояния лигандов.

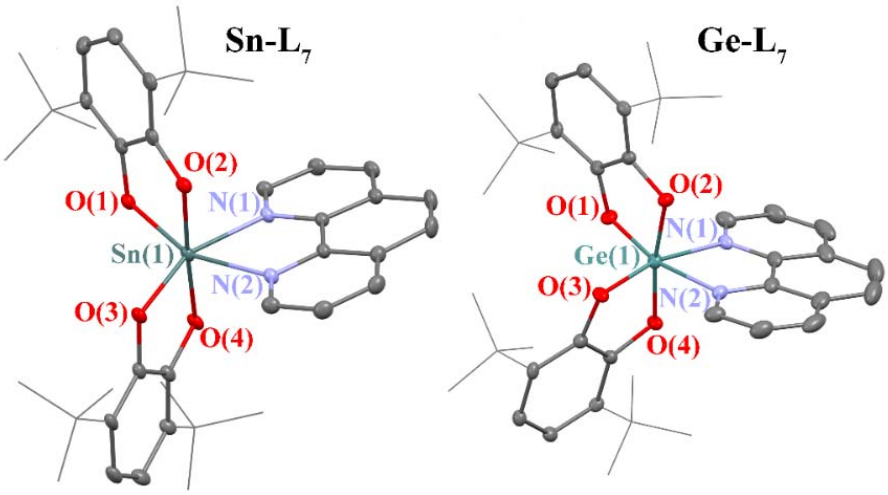


Рисунок 2. 11. Молекулярные структуры комплексов **Sn-L$_7$** и **Ge-L$_7$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Длины связей между металлоцентром и лигандами Sn-O и Ge-O в **Sn-L$_7$** (1.997(19)-2.014(18) Å) и **Ge-L$_7$** (1.830(3)-1.839(3) Å) не превышают значений для подобных контактов в известных бискатехолатах олова [135, 140] и германия [111, 131, 134]. Координационные взаимодействия между гетероатомами в 1,10-фенантролине и металлоцентром составляют 2.244(2)-2.269(2) Å в **Sn-L$_7$** и 2.095(4) Å в **Ge-L$_7$** и лежат в области характерных значений для комплексов Sn [135, 140] и Ge [111, 131, 134] с нейтральными N-донорными лигандами. Так же как и случае с бипиридильным лигандом производное олова с фенантролином характеризуется гораздо меньшим диэдральным углом между катехолатными фрагментами (66.98° и 81.10° для **Sn-L$_7$** и **Ge-L$_7$** соответственно).

Наличие в бипиридильных **(Sn, Ge, Si)-L$_6$** и фенантролиновых комплексах **(Sn, Ge, Si)-L$_7$** донорной катехолатной группы и акцепторного диимина позволяет предположить возможность реализации LL´CT-переноса заряда с донорного диолатного лиганда на дииминовый фрагмент. Электронные спектры растворов bpy-комплексов **(Sn, Ge, Si)-L$_6$** в толуоле (рисунок 2.12) демонстрируют очень широкие полосы с максимумом поглощения в ближнем УФ-диапазоне (367, 358 и 349 нм), отвечающие π-π*-переходу в ароматических соединениях. В видимой области спектра наблюдаются малоинтенсивные, но отчетливо выраженные максимумы поглощения при 500, 493 и 480 нм. Причем в ряду Si-Ge-Sn наблюдается небольшой (20 нм) батохромный сдвиг полос. Электронные спектры поглощения для растворов комплексов с фенантролином **(Sn, Ge,**

Si)-L$_7$ в толуоле (рисунок 2.12) также характеризуется наличием более выраженных полос в видимой области спектра, несколько гипсохромно смещенных (25 - 46 нм) по сравнению с их bpy-аналогами. В ряду Si-Ge-Sn сохраняется батохромный сдвиг - 41 нм.

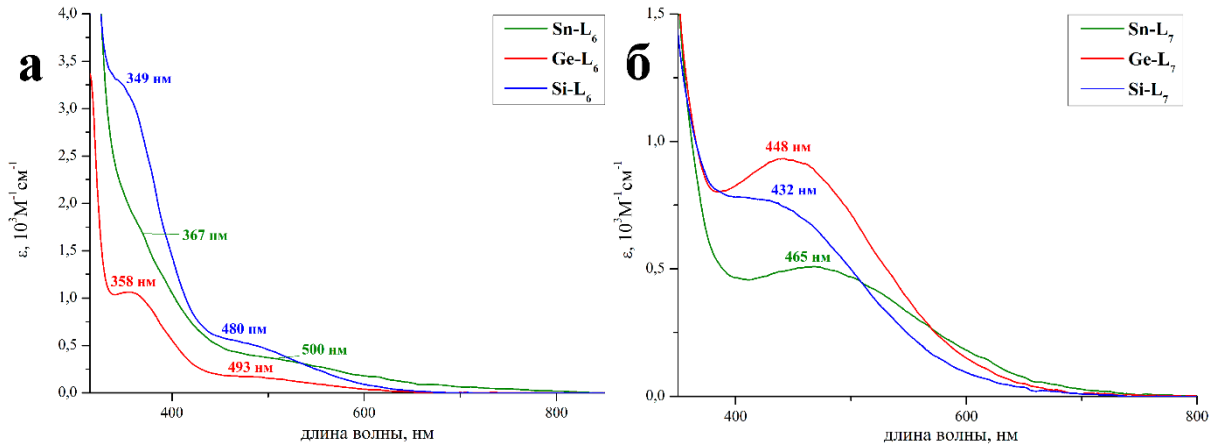


Рисунок 2. 12. Электронные спектры поглощения комплексов в растворе толуола, C = $5\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$: а - **(Sn, Ge, Si)-L$_6$**; б - **(Sn, Ge, Si)-L$_7$**.

Данные УФ-спектроскопии хорошо согласуются с результатами электрохимических измерений, указывающих на сужение электрохимической щели ВЗМО - НСМО в ряду Si-Ge-Sn. Электрохимические исследования растворов комплексов **(Sn, Ge, Si)-L$_6$** и **(Sn, Ge, Si)-L$_7$** в ацетонитриле были проведены методом ЦВА в атмосфере аргона. Для всех комплексов на циклических вольтамперограммах зарегистрированы вторые редокс-переходы, указывающие на возможность образования устойчивых дважды окисленных/восстановленных форм. Однако, в рамках данного исследования, посвящённого анализу ширины запрещённой зоны и механизму переноса заряда в основном состоянии, эти вторые волны подробно не рассматриваются. Кривые ЦВА комплексов имеют сходный характер восстановление и окисление осуществляется в две стадии (Схема 2.5, Рисунок 2.13). Потенциалы редокс-превращений, а также рассчитанные значения энергий ВЗМО и НСМО представлены в таблице 2.3. Данные процессы являются лиганд-центрированными редокс-превращениями - восстановлению подвергается дииминовый, а окислению – катехолатный фрагменты. При этом катехолатный лиганд окисляется до своей семихиноновой формы (SQ).

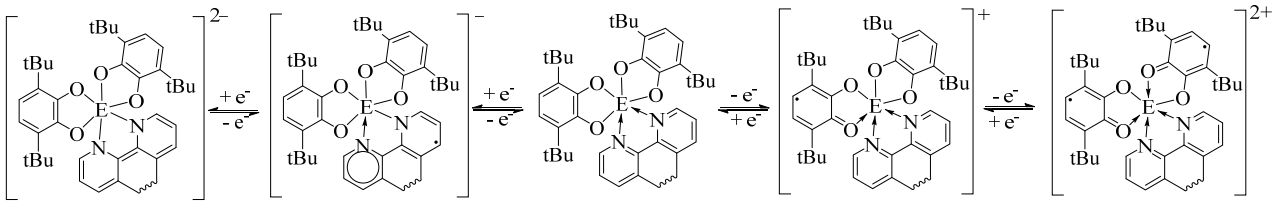


Схема 2. 5.

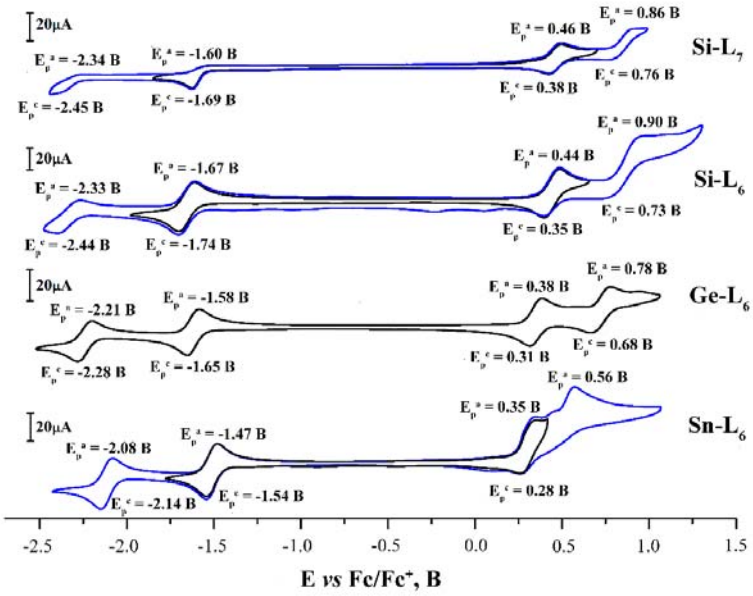


Рисунок 2. 13. ЦВА-кривые для комплексов **(Sn, Ge, Si)-L$_6$** и **Si-L$_7$** в CH_3CN (Ar, 0.1 M раствор NBu_4ClO_4, C = 2 ммоль·л$^{-1}$, скорость сканирования 200 мВ·с$^{-1}$). Потенциалы приведены относительно ферроцена Fc/Fc^+.

Таблица 2.3. Потенциалы редокс превращений комплексов **(Sn, Ge, Si)-L$_{6-7}$** в CH_3CN (Ar, 0.1 M NBu_4ClO_4, C = 2 ммоль·л$^{-1}$, 200 мВ·с$^{-1}$).

Соединение	$E_{1/2}$ (red)^2, В	$E_{1/2}$ (red)^1, В	$E_{1/2}$ (ox)^1, В	$E_{1/2}$ (ox)^2, В	E(НСМО)^a, эВ	E(ВЗМО)^b, эВ	ΔEc, эВ
Sn-L$_6$	-2.12	-1.51	0.32	0.51	-3.29 -3.20^d	-5.12 -5.14^d	1.83 1.94^d
Sn-L$_7$	-2.25	-1.44	0.32	0.61	-3.36 -3.15^d	-5,12 -5.12^d	1.76 1.97^d
Ge-L$_6$	-2.25	-1.62	0.34	0.74	-3.18 -3.02d	-5.14 -5.19^d	1.96 2.17^d
Ge-L$_7$	-2.36	-1.57	0.37	0.71	-3.23 -2.95d	-5.17 -5.19^d	1.94 2.23^d
Si-L$_6$	-2.38	-1.71	0.39	0.84	-3.09 -2.96d	-5.19 -5.14^d	2.10 2.18^d
Si-L$_7$	-2.39	-1.64	0.42	0.81	-3.16 -2.89d	-5.22 -5.14^d	2.06 2.24^d

^{a} E(НСМО) = –(4.8 + E_1^{red}); ^{b} E(ВЗМО) = –(4.8 + E_1^{ox}) [162]; ^{c} Ширина запрещенной зоны $\Delta E = E_1^{ox} - E_1^{red}$. ^{d} Данные квантово-химических расчетов.

Для комплексов **(Sn, Ge, Si)-L$_7$** первая волна восстановления является квазиобратимой и значения потенциалов восстановления с уменьшением радиуса центрального иона смещаются в катодную область. Для производных **(Sn, Ge, Si)-L$_6$** первая волна восстановления является электрохимически обратимым процессом. При этом потенциалы восстановления смещены относительно соответствующих E_{red1} комплексов **(Sn, Ge, Si)-L$_7$** в анодную область на 0.05 - 0.07 эВ. Смещение потенциалов восстановления в данном ряду комплексов имеет схожий монотонный

характер (таблица 2.3). Первая волна окисления для всех комплексов является электрохимически обратимым процессом, причем дииминовый фрагмент существенно не влияет на значения E_{ox1} комплексов. С уменьшением радиуса центрального иона наблюдается планомерное смещение потенциалов окисления в анодную область. Так, потенциалы окисления E_{ox1} для комплексов с бипиридином **(Sn, Ge, Si)-L$_6$** равны 0.32 (**Sn- L$_6$**), 0.34 (**Ge- L$_6$**) и 0.39 В (**Si- L$_6$**). Таким образом, в ряду бискатехолатных комплексов Sn, Ge, Si с **L$_6$** происходит увеличение электрохимической щели с 1.83 до 2.1 эВ. Аналогичная тенденция наблюдается и в ряду производных **(Sn, Ge, Si)-L$_7$** - при переходе от комплекса **Sn-L$_7$** к соединению **Si-L$_7$** происходит увеличение значения ширины запрещенной зоны (ΔE) с 1.76 до 2.06 эВ. Отметим также, что для комплекса германия **Ge-L$_6$** наблюдались электрохимически обратимые переходы, таким образом можно говорить об устойчивости как дважды восстановленной, так и дважды окисленной формы данного соединения.

Как уже упоминалось, переходы LL'CT характеризуются значительным изменением дипольного момента при возбуждении, что проявляется в сольватохромном эффекте. Для комплекса **Ge-L$_7$** это подтверждается четким батохромным сдвигом его длинноволновой полосы при уменьшении полярности растворителя - от 390 нм в ДМФА до 448 нм в толуоле (Рисунок 2.14). Наблюдаемый сдвиг объясняется тем, что в результате фотоиндуцированного переноса заряда образуется возбужденное состояние с меньшим дипольным моментом, которое эффективнее стабилизируется неполярной средой. Параллельно с батохромным сдвигом отмечается тенденция к росту молярного коэффициента экстинкции в менее полярных растворителях.

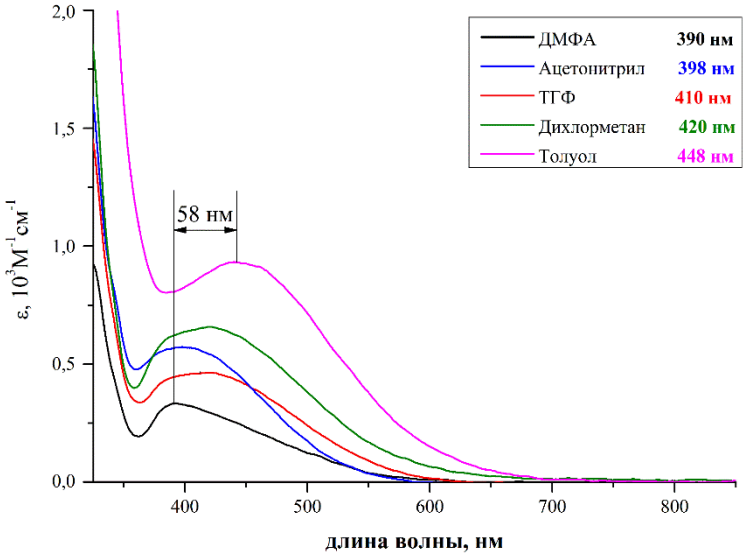


Рисунок 2. 14. Электронные спектры поглощения для комплекса **Ge-L$_7$** в различных растворителях, C = $5 \cdot 10^{-4}$ M

Для подтверждения указанного механизма для комплексов **(Sn, Ge, Si)-L_6** и **(Sn, Ge, Si)-L_7** были выполнены квантово-химические расчеты методом функционала плотности. Стартовой точкой для оптимизации молекул были выбраны геометрии, полученные из рентгеноструктурного анализа. Для всех молекул оптимизация проводилась с использованием функционала PBE0 и полноэлектронного базиса Jorge DZP-DKH. Расчетные геометрии комплексов находятся в хорошем соответствии с параметрами кристаллических структур – максимальное расхождение длин связей не превышает 0.02 Å. Анализ граничных орбиталей демонстрирует, что высшие занятые и низшие свободные молекулярные орбитали располагаются на органических фрагментах комплекса. Первые располагаются на донорных катехолатных, а вторые на акцепторных дииминовых лигандах. Такой характер остается неизменным для всех соединений **(Sn, Ge, Si)-L_6** и **(Sn, Ge, Si)-L_7**, и на рисунке 2.15 представлен на примере комплекса **Sn-L_7**. Необходимо отметить, что рассчитанное положение молекулярных орбиталей и щели ВЗМО-НСМО находится в хорошем согласии с результатами электрохимических измерений (см. таблицу 2.4). Характеристики электронных спектров для оптимизированных структур комплексов **(Sn, Ge, Si)-(L_6, L_7)** были рассчитаны методом TD-DFT в приближении CAM-B3LYP/Jorge DZP-DKH. Анализ полученных вертикальных электронных переходов свидетельствует о том, что длинноволновые полосы поглощения (Таблица 2.4) в спектрах указанных соединений определяются переносом заряда между граничными орбиталями, находящимися на редокс-активных лигандах.

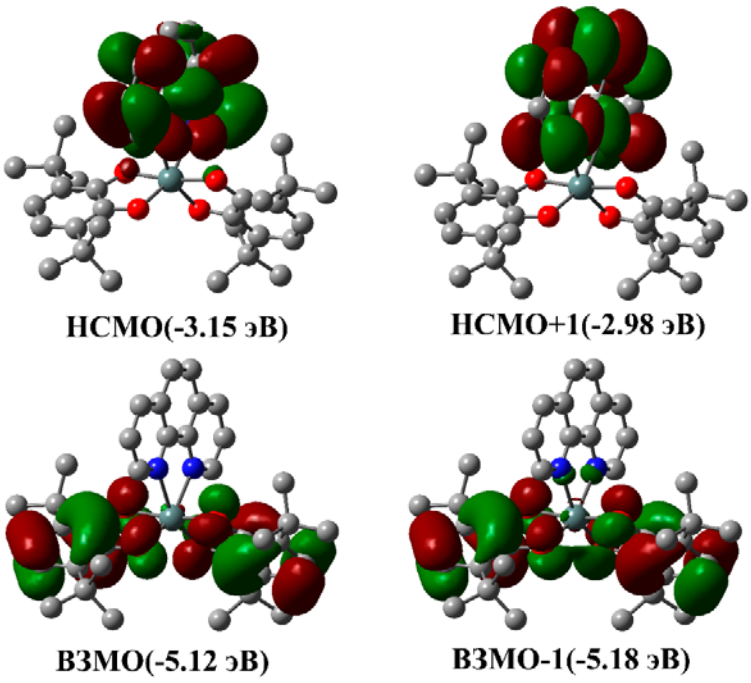


Рисунок 2. 15. Вид граничных орбиталей комплекса **Sn-L_7**

Таблица 2.4. Рассчитанные вертикальные электронные переходы в оптимизированных комплексах **(Sn, Ge, Si)-(L_6,L_7)** по данным TD-DFT CAM-B3LYP/Jorge DZP-DKH в газовой фазе.

Комплекс	λ, нм	Энергия, эВ	Сила осциллятора	Основной переход
Sn-L_6	531.1	2.33	0.0024	ВЗМО → НСМО (70 %)
	524.1	2.37	0.0016	ВЗМО-1 → НСМО (70 %)
	375.1	3.31	0.0152	ВЗМО → НСМО+1 (64 %)
	372.9	3.32	0.0092	ВЗМО-1 → НСМО+1 (63 %)
Ge-L_6	498.3	2.48	0.0033	ВЗМО → НСМО (70 %)
	496.4	2.50	0.0021	ВЗМО-1 → НСМО (70 %)
	359.5	3.45	0.0247	ВЗМО → НСМО+1 (63 %)
	358.7	3.46	0.0138	ВЗМО-1 → НСМО+1 (60 %)
Si-L_6	509.9	2.43	0.0052	ВЗМО → НСМО (70 %)
	503.5	2.46	0.0036	ВЗМО-1 → НСМО (70 %)
	364.3	3.40	0.0035	ВЗМО → НСМО+1 (60 %)
	365.5	3.39	0.0071	ВЗМО-1 → НСМО+1 (46 %)
Sn-L_7	523.8	2.37	0.0049	ВЗМО → НСМО (67 %)
	518.6	2.39	0.0029	ВЗМО-1 → НСМО (66 %)
	459.5	2.69	0.0010	ВЗМО → НСМО+1 (66 %)
	454.5	2.72	0.0025	ВЗМО-1 → НСМО+1 (67 %)
Ge-L_7	485.4	2.55	0.0072	ВЗМО → НСМО (67 %)
	484.6	2.56	0.0040	ВЗМО-1 → НСМО (66 %)
	435.5	2.84	0.0014	ВЗМО → НСМО+1 (66 %)
	433.4	2.86	0.0034	ВЗМО-1 → НСМО+1 (67 %)
Si-L_7	495.2	2.50	0.0111	ВЗМО → НСМО (67 %)
	482.4	2.52	0.0066	ВЗМО-1 → НСМО (65 %)
	443.6	2.79	0.0020	ВЗМО → НСМО+1 (65 %)
	439.0	2.82	0.0068	ВЗМО-1 → НСМО+1 (65 %)

Расширенная π-система фенантролина приводит к сближению двух низших свободных молекулярных орбиталей, лежащих на дииминовом лиганде. В результате четыре близколежащих по энергии электронных перехода формируют выраженный максимум в области 440-480 нм в электронных спектрах комплексов **(Sn, Ge, Si)-L_7**. В отличие от последних в соединениях с бипиридилом НСМО+1 лежит приблизительно на 0.7 эВ выше аналогичной орбитали в комплексах с фенантролином. Это объясняет появление интенсивного плеча в электронных спектрах комплексов **(Sn, Ge, Si)-L_6** в районе 350 нм на ряду с длинноволновым поглощением при ≈ 500 нм. Результаты квантово-химических расчетов дополнительно подтверждают высказанное выше предположение об LL'CT-переходах в электронных спектрах изучаемых комплексов кремния, германия и олова.

Таким образом, на примере использования простых дииминовых лигандов, широко распространенных в литературе при построении LL'CT-хромофоров, нам удалось продемонстрировать возможность осуществления переноса заряда в системе донор–металл–акцептор на основе непереходных элементов. Поскольку в ряду Si–Ge–Sn комплексы олова

демонстрируют как большую устойчивость, так и более длинноволновое поглощение, в дальнейшем основная часть работы будет проведена именно на бискатехолатном комплексе олова(IV). Логичным продолжением работы является развитие дизайна LL'CT-систем. Для этого были выбраны функционализированные различными группами аналоги фенантролина **L_8-L_{16}**, исходя из предположения, что расширение π-системы акцептора может привести к понижению энергии оптического перехода.

Нами было получено еще девять комплексов отработанной методике (Схема 2.6).

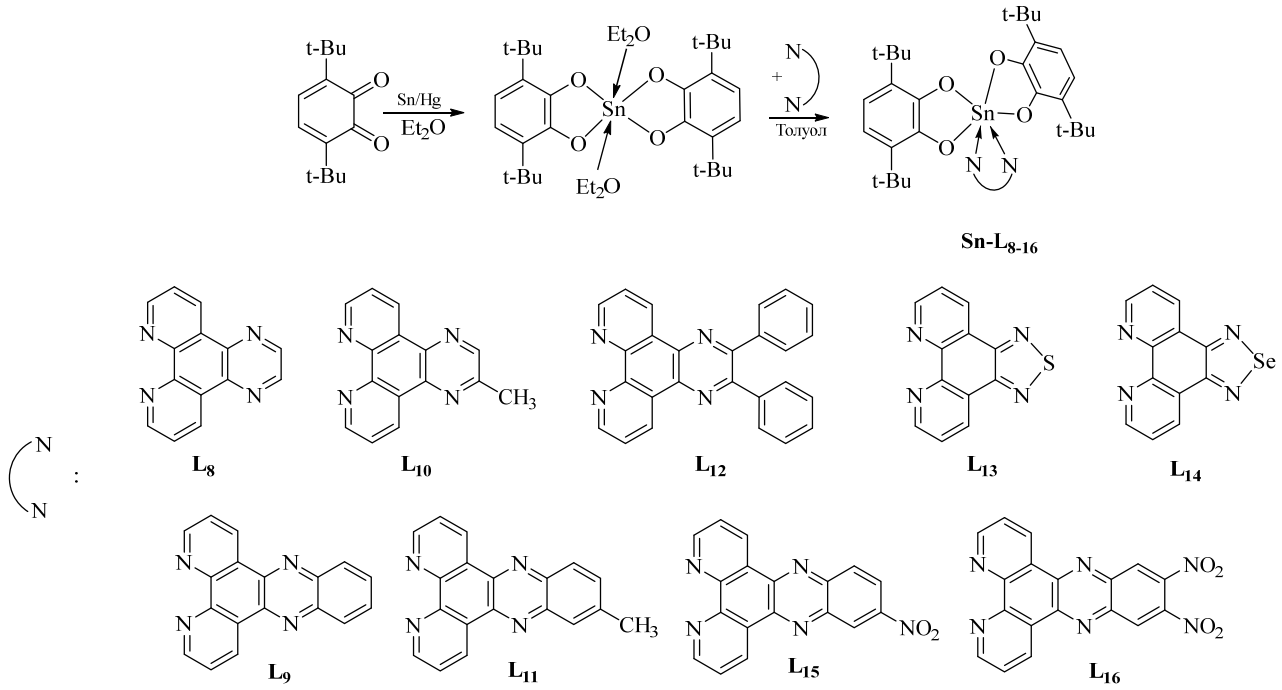


Схема 2. 6

В данной серии для всех комплексов удалось получить данные рентгеноструктурного анализа, кроме **Sn-L_{16}**, структуры комплексов приведены на примере **Sn-L_8**, **Sn-L_9**, **Sn-L_{14}** и **Sn-L_5** на рисунке 2.16. Кристаллографические параметры, а также избранные углы приведены в экспериментальной части в таблице 3.1 и таблице П5. Комплексы были выделены преимущественно из концентрированного раствора толуола, тогда как комплексы **Sn-L_{14}** и **Sn-L_{15}** выделены из смеси хлористый метилен - гексан. Так как комплексы сохраняют искаженное октаэдрическое строение координационного узла и схожи по своему строению с уже описанные выше подробный анализ молекулярных структр не представляется необходимым и далее обсуждаются лишь наиболее важные аспектры строения.

Двугранный угол между катехолатными лигандами для всех комплексов варьируется около 70°, что соответствует значениям, наблюдавшимся для комплекса **Sn-L_7**. Двугранные углы между катехолатными лигандами и дииминовыми фрагментами для большинства соединений находятся в диапазоне 76.95°-88.39°. Однако комплексы **Sn-L_9** (72.09° и 55.83°) и **Sn-L_{11}** (72.57° и 55.92°) демонстрируют более выраженное искажение этих углов. Также следует обратить внимание, что

используемые лиганды представляют собой π-системы, которые сохраняют плоское строение при координации. Исключение составляют лиганды **L**$_{11}$ и **L**$_{15}$, где заместители вносят коррективы, приводящие к отклонению от планарности. Кристаллическая упаковка комплексов стабилизирована широким набором коротких контактов между соседними молекулами, основным из которых является π-π-стэкинг между дииминовым фрагментом комплекса и сольватированной молекулой толуола, или между двумя дииминовыми фрагментами наблюдаемый в структурах. Длины π-π-контактов находятся в диапазоне от 3.283 до 3.400 Å.

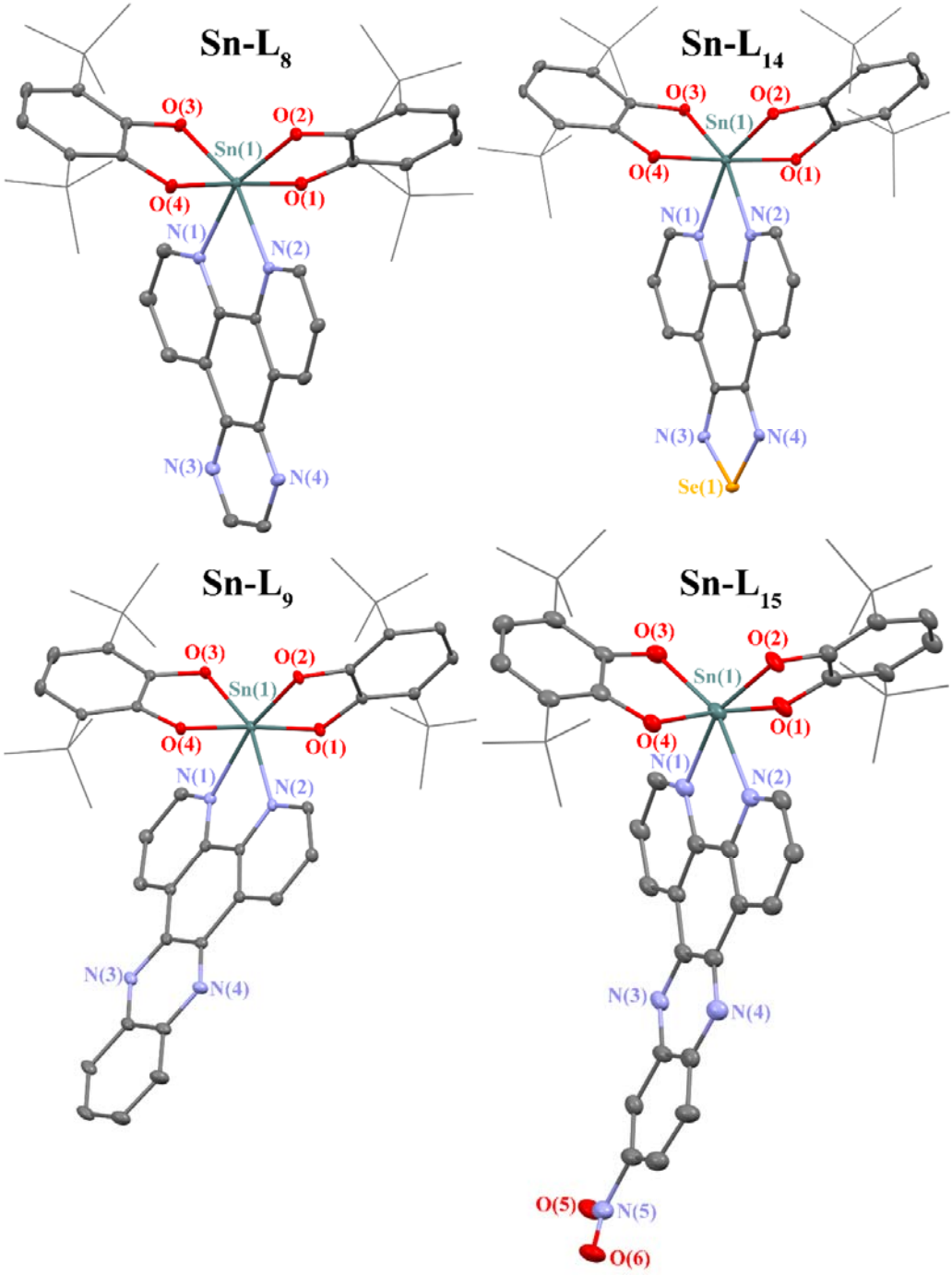


Рисунок 2. 16. Молекулярные структуры комплексов **Sn-L**$_8$, **Sn-L**$_9$, **Sn-L**$_{14}$, **Sn-L**$_{15}$. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Отдельного внимания заслуживают электронные спектры поглощения, полученные для данной серии соединений (Рисунок 2.17).

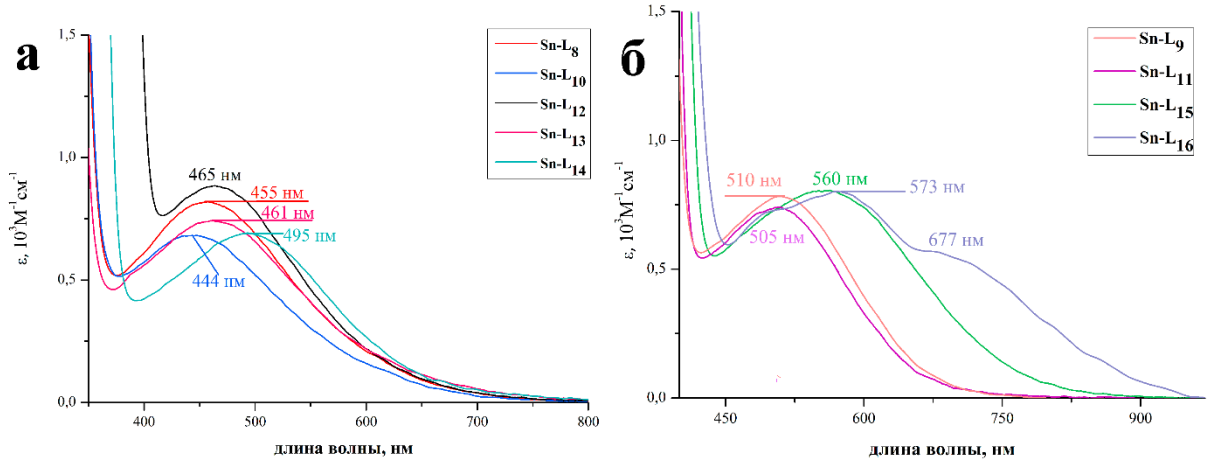


Рисунок 2. 17. Электронные спектры поглощения комплексов в растворе толуола, C = $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$: а – **Sn-L$_8$**, **Sn-L$_{10}$**, **Sn-L$_{12-14}$**; б - **Sn-L$_9$**, **Sn-L$_{11}$**, **Sn-L$_{15}$**, **Sn-L$_{16}$**.

Во-первых, для комплексов **Sn-L$_{8-16}$** наблюдается небольшое повышение коэффициентов экстинкции до 800 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ по сравнению с бипиридиновыми и фенантролиновыми аналогами. Во-вторых, в ряду данных соединений прослеживается четкая зависимость максимума поглощения от природы акцепторного дииминового лиганда. Для того, чтобы проследить изменения, рассмотрим поэтапное аннелирование сначала пиразиновым циклом, затем хиноксалиновым. Введение в координационную сферу олова лиганда **L$_8$** приводит к небольшому гипсохромному сдвигу относительно комплекса с фенантролиновым лигандом от 465 нм для **Sn-L$_7$** до 455 нм **Sn-L$_8$**. Для повышения растворимости целевых комплексов в пиразиновое кольцо лиганда были введены метильная и фенильные группы. Метильная группа, ожидаемо, повышает энергию поглощения и сдвигает максимум полосы поглощения больше в синюю область на 15 нм, фенильные же заместители являются σ-акцепторными и позволяют батохромно сдвинуть полосу поглощения относительно комплекса **Sn-L$_8$**. Функционализирование фенантролинового лиганда диазасульфидным фрагментом позволяет незначительно сдвинуть максимум полосы поглощения для комплекса **Sn-L$_{13}$** относительно комплекса **Sn-L$_8$** в красную область. Более тяжелый гетероатом Se в диазахалькогеновом цикле оказывает большее влияние и позволяет батохромно сдвинуть максимум полосы поглощения на 40 нм. Дополнительное аннелирование фенантролина хиноксалиновым циклом привело к значительному красному сдвигу в электронном спектре поглощения. Несмотря на то, что метильная группа оказывает такой же эффект как и для комплекса **Sn-L$_{10}$**, в среднем максимум поглощения смещается в область 500 нм. Наибольший сдвиг полосы поглощения достигается в комплексах с нитро-группами. Введение одной сильной акцепторной нитро-группы приводит к смещению полосы поглощения в область 550 нм, а добавление второй нитро-группы приводит к появлению электронных

переходов в видимой области спектра. В итоге поглощение комплекса захватывает всю видимую область, включая ближний ИК-диапазон. Все комплексы из серии **Sn-L$_{8-16}$** характеризуются аналогичным характером сольватохромных свойств, что и для их аналога **Sn-L$_7$**. Для соединений наблюдается отрицательное смещение максимума поглощения с ростом полярности растворителя и, например, для комплекса **Sn-L$_{15}$** достигает 91 нм для пары растворителей толуол – ДМФА.

Данные закономерности в поведении комплексов были подтверждены с помощью цикловольтамперометрии (Рисунок 2.18). Изучение редокс-свойств комплексов **Sn-L$_{8-16}$** проводили в растворе CH_2Cl_2 в атмосфере аргона. Важным заключением является то, что процессы окисления и восстановления являются лиганд-центрированными, как и для комплексов с бипиридиновым и фенантролиновым лигандами: дииминовый фрагмент восстанавливается, а катехолатный фрагмент окисляется. При химическом окислении комплекса **Sn-L$_{13}$** трифлатом серебра фиксируется слабый сигнал в спектре ЭПР соответсвующий семихинону, а при восстановлении проявляется также слабый, но характерный набор линий, для анион-радикальной формы дииминового лиганда. На рисунке 2.18 представлены ЦВА-кривые, которые содержат первые волны окисления и восстановления, значения соответствующих редокс-потенциалов приведены в таблице 2.5.

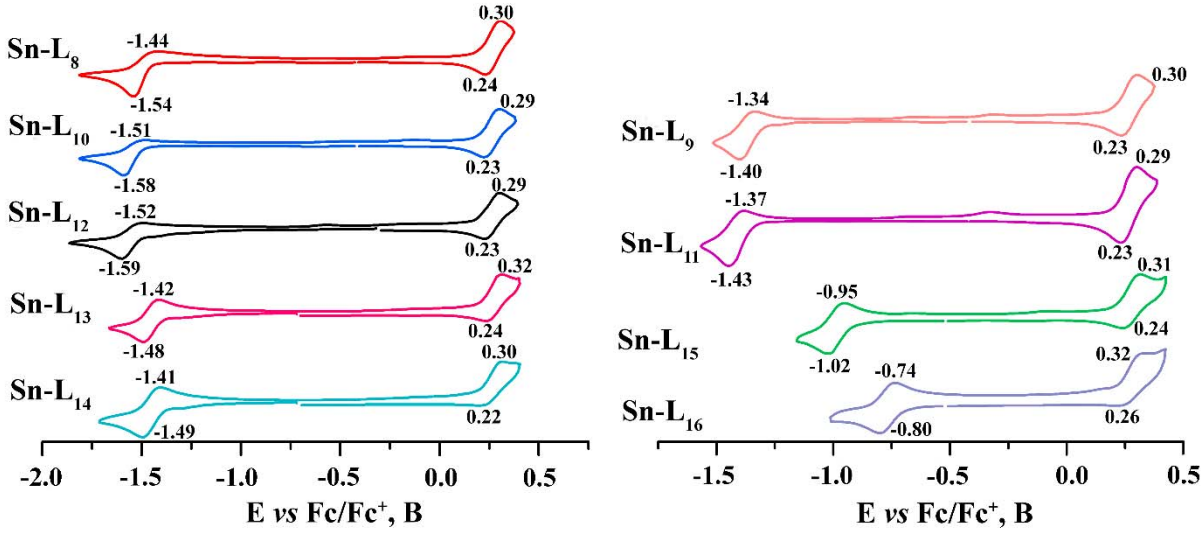


Рисунок 2. 18. Циклическая вольтамперограммы комплексов **Sn-L$_{8-16}$** (электрод GC, Ag/AgCl/KCl, 0.2 M Bu_4NClO_4, CH_2Cl_2, $C=2\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, V=0.2 В·с$^{-1}$, Ar). Были внесены поправки на Fc/Fc^+ пару в качестве стандарта.

Все комплексы содержат одинаковый катехолатный фрагмент, который окисляется до анион-радикальной формы в области 0.3 В. Более того, почти во всех случаях процесс окисления является полностью обратимым, за исключением комплексов **Sn-L$_{14}$** и **Sn-L$_{16}$**, где он необратим, а для комплекса **Sn-L$_{15}$** процесс является частично обратимым. Энергетические значения ВЗМО-

орбиталей находятся в области -5.1 эВ, что согласуется с ранее полученными значениями для вышеописанных комплексов.

Таблица 2.5. Окислительно-восстановительные потенциалы соединений **Sn-L$_{8-16}$** в дихлорметане при 20 °C относительно Fc/Fc^+, энергия граничных орбиталей и значение энергетического зазора ВЗМО-НСМО (ΔE), полученные из данных циклической вольтамперометрии и расчетов DFT.

Комплекс	$E_{1/2}$ (red)[1], В	$E_{1/2}$ (ox)[1], В	E(НСМО), эВ	E(ВЗМО), эВ	ΔE, эВ
Sn-L$_8$	-1.49[b]	0.27[a]	-3.31[c] / -3.18[d]	-5.07[c] / -5.16[d]	1.76[e] / 1.97[d]
Sn-L$_{10}$	-1.55[b]	0.26[a]	-3.25[c] / -3.08[d]	-5.06[c] / -5.17[d]	1.81[e] / 2.09[d]
Sn-L$_{12}$	-1.56[b]	0.26[a]	-3.24[c] / -3.05[d]	-5.06[c] / -5.08[d]	1.82[e] / 2.03[d]
Sn-L$_{13}$	-1.45[a]	0.28[a]	-3.35[c] / -3.43[d]	-5.08[c] / -5.23[d]	1.73[e] / 1.80[d]
Sn-L$_{14}$	-1.45[a]	0.26[a]	-3.35[c] / -3.53[d]	-5.06[c] / -5.20[d]	1.71[e] / 1.67[d]
Sn-L$_9$	-1.37[a]	0.27[a]	-3.43[c] / -3.52[d]	-5.07[c] / -5.11[d]	1.64[e] / 1.60[d]
Sn-L$_{11}$	-1.40[a]	0.26[a]	-3.40[c] / -3.39[d]	-5.06[c] / -5.14[d]	1.66[e] / 1.75[d]
Sn-L$_{15}$	-0.99[a]	0.28[b]	-3.81[c] / -4.06[d]	-5.08[c] / -5.29[d]	1.27[e] / 1.23[d]
Sn-L$_{16}$	-0.77[a]	0.29[b]	-4.03[c] / -4.34[d]	-5.09[c] / -5.43[d]	1.06[e] / 1.09[d]

[a]для обратимого процесса $E= E_{1/2}=(E^p_{red}+E^p_{ox})/2$; [b] для необратимого процесса $E=E_{(i)}$ – потенциал в точках перегиба [163];[c]E(НСМО) = -(4.8 + E(ox_1)), E(ВЗМО) =-(4.8 + E(red_1) [162]; [e]ΔE= E(ox_1)- E(red_1); [d] DFT -расчеты

Необратимое восстановление наблюдается для изоструктурных комплексов **Sn-L$_8$** и **Sn-L$_{10}$**. Донорный метильный заместитель слегка сдвигает потенциал восстановления в катодную область. Аналогичный комплекс **Sn-L$_{12}$** демонстрирует почти полностью обратимое восстановление. При этом фенильные заместители в целом не изменяют электрохимическую щель ВЗМО-НСМО, которая составляет 1.8 эВ, как и для комплекса **Sn-L$_{10}$**. Предполагается, что гетероатомы в дииминовых лигандах комплексов **Sn-L$_{13}$** и **Sn-L$_{14}$** способствуют образованию стабильного анион-радикала, так что процесс восстановления является обратимым. Планомерное изменение акцепторных свойств лиганда DPPZ и его аналогов хорошо наблюдается в серии комплексов **Sn-L$_9$**, **Sn-L$_{11}$**, **Sn-L$_{15}$** и **Sn-L$_{16}$**. Как и в случае комплекса **Sn-L$_{10}$**, введение метильного заместителя увеличивает энергетическая щель ВЗМО-НСМО. Наличие даже одного акцепторного нитрозаместителя (комплекс **Sn-L$_{15}$**) приводит к увеличению значения потенциала восстановления (0.99 эВ), что, в свою очередь, приводит к уменьшению энергии переноса заряда (1.25 эВ). Второй нитрозаместитель в комплексе **Sn-L$_{16}$** усиливает акцепторные свойства диимина, тем самым дополнительно сдвигая потенциал восстановления в анодную область.

Использование акцепторного лиганда с расширенной π-системой и наличие сильных акцепторных заместителей, таких как нитрогруппа, позволяет снизить энергию переноса заряда почти до 1 эВ, что ранее не наблюдалось для комплексов элементов 14-й группы. Значение ΔE варьируется от 1.0 до 1.8 эВ. Это изменение достигается путем варьирования энергии НСМО-орбиталей дииминного фрагмента, и для серий наблюдается уменьшение энергии в ряду **Sn-L$_{10}$** – **Sn-L$_{12}$** > **Sn-L$_{8}$** > **Sn-L$_{13}$** > **Sn-L$_{14}$**, а для серии с DPPZ лигандом – **Sn-L$_{11}$** > **Sn-L$_{9}$** > **Sn-L$_{15}$** > **Sn-L$_{16}$**. Это изменение согласуется с изменениями в свойствах свободных лигандов как акцепторов электронов [160, 164].

Для данной серии соединений для подтверждения природы электронных переходов определяющих фотофизику синтезированных соединений, также были проведены квантово-химические расчеты. На рисунке 2.19 приведена энергетическая диаграмма в диапазоне от -7 до 0 эВ, для соединений **Sn-L$_{7-9}$** и **Sn-L$_{12-16}$**.

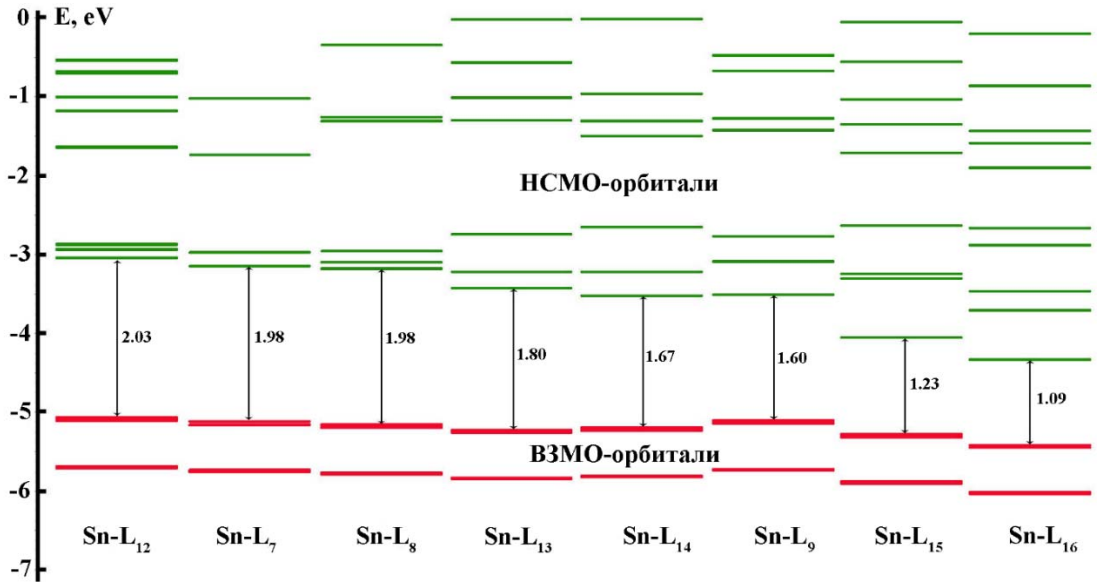


Рисунок 2. 19. Энергетическая диаграмма в диапазоне от –7 до 0 эВ для соединений **Sn-L$_{7-9}$**, **Sn-L$_{12-16}$** согласно расчетам DFT на уровне теории PBE0/Jorge-DZP-DKH.

Диаграмма наглядно демонстрирует, что модификация фенантролинового лиганда в координационной сфере синтезированных донорно-акцепторных комплексов позволяет значительно изменять энергетическую щель ВЗМО-НСМО, главным образом за счет изменения энергии свободных орбиталей. Данные УФ-спектроскопии и ЦВА находятся в хорошем согласии с проведенными квантово-химическими расчетами. Поскольку граничные орбитали имеют схожий характер распределения на доноре и акцепторе с уже описанным на примере комплекса **Sn-L$_{7}$** отметим более значимое заключение. Каждый из наблюдаемых переходов обусловлен переносом заряда от лиганда к лиганду между катехолатным (донорным) и дииминовым (акцепторным) фрагментами. Наблюдаемое длинноволновое поглощение определяется

преимущественно переходами с ВЗМО и ВЗМО–1 на свободную орбиталь, центрированную на фенантролиновом фрагменте (НСМО+1). Для комплекса **Sn-L$_{16}$** наблюдается другая ситуация: в данном случае переход ВЗМО–НСМО имеет сопоставимую силу осциллятора, что приводит к появлению дополнительной полосы поглощения в ближней инфракрасной области, придавая тем самым панхроматические свойства данному соединению (Таблица 2.6).

Таблица 2.6. Рассчитанные вертикальные электронные переходы в оптимизированных комплексах **Sn-(L$_8$-L$_{16}$)** по данным TD-DFT CAM-B3LYP/Jorge DZP-DKH в газовой фазе.

Комплекс	λ, нм	Энергия, эВ	Сила осциллятора	Основной переход
Sn-L$_8$	520.7	2.38	0.0037	ВЗМО→НСМО (0.60)
	515.8	2.40	0.0021	ВЗМО-1→НСМО (0.59)
	450.1	2.75	0.0037	ВЗМО→ НСМО+2 (0.59)
	447.9	2.77	0.0131	ВЗМО-1→НСМО+2 (0.56)
	412.8	3.00	0.0036	ВЗМО → НСМО+1 (0.53)
	410.9	3.02	0.0021	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.55)
Sn-L$_{10}$	513.9	2.41	0.0042	ВЗМО → НСМО (0.60)
	510.4	2.43	0.0022	ВЗМО-1 → НСМО (0.59)
	447.8	2.80	0.0124	ВЗМО → НСМО+2 (0.59)
	434.4	2.85	0.0146	ВЗМО-1 → НСМО+2 (0.56)
	403.7	3.07	0.0035	ВЗМО → НСМО+1 (0.53)
	397.3	3.12	0.0022	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.55)
Sn-L$_{12}$	511.6	2.42	0.0050	ВЗМО → НСМО (0.60)
	507.3	2.44	0.0021	ВЗМО-1 → НСМО (0.66)
	442.0	2.81	0.0036	ВЗМО → НСМО+1 (0.60)
	439.5	2.82	0.0182	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.58)
	404.2	3.07	0.0082	ВЗМО → НСМО+2 (0.55)
	402.1	3.08	0.0023	ВЗМО-1 → НСМО+2 (0.57)
Sn-L$_{13}$	541.2	2.29	0.0011	ВЗМО → НСМО (0.54)
	535.3	2.32	0.0009	ВЗМО-1 → НСМО (0.51)
	462.0	2.68	0.0188	ВЗМО → НСМО+1 (0.49)
	459.1	2.70	0.0066	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.47)
	401.2	3.09	0.0007	ВЗМО → НСМО+2 (0.62)
Sn-L$_{14}$	520.7	2.28	0.0002	ВЗМО → НСМО (0.52)
	515.8	2.31	0.0003	ВЗМО-1 → НСМО (0.51)
	450.1	2.57	0.0174	ВЗМО → НСМО+1 (0.49)
	447.9	2.59	0.0061	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.48)
Sn-L$_9$	529.9	2.34	0.0001	ВЗМО → НСМО+1 (0.52)
	522.9	2.47	0.0002	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.53)
	487.4	2.54	0.0203	ВЗМО → НСМО (0.49)
	483.0	2.57	0.0055	ВЗМО-1 → НСМО (0.50)
	414.7	2.99	0.0007	ВЗМО → НСМО+2 (0.65)
	411.1	3.02	0.0011	ВЗМО-1 → НСМО+2 (0.66)

Sn-L$_{11}$	520.5	2.38	0.0004	ВЗМО → НСМО+1 (0.50)
	513.8	2.41	0.0006	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.50)
	474.2	2.61	0.0343	ВЗМО → НСМО (0.51)
	471.9	2.63	0.0085	ВЗМО-1 → НСМО (0.52)
	407.0	3.05	0.0018	ВЗМО → НСМО+2 (0.54)
	402.7	3.08	0.0025	ВЗМО-1 → НСМО+2 (0.55)
Sn-L$_{15}$	589.1	2.10	0.0068	ВЗМО → НСМО (0.62)
	580.3	2.14	0.0008	ВЗМО-1 → НСМО (0.62)
	524.3	2.36	0.0144	ВЗМО → НСМО+1 (0.46)
	516.0	2.40	0.0088	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.36)
	446.2	2.78	0.0029	ВЗМО → НСМО+2 (0.39)
	437.8	2.83	0.0010	ВЗМО-3 → НСМО (0.44)
Sn-L$_{16}$	643.7	1.93	0.0114	ВЗМО → НСМО (0.68)
	636.4	1.95	0.0018	ВЗМО-1 → НСМО (0.68)
	538.9	2.30	0.0186	ВЗМО → НСМО+2 (0.64)
	536.9	2.31	0.0054	ВЗМО-1 → НСМО+2 (0.63)
	476.1	2.60	0.0005	ВЗМО → НСМО+1 (0.59)
	473.1	2.62	0.0031	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.56)

Данный подход с использованием расширения π-системы акцепторного лиганда и различных по акцепторным свойствам заместителей оказался эффективным в рамках дизайна комплексов олова.

На примере комплекса **Sn-L$_{15}$** были исследованы фототермические свойства его разбавленных растворов. Комплекс был выбран из-за достаточной растворимости в толуоле, высокой стабильности, наряду с наличием полосы поглощения в терапевтически значимой области около 635 нм [165]. При облучении толуольного раствора комплекса ($5\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$) лазером 635 нм (0.25 Вт) наблюдалось быстрое повышение температуры от 25.7 °C до 32.7 °C (Рисунок 2.20).

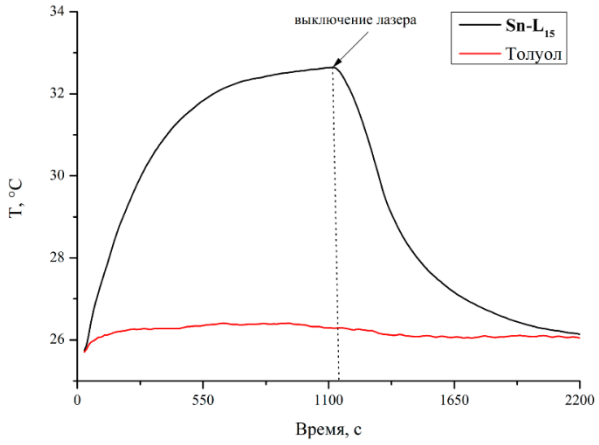


Рисунок 2. 20. Кривая фототермического нагрева комплекса **Sn-L$_{15}$** при облучении лазером с длиной волны 635 нм (0.25 Вт·см$^{-2}$) в толуоле.

Соединение продемонстрировало высокую стабильность, последовательные циклы нагрева-охлаждения дали практически идентичные температурные кривые, а спектр поглощения остался неизменным (Рисунок 2.21). Эффективность фототермического преобразования составила 33 %, что является относительно высоким значением для молекулярных систем. Кроме того, это первый пример фототермической активности молекулярных соединений олова – ранее фототермические свойства материалов на основе олова исследовались в только для наноструктурированных ансамблей [166, 167].

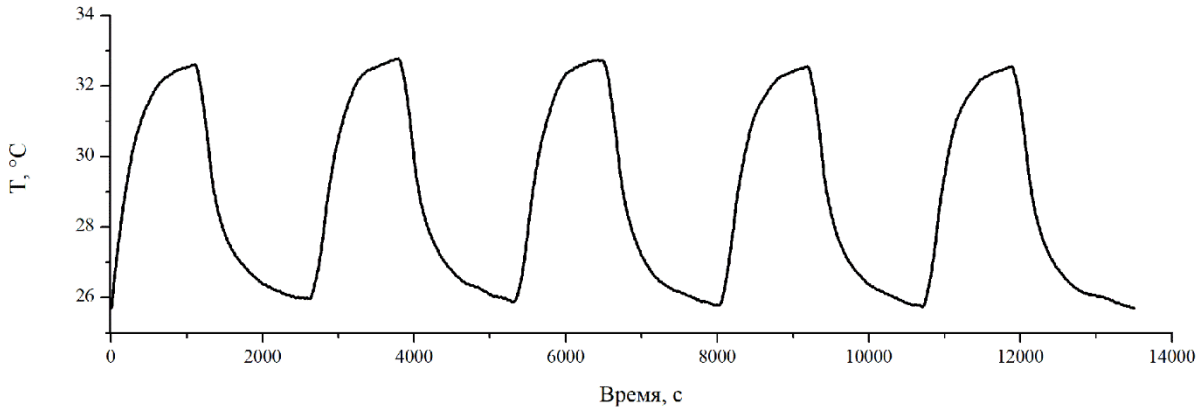


Рисунок 2. 21. Изменения температуры, зафиксированные для раствора комплекса **Sn-L$_{15}$** в толуоле в течение пяти циклов при облучении лазером с длиной волны 635 нм (0.25 Вт·см$^{-2}$).

Таким образом, широкий спектр производных фенантролинового типа позволил тонко настраивать энергетический уровень НСМО в полученных координационных соединениях олова, тем самым контролируя энергию переноса заряда. Чем сильнее акцепторные свойства диимина, тем ниже энергия НСМО и, следовательно, тем меньше энергетическая щель ВЗМО-НСМО. Дальнейшие два раздела будут посвящены комплексам с использованием дииминовых лигандов **L$_8$** и **L$_9$**, а изменение щели ВЗМО-НСМО будет достигаться за счет изменения координационного окружения атома олова и вариации заместителей в донорном фрагменте.

2.2.3. Влияние природы галогеновых лигандов на геометрию и LL'CT-свойства комплексов олова [145].

В рамках поиска подходов к улучшению орбитального перекрывания между донорным и акцепторным фрагментами были синтезированы комплексы олова, в которых один из катехолатных лигандов заменен на два галогенид-иона. Использование галогенидных лигандов позволяет снизить стерическую нагрузку вокруг металлоцентра. Ожидалось, что такое замещение позволит создать более благоприятные условия для расположения донора и акцептора в одной плоскости, что потенциально может привести к повышению эффективности переноса

заряда, поскольку такая ориентация этих двух фрагментов является необходимым условием для эффективного LL'CT.

В качестве исходного соединения для синтеза был выбран известный (3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)дихлороволова(IV) дитетрагидрофуранат **CatSnCl$_2$·2ТГФ**, который получали по известной методике и использовали в дальнейших реакциях без выделения [168]. Его взаимодействие с эквимолярными количествами дииминовых лигандов (DPQ - **L$_8$** или DPPZ **L$_9$**) в толуоле при нагревании приводит к образованию новых координационных соединений (комплексы **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** и **Sn(Cl)$_2$-L$_9$** соответственно), что визуально сопровождается изменением окраски реакционной смеси до интенсивно-красных оттенков (Схема 2.7).

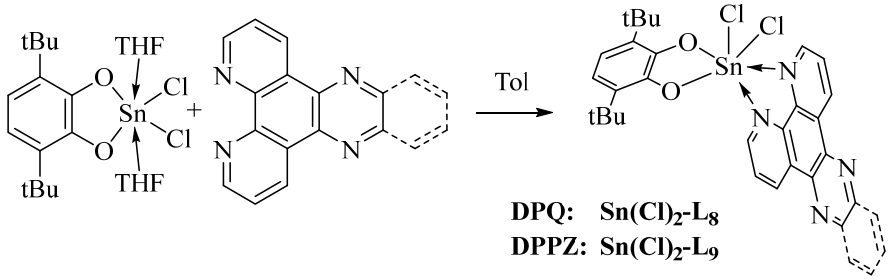


Схема 2. 7

Методом медленного охлаждения насыщенных растворов полученных продуктов в толуоле были выращены монокристаллы комплексов **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** и **Sn(Cl)$_2$-L$_9$**, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур комплексов, а также избранные длины связей и углы всех полученных комплексов приведены в таблицах 3.1 и П4 соответственно. Рентгеноструктурный анализ подтверждает формирование искажённой октаэдрической координационной сферы вокруг атома олова Рисунок 2.22).

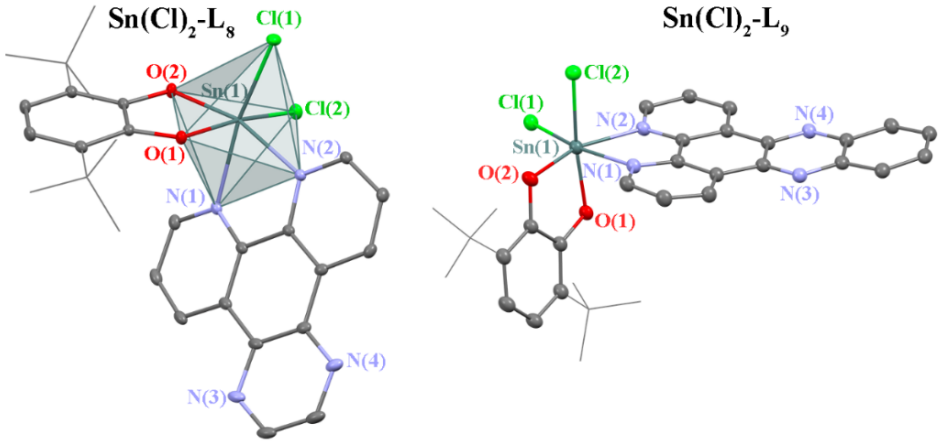


Рисунок 2. 22. Молекулярные структуры комплексов **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** и **Sn(Cl)$_2$-L$_9$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Предполагалось, что наличие двух монодентатных анионных лигандов позволит получить конфигурацию с *транс*-расположением галогеновых заместителей и, соответственно, лежащими в экваториальной плоскости октаэдра дианионом катехола и дииминовым лигандом. Однако в результате реакции в конечных соединениях **$Sn(Cl)_2$-L_8** и **$Sn(Cl)_2$-L_9** апикальные позиции занимают атомы N1 и Cl1, а экваториальная плоскость образована атомами O1, O2, N2 и Cl2. Двугранные углы между катехолатным и дииминовым лигандами составляют 62.2° и 77.7° для комплексов **$Sn(Cl)_2$-L_8** и **$Sn(Cl)_2$-L_9**, соответственно. Для комплекса **$Sn(Cl)_2$-L_8** это значение существенно ниже не только по сравнению с **$Sn(Cl)_2$-L_9**, но и по сравнению с бискатехолатным аналогом, что может отражаться на его оптических свойствах. Значения длин связей Sn-O в комплексах лежат в интервале 2.014(6)-2.039(2) Å и находятся в диапазоне, характерном для производных олова(IV) [135, 140, 169]. Координационные связи между гетероатомами диимина и металлическим центром 2.2236(14) – 2.2655(14) Å соответствуют значениям, типичным для комплексов олова с нейтральными N-донорными лигандами [135, 140, 169]. Длины связи с галогеном (2.3691(1) – 2.3883(8) Å) также лежат в диапазоне, характерном для данного типа связи [139, 170]. Одной из структурных особенностей данных комплексов является заметное отклонение от планарности дииминового лиганда, по сравнению с их бискатехолатными аналогами. Максимальное отклонение атомов углерода и азота от плоскости, образованной атомами N(1)-C-C-N(2) в DPQ и DPPZ составляет 0.38 и 0.83 Å для соединений **$Sn(Cl)_2$-L_8** и **$Sn(Cl)_2$-L_9**, соответственно. Данное искажение, вероятно вызвано множественными межмолекулярными взаимодействиями. Помимо коротких контактов π-π типа (3.31 – 3.38 Å) между дииминовым лигандом и сольватными молекулами толуола в случае комплекса с DPQ лигандом, и между двумя дииминовыми фрагментами (3.36 Å) соседних молекул в случае комплекса с DPPZ, в кристаллических структурах обоих комплексах наблюдаются межмолекулярные взаимодействия Cl···π с расстояниями ~3.43 Å.

Лабильность координационной сферы металла в синтезированных соединениях наглядно проявляется в спектрах ядерного магнитного резонанса. При комнатной температуре для соединений **$Sn(Cl)_2$-L_8** и **$Sn(Cl)_2$-L_9** регистрируются плохо разрешенные спектры ^{1}H ЯМР с сильно уширенными сигналами в области и ароматических, и алкильных протонов, что говорит о замедленном во временной шкале ЯМР динамическом поведении лигандного окружения комплексов в растворе при комнатной температуре. Последнее может быть обусловлено взаимными переходами галогенидных лигандов между апикальной и экваториальной позициями. При понижении температуры до -50°C линии в спектрах ЯМР сужаются и наблюдается два синглета, отвечающие протонам двух различных *трет*-бутильных групп, и два дублета по одному протону, характерные для ароматических протонов в четвертом и пятом положениях

3,6-ди-*трет*-бутилкатехолатных лигандов. Наблюдается также набор сигналов, относящихся к анизохронным протонам дииминового лиганда (Рисунок 2.23).

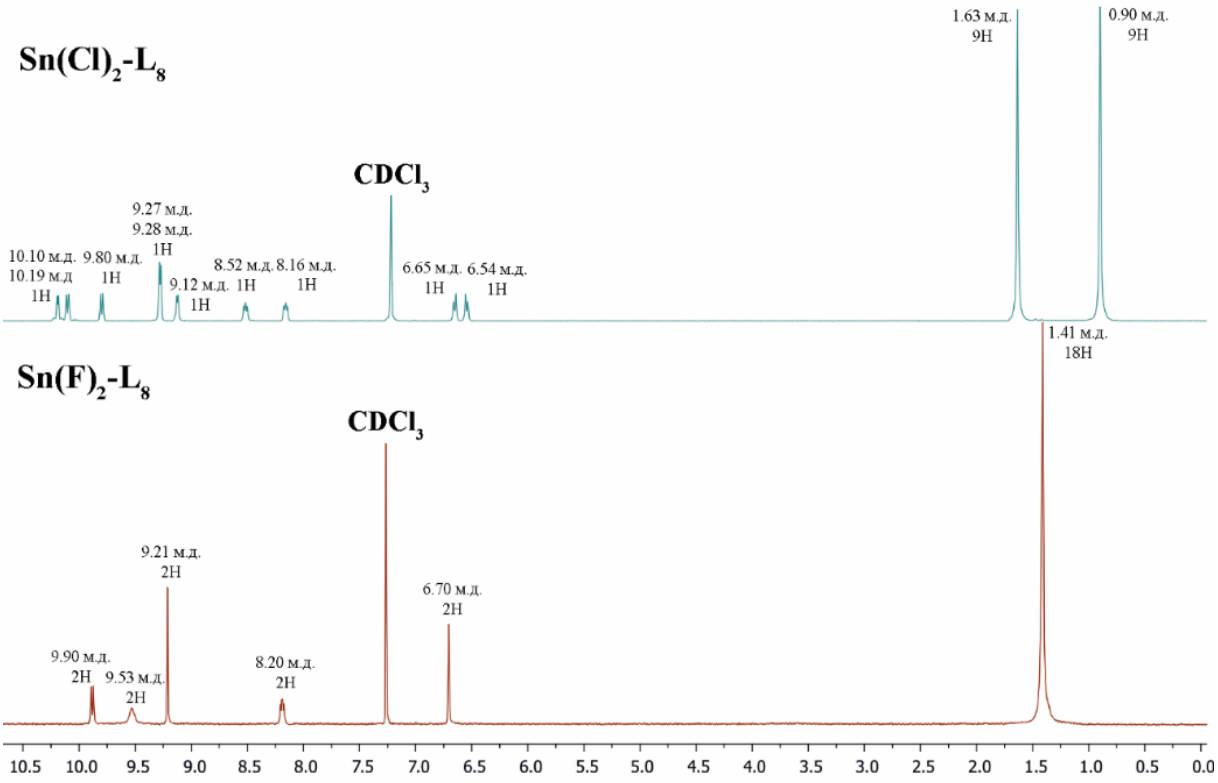


Рисунок 2. 23. ^{1}H-ЯМР спектры для комплексов **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** и **Sn(F)$_2$-L$_8$**.

Такой характер спектра, содержащий магнитно неэквивалентные протоны в симметричных лигандах, может быть реализован только в случае *цис*-изомерного строения комплексов **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** и **Sn(Cl)$_2$-L$_9$**, которое стабилизируется в растворе при температуре -50°C и полностью соответствует таковому в кристаллических образцах полученных комплексов. Необходимо отметить, что в спектре ^{119}Sn ЯМР для **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** и **Sn(Cl)$_2$-L$_9$** наблюдается лишь один сигнал во всем интервале температур, что исключает версию о возможном существовании *транс*-изомеров соответствующих комплексов в растворе.

В рамках данного исследования было решено проверить влияние галогена на строение и спектральные характеристики катехол-дииминовых комплексов олова(IV).

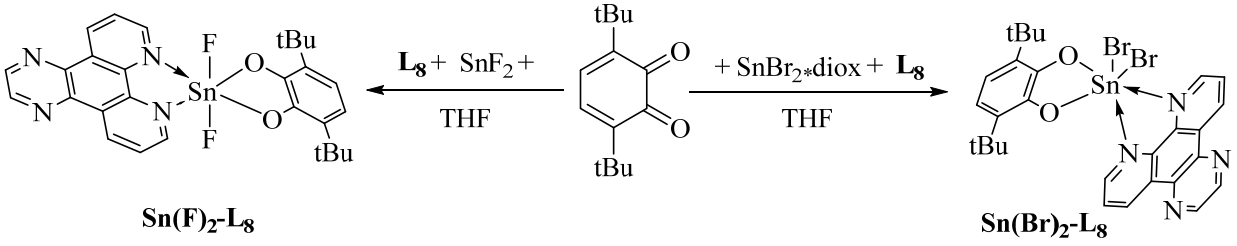


Схема 2. 8

Ключевым отличием синтетического подхода в данном случае стало использование одностадийной методики вместо двухстадийного процесса, предполагающего выделение промежуточного дибромкатехолата олова(IV). Комплекс **Sn(Br)$_2$-L$_8$** был получен при одновременном смешении всех реагентов с последующей обработкой реакционной смеси в ультразвуковой ванне в течение 10 минут (Схема 2.8). В этих условиях исходный $SnBr_2$·diox полностью переходит в раствор, а цвет реакционной смеси меняется на темно-коричневый, что свидетельствует о формировании целевого продукта. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о схожем с его хлорным аналогом *цис*-строении бромсодержащего комплекса **Sn(Br)$_2$-L$_8$** (Рисунок 2.24). Избранные длины связей представлены в таблице П4.

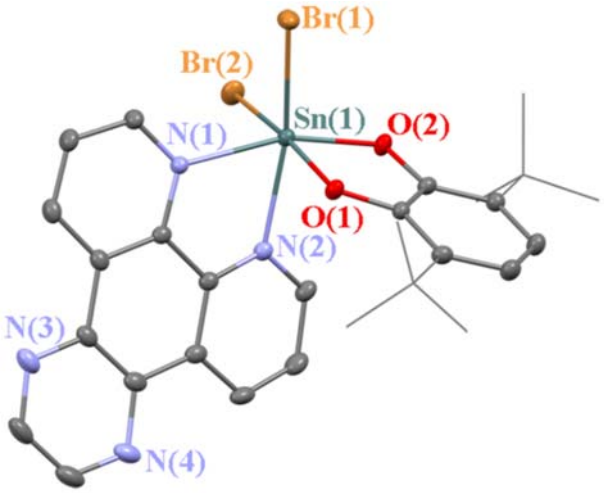


Рисунок 2. 24. Молекулярная структура комплекса **Sn(Br)$_2$-L$_8$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Значение двугранного угла (63.1°) между катехолатным и дииминовым фрагментами схоже с хлорным аналогом **Sn(Cl)$_2$-L$_8$**. В структуре также можно отметить наличие π-π-стэкинга между диимином и сольватным толуолом, взаимодействия осуществляются на расстояниях в диапазоне 3.33 – 3.37 Å. Спектры ^{1}H ЯМР для **Sn(Br)$_2$-L$_8$**, так же, как и в случае соединения **Sn(Cl)$_2$-L$_8$**, демонстрируют хорошо разрешенные сигналы только при охлаждении и подтверждают *цис*-строение комплекса в растворе.

Проведение аналогичного синтеза для получения фторидного производного **Sn(F)$_2$-L$_8$** требует более жестких условий - реакционную смесь выдерживали в ультразвуковой ванне при 50 °C в течение трёх часов (Схема 2.8). В ходе реакции трудно растворимый в тетрагидрофуране дифторид олова постепенно вступает во взаимодействие с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном и DPQ, о чём свидетельствует исчезновение исходной зеленой окраски хинона и появление ярко-оранжевого окрашивания конечного донорно-акцепторного комплекса **Sn(F)$_2$-L$_8$**. При этом его спектр ^{1}H ЯМР кардинально отличается от спектров его хлоридного **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** и

бромидного **Sn(Br)$_2$-L$_8$** аналогов. Уже при комнатной температуре он характеризуется наличием двух хорошо разрешенных синглетов – в сильном поле на 18H, отвечающий протонам двух эквивалентных *трет*-бутильных групп, а также единственный сигнал от двух ароматических протонов катехолатного фрагмента. Сигналы, относящиеся к протонам DPQ лиганда, в области слабого поля также попарно эквивалентны (Рисунок 2.23). В ^{119}Sn ЯМР спектре наблюдается триплет с центром при -586.4 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия $J(^{119}\text{Sn-}^{19}\text{F})$ = 2285 Гц. Интенсивность компонентов триплета соответствует соотношению 1:2:1. Наличие такого сигнала однозначно указывает на присутствие в комплексе двух эквивалентных атомов фтора, связанных с атомом олова. Величина константы спин-спинового взаимодействия характерна для *транс*-расположения двух атомов фтора в октаэдрическом окружении олова(IV) [171]. Таким образом можно утверждать, что в ходе реакции образуется комплекс с *транс*-расположенными галогенидными заместителями. Однако длительная кристаллизация комплекса **Sn(F)$_2$-L$_8$** привела к его симметризации, в результате которой нами были выделены кристаллы, структурный анализ которых подтвердил образование бискатехолатного соединения **Sn-L$_8$**.

К сожалению, выделить комплекс, содержащий йодные заместители у атома олова **Sn(I)$_2$-L$_8$**, в аналитически чистом виде не удалось. Нами были предприняты многочисленные попытки синтеза этого соединения, для чего были использованы два синтетических подхода (Схема 2.9). Вначале была опробована методика с введением в реакцию соответствующего галогенида олова(II), позволившая добиться результата в синтезе соединений **Sn(Br)$_2$-L$_8$** и **Sn(F)$_2$-L$_8$.** Однако данный подход не позволил получить искомый продукт в кристаллическом виде. В качестве альтернативы была опробована гетерогенная реакция обмена хлоридных лигандов в комплекс **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** на йодиды в присутствии избытка KI в ТГФ. Реакционная смесь перемешивалась в течение 3 недель, что сопровождалось некоторым изменением ее цветового оттенка с красного до коричневого.

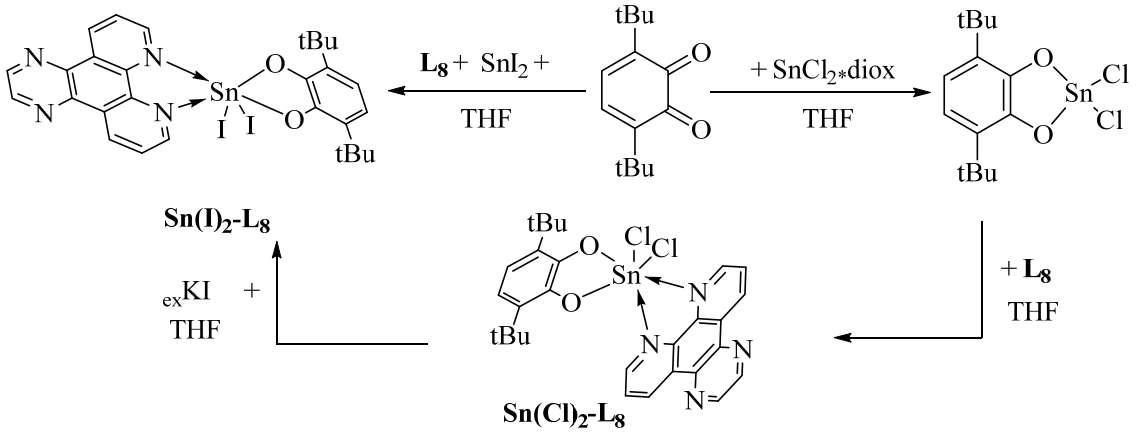


Схема 2. 9.

После отделения реакционной смеси от солей калия был выделен кристаллический продукт **Sn(I-Cl)-L$_8$**. Его рентгеноструктурный анализ показал наличие в молекуле остаточного хлора. Соотношение I/Cl в одном из положений составляет ~0.90:0.10, а во втором ~0.70:0.30. Таким образом, по данным РСА в кристалле возможно наличие трёх продуктов: Cat(DPQ)SnI$_2$, Cat(DPQ)SnICl и Cat(DPQ)SnCl$_2$ (Рисунок 2.25).

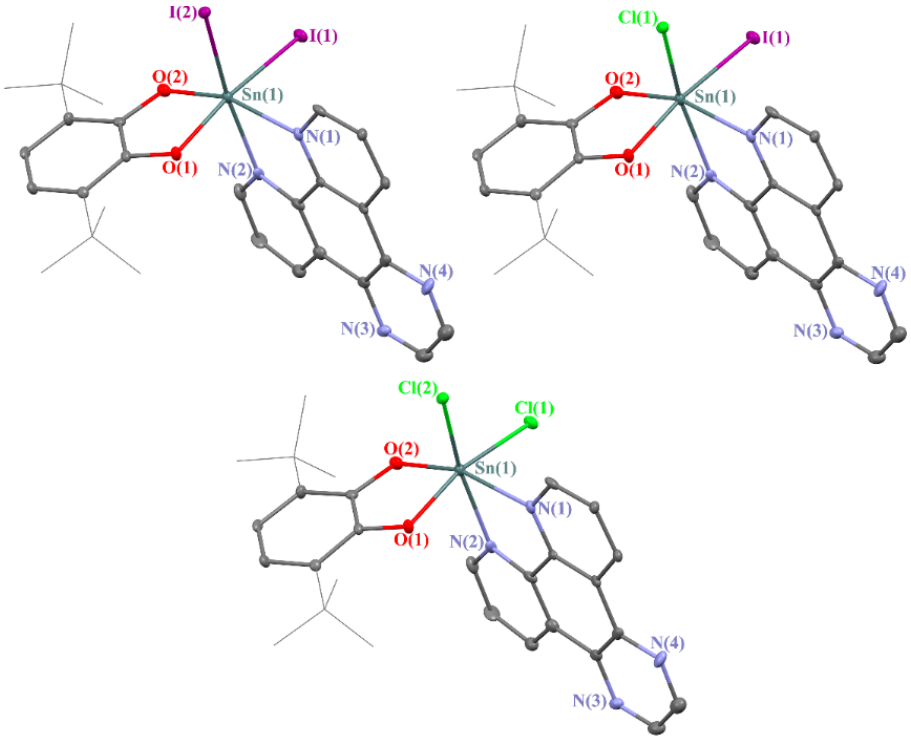


Рисунок 2. 25. Молекулярная структура комплексов в сокристалле **Sn(I-Cl)-L$_8$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Частичная замена хлора на йод не оказывает значительного влияния на молекулярное строение комплекса. Основные длины связей и углы в кристалле **Sn(I-Cl)-L$_8$** находятся в хорошем согласии с исходным комплексом **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** (Таблица П4). ^{1}H ЯМР спектр полученного продукта также подтверждает наличие смеси нескольких продуктов, что свидетельствует о неполном замещении галогенов в комплексе олова в указанных условиях.

Для синтезированных соединений, за исключением комплекса с йодными лигандами (из-за невозможности получения его в индивидуальном состоянии), были записаны спектры электронного поглощения в УФ-видимой области. В зарегистрированных спектрах всех изученных соединений присутствуют широкие малоинтенсивные полосы в видимой области, обусловленные LL’CT-переходами (Рисунок 2.26).

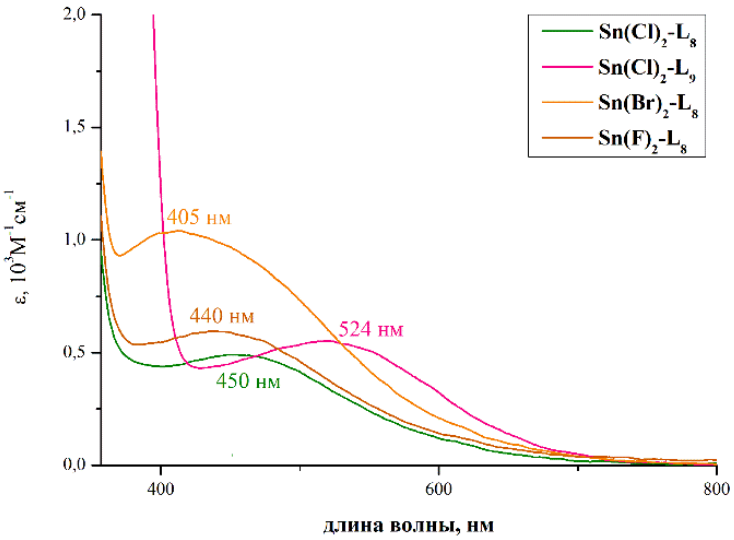


Рисунок 2. 26. Электронные спектры поглощения комплексов с галогеновыми заместителями в растворе толуола, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$.

Получить однозначную зависимость характера изменения в электронных спектрах поглощения в ряду галогенов F-Cl-Br-I, к сожалению, на данный момент не представляется возможным. Так переход от хлора в соединении **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** (λ_{max} = 450 нм) к более тяжелому брому в **Sn(Br)$_2$-L$_8$** (λ_{max} = 405 нм) характеризуется ощутимым гипсохромным сдвигом и увеличением коэффициента экстинкции приблизительно в два раза. В это же время фторсодержащий комплекс **Sn(F)$_2$-L$_8$** (λ_{max} = 440 нм) также демонстрирует небольшой коротковолновый сдвиг относительно соединения **Sn(Cl)$_2$-L$_8$**. При этом коэффициент экстинкции длинноволновой полосы поглощения для производного **Sn(F)$_2$-L$_8$** с *транс*-расположением лигандов в координационной сфере лишь незначительно превышает аналогичную величину для соединения с *цис*-конформацией **Sn(Cl)$_2$-L$_8$**. Таким образом очевидно, что природа анионного заместителя в данном случае способна оказывать значимое влияние на перенос заряда лиганд-лиганд в соединениях данного типа, однако для выявления всех факторов и закономерностей требуется более широкая выборка для каждого типа *цис*- и *транс*-комплексов. В ходе сравнения синтезированных в данной работе соединений с их бискатехолатными аналогами можно отметить, что наличие галогенид-ионов в моно-катехол дииминовых комплексах олова(IV) приводит к небольшому красному сдвигу максимума полосы поглощения и сопровождаются незначительным снижением коэффициента экстинкции. Расширение π-системы акцепторного лиганда в ряду однотипных соединений приводит к батохромному сдвигу. Так LL'CT-полоса смещается в красную область на 74 нм в электронных спектрах поглощения при переходе от комплекса **Sn(Cl)$_2$-L$_8$** к комплексу **Sn(Cl)$_2$-L$_9$**, содержащему DPPZ лиганд. Данный факт закономерен и связан с понижением энергии низшей свободной орбитали, локализующейся на диимине и, как следствие, уменьшением энергетической щели ВЗМО-НСМО.

Редокс-свойства комплексов были изучены методом циклической вольтамперометрии в CH_2Cl_2 в атмосфере аргона. Редокс-процессы являются лиганд-центрированными: восстановлению подвергается дииминовый фрагмент, а окисляется катехолатный. Циклические вольтамперограммы, содержащие первую волну окисления и восстановления, представлены на рисунке 2.27, а соответствующие редокс-потенциалы приведены в таблице 2.7.

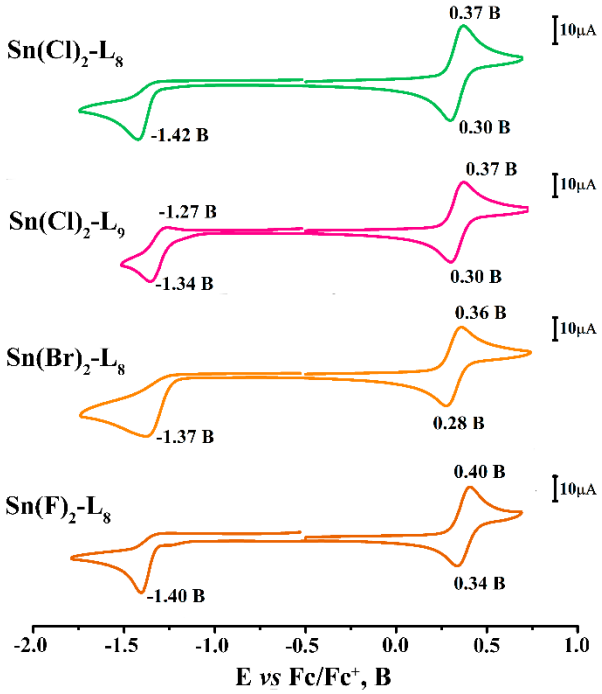


Рисунок 2. 27. ЦВА-кривые комплексов **Sn(Hal)$_2$-L$_8$** и **Sn(Cl)$_2$-L$_9$** в CH_2Cl_2 (Ar, 0.1 M NBu_4ClO_4, C = 2 ммоль·л$^{-1}$, 200 мВ·с$^{-1}$). Коррекция потенциалов проведена относительно редокс-пары Fc/Fc^+.

Таблица 2.7. Окислительно-восстановительные потенциалы комплексов **Sn(Hal)$_2$-L$_8$** и **Sn(Cl)$_2$-L$_9$** в CH_2Cl_2 (Ar, 0.1 M NBu_4ClO_4, C = 2 ммоль·л$^{-1}$, 200 мВ·с$^{-1}$) относительно Fc/Fc^+, энергия граничных орбиталей и значение энергетической щели ВЗМО-НСМО (ΔE), полученные из данных циклической вольтамперометрии.

Комплекс	$E_{1/2}$ (red)$_1$, В	$E_{1/2}$ (ox)$_1$, В	E(НСМО)[c], эВ	E(ВЗМО)[d], эВ	ΔE[e], эВ
Sn(Cl)$_2$-L$_8$	-1.37[b]	0.34[a]	-3.43	-5.13	1.71
Sn(Cl)$_2$-L$_9$	-1.30[b]	0.34[a]	-3.50	-5.14	1.64
Sn(Br)$_2$-L$_9$	-1.31[b]	0.33[a]	-3.49	-5.13	1.64
Sn(F)$_2$-L$_9$	-1.36[b]	0.35[a]	-3.44	-5.15	1.71

[a] для обратимого процесса $E = E_{1/2} = (E^p_{red} + E^p_{ox})/2$; [b] для необратимого процесса $E = E_{(i)}$ – потенциал в точках перегиба кривой [163]; [c]E(LUMO) = -(4.8 + $E(ox)_1$), [d]E(HOMO) = -(4.8 + $E(red)_1$) [162]; [e]$\Delta E = E(ox)_1 - E(red)_1$.

Эти данные позволяют рассчитать энергии орбиталей ВЗМО и НСМО. Все комплексы содержат одинаковый катехолатный фрагмент, который обратимо окисляется до анион-радикальной формы в области 0.35 эВ. Энергии ВЗМО для всех изученных соединений лежат в районе –5.14 эВ, что согласуется со значениями, полученными ранее для бискатехолатных комплексов олова. Для комплексов **Sn(Hal)$_2$-L$_8$** наблюдается необратимый процесс восстановления, а для комплекса **Sn(Cl)$_2$-L$_9$** процесс восстановления является квазиобратимым. Изменение галогенидных лигандов (переход от фторид-ионов к бромид-ионам) при центральном атоме металла несущественно изменяет редокс-характеристики комплексов. Щель ВЗМО–НСМО (ΔE) варьируется для изученных соединений в интервале 1.6–1.7 эВ.

2.2.4. Влияние изменения донорного лиганда на свойства LL'CT-хромофоров [146]

Как уже обсуждалось в литературном обзоре, модификация *о*-хиноновых лигандов путём введения стерически затруднённых алкильных заместителей позволяет целенаправленно варьировать свойства металлокомплексов и характеристики их полос переноса заряда. По аналогии с ранее приведенным комплексом **Sn-L$_9$**, нами была получена серия комплексов олова на основе (3,5-tBuCat)$_2$Sn(THF)$_2$, (5-tBu-3-tOc-Cat)$_2$Sn(THF)$_2$, (3,5-tOcCat)$_2$Sn(THF)$_2$ с лигандом DPPZ (**L$_9$**). Введение в координационную сферу олова бидентантного дииминового лиганда приводит к формированию *цис*-расположенных диолатных лигандов. Комплексы $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** и $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** были охарактеризованы с помощью РСА (Рисунок 2.28). Длины связей, а также углы приведены в таблице П6. Полученные комплексы имеют уже привычное искаженно-октаэдрическое строение, в экваториальной плоскости октаэдра лежат атомы кислорода O1-O3 и атом азота N2, а вершины занимают оставшийся атом кислорода O4 и азота N1.

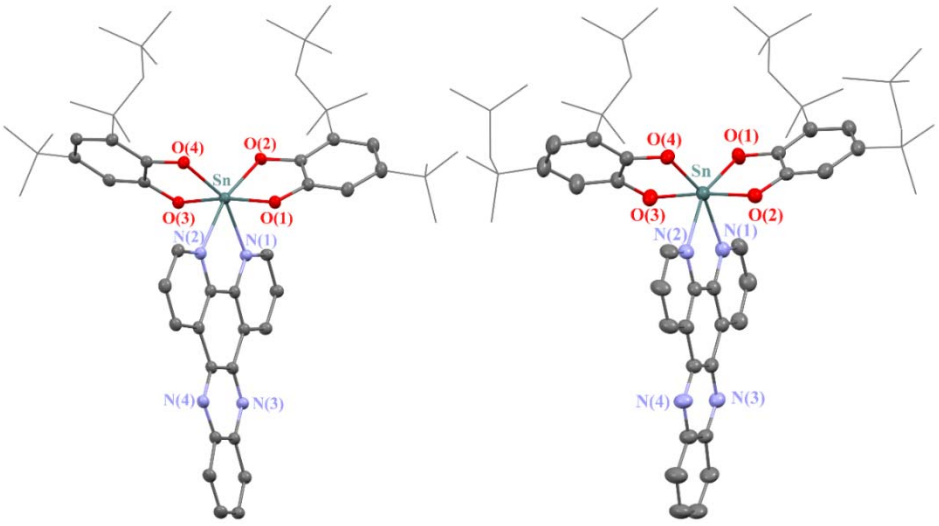


Рисунок 2. 28. Молекулярные структуры соединений $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** (слева) и $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** (справа). Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Для данных комплексов характерна кристаллизация в конформации, когда *трет*-октильные заместители направлены в сторону от дииминового лиганда. Комплексы $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** и $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** кристаллизуются в триклинной пространственной группе *P-1* и в моноклинной пространственной группе *C2/c*, соответственно, в виде сольватов с молекулами толуола. В элементарной ячейке комплекса $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** содержится две молекулы комплекса, где на каждую приходится две молекулы растворителя, в то время как в элементарной ячейке $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** содержится восемь молекул комплекса и двенадцать молекул толуола. Комплексы $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** и $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** характеризуются диэдральным углом между катехолатными фрагментами в 67.54° и 66.40°, соответственно (Рисунок 2.28). Углы между катехолатными и дииминовым лигандами также близки 82.55° и 87.54° для соединения $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** и 79.74° и 88.97° для $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**. Длины связей Sn–O (2.0144(18) - 2.0248(17) Å) ($^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**) и (1.999(3) - 2.012(3) Å) ($^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**) типичны для катехолатов олова [135]. Связи Sn–N 2.255(2) и 2.265(2) ($^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**), и 2.281(4) и 2.256(4) ($^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**) можно охарактеризовать как координационные. Распределение длин связей в редокс-активных лигандах указывает на характер дианиона, типичный для катехолатных комплексов металлов [111, 113]. Важной структурной особенностью является положение центрального атома металла относительно плоскости DPPZ-лиганда: в данных комплексах атом металла лежит в плоскости N1–C–C–N2, тогда как в его аналоге **Sn-L$_9$** наблюдается смещение атома металла из этой плоскости на 0.615 Å.

В кристаллической упаковке $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** и $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** наблюдаются многочисленные короткие контакты. Взаимодействия типа CH…π обуславливают межмолекулярное связывание между атомами водорода DPPZ лиганда и ароматической системой катехолатных фрагментов, их длины лежат в диапазоне 2.677 - 2.870 Å. Интересной особенностью соединений с DPPZ лигандом $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** и $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** является их возможность образовывать стопки из молекул получаемых комплексов за счет классических стэкинг π,π-взаимодействий между N-лигандами соседних молекул комплекса (Рисунок 2.29).

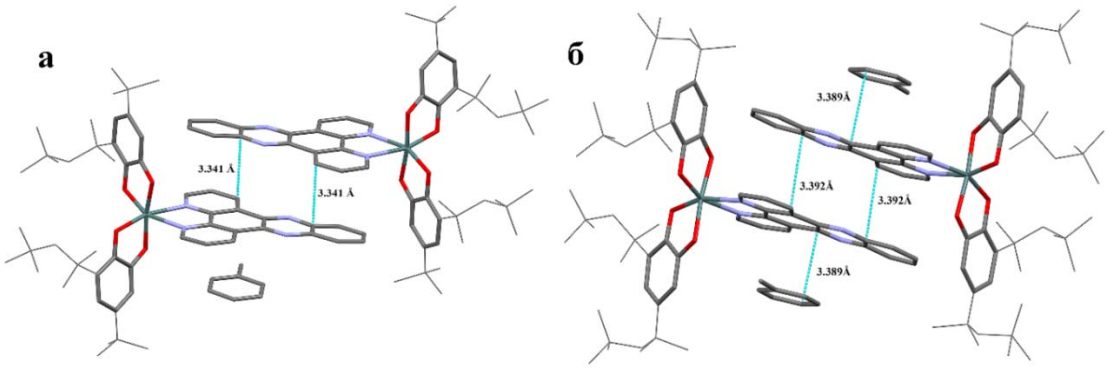


Рисунок 2. 29. Межмолекулярный π,π-стэкинг в кристаллах соединений $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** (а) и $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** (б). Атомы водорода не показаны.

Длины контактов между дииминовыми лигандами соседних молекул комплекса составляют 3.341 Å для $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**, а для $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** 3.392 Å. В случае комплекса $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** также наблюдается дополнительные стэкинг π,π-взаимодействия между дииминовым фрагментом комплекса и сольватным толуолом, длина этого контакта составляет 3.389 Å, как и для комплексов на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолата олова(IV).

Все три полученных комплекса имеют достаточно интенсивую окраску в кристаллическом виде. Комплекс содержащий *трет*-октильные заместители в катехолатном лиганде обладает наибольшим коэффициентом экстинкции длинноволновой полосы поглощения ($5.8\cdot10^2$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) в данном ряду, при этом его значение остается ниже, чем у его аналога **Sn-L$_9$**. Увеличение числа более донорных трет-октильных заместителей в катехолатных лигандах приводит к небольшому батохромному сдвигу полос от 474 нм до 494 нм (20 нм) в ряду (3,5-*t*BuCat)$_2$Sn-(5-*t*Bu-3-*t*Oc-Cat)$_2$Sn-(3,5-*t*OcCat)$_2$Sn (Рисунок 2.30). На рисунке 2.30 приведены также электронные спектры поглощения комплекса $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**, зарегистрированные в пяти растворителях различной полярности при комнатной температуре (CH_3CN, ДМФА, CH_2Cl_2, ТГФ, Толуол). Среди пяти протестированных растворителей, ацетонитрил и толуол демонстрируют максимумы поглощения полос LL'CT при самом низком (465 нм) и высоком (533 нм) значениях длин волн соответственно. Таким образом, наблюдаемый гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения при увеличении полярности используемого растворителя является подтверждением LL'CT природы ее возникновения.

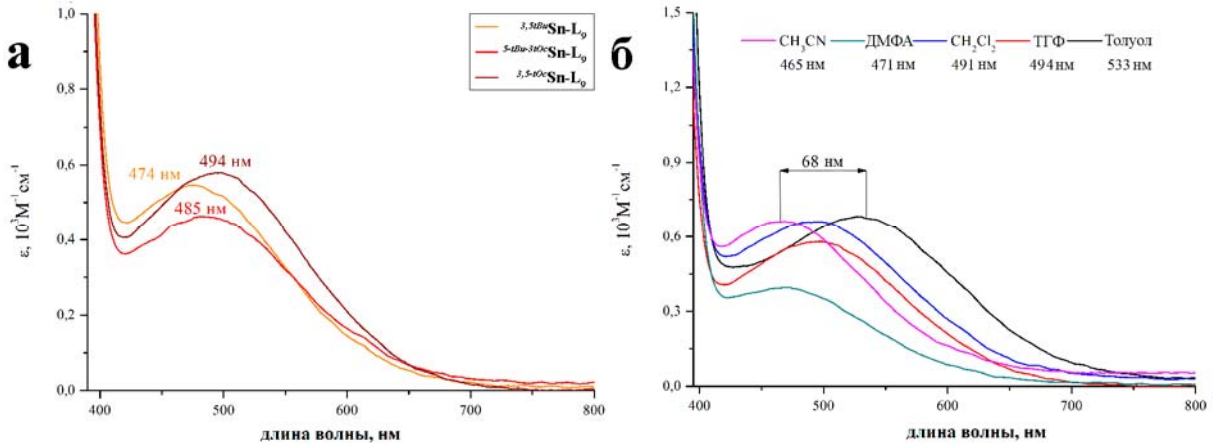


Рисунок 2. 30. Электронные спектры поглощения: а - серия комплексов с **L$_9$** на основе 3,5-замещенных *о*-бензохинонов в тетрагидрофуране C = $5\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$; б - серия спектров в различных растворителях для соединения $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**.

В данном разделе работы, была опробована стратегия управления энергией переноса заряда путём модификации донорного фрагмента. Установлено, что усиление донорных свойств лиганда за счёт введения объёмных алкильных заместителей закономерно приводит к батохромному

сдвигу полосы поглощения. Полученные результаты определяют перспективность дальнейшего развития данного подхода с использованием лигандов и заместителей с ещё более выраженными донорными характеристиками для смещения полосы поглощения в ближнюю ИК-область.

2.2.5. Влияние природы акцепторного лиганда на энергию LL'CT [147]

Исходя из результатов, рассмотренных в главе 2.2.2. замена акцепторного лиганда может благоприятно влиять на изменение энергии электронного LL'CT перехода. В данном разделе мы будем следовать тому же подходу – варьировать акцепторный лиганд, только в данном случае будут использованы азотсодержащие лиганды другой природы - диазабутадиены (DAD) **L$_{17\text{-}20}$** и иминопиридины (imPy) (**L$_{21\text{-}24}$**).

Стратегия, обсуждаемая в литературном обзоре на примере комплексов никеля с диазабутадиеновыми лигандами, позволила предположить целесообразность использования данного подхода в случае изучаемых нами соединений олова. Однако в отличие от производных переходных металлов нам не удалось получить искомые бискатехолатные комплексы металла с N-арилзамещенными диазабутадиенами. По всей видимости высокое координационное число атома олова, которое диктует октаэдрическую геометрию координационного узла, в случае арильных заместителей в DAD-лигандах приводит к высокому стерическому напряжению, которое препятствует образованию соответствующих соединений. Тем не менее, была найдена альтернатива и нам удалось синтезировать донорно-акцепторные комплексы с использованием N-алкильных дииминов. В ходе выполнения данной работы были синтезированы гетеролептические комплексы олова(IV) на основе бис(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)олова(IV) и четырёх различных диазабутадиеновых лигандов, различающихся объёмом N-заместителей (изопропил, *трет*-бутил, циклогексил и адамантил). Синтез проводили взаимодействием исходного эфирата олова с соответствующим диазабутадиеном в диэтиловом эфире (Схема 2.10).

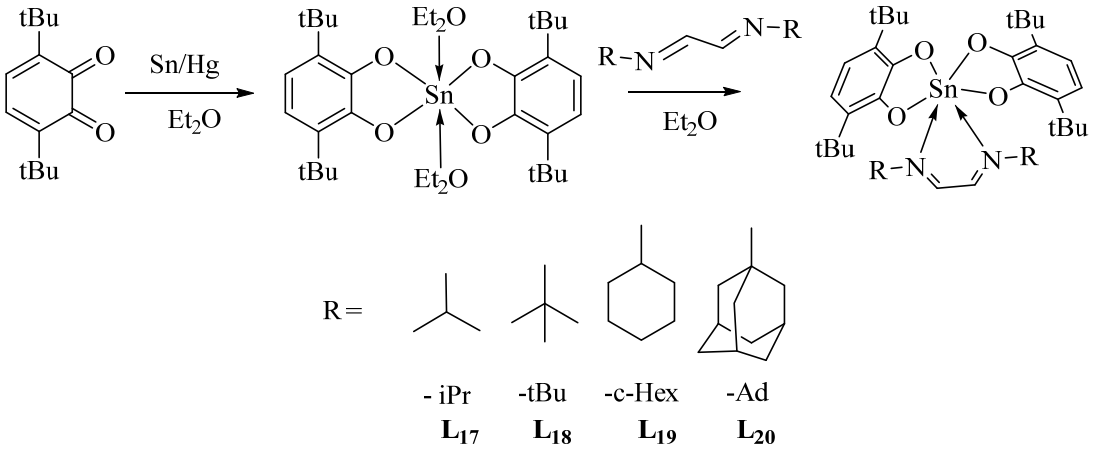


Схема 2. 10.

Реакция протекает с высокими выходами (~90%) и приводит к образованию тёмно-синих кристаллических соединений **Sn-L$_{17-20}$**. Все полученные комплексы устойчивы на воздухе в твёрдом состоянии, однако в донорных растворителях (тетрагидрофуран, диметилформамид) происходит полное вытеснение диазабутадиенового лиганда из координационной сферы олова, что сопровождается разложением комплексов. Комплекс **Sn-L$_{18}$** был получен и охарактеризован ранее [135], однако в рамках данной работы синтез был воспроизведен, для установления влияния природы заместителей на спектральные характеристики конечных производных.

Соединения **Sn-L$_{17}$**, **Sn-L$_{19}$**, **Sn-L$_{20}$** были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.31).

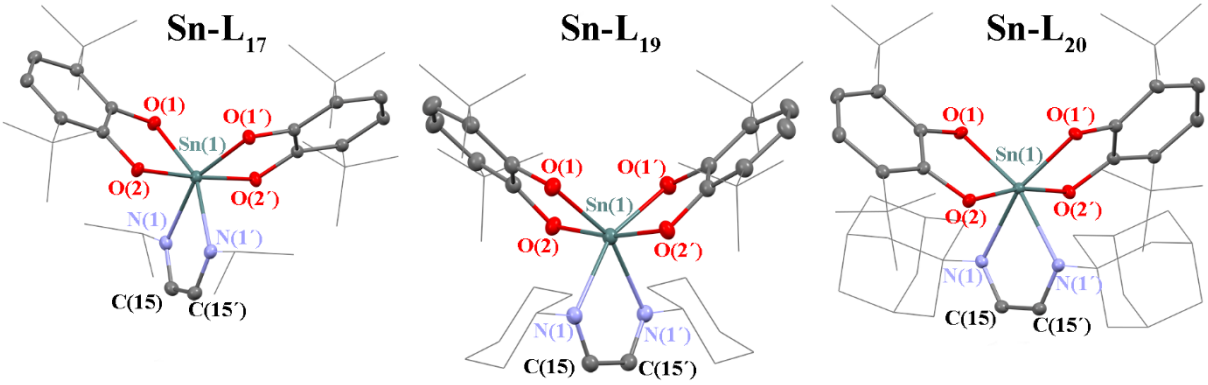


Рисунок 2. 31. Молекулярные структуры комплексов **Sn-L$_{17}$**, **Sn-L$_{19}$** и **Sn-L$_{20}$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Все соединения кристаллизуются в орторомбической пространственной группе *Pccn*. Атом олова(IV) в каждом комплексе имеет искажённое октаэдрическое координационное окружение, катехолатные фрагменты имеют *цис*-конфигурацию по отношению к N-содержащему лиганду. Длины связей, а также углы приведены в таблице П7. Длины связей N(1)-C(15) в фрагментах диазабутадиена (1.271(2) Å, 1.274(3) Å, 1.271(2) Å (для **Sn-L$_{17}$**, **Sn-L$_{19}$**, **Sn-L$_{20}$** соответственно) и C(15)-C(15A) (1.483(4) Å, 1.489(5) Å, 1.478(4) Å для **Sn-L$_{17}$**, **Sn-L$_{19}$**, **Sn-L$_{20}$** соответственно) довольно близки к значениям в некоординированном лиганде [172].

Электронные спектры поглощения растворов комплексов **Sn-L$_{17-20}$** в толуоле характеризуются слабоинтенсивными полосами в видимой и ближней ИК-области (Рисунок 2.32).

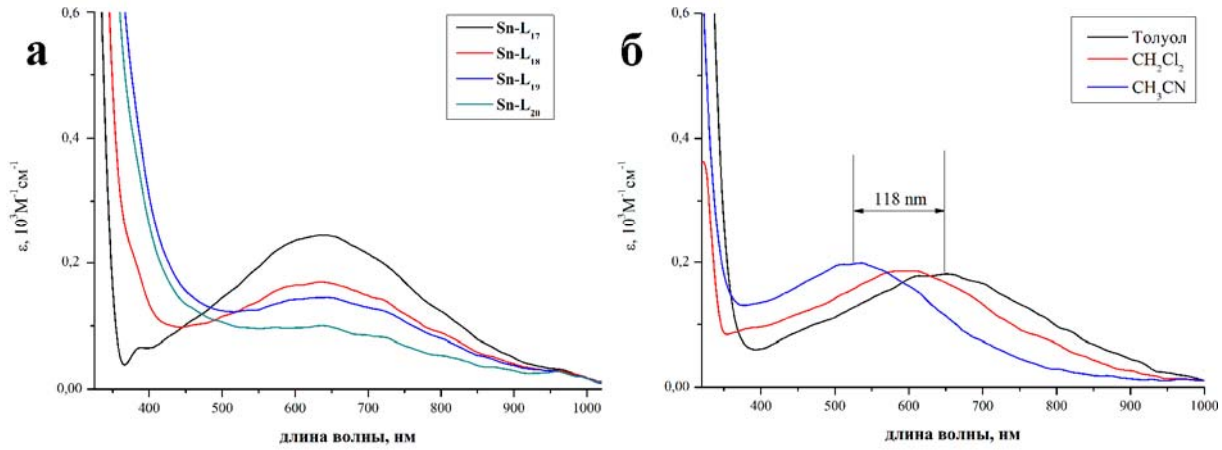


Рисунок 2. 32. Электронные спектры поглощения: а - для серии комплексов **Sn-L$_{17-20}$** в толуоле, С = $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$; б - серия спектров в различных растворителях для соединения **Sn-L$_{19}$**.

Исходя из электронных спектров поглощения можно сказать, что введение в координационную сферу олова диазабутадиеновых лигандов действительно существенно повлияло на положение максимума полосы поглощения (630 нм), сдвиг составил более чем 100 нм относительно комплексов с лигандами **L$_8$-L$_{16}$**. С увеличением объема N-заместителей планомерно снижается коэффициент экстинкции, однако положение максимума полосы поглощения остается практически неизменным. Коэффициент экстинкции полученных комплексов примерно в четыре раза меньше, чем у комплексов с производными фенантролина. Уменьшение полярности растворителя приводит к батохромному сдвигу полосы LL'CT от 530 нм в ацетонитриле до 648 нм в толуоле, что свидетельствует об отрицательном сольватохромизме. Это указывает на уменьшение дипольного момента молекулы в возбуждённом состоянии и подтверждает LL'CT природу наблюдаемого электронного перехода.

Электрохимические свойства комплексов **Sn-L$_{17-20}$** были изучены методом циклической вольтамперометрии в дихлорметане в атмосфере аргона (Рисунок 2.33, таблица 2.8).

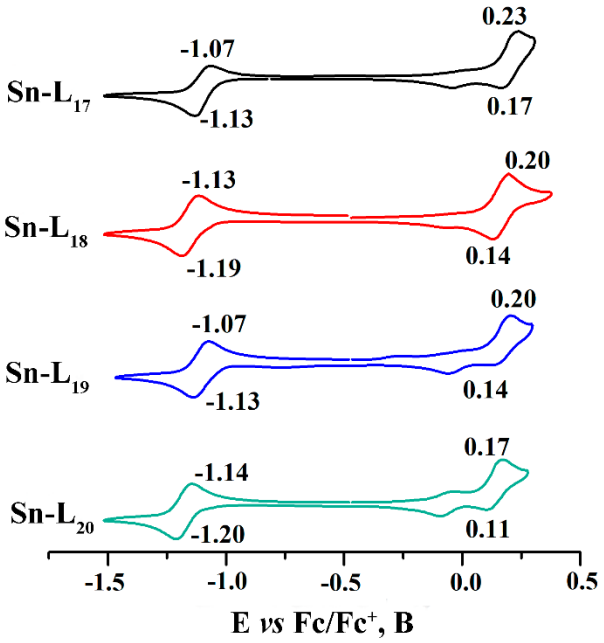


Рисунок 2. 33. Циклическая вольтамперограмма комплексов **Sn-L$_{17-20}$** (электрод GC, Ag/AgCl/KCl, 0.2 M Bu_4NClO_4, CH_2Cl_2, C=2 ммоль·л$^{-1}$, V=0.2 В·с$^{-1}$, Ar). Были внесены поправки на Fc/Fc^+ пару в качестве стандарта.

Таблица 2.8. Окислительно-восстановительные потенциалы соединений **Sn-L$_{17-20}$** в дихлорметане при 20 °C относительно Fc/Fc^+, энергия граничных орбиталей и значение энергетического зазора ВЗМО-НСМО (ΔE), полученные из данных циклической вольтамперометрии.

Комплекс	$E_{1/2}$ (red)$_1$, В	$E_{1/2}$ (ox)$_1$, В	E(НСМО), эВ	E(ВЗМО), эВ	ΔE, эВ
Sn-L$_{17}$	-1.10 (-1.05)	0.20 (0.15)	-3.70[a] -4.05[b] -3.70[c]	-5.00[a] -5.25[b] -5.25[c]	1.30 1.20 1.55
Sn-L$_{18}$	-1.16 (-1.07)	0.17 (0.10)	-3.64[a] -4.03[b] -3.57[c]	-4.97[a] -5.20[b] -5.23[c]	1.33 1.17 1.66
Sn-L$_{19}$	-1.10 (-1.02)	0.17 (0.11)	-3.69[a] -4.08[b] -3.68[c]	-4.96[a] -5.21[b] -5.18[c]	1.27 1.13 1.50
Sn-L$_{20}$	-1.17 (-1.12)	0.14 (0.09)	-3.62[a] -3.98[b] -3.44[c]	-4.95[a] -5.19[b] -5.15[c]	1.31 1.21 1.71

[a] $E_{ВЗМО} = -(4.8 + E_{red1})$, $E_{НСМО} = -(4.8 + E_{ox1})$; [b] $\Delta E = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$; [c] $E_{ВЗМО} = -(E_{onset,Ox} + 5.1)$ эВ, $E_{НСМО} = -(E_{onset,Red} + 5.1)$ эВ.

Для всех соединений характерен один обратимый процесс окисления, соответствующий окислению катехолатных лигандов. Восстановление диазабутадиенового фрагмента также протекает обратимо, что свидетельствует о стабильности образующегося анион-радикала. Потенциалы окисления варьируются в интервале 0.14-0.20 В, потенциалы восстановления – от -

1.10 до -1.17 В. Электрохимическая щель ВЗМО-НСМО для комплексов **Sn-L$_{17-20}$** составляет 1.27 - 1.33 эВ, что на 0.4-06 эВ меньше большинства полученных ранее комплексов **Sn-L$_{6-14}$**. Данные, полученные в рамках квантово-химических расчетов, хорошо согласуются с экспериментальными данными и имеют схожий характер с ранее рассмотренные комплексами, более подробно приведены в статье [147].

Таким образом, с одной стороны, по сравнению с традиционными азотсодержащими лигандами (бипиридином и фенантролином) диазабутадиеновые акцепторы позволяют существенно снизить энергию переноса заряда, однако с другой стороны, их использование при водит к значительному снижению коэффициента экстинкции. В попытке снизить стерическое напряжение мы перешли к серии имеющих различные N-фенильные заместители иминопиридиновых лигандов **L$_{21-24}$**, занимающих промежуточное положение между бипиридинами и диазабутадиенами как по строению, так и по акцепторныи свойствам. Примечательно, что в отличие от диазабутадиенов использование иминопиридинов позволяет синтезировать соответствующие бискатехолатные комплексы олова содержащие арильные заместители у иминного атома азота. Это, в свою очередь, предоставляет дополнительный инструмент для тонкой настройки электронных характеристик лиганда и введения дополнительных хромофорных групп.

Получение комплексов **Sn-L$_{21-24}$** проводили аналогично вышеописанному синтетическому подходу с замещением эфирных лигандов в координационной сфере металла, представленному на схеме 2.6. Все полученные соединения устойчивы на воздухе в твёрдом состоянии. Подобно диазабутадиеновым производным **Sn-L$_{17-20}$**, соединения с иминопиридиновыми лигандами в донорных растворителях (ТГФ, ДМФА) разлагаются с вытеснением иминопиридинового лиганда из координационной сферы олова. Комплекс **Sn-L$_{22}$** частично разлагается в тетрагидрофуране и полностью в ДМФА. Для комплексов характерно распределение длин связей вокруг металлоцентра, подобное тому, что наблюдалось в ранее рассмотренных комплексах, длины связей и углы приведены в таблице П8. Комплекс **Sn-L$_{23}$** кристаллизуется в виде двух полиморфных модификаций: серых пластин (моноклинная сингония, пространственная группа *P2/c*) и жёлто-коричневых игл (тетрагональная сингония, пространственная группа *I4/a*) (Рисунок 2.34). Полиморфы различаются ориентацией нитрофенильного фрагмента относительно плоскости N–C–C–N. В пластинчатой модификации угол между плоскостью нитрофенильного заместителя и плоскостью иминопиридинового фрагмента составляет 32.20°, тогда как в игольчатой модификации этот угол равен 65.46°, причём нитрогруппа выходит из плоскости фенильного кольца. Для пластинчатого полиморфа наблюдается двугранный угол между катехолатными лигандами 68.83°, в то время как для игольчатого 78.86°. Для игольчатого

полиморфа наблюдаются диэдральные углы между катехолатом и диимином 72.86° и 80.21°, а для пластинчатого 81.86° и 85.94°.

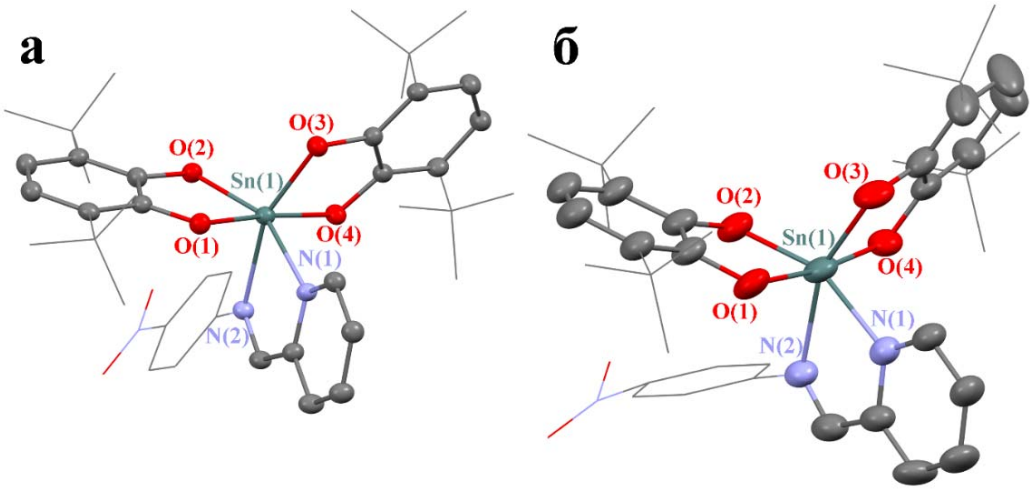


Рисунок 2.34. Молекулярная структура комплекса **Sn-L$_{23}$** (а – структура пластинчатого полиморфа, б - структура игольчатого полиморфа). Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Двугранный угол для комплекса **Sn-L$_{21}$** между двумя катехолатными лигандами составляет 78.37°, а углы между плоскостями катехолатов и иминопиридинового лиганда равны 72.32° и 78.62°. Двугранный угол между плоскостями катехолатных лигандов составляет для комплекса **Sn-L$_{24}$** 85.95°, а углы между катехолатами и иминопиридиновым фрагментом существенно различаются и равны 69.14° и 87.91° (Рисунок 2.35).

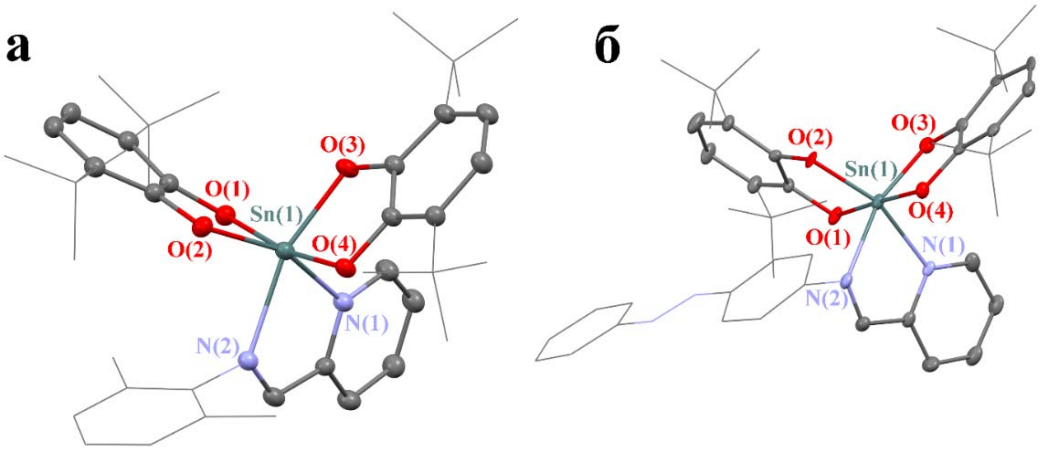


Рисунок 2. 35. Молекулярные структуры комплексов **Sn-L$_{21}$** (а) и **Sn-L$_{24}$** (б). Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Двугранные углы между катехолатами и дииминовым лигандом в основном остаются в том же диапазоне значений, что и для комплексов с симметричными дииминами. Однако в большинстве случаев наблюдается увеличение угла между двумя катехолатными лигандами (за

исключением пластинчатого полиморфа комплекса **Sn-L$_{23}$)**, что вероятнее всего связано с несимметричной структурой иминопиридина.

Электронные спектры поглощения растворов комплексов **Sn-L$_{21-24}$** в толуоле демонстрируют широкие полосы поглощения в ближней УФ-области (338–379 нм), соответствующие π–π*-переходам в ароматических соединениях (Рисунок 2.36, а).

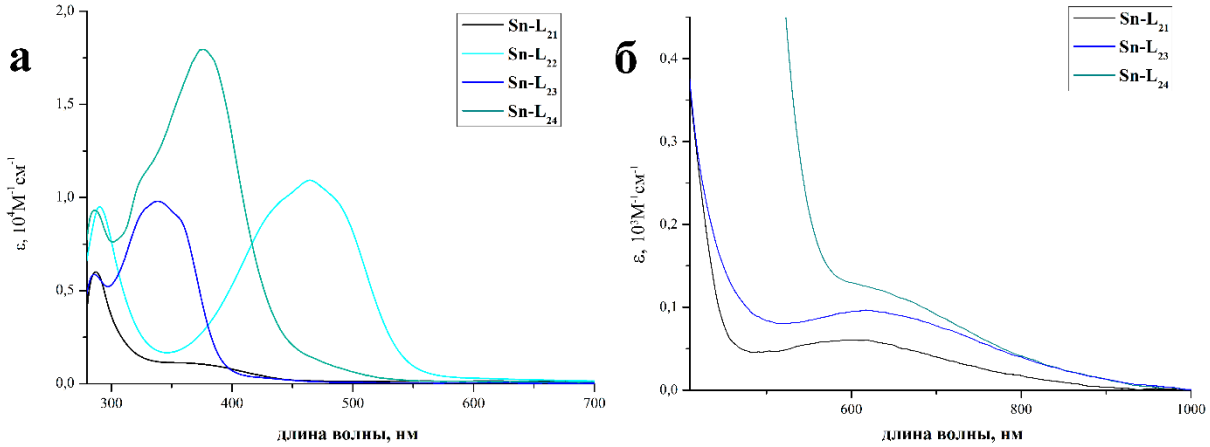


Рисунок 2. 36. Электронные спектры поглощения: а – серия комплексов **Sn-L$_{21-24}$** в растворе толуола, С = 2.5·10^{-4} моль·л$^{-1}$ для **Sn-L$_{21-23}$**, С = 1·10^{-4} моль·л$^{-1}$ для **Sn-L$_{24}$**; б- серия комплексов **Sn-L$_{21}$**, **Sn-L$_{23}$** и **Sn-L$_{24}$** в толуоле С = 2.9·10^{-3} моль·л$^{-1}$.

Растворы комплексов **Sn-L$_{22}$** и **Sn-L$_{24}$** имеют яркую красно-оранжевую окраску, причём для **Sn-L$_{22}$** наблюдается полоса поглощения в видимой области при 463 нм (при концентрации 1·10^{-4} моль·л$^{-1}$). При более высоких концентрациях (~3·10^{-3} моль·л$^{-1}$) для комплексов **Sn-L$_{21}$**, **Sn-L$_{23}$** и **Sn-L$_{24}$** становятся различимы дополнительные полосы поглощения при 602, 610 и 620 нм соответственно, которые выходят плечом к основному интенсивному поглощению (Рисунок 2.36, б). В данном случае наблюдается незначительный сольватохромный сдвиг, оценённый на примере комплекса **Sn-L$_{22}$** (около 15 нм в паре растворителей толуол-CH_2Cl_2).

Интересно, что растворы **Sn-L$_{21}$** и **Sn-L$_{23}$** практически бесцветны, тогда как кристаллы этих комплексов имеют тёмно-коричневую окраску. В спектрах твёрдых образцов (в вазелиновом масле) для всех комплексов **Sn-L$_{2Sn-L24}$** наблюдается выраженное поглощение в видимой и ближней ИК-области с максимумами при 585, 533, 571 и 416 нм соответственно (Рисунок 2.37). Интенсивная окраска кристаллических образцов по сравнению с практически бесцветными растворами для некоторых комплексов можно объяснить наличием межмолекулярных контактов между донорными и акцепторными лигандами соседних молекул в кристаллической упаковке, что и приводит к возникновению межмолекулярного переноса заряда.

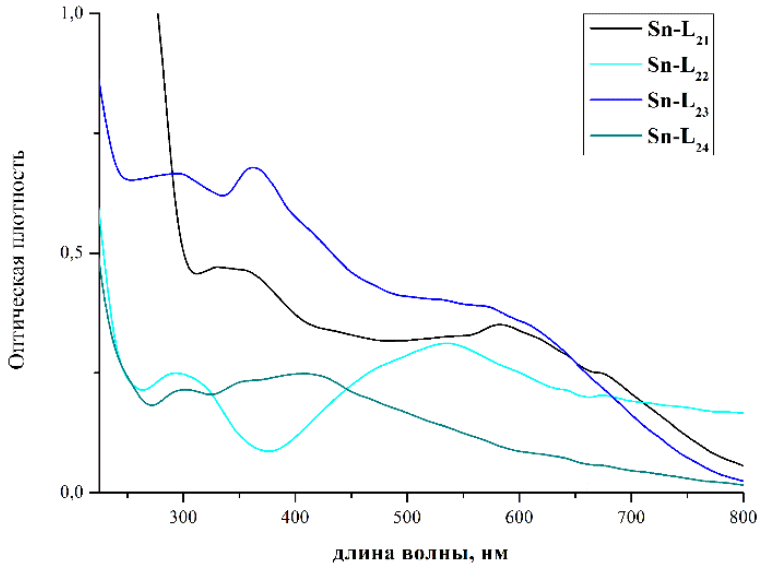


Рисунок 2. 37. Электронные спектры поглощения, зарегистрированные с суспензии в вазелиновом масле для комплексов **Sn-L21-24**.

Электрохимические свойства комплексов **Sn-L21-L24** были изучены методом циклической вольтамперометрии в дихлорметане в атмосфере аргона (Рисунок 2.38, таблица 2.9).

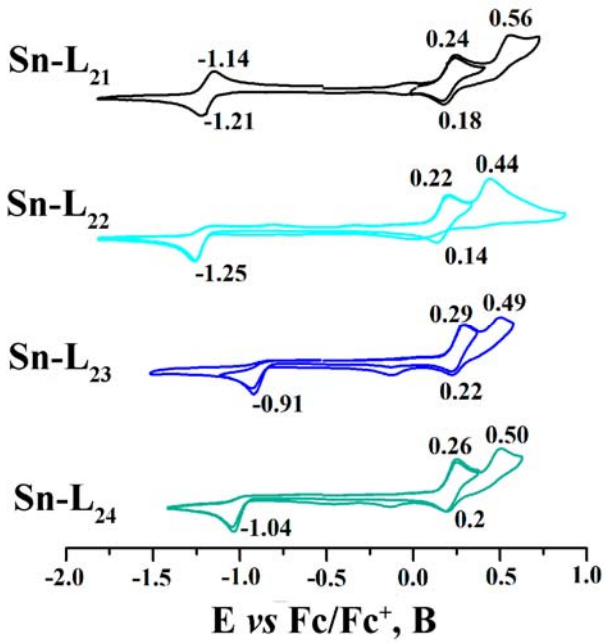


Рисунок 2. 38. Циклическая вольтамперограмма комплексов **Sn-L21-24** (электрод GC, Ag/AgCl/KCl, 0.2 M Bu_4NClO_4, CH_2Cl_2, C= 2 ммоль·л$^{-1}$, V=0.2 В·с$^{-1}$, Ar). Были внесены поправки на Fc/Fc^+ пару в качестве стандарта.

Таблица 2.9. Окислительно-восстановительные потенциалы соединений **Sn-L21-24** в дихлорметане при 20 °C относительно Fc/Fc^+, энергия граничных орбиталей и значение

энергетического зазора ВЗМО-НСМО (ΔE), полученные из данных циклической вольтамперометрии и расчетов DFT.

Комплекс	$E_{1/2}(red)_1$, В	$E_{1/2}(ox)_1$, В	E(НСМО), эВ	E(ВЗМО), эВ	ΔE, эВ
Sn-L$_{21}$	-1.17 (-1.14)	0.21 (0.13)	-3.63[a] -3.96[b] -3.57[c]	-5.01[a] -5.23[b] -5.14[c]	1.38 1.27 1.57
Sn-L$_{22}$	-1.20 (-1.17)	0.18 (0.11)	-3.60[a] -3.93[b] -3.34[c]	-4.98[a] -5.21[b] -5.01[c]	1.38 1.28 1.67
Sn-L$_{23}$	-0.87 (-0.83)	0.25 (0.20)	-3.93[a] -4.27[b] -3.92[c]	-5.05[a] -5.30[b] -5.34[c]	1.12 1.03 1.42
Sn-L$_{24}$	-0.98 (-0.95)	0.23 (0.17)	-3.82[a] -4.15[b] -3.67[c]	-5.02[a] -5.27[b] -5.12[c]	1.21 1.12 1.45

[a] $E_{ВЗМО} = -(4.8 + E_{red1})$, $E_{НСМО} = -(4.8 + E_{ox1})$; [b] $\Delta E = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$; [c] $E_{ВЗМО} = -(E_{onset,Ox} + 5.1)$ эВ, $E_{НСМО} = -(E_{onset,Red} + 5.1)$ эВ.

Для всех соединений характерны два процесса окисления: первый является электрохимически обратимым и соответствует последовательному окислению катехолатных лигандов, второй - необратим. Восстановление иминопиридинового фрагмента в комплексах **Sn-L$_{22}$-L$_{24}$** приводит к образованию нестабильного анион-радикала, процесс является необратимым. Исключение составляет комплекс **Sn-L$_{21}$**, для которого восстановление протекает обратимо. Потенциалы восстановления комплексов **Sn-L$_{23}$** и **Sn-L$_{24}$** существенно сдвинуты в область положительных значений (-0.87 и -0.98 В соответственно) по сравнению с **Sn-L$_{21}$** и **Sn-L$_{22}$** (-1.17 и -1.20 В), что объясняется присутствием акцепторных нитро- и азогрупп в ароматических заместителях иминопиридинового лиганда. Электрохимическая щель ВЗМО-НСМО для комплексов **Sn-L$_{21}$-L$_{24}$** варьируется от 1.12 до 1.38 эВ.

Проведенные квантово-химические расчеты в полной мере позволили понять природу наблюдаемых электронных спектров. Квантово-химические расчёты выполнены методом функционала плотности (DFT) с использованием функционала PBE0 и полного электронного базиса Jorge DZP-DKH. Оптимизированные геометрии хорошо согласуются с экспериментальными данными (максимальное отклонение длин связей не превышает 0.02 Å). Анализ граничных орбиталей показывает, что для всех комплексов **Sn-L$_{21}$-L$_{24}$** ВЗМО локализованы на катехолатных донорных фрагментах (два близких по энергии уровня, распределённых по одному или другому катехолатному лиганду), тогда как НСМО и НСМО+1 локализованы на акцепторном иминопиридиновом лиганде (Рисунок 2.39).

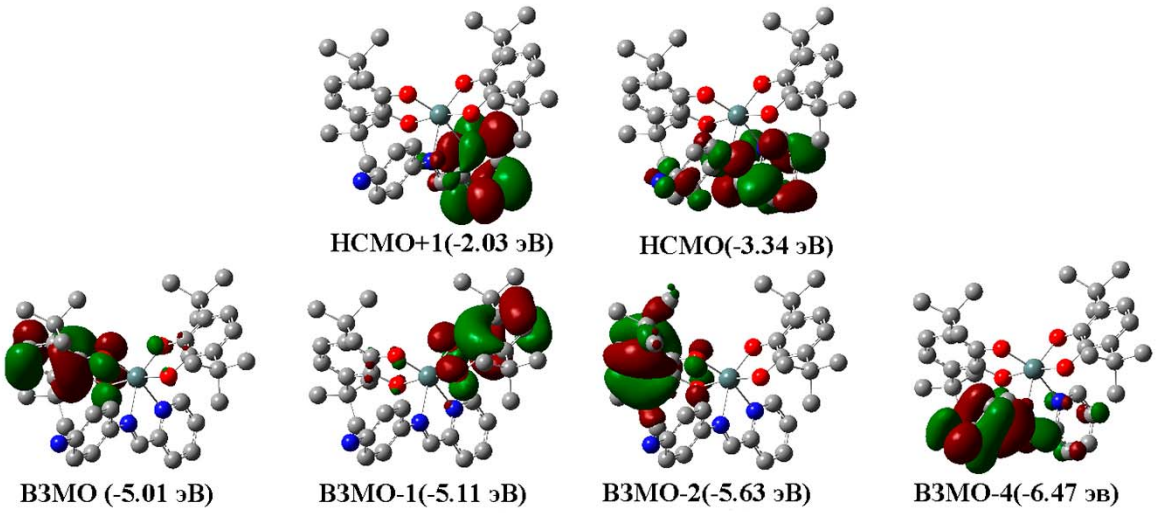


Рисунок 2. 39. Вид молекулярных орбиталей для комплекса **Sn-L$_{22}$**.

Ключевое отличие комплекса **Sn-L$_{21}$** от других (**Sn-L$_{22-24}$**) заключается в отсутствии делокализации НСМО на N-фенильный фрагмент из-за его ортогонального положения относительно плоскости иминопиридинового фрагмента. Для комплексов **Sn-L$_{22}$-L$_{24}$** наблюдается делокализация НСМО по всей сопряжённой системе дииминового лиганда, что объясняет различия в электрохимическом восстановлении этих соединений. Наличие акцепторных нитро- и азозаместителей в N-фенильном кольце иминопиридина в **Sn-L$_{23}$** и **Sn-L$_{24}$** существенно понижает энергию НСМО, что проявляется в сдвиге потенциалов восстановления и сужении электрохимической щели.

Методом TDDFT (CAM-B3LYP/Jorge DZP-DKH) рассчитаны вертикальные электронные переходы (Таблица 2.10). Полученные значения находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными спектрами поглощения. Переходы между граничными орбиталями для комплексов **Sn-L$_{21}$-L$_{24}$** соответствуют длинноволновой полосе малой интенсивности. Полоса при 470 нм для комплекса **Sn-L$_{22}$** отвечает переносу заряда между донорным катехолатом и акцепторным иминопиридиновым лигандом с участием более глубоких ВЗМО-орбиталей. Интенсивное поглощение вблизи 400 нм для комплексов **Sn-L$_{21}$**, **Sn-L$_{22}$** и **Sn-L$_{24}$** характеризует внутрилигандный перенос заряда между N-арильным фрагментом и акцепторным иминопиридиновым скелетом. Комплекс **Sn-L$_{24}$** имеет дополнительную вакантную орбиталь (НСМО+1, –2.58 эВ), активную в формировании электронного спектра поглощения, благодаря наличию азохромофора.

Таблица 2.10. Рассчитанные вертикальные электронные переходы в оптимизированных комплексах **Sn-L$_{21-24}$** по данным TD-DFT CAM-B3LYP/Jorge DZP-DKH в газовой фазе.

Комплекс	λ, нм	Энергия, эВ	Сила осциллятора	Основной переход
Sn-L$_{21}$	639.1	1.94	0.0032	ВЗМО → НСМО (0.67)
	632.5	1.96	0.0029	ВЗМО-1 → НСМО (0.67)
	383.5	3.23	0.0174	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.69)
	371.5	3.34	0.0665	ВЗМО-4 → НСМО (0.62)
Sn-L$_{22}$	634.8	1.95	0.0011	ВЗМО → НСМО (0.70)
	600.8	2.06	0.0027	ВЗМО-1 → НСМО (0.70)
	437.6	2.83	0.0118	ВЗМО-2 → НСМО (0.70)
	399.3	3.11	0.4596	ВЗМО-4 → НСМО (0.68)
	363.5	3.41	0.0122	ВЗМО-1 → НСМО+1 (0.67)
Sn-L$_{23}$	710.8	1.74	0.0007	ВЗМО → НСМО (0.70)
	653.6	1.90	0.0022	ВЗМО-1 → НСМО (0.70)
	482.4	2.57	0.0011	ВЗМО-2 → НСМО (0.70)
	454.1	2.73	0.0005	ВЗМО-3 → НСМО (0.70)
Sn-L$_{24}$	691.8	1.79	0.0007	ВЗМО → НСМО (0.70)
	640.8	1.93	0.0030	ВЗМО-1 → НСМО (0.70)
	471.7	2.63	0.0024	ВЗМО-2 → НСМО (0.70)
	373.5	3.30	0.6758	ВЗМО-4 → НСМО (0.52)
	371.4	3.34	0.3220	ВЗМО-1 → НСМО+2 (0.47)

Таким образом, подводя итог первым двум разделам, можно сделать некоторые выводы об оптимальной геометрии координационного узла для комплексов олова (IV), в которых реализуется перенос заряда лиганд-лиганд. Во-первых, катехолатные лиганды могут быть *цис*-расположены друг относительно друга и дииимнового фрагмента. *Транс*-расположение донорного и акцепторного хлорирующих лигандов не приводит к увеличению коэффициентов экстинкции соответствующих электронных переходов в октаэдрических комплексах. Во-вторых, использование хлорирующих диаминовых акцепторов вместо монодентатные лигандов позволяет не только снизить энергию переноса заряда и повысить силу осциллятора, но и химически стабилизирует конечные комплексы элементов. В-третьих, наиболее эффективными хромофорами представляются комплексы содержащие лиганды фенантролинового типа, тогда как для соединений, содержащих диазабутадиеновые и иминопиридиновые лиганды, LL'CT переходы имеют низкую интенсивность. Использование иминопиридинов приводит к существенному увеличению угла между двумя катехолатными дианионами, оптимальным значением для которого вероятно следует считать 70°, характерный для производных с фенантролином и его расширенными аналогами.

2.3. Синтез, особенности строения и спектральные характеристики комплексов с дитопными лигандами [148].

Опираясь на данные литературного обзора, новое направление развития химии LL'CT хромофоров представляют биядерные комплексы, так как они обладают всеми преимуществами моноядерных комплексов, но еще имеют возможность дополнительной настройки их свойств за счет функционального мостикового фрагмента. В рамках данной работы мы также уделили внимание этому подходу.

Синтезированы биядерные комплексы на основе бисиминопиридиновых лигандов с различными мостиковыми фрагментами и бискатехолата германия. Комплексы были получены взаимодействием 3,6-Cat_2Ge с половиной эквивалента соответствующего бисиминопиридина. После смешения реагентов при медленном охлаждении реакционной смеси наблюдается осаждение мелкокристаллических порошков красно-коричневого цвета. Комплексы представляют собой биядерные соединения, в которых каждый бискатехолат германия(IV) связаны между собой посредством бисиминопиридина. Полученные комплексы устойчивы на воздухе и характеризуются низкой растворимостью в большинстве органических растворителей.

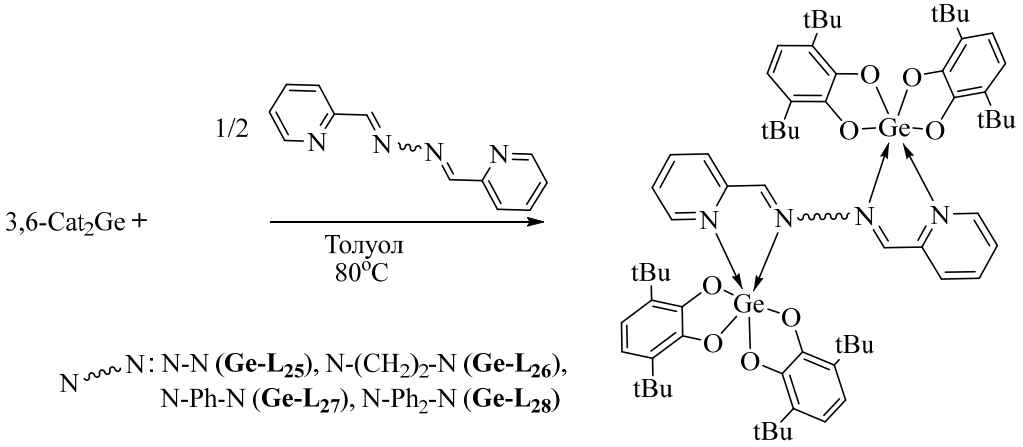


Схема 2. 11.

Для комплекса **Ge-L_{27}** были получены кристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа. Согласно данным рентгеноструктурного анализа комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P2₁/n* в виде сольвата $[36Cat_2Ge]_2L_{27}\cdot 3$толуол с кристаллографически уникальной молекулой комплекса в ассиметричной части элементарной ячейки, лежащей на центре инверсии. Таким образом, центры германия в **Ge-L_{27}** являются энантиомерами. Центральный атом германия в гексакоординированном комплексе **Ge-L_{27}** обладает искажённой псевдооктаэдрической геометрией, формируемой четырьмя атомами кислорода катехолатных лигандов и двумя атомами азота имино-пиридинового мостика (Рисунок

2.40). Два октаэдрических фрагмента O_4GeN_2 располагаются по разные стороны от плоскости, образованной центральным шестичленным циклом мостикового лиганда. Терминальные имино-пиридиновые фрагменты повёрнуты относительно этой плоскости на угол 77.3(2) °.

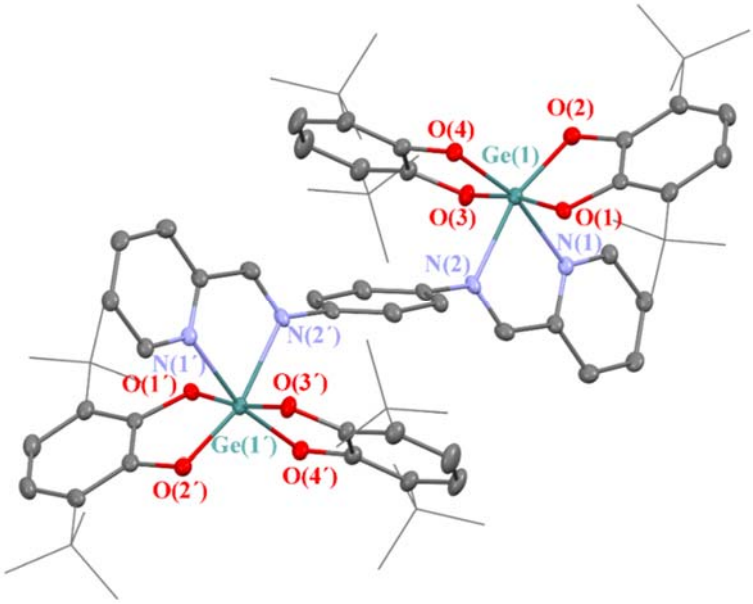


Рисунок 2. 40. Молекулярная структура комплекса **Ge-L$_{27}$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Длины связей Ge-O в комплексе **Ge-L$_{27}$** лежат в интервале 1.820(2) - 1.847(2) Å и являются типичными для производных бискатехолата германия (IV) с N-донорными лигандами [111, 134]. Межатомные расстояния Ge-N составляют 2.087(2) и 2.206(2) Å, что сопоставимо со структурно родственными комплексами германия [141]. Анализ геометрических параметров редокс-активных диоксоленовых лигандов, таких как длины связей C-O (1.366(3) – 1.379(3) Å) и C–C (1.377(5) – 1.407(4) Å) в шестичленных циклах, позволяет отнести их к дианионным катехолатам [137]. Благодаря симметрии, распределение длин связей в имино-пиридиновых фрагментах мостикового лиганда является идентичным. Длина иминной связи C=N (1.267(4) Å) сопоставима с ранее опубликованными значениями [173].

К сожалению, комплексы имеют достаточную растворимость для получения надежных спектров только в ДМФА (Рисунок 2.41). Электронные спектры поглощения, записанные в растворе ДМФА демонстрируют полосы поглощения на границе ближней УФ- и видимой областей (434 нм для **Ge-L$_{25}$**, 407 нм для **Ge-L$_{26}$**, 388 нм для **Ge-L$_{27}$**, 447 нм для **Ge-L$_{28}$**). Для комплексов **Ge-L$_{25}$** и **Ge-L$_{26}$** наблюдаются очень слабые полосы поглощения, тогда как для **Ge-L$_{27}$** и **Ge-L$_{28}$** более интенсивные.

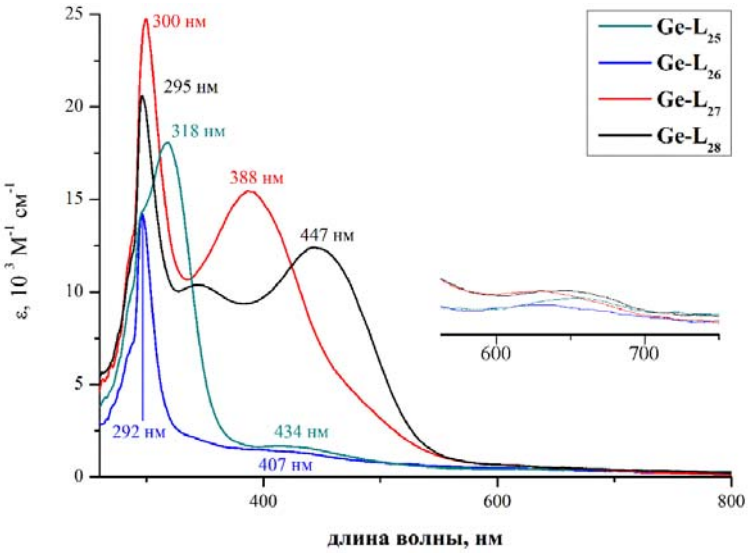


Рисунок 2. 41. Электронные спектры поглощения для серии комплексов **Ge-L$_{25-28}$** в растворе ДМФА, С = $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$.

Для выяснения природы наблюдаемых переходов были проведены расчёты методом TD-DFT, согласно которым низкоинтенсивные полосы в диапазоне 400-450 нм для всех комплексов **Ge-L$_{25-28}$** возникают за счёт LL'CT-переноса заряда между ВЗМО, имеющими диоксоленовый характер, и НСМО имино-пиридинового мостика. Для соединений **Ge-L$_{27}$** и **Ge-L$_{28}$** эти полосы перекрываются с интенсивными полосами иной природы. Эти сильные поглощения вызваны π-π^* переносом заряда внутри имино-пиридинового лиганда (внутрилигандный перенос заряда) и включают низколежащие орбитали ВЗМО-8 и НСМО. Появление этих переходов стало возможным благодаря наличию ароматических бензольных колец в лигандном каркасе. При более детальном изучении спектров были выявлены низкоинтенсивные широкие полосы в области 600-750 нм для комплексов **Sn-L$_{26-28}$**, что соответствует переносу с ВЗМО катехолатных фрагментов на НСМО имино-пиридина и подтверждается расчетами.

Комплексы рения(I) с бисиминопиридиновыми лигандами хорошо известны и проявляют низкоэнергетические полосы металл-лигандного переноса заряда (MLCT) в видимой области электронного спектра. Как биядерные, так и монометаллические имино-пиридиновые производные, содержащие в своём составе рений(I), могут представлять интерес с точки зрения люминесценции [174]. Два разных металлсодержащих фрагмента, например, германий и рений(I), координирующие один мостиковый бисиминопиридиновый лиганд, могли бы позволить получить соединение, совмещающее в себе два различных по природе хромофорных фрагмента - LL'CT и MLCT. При этом мостиковый лиганд выступал бы акцептором для двух разных по природе процессов переноса заряда. Это дает возможность создавать материалы с

широкополосным поглощением (панхроматические красители) и сложными редокс-свойствами, что открывает перспективы для их применения в оптоэлектронике, фототермической конверсии и молекулярной электронике.

По реакции, приведенной на схеме 2.12, нами был получен комплекс **Ge-L$_{25}$-Re**, содержащий в своем составе бискатехолат германия и фрагмент $Re(CO)_3Br$, координирующие бисиминопиридиновый лиганд **L$_{25}$**.

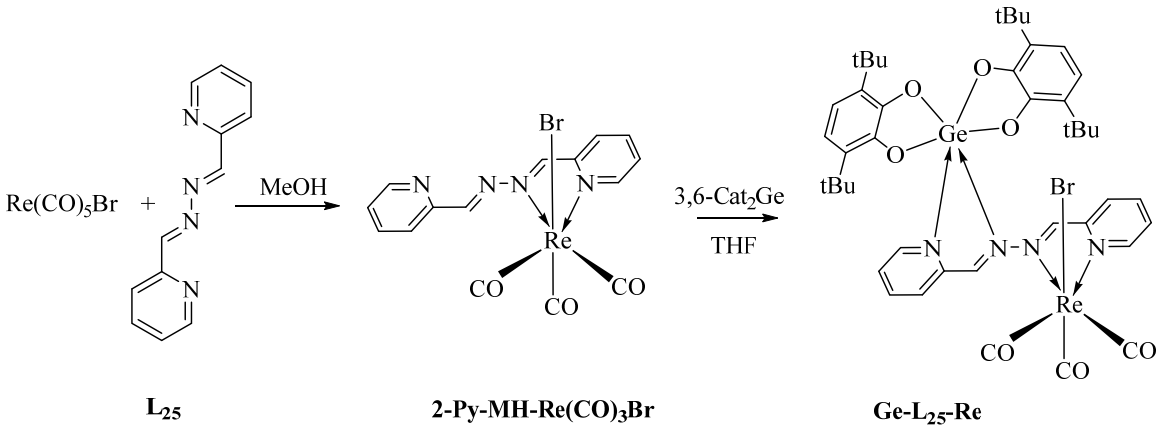


Схема 2. 12.

На первой стадии по известной методике получали производное рения с бисиминопиридином 2-Py-MH-$Re(CO)_3Br$ [175]. На второй стадии синтезировали комплекс смешением растворов 3,6-Cat_2Ge и 2-Py-MH-$Re(CO)_3Br$ в тетрагидрофуране. После двухдневного кипячения при концентрировании раствора в ТГФ выделили красный кристаллический продукт. Ввиду его низкой растворимости в большинстве органических растворителей для характеристики соединения использовали ИК-спектроскопию в вазелиновом масле, которая демонстрирует колебания, характерные для карбонильных групп (2029, 1935, 1920, 1911, 1877 см$^{-1}$), связанных с атомом рения. Полученные данные подтверждают успешное формирование целевого гетерометаллического комплекса и согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

Кристаллы комплекса пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены медленным охлаждением толуольного раствора. Элементарная ячейка комплекса содержит четыре молекулы, которые относятся к двум кристаллографически независимым типам (А и Б), каждый из которых представлен двумя эквивалентными молекулами. Молекула А приведена на рисунке 2.42. Оба металлоцентра имеют искажённое октаэдрическое окружение. Для германиевого центра наблюдается распределение гетероатомов, схожее с таковым для мономерных аналогов: три атома кислорода и один атом азота лежат в плоскости октаэдра, тогда как оставшиеся атомы кислорода и азота занимают аксиальные положения.

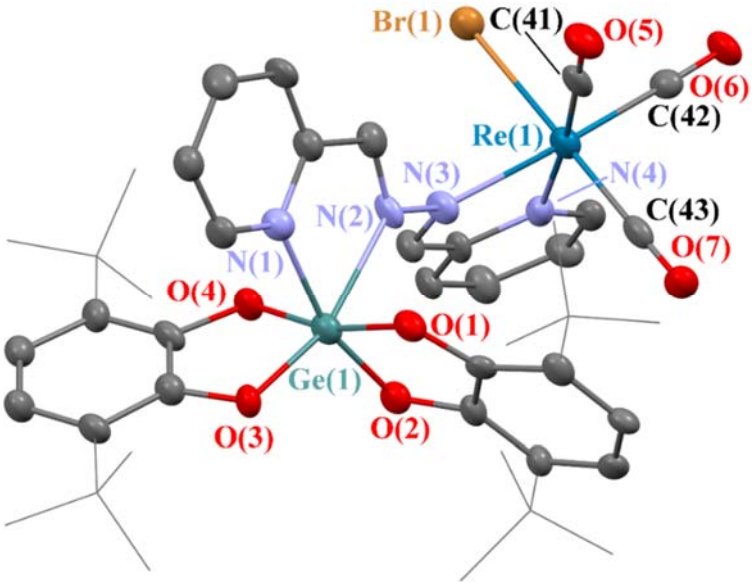


Рисунок 2. 42. Молекулярная структура комплекса **Ge-L$_{25}$-Re** (молекула А). Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

В случае рениевого центра вершины октаэдра заняты атомом галогена и атомом кислорода O7 (для молекулы А) или O14 (для молекулы Б), а в апикальных позициях находятся два атома кислорода от двух других карбонильных групп CO и атомы азота от имино-пиридинового фрагмента. Длины связей Ge-O в комплексе **Ge-L$_{25}$-Re** для обеих молекул лежат в интервале 1.807(7) - 1.841(7) Å и являются типичными для производных бискатехолата германия (IV) с N-донорными лигандами [113]. Координационные взаимодействия между атомами азота и германиевым центром составляют 2.109(9) Å и 2.251(3) Å для молекулы А и 2.134(8) Å и 2.292(8) Å для молекулы Б, данные связи лежат в области значений такого рода взаимодействий [141]. Анализ длин связей диоксоленовых фрагментов в обоих молекулах демонстрирует некоторый разброс значений (таблица П9), однако эти различия находятся в пределах ошибки.

Для количественного подтверждения степени окисления диоксоленовых лигандов был дополнительно использован метод расчета метрической степени окисления (MOS) [157]. Полученные значения MOS от -2.02±0.15 до -2.32±0.15 подтверждают, что лиганды находятся в дианионной форме. Структура свободного лиганда **L$_{25}$** была установлена ранее [176]. Расстояния связей N-N и C=N в димерном шиффовом основании четко указывают на их одинарный (1.413(1) Å) и двойной (1.266(1) Å) характер соответственно. В комплексе мы наблюдаем сходные расстояния N-N и C=N для обеих молекул в хелатах связанных с металлом, с единственным отличием в виде небольшого удлинения двойных связей (1.274(13) – 1.287(13) Å). Разница значений длин связей N-N в двух молекулах обращает на себя внимание, однако легко объясняется различием диэдральных углов между плоскостями, образованными терминальными имино-пиридиновыми фрагментами. Вокруг связи N-N происходит скручивание, что и влияет на

некоторые различия в структурных данных. В молекуле А, где связь N-N составляет 1.424(11), двугранный угол между указанными плоскостями составляет 49.95°. При этом наблюдается меньшее искажение геометрии вокруг германиевого центра: атомы кислорода O3 и O2 выходят из плоскости металлоцикла приблизительно на 0.3 Å, а двугранный угол между катехолатными фрагментами 70.47°. Карбонильные группы у рениевого центра выходят из плоскости металлоцикла на 0.390 Å и 0.526 Å. В молекуле Б наблюдается меньший угол скручивания: двугранный угол между иминопиридиновыми фрагментами мостикового лиганда составляет 44.14°, соответственно связь N-N короче. Для молекулы Б наблюдается обратная ситуация: наблюдается большее искажение германиевого центра (двугранный угол между катехолатами - 66.80°, атомы кислорода отклоняются от плоскости металлоцикла примерно на 0.415 Å) и меньшее искажение рениевого фрагмента (CO-группы выходят из плоскости металлоцикла на 0.325 Å и 0.447 Å).

Наличие двух различных металлических центров, обусловливающих разные по природе электронные переходы, должно приводить к появлению широких полос в электронных спектрах поглощения. К сожалению, полученный комплекс обладает чрезвычайно низкой растворимостью в большинстве доступных органических растворителей. Нам удалось зарегистрировать электронный спектр поглощения суспензии кристаллов в вазелиновом масле, который демонстрирует поглощение в УФ- и ближней ИК-областях, полностью перекрывая видимую область (Рисунок 2.43). Люминесцентными свойствами комплекс не обладает.

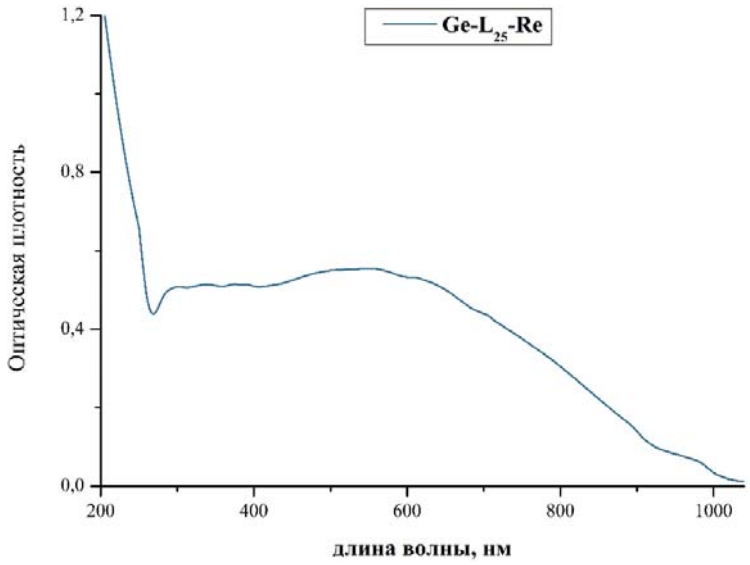


Рисунок 2. 43. Электронный спектр поглощения для суспензии комплекса **Ge-L$_{25}$-Re** в вазелиновом масле.

Поскольку электронные спектры поглощения биядерных комплексов не характеризуются интенсивным длинноволновым поглощением, мы решили использовать 2,2’-азобиспиридин,

который по своему строению схож с бисиминопиридинами, но является более сильным акцептором благодаря системе сопряжённых связей (энергия НСМО -2.53 эВ).

Неожиданно при взаимодействии бискатехолата германия с половиной эквивалента азобиспиридина в холодном растворе толуола был получен хорошо растворимый парамагнитный комплекс. Появление неспаренных электронов в синтезированном соединении объясняется протеканием процесса внутримолекулярного переноса двух электронов с донорных катехолатных лигандов на центральный акцепторный лиганд с образованием комплекса **Ge-L$_{29}$** (Схема 2.13).

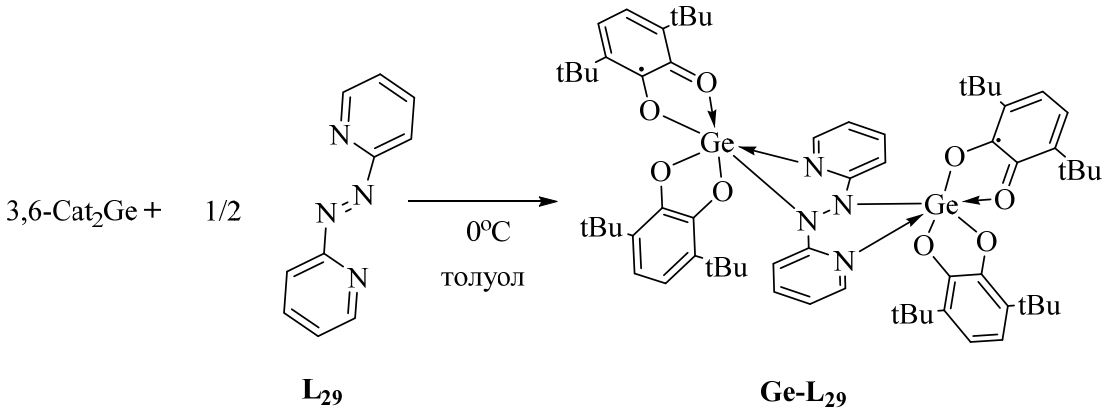


Схема 2. 13.

В отличии от ранее представленных аналогичных комплексов германия с бисиминопиридинами для соединения **Ge-L$_{29}$** триплетное состояние определяется как основное (S=1). Более того, триплетное состояние стабилизировано на 11.2 ккал/моль по отношению к синглетному состоянию (S=0), которое содержало бы четыре дианионных катехолатных лиганда и нейтральный азомостик. Комплекс **Ge-L$_{29}$** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ в виде сольвата [SQCatGe]$_2$abpy·2.5 толуола с кристаллографически уникальной молекулой комплекса в асимметричной части элементарной ячейки. Координационное число атомов германия в **Ge-L$_{29}$** равно шести, окружение комплексообразователя образовано четырьмя атомами кислорода диоксоленовых лигандов и двумя атомами азота азобиспиридина. В отличие от большинства комплексов с двумя разно-заряженными редокс-активными лигандами, для которых характерна делокализация электронной плотности и усреднение длин связей, в исследованном соединении наблюдается принципиально иная картина, свидетельствующая о чёткой локализации редокс-состояний. [104, 177]. Два SQ-лиганда находятся в *цис*-положении (Рисунок 2.44, а) по отношению к мостиковому азобиспиридиновому фрагменту. Распределение длин связей C-O и C-C однозначно указывает на дианионную природу одного диоксоленового лиганда и радикал-анионное состояние другого (Рисунок 2.44, б).

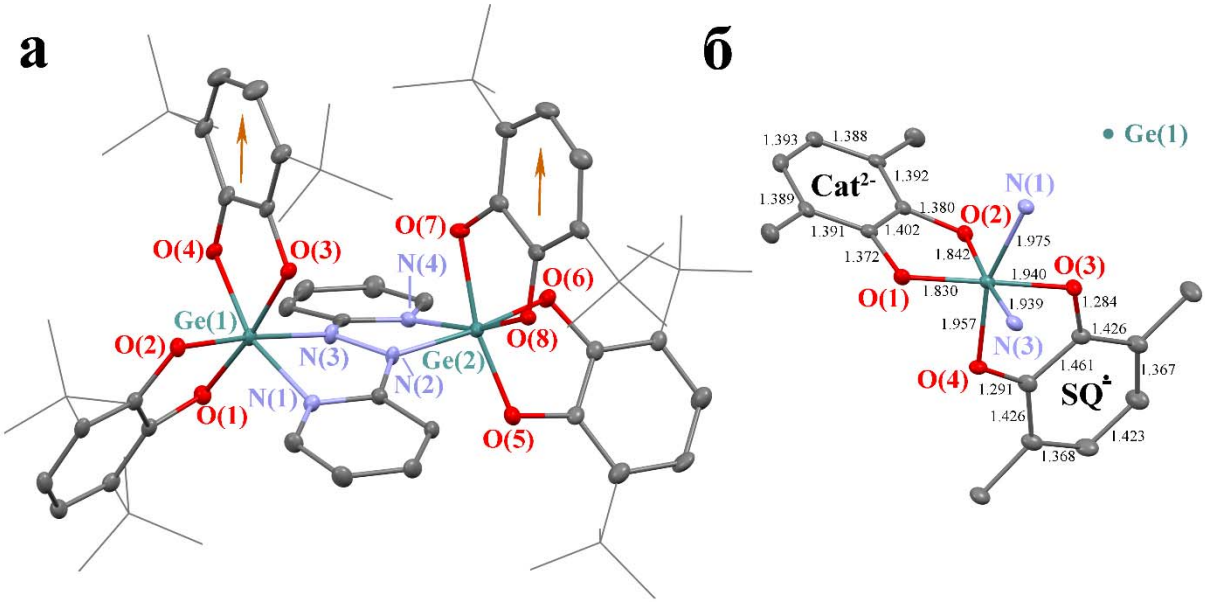


Рисунок 2. 44. Молекулярная структура комплекса **Ge-L$_{29}$** (а). Распределение длин связей в координационном узле (б). Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

В комплексе **Ge-L$_{29}$** длины связей Ge-N составляют 1.928(3)-1.975(3) Å, что значительно меньше, чем, например, в комплексе **Ge-L$_{25}$**. Это свидетельствует о более прочном связывании металла с лигандом и указывает на изменение характера взаимодействия с донорно-акцепторного на ковалентное [178]. Таким образом, 2,2’-азобиспиридин в данной системе восстанавливается до дианиона, что отражается в удлинении центральной связи N-N до 1.411(4) Å и усреднении межатомных расстояний в пределах фрагмента NCNNCN. Примечательно, что **Ge-L$_{29}$** является первым примером структурно охарактеризованного производного германия с *о*-семихинолятным лигандом в координационной сфере.

Электронное строение **Ge-L$_{29}$** подтверждено методами ЭПР-спектроскопии (Рисунок 2.45) и магнетохимии. Спектр ЭПР при 77 К в толуольной матрице демонстрирует аксиальный сигнал триплетного бирадикала с g_{av} = 2,0026 и характерным сигналом в половинном поле (Δm_s = 2). Параметр расщепления в нулевом поле D составляет 14.0 мТл. Величина данного параметра в рамках приближения точечных диполей [179] позволяет оценить среднее расстояние между неспаренными электронами, которое составляет 5.18 Å. Это хорошо согласуется с расстоянием, рассчитанным из экспериментальной структуры (5.24 Å), и подтверждает сохранение *цис*-конфигурации в растворе. Эффективный магнитный момент $\mu_{eff} \approx 2.2$ μB не зависит от температуры, что соответствует двум практически не взаимодействующим неспаренным электронам. Рассчитанный параметр обменного взаимодействия $J = 2$ см$^{-1}$ указывает на очень слабое ферромагнитное взаимодействие между SQ-радикалами.

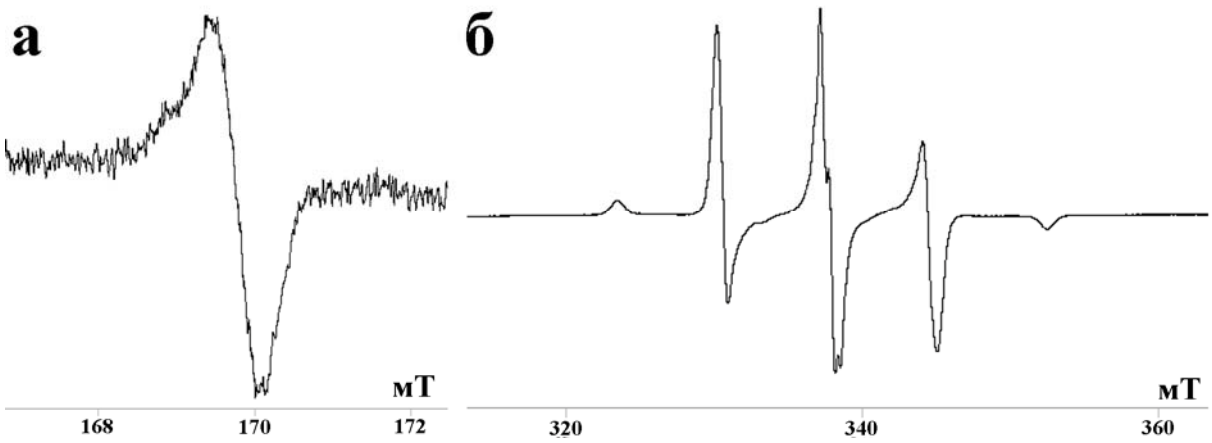


Рисунок 2. 45. ЭПР-спектр комплекса **Ge-L$_{29}$** в толуоле при 77К. Сигналы в области g = 4 (а) и g = 2 (б).

УФ-видимый спектр бирадикального комплекса **Ge-L$_{29}$** (в толуоле) существенно отличается от спектров комплексов с нейтральными дииминовыми лигандами. Он демонстрирует две хорошо разделённые полосы при 551 нм и 930 нм (Рисунок 2.46). Согласно расчётам TD-DFT, длинноволновая полоса (930 нм) обусловлена внутрилигандными переходами в SQ-лигандах, а полосы в области 400-550 нм – LL'CT-переходами с участием дианионного азомостика и диоксоленовых фрагментов. Внутрилигандные π-π* возбуждения в дианионном азобиспиридиновом мостике локализованы в ближней УФ-области при 370 нм.

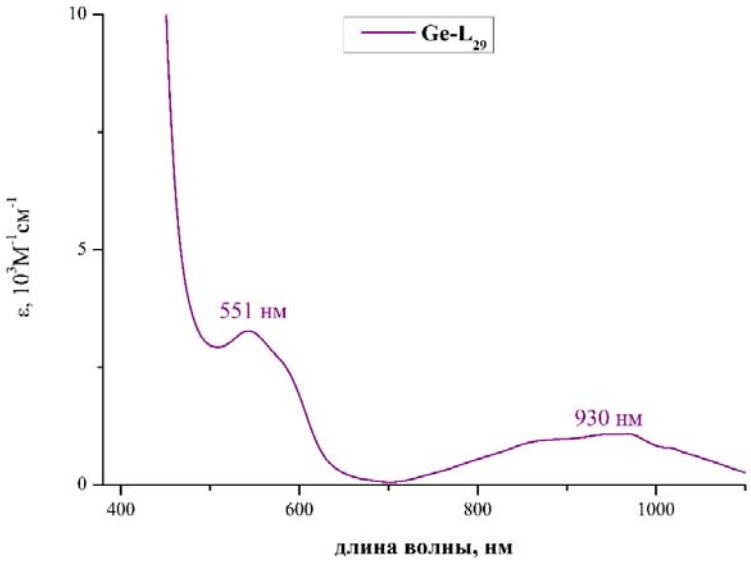
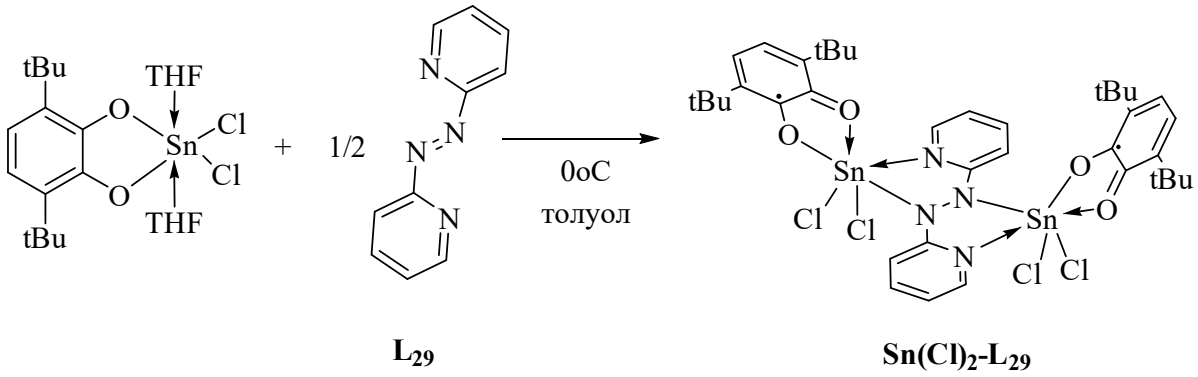


Рисунок 2. 46. Электронный спектр поглощения комплекса **Ge-L$_{29}$** в растворе толуола, C = $5\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$.

По аналогии с комплексом **Ge-L$_{29}$** получен комплекс **Sn(Cl)$_2$-L$_{29}$** на основе катехол дихлорида олова(IV) и азобиспиридина (Схема 2.14). Взаимодействие протекает быстро при пониженной температуре и также приводит к формированию бирадикального комплекса

Sn(Cl)$_2$-L$_{29}$ в виде темно-зеленого мелкокристаллического продукта. Реакция сопровождается окислительно-восстановительным процессом с полным переносом двух электронов на мостиковый фрагмент за счет окисления катехолатных лигандов до соответствующих *о*-семихинолятов.



L$_{29}$ **Sn(Cl)$_2$-L$_{29}$**

Схема 2. 14.

Кристаллы комплекса **Sn(Cl)$_2$-L$_{29}$** были получены при длительном выдерживании реакционной смеси при -18°C (Рисунок 2.47).

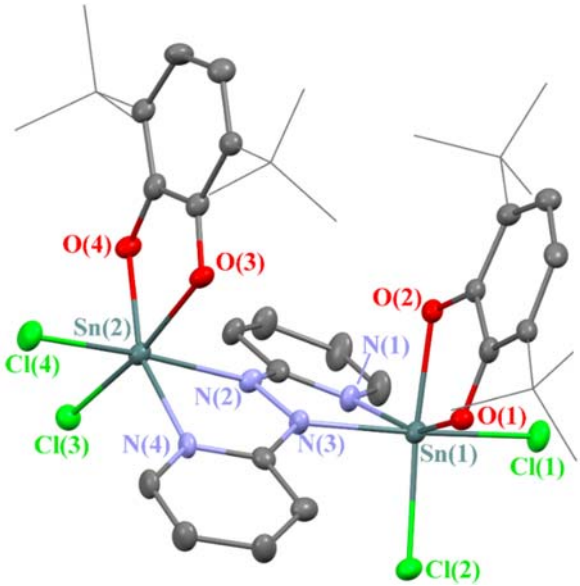


Рисунок 2. 47. Молекулярная структура комплекса **Sn(Cl)$_2$-L$_{29}$**. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P2$_1$/c*. В элементарной ячейке содержится четыре молекулы комплекса и восемь разупорядоченных молекул сольватного растворителя толуола. Координационное окружение обоих атомов олова представляет собой искаженный октаэдр, при этом один из атомов хлора лежит в плоскости октаэдра, а второй занимает апикальную позицию. Хиноновые фрагменты находятся в *цис*-положении относительно

плоскости азобиспиридинового мостика. Примечательно, что геометрия этих фрагментов не идентична. В то время как одно ароматическое кольцо практически копланарно своей диоксоленовой группе O–C–C–O, второе кольцо заметно искажено. Его *трет*-бутильные заместители отклоняются от плоскости диоксоленового фрагмента примерно на 0.3–0.4 Å, что, вероятно, вызвано стерическим отталкиванием. Радикальный SQ-лиганд демонстрирует укорочение связей C–O (1.303(12) Å, 1.287(11) Å, 1.290(12) Å, 1.312(12) Å) и удлинение соответствующих связей Sn–O 2.091(7) – 2.110(7) Å по сравнению с дианионной формой, а также характерное альтернирование двойных и одинарных связей C–C в диоксоленовом кольце. Два *о*-семихиноновых лиганда находятся на расстоянии около 6.0 Å. Длины связей Sn–N (2.125(8) - 2.164(8) Å) значительно короче, чем в комплексах с координированным дииминовым лигандом, что указывает на образование более прочной ковалентной связи олово–азот [178]. Таким образом, 2,2’-азопиридин в этой системе является дианионом, что отражается в удлинении центральной связи N–N до 1.395(10) Å и усреднении межатомных расстояний в фрагменте NCNNCN.

Бирадикальная природа парамагнитного комплекса была однозначно подтверждена методом ЭПР-спектроскопии в растворе толуола (Рисунок 2.48).

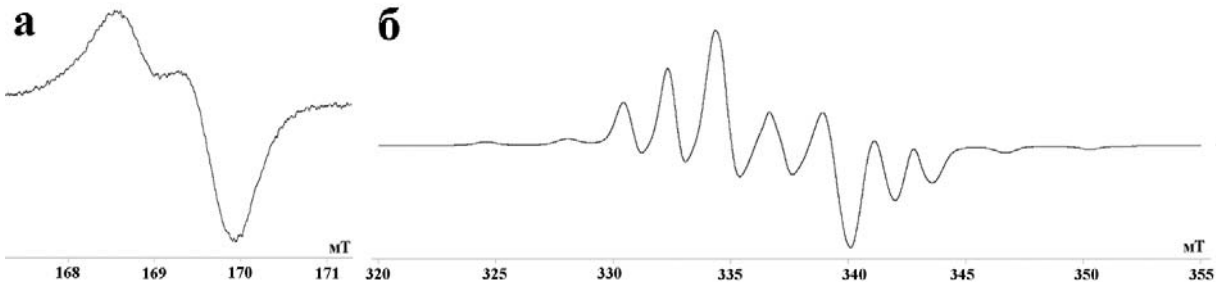


Рисунок 2. 48. ЭПР-спектр комплекса **$Sn(Cl)_2$-L_{29}** в толуоле при 150К. Сигналы в области g = 4 (а) и g = 2 (б).

Комплекс демонстрирует хорошо разрешенный спектр в замороженной матрице растворителя при 150 K. Экспериментальный спектр представляет собой суперпозицию сигналов соответствующих наличию в растворе трех бирадикальных частиц с параметрами расщепления в нулевом поле |D| = 257, 186 и 118 Гс. Наблюдаются также сигналы в половинном поле, отвечающие запрещенным переходам $\Delta m_S = 2$. Исходя из полученных параметров ЭПР спектра можно оценить расстояние между радикальными центрами в бирадикалах, которые составляют 6.0, 6.7 и 7.8 Å соответственно. Изомер с наименьшим расстоянием между неспаренными электронами отвечает структуре, обнаруженной в ходе рентгеноструктурного анализа и представленной на рисунке 2.47. Два других изомера с большим расстоянием между радикальными центрами должны характеризоваться *anti*-расположением *о*-семихиноновых лигандов относительно дианиона азапиридина.

В электронном спектре поглощения раствора комплекса **$Sn(Cl)_2$-L_{29}** в толуоле (С = $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$) наблюдается несколько полос (Рисунок 2.49). Видимая область спектра характеризуется поглощением с максимумом при 546 нм, который выходит плечом на более интенсивной полосе, уходящей в УФ-область. Ближняя ИК-область спектра характеризуется широкой составной полосой в диапазоне от 700 до 1400 нм. Полосы, образующие поглощение в БИК-области, отвечают за перенос заряда между дианионом азобиспиридина и с двумя *о*-семихиноновыми лигандами. Одна из компонент (890 нм) в составной длинноволновой полосе поглощения обусловлена ILCT-переходом, характерным для комплексов металлов, содержащих анион-радикальные лиганды.

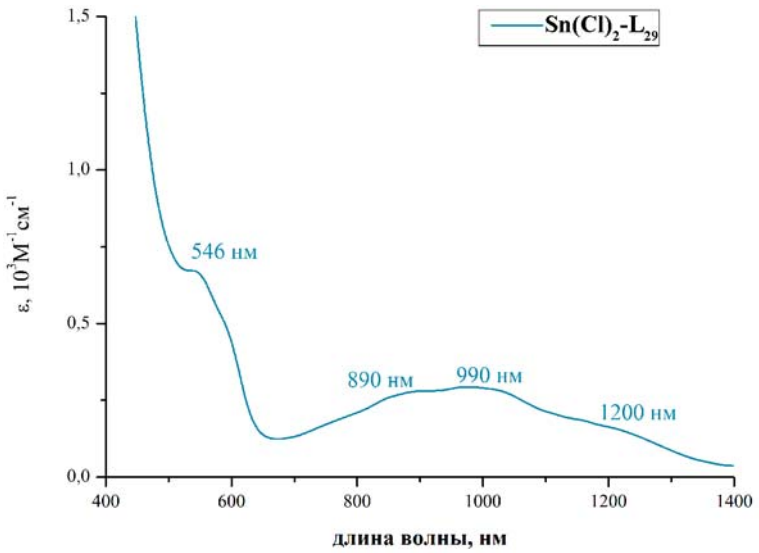


Рисунок 2. 49. Электронный спектр поглощения комплекса **$Sn(Cl)_2$-L_{29}** в растворе толуола, С = $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$.

Подводя итог данного раздела, можно сказать, что ключевым фактором, определяющим тип электронного взаимодействия в изученных системах, является энергия НСМО мостикового лиганда. Варьирование акцепторных свойств дииминового «мостика» позволяет управлять электронной структурой биядерных комплексов германия, переключаясь между редокс-состояниями, что открывает перспективы для создания молекулярных переключателей и спиновых материалов. Полученные результаты расширяют представления о координационной химии непереходных металлов с редокс-активными лигандами, демонстрируя принципиальную новую возможность создания сложных мультиредокс-систем с контролируемым распределением заряда и спиновой плотности, что потенциально открывает перспективы направленного дизайна функциональных материалов, и может представлять интерес в области построения би- и полиспиновых систем.

Глава III. Экспериментальная часть

Все операции по синтезу катехолатных комплексов олова, германия и кремния проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Использованные в работе растворители очищали и обезвоживали согласно стандартным методикам [142, 180]. Коммерчески доступные реактивы $SnCl_2$·diox, $SiCl_4$ (Aldrich), $SnBr_2$·diox, $GeCl_4$, щелочные металлы, 1,10-фенантролин (Aldrich), 2,2'-бипиридин (Aldrich), пиразин (Aldrich), пиридин (Aldrich), $AgSO_3CF_3$ (Aldrich), Cp_2Co (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Амальгама олова была получена путем растворения металлического олова в жидкой ртути [181]. Используемые в синтезе целевых соединений бис(3,6-ди-трет-бутил-катехолаты) олова(IV), германия(IV) и кремния(IV), а также дихлор(3,6-ди-трет-бутилкатехолат) олова(IV) [168] получены по известным методикам. Следующие реагенты синтезировали согласно опубликованным ранее процедурам: 3,5-*t*Bu-Q и 3,6-*t*Bu-Q [182], 5-*t*Bu-3-*t*Oc-Q и 3,5-*t*Oc-Q [107]. **L_1 с**интезирован путем конденсации 4-аминопиридина с фталевым ангидридом в диметилформамиде при длительном нагревании до 80 °C [183]. Пиридиновые лиганды **L_1-L_3** были получены в качестве продуктов конденсации Кнёвенагеля [184, 185]. Лиганды: **L_8** и **L_{10}** [186], **L_9** и **L_{11}** [160], **L_{12}** [187], **L_{13}** [188], **L_{14}** [189], **L_{15}** и **L_{16}** [190], **$L_{17\text{-}20}$** [191], **L_{21}** [192], **L_{22}** [193], **L_{23}** [194], **L_{24}** [195], **$L_{25\text{-}28}$** [196, 197], **L_{29}** [198] получены по известным методикам.

ИК-спектры регистрировали в вазелиновом масле в кюветах из KBr на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (диапазон 4000-450 $см^{-1}$). **Спектры ЭПР** зарегистрированы на спектрометре Bruker-EMX (рабочая частота ~ 9.7 ГГц). В качестве стандарта при определении g-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (g_i = 2.0037). **Спектры ЯМР** регистрировали на спектрометрах Bruker DPX-200, Bruker Avance Neo 300 МГц, Bruker 400 МГц с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего эталона. **Спектры электронного поглощения** фиксировали на спектрофотометре СФ-2000. **Элементный анализ** выполнен на приборе Elementar Vario El cube. Перед проведением ЭА сольватный растворитель удалялся выдерживанием образца в динамическом вакууме форвакуумного насоса ($3.3\cdot10^{-2}$ Па) в течение 3 часов при нагревании на водяной бане (80°). **Электрохимические измерения методом циклической вольтамперометрии (ЦВА)** проводили в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата «Smartstat PS-50» (Electrochemical Instruments, Россия) в атмосфере аргона. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод (d = 2 мм), вспомогательным электродом служила платиновая проволока; а электродом сравнения - хлорсеребряный электрод Ag/AgCl/KClнас с водонепроницаемой диафрагмой. Потенциалы пересчитывали относительно стандартной редокс-пары ферроцена Fc/Fc^+ ($E_{1/2}$ = 0.43 В); скорость развертки потенциала - 0.2 $В\cdot с^{-1}$. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор Bu_4NClO_4 в ацетонитриле (99%, «Aldrich»); Bu_4NClO_4 дважды перекристаллизовывали из

водного EtOH и сушили в вакууме при 50 °C. **Квантово-химические расчеты** проводились в программе Gaussian 09 [199].

Рентгеноструктурный анализ соединений проведен на дифрактометрах, Smart Apex (Bruker AXS), Rigaku OD Xcalibur E, Bruker D8 Quest, Oxford Diffraction (Gemini S) (Цкп ИМХ РАН, Нижний Новгород) и Bruker APEX II, Bruker D8 Venture (Цкп ИОНХ РАН, Москва). А также рентгеновский пучок станции «Белок» Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация) с использованием CCD детектора Rayonix SX165 CCD. Основные детали рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур обобщены в таблице 3.1. Кристаллографические данные соединений находятся в открытом доступе в Кембриджской структурной базе данных (CCDC), номера депонирования приведены в таблице «Нумерация соединений».

Общая процедура синтеза соединений с лигандами L_1-L_4.

К нагретому до 60°C раствору исходного бискатехолата элемента 14 группы (кремния, германия, олова) (0.23 ммоль) в 15 мл толуола при температуре 60 °C прибавляли раствор соответствующего пиридинного лиганда (0.46 ммоль) в том же растворителе. Реакция протекала со скоростью смешивания реагентов и сопровождалась изменением цвета раствора. Кристаллы собирали фильтрованием и сушили под давлением 10^{-2} Торр при 100 °C в масляной бане. Мелкокристаллические продукты всех полученных комплексов выделяли из смеси растворителей CH_2Cl_2/гексан (соотношение 2:1). Комплексы **Sn-L_1** и **Sn-L_4** были перекристаллизованы из этой смеси при пониженной температуре.

Комплекс Sn-L_1 - 3,6-Cat_2Sn(4-Py-PHT): Масса 2-(пиридин-4-ил)изоиндолин-1,3-диона для синтеза комплекса **Sn-L_1** составляет 0.102 г. Выход 0.208 г (91 %). Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси растворителей CH_2Cl_2/гексан при пониженной температуре. Кристаллы бледно-желтого цвета. Вычислено для $C_{54}H_{56}N_4O_8Sn$ (%): C, 64.36 H, 5.60 N, 5.56. Найдено (%): C, 64.75 H, 5.91 N, 5.14.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.74 (д, 4H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 6.64); 7.96 - 8.00 (кв, 4H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 3.06, 2.42); 7.93 (д, 4H, $J_{H,H}$ = 6.69); 7.82-7.87 (кв, 4H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 3.02, 2.55); 6.56 (с, 4H, $H_{ар}$); 1.47 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 181.01, 165.61 (C=O); 149.76, 133.96, 130.95, 124.49, 119.04 (C_{Py}); 147.95, 135.43, 113.77 ($C_{ар}$); 34.53 ($C_{четв}$); 29.65 ($C_{t\text{-Bu}}$).

Спектр ЯМР ^{119} Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -478.49

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3121 сл, 3065 сл, 3046 сл, 2514 ср, 1793 ср, 1750 с, 1726 с, 1612 ср, 1587 сл, 1511 ср, 1487 ср, 1435 ср, 1393 с, 1373 с, 1359 с, 1282 ср, 1267 сл, 1252 ср, 1233 с, 1201 сл, 1176

сл, 1163 сл, 1148 ср, 1115 ср, 1062 ср, 1029 ср, 968 ср, 938 ср, 924 сл, 881 ср, 850 сл, 831 ср, 806 ср, 795 ср, 729 ср, 716 с, 662 сл, 651 ср, 633 с, 568 сл, 535 с, 495 ср.

Комплекс Sn-L_2 - 3,6-Cat_2Sn(4-Py-CN-acrylate-Et): Масса этил-(E)-2-циано-3-(пиридин-4-ил)акрилата для синтеза комплекса **Sn-L_2** составляет 0.092 г. Выход 0.177 г (89 %). Кристаллы темно-красного цвета. Вычислено для $C_{50}H_{60}N_4O_8Sn$ (%): C, 62.31 H, 6.28 N, 5.81. Найдено (%): C, 62.58 H, 6.56 N, 5.59.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.80 (д, 4H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 6.49); 8.05 (с, 2H, C<u>H</u>=C(CN)$_2$); 7.85 (д, 4H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 6.54); 6.56 (с, 4H, H_{ap}); 4.37 - 4.45 (кв, 4H, CH_2, $J_{H,H}$ = 7.16); 1.44 (с, 36H, *t*-Bu); 1.41 (м, 6H, CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 160.42 (<u>C</u>=O); 148.78 (<u>C</u>H=C(CN)$_2$); 148.07, 142.38, 123.31 (C_{Py}); 147.60, 134.18, 114.14 (C_{ap}); 113.43 (<u>C</u>N); 111.13 (<u>C</u>-CN); 63.78 (-CH_2-); 34.54 ($C_{четв}$); 29.65 ($C_{t\text{-Bu}}$); 14.03 (-<u>C</u>H_3).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -474.86

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3117 сл, 3071 сл, 3053 сл, 2229 сл, 1947 сл, 1736 с, 1725 с, 1614с, 1547 сл, 1503 сл, 1495 сл, 1485 ср, 1427 ср, 1395 с, 1372 с, 1354 ср, 1330 сл, 279 с, 1265 с, 1253 с, 1235 с, 1202 с, 1147 ср, 1122 сл, 1093 ср, 1075 сл, 1069 сл, 1030 ср, 1014 ср, 968 с, 952 сл, 939 ср, 924 ср, 896 сл, 853 ср, 834 ср, 809 ср, 792 ср, 764 ср, 739 ср, 709 с, 648 ср, 605 ср, 584 ср, 525 сл, 506 ср, 494 сл, 487 сл.

Комплекс Sn-L_3 - 3,6-Cat_2Sn(3-Py-CN-acrylate-Et): Масса этил-(E)-2-циано-3-(пиридин-3-ил)акрилата для синтеза комплекса **Sn-L_3** составляет 0.092 г. Выход 0.192 г (94 %). Кристаллы красного цвета. Вычислено для $C_{50}H_{60}N_4O_8Sn$ (%): C, 62.31 H, 6.28 N, 5.81. Найдено (%): C, 62.67 H, 6.49 N, 5.51

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.82 – 8.92 (м, 4H, H_{Py}); 8.78 (д, 2H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 4.11); 8.01 (уш.с, 2H, C<u>H</u>=C(CN)$_2$); 7.00 (м, 2H, H_{Py}); 6.57 (с, 4H, H_{Ap}); 4.36 - 4.45 (кв, 4H, CH_2, $J_{H,H}$ = 7.13); 1.44 (с, 36H, *t*-Bu); 1.36 - 1.42 (м, 6H, CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 160.69 (<u>C</u>=O); 150.50 (<u>C</u>H=C(CN)$_2$); 149.70, 147.78, 139.27, 129.57, 126.18 (C_{Py}); 147.28, 134.23, 114.42 (C_{ap}); 114.08 (<u>C</u>N); 108.5 (<u>C</u>-CN); 63.47 (-CH_2-) 34.56 ($C_{четв}$); 29.53 ($C_{t\text{-Bu}}$); 14.07 (-<u>C</u>H_3).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -473.89

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3113 сл, 3092 ср, 3063 сл, 2236 ср, 1193 сл, 1840 сл, 1822 сл, 1736 с, 1711 с, 1621 с, 1601 с, 1578 ср, 1545 сл, 1523 сл, 1486 с, 1478 с, 1439 с, 1427 ср, 1394 с, 1372 с, 1352 ср, 1305 ср, 1283 с, 1274 с, 1255 с, 1232 с, 1205 с, 1149 ср, 1135 ср, 1120 сл, 1149 ср, 1135 ср, 1120 сл,

1095 с, 1059 ср, 1032 ср, 1010 ср, 966 с, 937 ср, 923 ср, 912 сл, 897 сл, 871 сл, 864 сл, 853 сл, 831 ср, 814 ср, 806 ср, 797 ср, 791 ср, 783 ср, 764 ср, 756 ср, 744 ср, 712 с, 695 ср, 688 ср, 650 с, 619 сл, 601 сл, 586 сл, 516 сл, 496 ср, 471 сл.

Комплекс Sn-L_4 - 3,6-Cat_2Sn(3-PMMN): Масса 2-(пиридин-3-илметилен)малонодинитрила для синтеза комплекса **Sn-L_4** составляет 0.070 г. Выход 0.174 г (88 %). Кристаллы малинового цвета. Вычислено для $C_{46}H_{50}N_6O_8Sn$ (%): C, 63.53 H, 5.80 N, 9.66. Найдено (%): C, 63.22 H, 5.97 N, 9.28

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.81 (уш.с, 4H, H_{Py}); 8.72 (д, 2H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 4.36); 7.56 (уш.с, 2H, C<u>H</u>=C(CN)$_2$); 7.54 (тр, 2H, H_{Py}); 6.60 (с, 4H, H_{Ar}); 1.44 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 160.69 (<u>C</u>=O); 150.50 (<u>C</u>H=C(CN)$_2$); 149.70, 147.78, 139.27, 129.57, 126.18 (C_{Py}); 147.28, 134.23, 114.42 (C_{ap}); 114.08 (<u>C</u>N); 108.5 (<u>C</u>-CN); 63.47 (-CH_2-); 34.56 ($C_{четв}$); 29.53 ($C_{t\text{-Bu}}$); 14.07 (-<u>C</u>H_3).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -472.00

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3121 сл, 3082 сл, 3041 сл, 2233 ср, 1839 сл, 1611 ср, 1598 ср, 1486 ср, 1440 ср, 1425 ср, 1392 с, 1374 с, 1354 ср, 1307 сл, 1283 ср, 1267 ср, 1257 ср, 1233 с, 1201 ср,1169 сл, 1147 ср, 1130 сл, 1091 сл, 1081 сл, 1059 ср, 1030 ср, 968 с, 939 ср, 926 ср, 914 сл, 869 ср, 820 ср, 810 ср, 797 ср, 774 сл, 735 ср, 713 с, 688 ср, 650 ср, 618 ср, 527 сл, 498 ср.

Комплекс Ge-L_2 - 3,6-Cat_2Ge(4-Py-CN-acrylate-Et): Масса этил-(E)-2-циано-3-(пиридин-4-ил)акрилата для синтеза комплекса **Sn-L_2** составляет 0.092 г. Выход 0.175 г (83 %). Кристаллы темно-красного цвета. Вычислено для $C_{50}H_{60}N_4O_8Ge$ (%): C, 65.44 H, 6.59 N, 6.11. Найдено (%): C, 65.68 H, 6.56 N, 5.83

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.12 (д, 4H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 6.05); 8.07 (с, 2H, C<u>H</u>=C(CN)$_2$); 7.87 (д, 4H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 5.77); 6.49 (с, 4H, H_{ap}); 4.33 - 4.46 (м, 4H, CH_2); 1.35 - 1.57 (м, 42H, 36H - *t*-Bu, 6H- CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 160.68 (<u>C</u>=O); 147.71 (<u>C</u>H=C(CN)$_2$); 141.22, 138.06, 124.80 (C_{Py}); 145.45, 132.54, 113.99 (C_{ap}); 113.86 (<u>C</u>N); 109.77 (<u>C</u>-CN); 64.06 (-CH_2-); 34.21 ($C_{четв}$); 29.50 ($C_{t\text{-Bu}}$); 14.11 (-<u>C</u>H_3).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3105 сл, 3085 сл, 34 сл, 2248 сл, 2235 сл, 1947 сл, 1841 сл, 1732 с, 1691 сл, 1623 ср, 1611 ср, 1605 ср, 1557 сл, 1546 сл, 1491 ср, 1424 ср, 1405 с, 1379 с, 1354 ср, 1329 ср, 1285 с, 1265 с, 1238 с, 1218 ср, 1204 ср, 1176 сл, 1146 ср, 1106 ср, 1080 ср, 1071 ср, 1033 сл, 1026 ср, 1007 ср, 976 с, 949 с, 928 ср, 882 сл, 861 сл, 832 ср, 809 ср, 791 ср, 762 ср, 729 с, 691 с, 654 ср, 648 ср, 617 ср, 587 ср, 544 сл, 512 ср, 485 сл, 465 ср.

Комплекс Ge-L_3 - 3,6-Cat_2Ge(3-Py-CN-acrylate-Et): Масса этил-(E)-2-циано-3-(пиридин-3-ил)акрилата для синтеза комплекса **Ge-L_3** составляет 0.092 г. Выход 0.198 г (95 %). Кристаллы красного цвета. Вычислено для $C_{50}H_{60}N_4O_8Ge$ (%): C, 65.44 H, 6.59 N, 6.11. Найдено (%): C, 65.71 H, 6.83 N, 5.87

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.17 (уш.с, 2H, H_{Py}); 9.04 – 9.12 (м, 2H, H_{Py}); 8.79 (д, 2H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 8.20); 8.04 (с, 2H, C<u>H</u>=C(CN)$_2$); 7.53 (дд, 2H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 8.20); 6.49 (с, 4H, H_{Ap}); 4.35 - 4.46 (кв, 4H, CH_2, $J_{H,H}$ = 7.13); 1.37 - 1.42 (м, 42H, 36H - *t*-Bu, 6H- CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 160.89 (<u>C</u>=O); 150.59 (<u>C</u>H=C(CN)$_2$); 149.74, 148.08, 138.77, 128.69, 125.26 (C_{Py}); 145.36, 132.63, 114.64 (C_{ap}); 114.16 (<u>C</u>N); 107.90 (<u>C</u>-CN); 63.44 (-CH_2-); 34.22 ($C_{четв}$); 29.71 ($C_{t\text{-Bu}}$); 14.04 (-<u>C</u>H_3).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3111 сл, 3090 сл, 3082 сл, 3042 сл, 2995 ср, 2226 сл, 1993 сл, 1959 сл, 1834 сл, 1779 сл, 1735 с, 1617 с, 1602 ср, 1588 сл, 1496 ср, 1482 ср, 1425 ср, 1402 с, 1355 ср, 1333 сл, 1314 ср, 1284 ср, 1261 с, 1236 с, 1219 с, 1203 ср, 1185 сл, 1148 ср, 1133 ср, 1085 ср, 1065 ср, 1033 ср, 1011 ср, 975 с, 948 ср, 892 ср, 851 ср, 818 ср, 810 ср, 796 ср, 760 ср, 731 с, 692 с, 648 ср, 634 сл, 604 ср, 587 сл, 515 ср, 501 ср, 461 с.

Комплекс Ge-L_4 - 3,6-Cat_2Ge(3-PMMN): Масса 2-(пиридин-3-илметилен)малонодинитрила для синтеза комплекса **1-L_4** составляет 0.070 г. Выход 0.162 г (87 %). Кристаллы оранжевого цвета. Вычислено для $C_{46}H_{50}N_6O_8Ge$ (%): C, 67.09 H, 6.12 N, 8.82. Найдено (%): C, 67.35 H, 6.38 N, 8.61.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.07-9.17 (м, 4H, H_{Py}); 8.66 (д, 2H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 8.57); 7.55 – 7.67 (м, 4H, 2H - C<u>H</u>=C(CN)$_2$, 2H - H_{Py}); 6.52 (с, 4H, H_{ap}); 1.43 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 153.21, 150.95, 138.53, 128.01, 125.62 (C_{Py}); 150.10 (<u>C</u>H=C(CN)$_2$); 145.12, 132.77, 114.95 (C_{ap}); 111.18, 112.24 (<u>C</u>N); 88.17 (<u>C</u>(CN)$_2$); 34.27 ($C_{четв}$); 29.75 ($C_{t\text{-Bu}}$).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3101 сл, 2232 ср, 1970 сл, 1876 сл, 1834 сл, 1736 сл, 1607 с, 1574 ср, 1494 ср, 1482 ср, 1421 с, 1404 с, 1384 ср, 1354 ср, 1332 сл, 1312 ср, 1285 ср, 1263 ср, 1235 с, 1201 ср, 1190 ср, 1174 сл, 1148 с, 1132 сл, 1117 сл, 1088 сл, 1061 ср, 1032 ср, 975 с, 950 ср, 939 ср, 906 сл, 879 сл, 868 ср, 820 ср, 809 ср, 793 ср, 737 с, 731 с, 690 с, 647 с, 619 ср, 601 сл, 538 сл, 514 ср, 465 с.

Комплекс Si-L_2 - 3,6-Cat_2Si(4-Py-CN-acrylate-Et): Масса этил-(E)-2-циано-3-(пиридин-4-ил)акрилата для синтеза комплекса **Si-L_2** составляет 0.092 г. Выход 0.162 г (81 %). Кристаллы

темно-красного цвета. Вычислено для $C_{50}H_{60}N_4O_8Si$ (%): C, 68.78 H, 6.93 N, 6.42. Найдено (%): C, 68.94 H, 7.11 N, 6.18.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.19 (уш.с., 4H, H_{Py}); 8.06 (с, 2H, $CH=C(CN)_2$); 7.79 (д, 4H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 5.50); 6.47 (с, 4H, H_{Ap}); 4.33 - 4.47 (кв, 4H, CH_2, $J_{H,H}$ = 7.26); 1.33 - 1.51 (м, 42H, 36H - *t*-Bu, 6H- CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 160.51 (C=O); 148.84 ($CH=C(CN)_2$); 148.84, 133.78, 123.63 (C_{Py}); 145.88, 131.88, 114.56 (C_{Ap}); 113.49 (CN); 109.47 (C-CN); 63.29 (-CH_2-); 33.58 ($C_{четв}$); 29.63 ($C_{t\text{-}Bu}$); 13.75 (-CH_3).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3113 сл, 3085 сл, 3050 сл, 3024 сл, 2693 сл, 2233 сл, 1966 сл, 1951 сл, 1932 сл, 1878 сл, 1859 сл, 1842 сл, 1808 сл, 1733 с, 1689 сл, 1624 ср, 1613 ср, 1582 сл, 1557 сл, 1524 сл, 1496 ср, 1479 ср, 1424 с, 1414 с, 1380 с, 1370 ср, 1354 ср, 1328 ср, 1287 ср, 1265 с, 1240 с, 1218 ср, 1208 ср, 1178 сл, 1144 ср, 1112 ср, 1080 с, 1037 ср, 1028 ср, 1006 ср, 983 с, 959 ср, 928 ср, 881 сл, 838 с, 800 ср, 789 ср, 761 ср, 734 ср, 696 ср, 667 сл, 646 с, 620 ср, 600 с, 581 сл, 565 ср, 515 сл, 506 сл, 467 с.

Комплекс - Si-L$_3$ - 3,6-Cat_2Si(3-Py-CN-acrylate-Et): Масса этил-(E)-2-циано-3-(пиридин-3-ил)акрилата для синтеза комплекса **Si-L$_3$** составляет 0.092 г. Выход 0.177 г (89 %). Кристаллы темно-оранжевого цвета. Вычислено для $C_{50}H_{60}N_4O_8Si$ (%): C, 68.78 H, 6.93 N, 6.42. Найдено (%): C, 68.98 H, 7.09 N, 6.21.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 300 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.22 (уш. с., 2H, H_{Py}); 9.11 (уш. с., 2H, H_{Py}); 8.72 (д, 2H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 7.93); 8.11 (с, 2H, H_{Py}); 7.48 - 7.54 (дд, 2H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 8.12); 6.47 (с, 4H, C_{Ap}); 4.34 - 4.48 (кв, 4H, CH_2, $J_{H,H}$ = 7.17); 1.33 -1.51 (м, 42H – 36H – *t*-Bu, 6H- CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 161.17 (<u>C</u>=O); 151.89 (<u>C</u>H=C(CN)$_2$); 149.06, 143.05, 134.05, 129.21, 128.04 (C_{Py}); 145.97, 132.21, 115.13 (C_{Ap}); 114.42 (<u>C</u>N); 107.13 (<u>C</u>-CN); 63.33 (-CH_2-); 33.89 ($C_{четв}$); 29.80 ($C_{t\text{-}Bu}$); 14.04 (-<u>C</u>H$_3$).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3098 сл, 3083 сл, 3046 сл, 2226 сл, 1839 сл, 1736 с, 1617 ср, 1499 сл, 1482 ср, 1435 сл, 1412 с, 1353 ср, 1328 ср, 1288 ср, 1259 с, 1239 ср, 1219 с, 1145 ср, 1085 ср, 1067 сл, 1034 ср, 1012 сл, 983 ср, 961 ср, 978 ср, 893 ср, 840 с, 818 сл, 801 ср, 759 ср, 721 сл, 697 ср, 656 ср, 646 ср, 603 ср, 578 ср, 568 сл, 517 сл, 499 сл, 466 сл.

Комплекс - Si-L$_4$ -3,6-Cat_2Si(3-PMMN): Масса 2-(пиридин-3-илметилен)малонодинитрила для синтеза комплекса **Si-L$_4$** составляет 0.070 г. Выход 0.162 г (87 %). Кристаллы оранжевого цвета. Вычислено для $C_{46}H_{50}N_6O_4Si$ (%): C, 70.92 H, 6.47 N, 10.79. Найдено (%): C, 71.28 H, 6.71 N, 10.54.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 300 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.17 (уш.с., 4H, H_{Py}); 8.62 (дд, 2H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 8.08); 7.62 (с, 2H, C<u>H</u>=C(CN)$_2$); 7.54 – 7.61 (м, 2H, H_{Py}); 6.50 (с, 4H, H_{Ap}); 1.40 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 154.07, 152.37, 137.52, 127.42, 124.96 (C_{Py}); 151.34 (<u>C</u>H=C(CN)$_2$); 145.64, 132.37, 115.61 (C_{Ap}); 111.40, 112.46 (<u>C</u>N); 87.34 (<u>C</u>(CN)$_2$) 33.93 ($C_{четв}$); 29.85 ($C_{t\text{-Bu}}$).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3106 сл, 3088 сл, 2232 ср, 1999 сл, 1937 сл, 1609 с, 1574 сл, 1496 сл, 1421 ср, 1412 с, 1354 сл, 1326 сл, 1286 сл, 1273 сл, 1265 сл, 1238 с, 1202 ср, 1190 сл, 1146 ср, 1092 сл, 1081 сл, 1063 ср, 1034 ср, 1029 ср, 983 с, 959 ср, 942 ср, 907 сл, 879 сл, 869 сл, 845 с, 821 ср, 801 ср, 791 ср, 737 ср, 691 ср, 646 ср, 620 сл, 597 ср, 566 сл, 534 сл, 514 сл, 470 с.

Общая процедура синтеза соединений с пиразином L_5.

К нагретому до 60 °C раствору исходного бискатехолата кремния/германия (0.34 ммоль) в 15 мл толуола при температуре 60 °C прибавляли раствор пиразина (0.014 г, 0.17 ммоль) в том же растворителе. Реакция протекала со скоростью смешивания реагентов и сопровождалась изменением цвета раствора до бледно-желтого. При остывании из реакционной смеси выделели мелкокристаллические порошки фиолетового цвета. Пригодные для РСА кристаллы комплекса **Si-L_5** удалось получить путем медленного охлаждения реакционного раствора до комнатной температуры в течении 8 часов. Низкая растворимость полученных соединений не позволяет произвести полноценный анализ набора имеющихся сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C.

Комплекс Ge-L_5 -3,6-Cat$_2$Ge(Pz): Выход 0.18 г (94 %). Вычислено для $C_{32}H_{44}N_2O_4Ge$ (%): C, 64.78 H, 7.47 N, 4.72. Найдено (%): C, 64.99 H, 7.64 N, 4.70.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6; 300 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.63 (с, 4H, H_{Pz}), 6.31 (с, 4H, H_{Ap}), 1.33 (с, 36H, $_t$-Bu).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3661 сл, 3644 сл, 3117 сл, 3088 сл, 3049 сл, 3022 сл, 1602 сл, 1586 сл, 1492 ср, 1478 ср, 1424 ср, 1399 с, 1351 ср, 1306 ср, 1285 ср, 1264 ср, 1237 с, 1204 ср, 1179 сл, 1169 сл, 1147 ср, 1123 ср, 1085 сл, 1059 с, 1027 ср, 975 с, 949 ср, 930 сл, 859 сл, 810 с, 797 ср, 737 с, 720 ср, 689 ср, 646 ср, 519 ср, 498 с, 461 ср, 455 ср.

Комплекс Si-L_5 -3,6-Cat$_2$Si(Pz): Выход 0.17 г (91 %). Вычислено для $C_{32}H_{44}N_2O_4Si$ (%): C, 70.03 H, 8.08 N, 5.10. Найдено (%): C, 70.11 H, 8.14 N, 5.01.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6; 300 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.64 (с, 4H, H_{Pz}), 6.34 (с, 4H, H_{Ap}), 1.31 (с, 36H, $_t$-Bu).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3665 ср, 3651 ср, 3537 сл, 3134 сл, 3089 сл, 1584 ср, 1499 сл, 1428 ср, 1412 с, 1352 ср, 1325 ср, 1291 ср, 1265 ср, 1240 с, 1204 ср, 1182 сл, 1173 сл, 1146 с, 1123 ср, 1070

с, 1034 ср, 986 с, 960 ср, 928 сл, 850 с, 816 ср, 802 ср, 795 ср, 723 сл, 648 с, 605 с, 569 сл, 517 сл, 488 сл.

Общая процедура синтеза соединений с дииминовыми лигандами L_6-L_{24}.

К раствору R-Cat_2E 0.22 ммоль (**1** – 0.13 г, **2** – 0.12 г, **3** – 0.1 г) в 15 мл, нагретого до 60°C в толуоле, добавляли раствор диимина **L_6-L_{24}** (0.22 ммоль) в том же растворителе при той же температуре. Реакционная смесь во всех случаях мгновенно приобретала характерную окраску.

Комплекс Sn-L_6 - 3,6-Cat_2Sn(bpy): Масса 2,2'-бипиридина для синтеза комплекса **Sn-L_6** составляет 0.035 г. Выход 0.145 г (89 %). Полученный продукт перекристаллизовывали из ТГФ. Кристаллы ярко-оранжевого цвета. Спектральные характеристики полученного соединения, необходимого для сравнительного анализа в данной работе, полностью совпадают с ранее опубликованными [135].

Комплекс Ge-L_6 – 3,6-Cat_2Ge(bpy): Масса 2,2'-бипиридина для синтеза комплекса **Ge-L_6** составляет 0.035 г. Кристаллы золотисто-оранжевого цвета, выделены из толуола. Выход 0.135 г (89 %). Вычислено для $C_{38}H_{48}N_2O_4Ge$ (%): C, 68.18; H, 7.23; N, 4.18. Найдено (%): C, 68.47; H, 7.51; N, 4.10.

Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$, 20 °C, δ, м.д.): 9.11 (м, 2H, bpy); 8.29 (м, 2H, bpy); 8.04 (м, 2H, bpy); 7.82 (м, 2H, bpy); 6.42 (с, 4H, H_{Ap}); 1.13 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$, 20 °C, δ, м.д.): 154.9 (C_{bpy}); 150.2 (C_{bpy}); 146.6 (C_{bpy}); 141.4 (CO); 137.4 (CO); 130.9 (C_{Ap}); 129.0 (C_{Ap}); 128.2 (C_{bpy}); 124.1 (C_{bpy}); 121.2 (C_{Ap}); 112.9 (C_A); 33.8 ($C_{четв}$); 29.9 ($C_{t\text{-}Bu}$).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1618 сл, 1605 ср, 1571 ср, 1499 сл, 1419 с, 1323 ср, 1313 ср, 1284 ср, 1245 с, 1207 сл, 1168 сл, 1157 сл, 1104 сл, 1059 сл, 1049 сл, 1035 с, 978 с, 918 сл, 851 ср, 830 ср, 812 ср, 767 с, 755 с, 732 с, 720 ср, 697 сл, 658 сл, 617 сл, 549 сл, 522 сл, 500 сл, 457 ср.

Комплекс Si-L_6- 3,6-Cat_2Si(bpy): Масса 2,2'-бипиридина для синтеза комплекса **Si-L_6** составляет 0.035 г. Кристаллы оранжевого цвета, выделены из толуола. Выход 0.131 г (93 %). Вычислено для $C_{45}H_{56}N_2O_4Si$ (%): C, 75.38; H, 7.87; N, 3.91. Найдено (%): C, 75.77; H, 8.06; N, 3.86.

Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, C_6D_6, 20 °C, δ, м.д.): 9.19 (м, 2H, bpy); 6.92 (д, 2H, H_{Ap}); 6.84 (д, 2H, H_{Ap}); 6.82 (м, 2H, bpy); 6.70 (м, 2H, bpy); 6.30 (м, 2H, bpy); 1.74 (с, 18H, *t*Bu); 1.35 (с, 18H, *t*Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, C_6D_6, 20 °C, δ, м.д.): 146.3 (C_{bpy}); 142.7 (C_{bpy}); 139.4 (C_{bpy}); 131.6 (CO); 130.7 (CO); 128.9 (C_{Ap}); 128.1 (C_{Ap}); 126.3 (C_{bpy}); 125.3 (C_{bpy}); 119.1 (C_{Ap}); 115.0 (C_{Ap}); 34.0 ($C_{четв}$); 33.6 ($C_{четв}$); 29.8 ($C_{t\text{-}Bu}$); 29.3 ($C_{t\text{-}Bu}$).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1586 сл, 1523 сл, 1491 ср, 1435 ср, 1404 с, 1352 сл, 1316 сл, 1285 ср, 1265 ср, 1238 с, 1202 ср, 1146 ср, 1111 сл, 1028 сл, 980 с, 947 с, 928 сл, 914 сл, 874 сл, 849 ср, 814 ср, 789 ср, 775 сл, 737 ср, 719 с, 696 сл, 648 ср, 497 сл, 459 сл.

Комплекс Sn-L$_7$- 3,6-Cat$_2$Sn(phen): Масса 1,10-фенантролина для синтеза комплекса **Sn-L$_7$** составляет 0.041 г. Выход 0.154 (91 %). Кристаллы красно-оранжевого цвета. Спектральные характеристики полученного соединения, необходимого для сравнительного анализа в данной работе, полностью совпадают с ранее опубликованными [135].

Комплекс Ge-L$_7$ – 3,6-Cat$_2$Ge(phen): Масса 1,10-фенантролина для синтеза комплекса **Ge-L$_7$** составляет 0.041 г. Кристаллы оранжевого цвета, выделены из толуола. Выход 0.174 г (89 %). Вычислено для $C_{47}H_{56}N_2O_4Ge$ (%): C, 69.28; H, 6.98; N, 4.04. Найдено (%): C, 69.63; H, 7.21; N, 3.92.

Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$, 20 °C, δ, м.д.): 9.27 (м, 2H, H_{phen}); 8.60 (м, 2H, H_{phen}); 8.10 (м, 2H, H_{phen}); 7.95 (м, 2H, H_{phen}); 6.60 (с, 2H, H_{Ap}); 6.50 (с, 2H, H_{Ap}); 1.50 (с, 18H, *t*Bu); 0.91 (с, 18H, *t*Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$, 20 °C, δ, м.д.): 146.9 (C_{phen}); 146.3 (C_{phen}); 139.4 (C_{phen}); 132.1 (CO); 131.5 (CO); 129.0 (C_{ap}); 128.2 (C_{phen}); 125.3 (C_{Ap}); 113.7 (C_{Ap}); 113.6 (C_{ap}); 34.3 ($C_{четв}$); 33.7 ($C_{четв}$); 29.5 ($C_{t\text{-}Bu}$); 28.9 ($C_{t\text{-}Bu}$).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1615 сл, 1588 ср, 1513 сл, 1487 ср, 1403 с, 1314 сл, 1277 ср, 1255 сл, 1213 ср, 1154 ср, 1028 с, 962 с, 920 сл, 851 ср, 827 ср, 803 ср, 764 с, 741 с, 732 с, 704 ср, 697 сл, 622 сл, 596 сл, 537 сл, 506 сл, 485 сл, 437 ср.

Комплекс Si-L$_7$ – 3,6-Cat$_2$Si(phen): Масса 1,10-фенантролина для синтеза комплекса **Si-L$_7$** составляет 0.041 г. Кристаллы оранжевого цвета, выделены из толуола. Выход 0.174 г (93 %). Вычислено для $C_{47}H_{56}N_2O_4Si$ (%): C, 74.04; H, 7.46; N, 4.32. Найдено (%): C, 74.32; H, 7.71; N, 4.27.

Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$, 20 °C, δ, м.д.): 9.30 (м, 2H, H_{phen}); 8.58 (м, 2H, H_{phen}); 8.1 (с, 2H, H_{phen}); 7.92 (м, 2H, H_{phen}); 6.59 (д, 2H, H_{Ap}); 6.50 (д, 2H, H_{Ap}); 1.45 (с, 18H, But); 0.89 (с, 18H, But).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$, 20 °C, δ, м.д.): 147.3 (C_{phen}); 147.2 (C_{phen}); 146.1 (C_{phen}); 138.7 (C_{Ap}); 131.8 (CO); 131.1 (CO); 126.5 (C_{phen}); 125.9 (C_{Ap}); 114.0 (C_{Ap}); 113.9 (C_{Ap}); 33.9 ($C_{четв}$); 33.4 ($C_{четв}$); 29.5 ($C_{t\text{-}Bu}$); 28.8 ($C_{t\text{-}Bu}$).

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1621 сл, 1584 ср, 1523 сл, 1495 ср, 1414 с, 1328 сл, 1287 ср, 1265 сл, 1204 ср, 1146 ср, 1113 сл, 1062 ср, 1028 ср, 985 с, 952 ср, 880 сл, 852 ср, 825 с, 796 с, 756 с, 727 с, 659 ср, 647 ср, 582 с, 547 с, 506 ср, 465 сл, 453 сл.

Комплекс Sn-L$_8$ - 3,6-Cat$_2$Sn(DPQ): Масса пиразино-[2,3-*f*][1-10]-фенантролина для синтеза комплекса **Sn-L$_8$** составляет 0.051 г. Выход 0.174 г (88 %). Кристаллы золотисто-

оранжевого цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{42}H_{48}N_4O_4Sn$ (%): C, 63.73 H, 6.11 N, 7.08. Найдено (%): C, 63.98 H, 6.23 N, 6.89.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 300 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.81 (д, 2H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$= 8.04); 9.43 (д, 2H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 5.13); 9.19 (с, 2H, H_{DPQ}); 8.22–8.15 (м, 2H, H_{DPQ}); 6.55 (с, 4H, H_{Ap}); 1.29 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 149.71, 148.19, 139.13, 138.17, 137.53, 128.71, 127.40 (C_{DPQ}); 146.56, 133.30, 113.66 (C_{Ap}); 34.36 ($C_{четв}$); 29.48 ($C_{t\text{-}Bu}$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -473.53

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1619 сл, 1596 сл, 1584 сл, 1484 с, 1391 с, 1314 сл, 1305 сл, 1281 ср, 1256 сл, 1239 с, 1218 сл, 1181 сл, 1149 ср, 1137 сл, 1124 сл, 1083 с, 1055 сл, 1026 сл, 971 с, 938 ср, 922 ср, 844 ср, 819 ср, 797 ср, 733 с, 705 с, 669 сл, 648 с, 605 сл, 488 ср.

Комплекс Sn-L$_9$ – 3,6-Cat$_2$Sn(DPPZ): Масса дипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназина для синтеза комплекса **Sn-L$_9$** составляет 0.062 г. Выход 0.176 г (91 %). Кристаллы красного цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{46}H_{50}N_4O_4Sn$ (%): C, 65.65 H, 5.99 N, 6.66. Найдено (%): C, 65.84 H, 6.21 N, 6.42.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 300 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.97 (д, 2H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 8.19); 9.42 (д, 2H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 5.10); 8.45 (кв, 2H, H_{DPPZ}); 8.19 (кв, 2H, H_{DPPZ}); 8.09 (кв, 2H, H_{DPPZ}); 6.57 (с, 4H, H_{Ap}); 1.32 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 149.58, 143.19, 138.74, 138.47, 138.42, 132.64, 129.88, 129.45, 127.56 (C_{DPPZ}); 148.24, 133.31, 113.65 (C_{Ap}); 34.37 ($C_{четв}$); 29.50 ($C_{t\text{-}Bu}$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -453.80

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1625 сл, 1608 сл, 1586 ср, 1498 ср, 1486 с, 1424 ср, 1395 с, 1359 ср, 1339 ср, 1324 сл, 1305 сл, 1290 сл, 1281 ср, 1258 ср, 1237 с, 1204 ср, 1142 ср, 1139 ср, 1075 с, 1050 ср, 1029 сл, 971 с, 938 ср, 922 ср, 903 сл, 872 сл, 851 сл, 822 ср, 809 ср, 793 ср, 764 ср, 731 с, 708 ср, 650 ср, 619 сл, 579 сл, 488 ср, 467 сл.

Комплекс Sn-L$_{10}$ – 3,6-Cat$_2$Sn(Me-DPQ): Масса 2-метилпиразино-[2,3-*f*][1-10]-фенантролина для синтеза комплекса **Sn-L$_{10}$** составляет 0.054 г. Выход 0.166 г (90 %). Кристаллы оранжевого цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{43}H_{50}N_4O_4Sn$ (%): C, 64.11 H, 6.26 N, 6.95. Найдено (%): C, 64.33 H, 6.49 N, 6.71.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 300 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.83 (д, 1H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 8.45); 9.76 (д, 1H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 8.46); 9.44–9.38 (м, 2H, H_{DPQ}); 9.04 (с, 1H, H_{DPQ}); 8.19–8.12 (м, 2H, H_{DPQ}); 6.55 (с, 4H, H_{Ap}); 2.96 (с, 3H, Me); 1.29 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 156.83, 149.42, 149.13, 147.11, 138.13, 138.03, 137.79, 137.47, 136.96, 136.49, 128.81, 128.66, 127.25, 127.14 (C_{DPQ}); 148.25, 133.26, 113.59 (C_{Ap}); 34.35 ($C_{четв}$); 29.48 ($C_{t\text{-}Bu}$); 22.59 (C_{Me}).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -454.62

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1619 сл, 1606 сл, 1584 ср, 1563 сл, 1528 ср, 1486 с, 1415 ср, 1393 с, 1357 ср, 1305 ср, 1281 ср, 1256 ср, 1235 с, 1216 ср, 1179 сл, 1168 сл, 1148 ср, 1086 ср, 1056 сл, 1040 сл, 1027 ср, 971 с, 956 ср, 920 ср, 845 сл, 820 ср, 809 ср, 797 ср, 731 с, 706 с, 648 с, 617 сл, 490 ср.

Комплекс Sn-L$_{11}$ – 3,6-Cat$_2$Sn(Me-DPPZ): Масса 11-метилдипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназина для синтеза комплекса **Sn-L$_{11}$** составляет 0.065 г. Выход 0.175 г (89 %). Кристаллы красного цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{47}H_{52}N_4O_4Sn$ (%): C, 65.97 H, 6.13 N, 6.55. Найдено (%): C, 66.18 H, 6.38 N, 6.33.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 300 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.94 (д, 2H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 8.25); 9.43 - 9.39 (м, 2H, H_{DPPZ}); 8.32 (д, 1H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 8.75); 8.21 (с, 1H, H_{DPPZ}); 8.20 – 8.15 (м, 2H, H_{DPPZ}); 7.91 (дд, 1H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 8.61, 1.61); 6.57 (с, 4H, H_{Ap}); 2.77 (с, 3H, Me); 1.31 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 149.43, 149.30, 143.98, 141.94, 138.41, 138.28, 129.59, 129.53, 129.32, 127.47, 125.31 (C_{DPPZ}); 148.27, 133.29, 113.65 (C_{Ap}); 34.37 ($C_{четв}$); 29.50 ($C_{t\text{-}Bu}$), 22.42 (C_{Me}).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -454.06

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1629 сл, 1614 ср, 1600 сл, 1579 ср, 1537 сл, 1498 ср, 1485 с, 1415 ср, 1394 с, 1355 ср, 1326 сл, 1301 сл, 1280 ср, 1257 ср, 1236 с, 1205 ср, 1183 сл, 1168 сл, 1149 ср, 1137 ср, 1097 с, 1079 ср, 1052 ср, 1039 сл, 1029 ср, 1014 сл, 971 с, 938 ср, 923 ср, 882 сл, 851 сл, 842 сл, 824 ср, 809 ср, 794 ср, 757 сл, 732 с, 709 с, 651 с, 626 ср, 588 ср, 574 сл, 516 сл, 489 ср, 468 сл.

Комплекс Sn-L$_{12}$ –3,6-Cat$_2$Sn(DPP): Масса 2,3-дифенилпиразино-[2,3-*f*][1-10]-фенантролина для синтеза комплекса **Sn-L$_{12}$** составляет 0.085 г. Выход 0.208 г (96 %). Кристаллы золотисто-оранжевого цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{56}H_{56}N_4O_4Sn$ (%): C, 68.72 H, 5.98 N, 5.94. Найдено (%): C, 68.96 H, 6.11 N, 5.71.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.88 (дд, 2H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$= 6.98, 1.40); 9.43 (дд, 2H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 3.55, 1.46); 8.16 (кв, 2H, H_{DPQ}); 7.75–7.67 (м, 4H, H_{Ph}); 7.53–7.40 (м, 6H, H_{Ph}); 6.57 (с, 4H, H_{Ap}); 1.32 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 155.07, 149.27, 148.27, 138.03, 137.66, 137.48, 132.36 130.06, 130.03, 128.75, 127.22 (C_{DPQ}); 133.30, 128.67, 113.62 (C_{Ap}); 34.37 ($C_{четв}$); 29.51 ($C_{t\text{-}Bu}$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -454.30

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1616 сл, 1601 сл, 1582 ср, 1532 сл, 1518 сл, 1494 ср, 1484 ср, 1398 с, 1281 с, 1256 ср, 1238 с, 1200 ср, 1182 сл, 1148 ср, 1138 ср, 1105 ср, 1078 сл, 1040 сл, 994 сл, 972 с, 938 с, 922 ср, 908 сл, 846 сл, 818 ср, 809 ср, 790 ср, 773 ср, 764 сл, 731 с, 707 с, 699 с, 667 сл, 650 с, 619 сл, 582 сл, 553 ср, 524 ср, 492 ср, 481 ср, 464 ср.

Комплекс Sn-L$_{13}$ –3,6-Cat$_2$Sn(S-DZP): Масса [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*f*][1,10]фенантролина для синтеза комплекса **Sn-L$_{13}$** составляет 0.052 г. Выход 0.156 г (85 %). Кристаллы оранжевого цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{40}H_{46}N_4O_4SSn$ (%): C, 60.24 H, 5.81 N, 7.02. Найдено (%): C, 60.49 H, 5.98 N, 6.82.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.46–9.37 (м, 4H, H_{phen}); 8.16 (кв, 2H, H_{phen}); 6.57 (с, 4H, H_{Ap}); 1.30 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 149.67, 149.51, 138.13, 138.00, 137.88, 124.88, 124.74 (C_{phen}); 148.08, 133.37, 113.80 (C_{Ap}); 34.37 ($C_{четв}$); 29.52 ($C_{t\text{-}Bu}$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -450.72

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1614 ср, 1587 сл, 1570 ср, 1513 сл, 1495 ср, 1486 с, 1410 с, 1395 с, 1353 ср, 1323 сл, 1316 сл, 1302 сл, 1280 ср, 1257 ср, 1237 с, 1204 сл, 1196 сл, 1169 сл, 1149 ср, 1138 ср, 1097 ср, 1083 сл, 1069 сл, 1057 сл, 1025 ср, 970 с, 938 с, 922 ср, 858 ср, 852 ср, 817 ср, 796 ср, 731 с, 706 с, 677 ср, 649 с, 619 сл, 603 сл, 583 сл, 502 ср, 490 ср, 465 сл.

Комплекс Sn-L$_{14}$ –3,6-Cat$_2$Sn(Se-DZP): Масса [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*f*][1,10]фенантролина для синтеза комплекса **Sn-L$_{14}$** составляет 0.062 г. Выход 0.179 г (92 %). Кристаллы малинового цвета, выделены из смеси растворителей CH_2Cl_2-гексан в соотношении 3:1. Вычислено для $C_{40}H_{46}N_4O_4SeSn$ (%): C, 56.89 H, 5.49 N, 6.63. Найдено (%): C, 57.07 H, 5.62 N, 6.84.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.42–9.35 (м, 4H, H_{phen}); 8.10 (кв, 2H, H_{phen}); 6.57 (с, 4H, H_{Ap}); 1.31 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 153.83, 148.13, 138.83, 138.40, 127.87, 126.76 (C_{phen}); 149.34, 133.35, 113.75 (C_{Ap}); 34.37 ($C_{четв}$); 29.52 ($C_{t\text{-}Bu}$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -450.78

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1613 сл, 1586 сл, 1569 сл, 1483 ср, 1413 ср, 1393 с, 1328 сл, 1290 сл, 1280 сл, 1257 ср, 1237 с, 1202 сл, 1146 ср, 1132 сл, 1094 ср, 1056 сл, 1027 сл, 974 с, 939 ср, 923 ср, 832 сл, 821 ср, 807 ср, 795 ср, 754 сл, 731 с, 706 с, 650 ср, 578 сл, 565 сл, 490 ср.

Комплекс Sn-L_{15} –3,6-$Cat_2Sn(NO_2$-DPPZ): Масса 11-нитродипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназина для синтеза комплекса **Sn-L_{15}** составляет 0.072 г. Выход 0.181 г (89 %). Кристаллы фиолетового цвета, выделены из смеси растворителей CH_2Cl_2-гексан в соотношении 3:1. Вычислено для $C_{46}H_{49}N_5O_6Sn$ (%): C, 62.31 H, 5.57 N, 7.90. Найдено (%): C, 62.54 H, 5.83 N, 7.72.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 10.02 - 9.95 (м, H_{DPPZ}, 2H); 9.51 - 9.45 (м, H_{DPPZ}, 2H); 9.38 (д 1H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 2.36); 8.82 (дд, 1H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 9.31, 2.48); 8.64 (дд, 1H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 9.31, 1.61); 8.29 – 8.22 (м, 2H, H_{DPPZ}); 6.58 (с, 4H, H_{Ap}); 1.31 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 150.64, 150.52, 149.33, 144.66, 141.76, 141.14, 140.72, 139.27, 138.98 138.92, 138.73, 131.77, 128.77, 128.67, 128.09, 128.00, 126.18, 125.59 (C_{DPPZ}); 148.07, 133.40, 113.85 (C_{Ap}); 34.37 ($C_{четв}$); 29.52 ($C_{t\text{-}Bu}$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -452.53

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1612 сл, 1579 ср, 1562 сл, 1529 ср, 1494 ср, 1486 ср, 1421 ср, 1396 с, 1344 с, 1301 сл, 1280 ср, 1259 ср, 1238 с, 1205 сл, 1185 сл, 1149 ср, 1098 сл, 1083 сл, 1072 ср, 1050 ср, 1026 сл, 972 с, 938 ср, 922 ср, 908 сл, 851 ср, 831 ср, 821 ср, 810 ср, 789 сл, 777 сл, 742 ср, 731 с, 710 с, 648 ср, 622 сл, 490 сл, 486 сл.

Комплекс Sn-L_{16} – 3,6-$Cat_2Sn((NO_2)_2$-DPPZ): Масса 11,12-динитродипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназина для синтеза комплекса **Sn-L_{16}** составляет 0.082 г. Выход 0.180 г (84 %). Мелкокристаллический осадок коричневого цвета, собран из толуола. Вычислено для $C_{46}H_{48}N_6O_8Sn$ (%): C, 59.31 H, 5.19 N, 9.02. Найдено (%): C, 59.52 H, 5.39 N, 8.78.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.95 (д, 1H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 8.39); 9.51 (д, 1H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 4.14), 9.05 (с, 2H, H_{DPPZ}); 8.33 - 8.26 (м, 2H, H_{DPPZ}); 6.58 (с, 4H, H_{Ap}); 1.31 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 151.37, 144.05, 142.51, 142.49, 139.61, 139.00, 128.38, 127.99, 127.86 (C_{DPPZ}); 147.92, 133.47, 114.01 (C_{Ap}); 34.39 ($C_{четв}$); 29.51 ($C_{t\text{-}Bu}$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -451.54

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1655 сл, 1607 ср, 1583 ср, 1523 ср, 1504 ср, 1495 с, 1487 ср, 1426 ср, 1416 с, 1395 с, 1358 с, 1322 ср, 1292 ср, 1281 ср, 1258 ср, 1237 с, 1213 сл, 1201 сл, 1186 сл, 1166 сл, 1148 ср, 1133 сл, 1115 сл, 1101 сл, 1078 с, 1066 с, 1051 ср, 1029 сл, 993 ср, 971 с, 938 ср, 925 ср, 910 ср, 898 сл, 880 ср, 865 сл, 846 сл, 834 ср, 822 ср, 808 ср, 798 ср, 783 сл, 770 сл, 746 с, 731 с, 710 с, 696 ср, 665 сл, 651 с, 623 ср, 604 сл, 572 сл, 522 сл, 491 ср, 466 ср.

Комплекс Sn-L_{17} – 3,6-Cat_2Sn(iPr-DAD): Масса 1,4-ди-изопропил-диазабутадиена-1,3 для синтеза комплекса **Sn-L_{17}** составляет 0.032 г. Выход 0.150 (94 %). Кристаллы темно-синего цвета,

выделены из Et_2O. Вычислено для $C_{36}H_{56}N_2O_4Sn$ (%): C, 61.81 H, 8.07 N, 4.00. Найдено (%): C, 62.22 H, 8.25 N, 3.88.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.22 (с, 2H, CH); 6.59 (с, 4H, H_{Cat}); 4.29 (м, 2H, $CH(CH_3)_2$); 1.36 (д, 12H, iPr, $J_{H,H}$ = 6.79); 1.35 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 150.20 (C_{Cat}); 142.98 (CH); 133.97, 113.59 (C_{Cat}); 34.37 ($C_{четв}$); 29.85 (CH_3, iPr); 29.50 (CH_3, *t*-Bu); 21.88 ($CH(CH_3)_2$).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -449.04

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1609 сл, 1584 сл, 1484 ср, 1397 с, 1354 ср, 1329 сл, 1304 сл, 1283 ср, 1256 ср, 1236 с, 1202 ср, 1173 сл, 1150 ср, 1134 ср, 1115 сл, 1088 сл, 1020 ср, 1005 сл, 970 с, 939 ср, 924 ср, 906 сл, 831 ср, 808 ср, 796 ср, 715 ср, 704 с, 650 с, 617 сл, 605 сл, 491 ср.

Комплекс Sn-L_{18} – 3,6-Cat_2Sn(tBu-DAD): Масса 1,4-ди-*трет*-бутил-диазабутадиена-1,3 для синтеза комплекса **Sn-L_{18}** составляет 0.037 г. Выход 0.144 (90 %). Кристаллы темно-синего цвета, выделены из Et_2O. Спектральные характеристики полученного соединения, необходимого для сравнительного анализа в данной работе, полностью совпадают с ранее опубликованными [135].

Комплекс Sn-L_{19} – 3,6-Cat_2Sn(cHex-DAD): Масса 1,4-ди-циклогексил-диазабутадиена-1,3 для синтеза комплекса **Sn-L_{19}** составляет 0.050 г. Выход 0.190 (96 %). Кристаллы серого цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{42}H_{64}N_2O_4Sn$ (%): C, 61.81 H, 8.07 N, 4.00. Найдено (%): C, 62.22 H, 8.25 N, 3.88.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.24 (с, 2H, CH); 6.57 (с, 4H, H_{Cat}); 4.04 (м, 2H, -C<u>H</u>(C_5H_{10})); 2.11 (м, 4H, c-Hex); 1.83 (м, 4H, c-Hex); 1.69 (м, 2H, c-Hex); 1.26-1.36 (м, 36H + 8H, *t*-Bu и c-Hex); 1.08-1.18 (м, 2H, c-Hex).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 181.01 (CH); 150.77, 149.75, 134.02 (C_{Cat}); 34.37 ($C_{четв}$); 32.72, 29.10, 24.86, 24.59 (CH, c-Hex); 29.57 (CH_3, t-Bu)

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -457.01

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1603 сл, 1584 сл, 1484 ср, 1395 с, 1352 ср, 1314 сл, 1281 ср, 1256 сл, 1235 ср, 1202 сл, 1179 сл, 1148 ср, 1096 сл, 1080 ср, 1069 ср, 1026 сл, 970 ср, 939 ср, 920 ср, 893 сл, 879 сл, 852 сл, 810 ср, 795 ср, 733 ср, 702 ср, 671 ср.

Комплекс Sn-L_{20} –3,6-Cat_2Sn(Ad-DAD): Масса 1,4-ди-адамантил-диазабутадиена-1,3 для синтеза комплекса **Sn-L_{20}** составляет 0.073 г. Выход 0.210 (91 %). Кристаллы серого цвета, выделены из Et_2O. Вычислено для $C_{52}H_{72}N_2O_4Sn$ (%): C, 67.95 H, 8.21 N, 3.17. Найдено (%): C, 68.21 H, 8.45 N, 3.03.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.37 (с, 2H, CH); 6.55 (с, 4H, H_{Cat}); 2.12 (м, 6H, H_{Ad}); 1.99 (м, 12H, H_{Ad}); 1.63 (м, 12H, H_{Ad}); 1.33 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 151.10, 147.76, 113.18 (C_{Cat}); 132.98 (CH); 41.66, 35.34 (CH_2, Ad); 34.38 ($C_{четв}$, *t*-Bu); 29.84 (CH_3, *t*-Bu); 29.38 ($C_{четв}$, Ad); 29.29 (CH, Ad).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -457.01

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 1628 сл, 1581 сл, 1485 ср, 1395 с, 1354 ср, 1305 ср, 1280 ср, 1256 ср, 1237 с, 1203 ср, 1147 ср, 1108 сл, 1074 ср, 1025 сл, 990 сл, 973 с, 939 ср, 922 ср, 894 ср, 808 ср, 793 ср, 705 с, 673 сл, 652 ср, 634 сл, 617 сл, 607 сл, 487 ср.

Комплекс Sn-L$_{21}$ – 3,6-Cat_2Sn((2,6-Me)-Ph-imPy): Масса 2,6-диметил-N-(2-пиридилметилен)анилина для синтеза комплекса **Sn-L$_{21}$** составляет 0.048 г. Выход 0.160 (89 %). Кристаллы оранжево-коричневого цвета, выделены из концентрированого раствора в ацетонитрилен. Вычислено для $C_{42}H_{54}N_2O_4Sn$ (%): C, 65.55 H, 7.07 N, 3.64. Найдено (%): C, 65.72 H, 7.29 N, 3.89. Для данного комплекса не удалось зарегистрировать спектр ^{13}C из-за ограниченной растворимости соединения в большинстве дейтерированнных растворителей. В d_8-ТГФ разрушается.

Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.91 (с, 1H, CH); 8.71 (м, 1H, H_{Py}); 8.42 (м, 1H, H_{Py}); 8.26 (д, 1H, H_{Py}, $J_{H,H}$= 8.37); 8.00 (м, 1H, H_{Py}); 7.04 (м, 3H, H_{Ph}); 6.42 (с, 4H, H_{Cat}); 2.22 (уш. с, 6H, CH_3); 1.21 (уш. с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{119}Sn (CD_3CN; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -454.18

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3072 сл, 1834 сл, 1632 сл, 1597 ср, 1571 сл, 1517 сл, 1393 с, 1354 ср, 1307 ср, 1288 сл, 1280 ср, 1255 ср, 1236 с, 1202 ср, 1166 ср, 1145 ср, 1107 сл, 1093 сл, 1052 ср, 1028 ср, 968 с, 939 ср, 924 ср, 918 ср, 828 сл, 807 ср, 796 ср, 768 ср, 703 с, 650 с, 625 сл, 602 сл, 561 сл, 523 сл, 491 ср, 478 сл.

Комплекс Sn-L$_{22}$ – 3,6-Cat_2Sn(NH_2-Ph-imPy): Масса N-(2-пиридилметилен)бензол-1,4-диамина для синтеза комплекса **Sn-L$_{22}$** составляет 0.045 г. Выход 0.150 (90 %). Мелкокристаллический порошок темно-красного цвета, собран из толуола. Вычислено для $C_{40}H_{51}N_3O_4Sn$ (%): C, 63.50 H, 6.79 N, 5.55. Найдено (%): C, 63.71 H, 6.91 N, 5.46.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.07 (м, 1H, H_{Py}); 8.54 (с, 1H, CH); 8.21 (м, 1H, H_{Py}); 7.87 (д, 1H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 8.35); 7.79 (м, 1H, H_{Py}); 7.61 (д, 2H, H_{Ph}, $J_{H,H}$ = 8.23); 6.63 (д, 2H, H_{Ph}, $J_{H,H}$ = 8.37); 6.53 (с, 4H, H_{Cat}); 4.03 (с, 2H, NH_2); 1.29 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 149.66, 149.25, 148.70 (C); 148.21 (CH); 143.02, 134.39, 129.28, 127.96 (C_{Py}); 142.22 (CO); 133.00, 113.31 (C_{Cat}); 125.00, 115.20 (C_{Ph}); 34.30 ($C_{четв}$); 29.53 (CH_3, t-Bu).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -455.30

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3481 ср, 3352 с, 3203 сл, 3068 сл, 1858 сл, 1833 сл, 1628 с, 1615 с, 1599 с, 1584 ср, 1547 с, 1514 ср, 1482 с, 1397 с, 1352 ср, 1318 ср, 1304 сл, 1279 ср, 1236 с, 1202 ср, 1175 ср, 1163 ср, 1148 ср, 1109 сл, 1051 сл, 1030 ср, 970 с, 935 с, 923 ср, 889 сл, 854 сл, 822 ср, 808 ср, 789 ср, 766 ср, 742 ср, 702 с, 648 с, 611 сл, 546 сл, 524 ср, 515 ср, 486 ср.

Комплекс Sn-L_{23} - 3,6-Cat_2Sn(NO_2-Ph-imPy): Масса 4-нитро-N-(2-пиридилметилен)бензенамина для синтеза комплекса **Sn-L_{23}** составляет 0.052 г. Выход 0.160 (90 %). Кристаллы темно-коричневого цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{40}H_{49}N_3O_4Sn$ (%): C, 61.08 H, 6.28 N, 5.34. Найдено (%): C, 61.21 H, 6.41 N, 5.22.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 9.01 (с, 1H, CH); 8.91 (д, 1H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 5.01); 8.51 (м, 1H, H_{Py}); 8.34 (д, 1H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 7.97); 8.29 (д, 2H, H_{Ph}, $J_{H,H}$ = 8.88); 8.11 (м, 1H, H_{Py}); 7.77 (д, 2H, H_{Ph}, $J_{H,H}$ = 8.38); 6.45 (с, 4H, H_{Cat}); 1.25 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 163.78 (CH); 148.85 (CO); 148.80, 145.36, 129.87, 129.18 (C_{Py}); 142.52, 133.87, 126.21 (C); 132.85, 114.89 (C_{Cat}); 125.97, 125.03 (C_{Ph}); 34.78 ($C_{четв}$); 29.78 (CH_3, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -451.21

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3066 сл, 1654 сл, 1636 ср, 1595 ср, 1572 сл, 1528 с, 1486 ср, 1396 с, 1346 с, 1308 ср, 1282 ср, 1256 ср, 1235 с, 1199 ср, 1164 сл, 1147 ср, 1107 сл, 1053 сл, 1027 ср, 1015 сл, 969 с, 938 ср, 918 ср, 862 ср, 850 ср, 827 сл, 808 ср, 794 ср, 772 ср, 753 сл, 732 ср, 703 с, 683 сл, 649 ср, 606 сл, 490 сл, 466 сл.

Комплекс Sn-L_{24} – 3,6-Cat_2Sn(Ph-aza-Ph-imPy): Масса N-(4-[2-фенилдиазенил]фенил)-N-(2-пиридинилметилиден)амина для синтеза комплекса **Sn-L_{24}** составляет 0.065 г. Выход 0.220 (92 %). Кристаллы коричневого цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{46}H_{54}N_4O_4Sn$ (%): C, 65.33 H, 6.44 N, 6.63. Найдено (%): C, 65.61 H, 6.79 N, 6.43.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 400 МГц; 20°C; δ, м.д.): 8.91 (д, 1H, H_{Py}, $J_{H,H}$ = 4.50); 8.61 (с, 1H, CH); 8.26 (с, 1H, H_{Py}); 8.00 (с, 1H, H_{Py}); 7.95 (м, 4H, H_{Ph}); 7.87 (м, 1H, H_{Py}); 7.68 (д, 2H, H_{Ph}, $J_{H,H}$ = 8.32); 7.54 (м, 3H, H_{Ph}); 6.55 (с, 4H, H_{Cat}); 1.29 (с, 36H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 156.72 (CH); 147.96 (CO); 142.63, 131.72, 130.70, 129.49 (C_{Py}); 53.06, 152.48, 148.99, 145.61 (C); 133.21, 113.73 (C_{Cat}); 142.00, 129.21, 124.36, 123.55, 123.20 (C_{Ph}); 34.33 ($C_{четв}$); 29.52 (CH_3, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -451.79

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3075 ср, 1737 сл, 1710 сл, 1632 ср, 1597 с, 1568 ср, 1493 ср, 1484 с, 1395 с, 1354 ср, 1309 ср, 1280 ср, 1251 ср, 1236 с, 1200 ср, 1146 ср, 1108 ср, 1082 сл, 1069 сл, 1055 ср, 1027 ср, 1011 сл, 969 с, 937 ср, 922 ср, 846 ср, 808 ср, 796 ср, 768 ср, 731 ср, 708 с, 688 ср, 649 с, 621 ср, 567 ср, 539 сл, 519 сл, 508 сл, 489 ср, 466 ср.

Общая процедура синтеза дихлоркатехолатов олова (IV) $CatSnCl_2$(diimine) $Sn(Cl)_2$-L_8 и $Sn(Cl)_2$-L_9.

Синтез комплекса проводили в два этапа. На первой стадии по известной методике получали $CatSnCl_2 \cdot 2THF$ в необходимом количестве (0.22 ммоль) [168]. Полученное производное олова перерастворяли в 10 мл толуола для дальнейшего смешения с дииминовым лигандом (0.22 ммоль, **L_8** - 0.053 г, **L_9** – 0.064 г) в 15 мл того же растворителя при небольшом нагреве до 50 °C. После смешения реагентов реакционная смесь приобретала ярко-красную окраску в случае **$Sn(Cl)_2$-L_8** и малиновую в случае **$Sn(Cl)_2$-L_9**. Кристаллы удалось получить при медленном охлаждении.

Комплекс $Sn(Cl)_2$-L_8 – $CatSnCl_2$(DPQ): Выход 0.123 (87 %). Кристаллы темно-оранжевого цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{28}H_{28}Cl_2N_4O_2Sn$ (%): C, 52.37 H, 4.40 N, 8.72. Найдено (%): C, 52.58 H, 4.63 N, 8.49.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 400 МГц; -50°C; δ, м.д.): 10.19 (д, 1H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 4.90); 10.10 (д, 1H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 8.11); 9.80 (д, 1H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 8.41); 9.28 (с, 1H, H_{DPQ}); 9.27 (с, 1H, H_{DPQ}); 9.12 (д, 1H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 5.11); 8.52 – 8.16 (м, 1H, H_{DPQ}); 6.65 и 6.54 (д, 1H, H_{Cat}, $J_{H,H}$ = 8.00); 1.63 и 0.90 (с, 9H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -474.77

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3071 сл, 1688 сл, 1601 сл, 1581 ср, 1544 сл, 1534 ср, 1509 сл, 1494 ср, 1480 ср, 1408 с, 1388 с, 1353 сл, 1341 сл, 1311 ср, 1281 ср, 1258 ср, 1239 с, 1214 ср, 1200 сл, 1174 сл, 1149 ср, 1128 ср, 1096 сл, 1082 с, 1057 ср, 1042 сл, 1033 сл, 996 сл, 972 с, 937 с, 921 ср, 872 ср, 844 ср, 827 ср, 819 ср, 806 ср, 793 ср, 738 с, 728 с, 719 ср, 698 с, 669 сл, 651 ср, 622 сл, 609 сл, 484 ср, 465 ср.

Комплекс $Sn(Cl)_2$-L_9 - $CatSnCl_2$(DPPZ): Выход 0.139 (91 %). Кристаллы пурпурного цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{32}H_{30}Cl_2N_4O_2Sn$ (%): C, 55.52 H, 4.37 N, 8.09. Найдено (%): C, 55.78 H, 4.71 N, 7.76.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; -50°C; δ, м.д.): 10.25 – 10.19 (м, 2H, H_{DPPZ}); 9.90 (д, 1H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 8.25); 9.10 (д, 1H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 4.91); 8.55 – 8.38 (м, 3H, H_{DPPZ}); 8.19 – 8.07 (м, 3H, H_{DPPZ}); 6.65 и 6.54 (д, 1H, H_{Cat}, $J_{H,H}$ = 8.00); 1.65 и 0.91 (с, 9H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -474.21

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3077 сл, 1724 сл, 1605 сл, 1582 ср, 1542 сл, 1495 с, 1487 ср, 1424 ср, 1398 с, 1360 с, 1342 ср, 1323 сл, 1283 ср, 1261 ср, 1239 ср, 1205 ср, 1188 сл, 1149 ср, 1139 ср, 1078 с, 1030 сл, 974 ср, 937 ср, 922 ср, 904 сл, 878 сл, 842 сл, 823 с, 810 ср, 795 ср, 758 с, 735 ср, 730 с, 723 ср, 706 ср, 698 ср, 683 сл, 650 ср, 619 ср, 580 сл, 574 сл, 489 ср, 465 ср.

Синтез комплекса CatSnBr$_2$(DPQ) Sn(Br)$_2$-L$_8$

Синтез комплекса проводили при смешении в одной ампуле суспензии $SnBr_2$·diox (0.22 ммоль, 0.083 г), раствора 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (0.22 ммоль, 0.05 г) и лиганда **L$_8$** (0.22 ммоль, 0.053 г) в 15 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут при комнатной температуре до полного растворения исходного реагента олова. После обработки реакционная смесь приобретала оранжево-коричневую окраску. Кристаллы коричневого цвета удалось получить при медленном охлаждении из толуола.

Комплекс Sn(Br)$_2$-L$_8$ - CatSnBr$_2$(DPQ): Выход 0.136 (85 %). Вычислено для $C_{28}H_{28}Br_2N_4O_2Sn$ (%): C, 46.00 H, 3.86 N, 7.66. Найдено (%): C, 46.32 H, 4.09 N, 7.36.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; -50°C; δ, м.д.): 10.31 (д, 1H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 5.31); 10.02 (д, 1H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 8.27); 9.77 (д, 1H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 8.25); 8.32 – 8.22 (м, 3H, H_{DPQ}); 8.41 – 8.31 (м, 1H, H_{DPQ}); 8.13 – 8.05 (м, 1H, H_{DPQ}); 6.81 и 6.70 (д, 1H, H_{Cat}, $J_{H,H}$ = 8.38); 1.82 и 1.08 (с, 9H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -658.77

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3071 ср, 1617 ср, 1582 с, 1534 ср, 1487 с, 1480 с, 1407 с, 1392 с, 1373 с, 1351 сл, 1341 ср, 1313 ср, 1308 сл, 1282 ср, 1258 ср, 1237 с, 1216 ср, 1199 сл, 1185 сл, 1149 ср, 1129 ср, 1085 с, 1058 ср, 1043 сл, 1023 ср, 1012 сл, 973 с, 936 ср, 921 ср, 892 сл, 871 ср, 846 ср, 828 с, 803 с, 777 сл, 730 с, 712 с, 699 с, 670 ср, 653 с, 622 сл, 608 ср, 571 сл, 485 ср.

Синтез комплекса CatSnF$_2$(DPQ) Sn(F)$_2$-L$_8$

Синтез комплекса проводили при смешении в одной ампуле суспензии SnF_2 (0.22 ммоль, 0.034 г), раствора 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (0.22 ммоль, 0.05 г) и лиганда **L$_8$** (0.22 ммоль, 0.053 г) в 15 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 3 часов при 50°C до полного растворения исходного реагента олова. После обработки реакционная смесь приобретала коричневую окраску. Мелкокристаллический продукт удалось получить из толуола.

Комплекс Sn(F)$_2$-L$_8$ – CatSnF$_2$(DPQ): Выход 0.136 (85 %). Вычислено для $C_{28}H_{28}F_2N_4O_2Sn$ (%): C, 55.20 H, 4.63 N, 9.20. Найдено (%): C, 55.58 H, 4.92 N, 8.76.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; -50°C; δ, м.д.): 9.90 (д, 2H, H_{DPQ}, $J_{H,H}$ = 8.58); 9.58 – 9.47 (м, 2H, H_{DPQ}); 9.21 (с, 2H, H_{DPQ}); 8.24 – 8.14 (м, 2H, H_{DPQ}); 6.70 (с, 2H, H_{Cat}); 1.41 (с, 18H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{119}Sn ($CDCl_3$; 150 МГц; 20°C; δ, м.д.): -571.08, -586.39, -601.69

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3086 сл, 1623 ср, 1584 ср, 1533 ср, 1484 с, 1408 с, 1398 с, 1387 с, 1354 ср, 1314 ср, 1281 ср, 1255 ср, 1237 ср, 1217 ср, 1206 сл, 1173 сл, 1150 ср, 1129 ср, 1086 с, 1057 ср, 1043 ср, 1024 ср, 1008 сл, 971 с, 934 с, 918 ср, 889 ср, 844 ср, 825 с, 808 ср, 792 ср, 732 с, 707 с, 672 сл, 648 ср, 617 ср, 609 ср, 577 с, 553 с, 540 ср, 484 ср, 465 сл.

Синтез комплекса CatSn(I-Cl)(DPQ) Sn(I-Cl)-L$_8$

1 способ: Синтез комплекса проводили при смешении суспензии SnI_2 (0.13 ммоль, 0.05 г) с раствором 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (0.13 ммоль, 0.03 г) и лиганда **DPQ** (0.13 ммоль, 0.031 г) в 15 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 3 часов при 50°C до полного растворения исходного реагента олова. После окончания реакции смесь приобрела коричневую окраску.

2 способ: Суспензию, содержащую комплекс **I** в 15 мл тетрагидрофурана и пятикратный избыток тонкоизмельченного иодида калия перемешивали в течение трех недель. При этом цвет раствора изменился с красного на коричневый. Реакционную смесь отфильтровали для удаления солей калия.

Кристаллический продукт получен кристаллизацией из толуола. Спектральные характеристики соответствуют содержанию сокристалла.

Общая процедура синтеза бискатехолатов олова (IV) R-Cat$_2$Sn(THF)$_2$.

Раствор 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (0.45 ммоль, 0.1 г) (5-*трет*-бутил-3-*трет*-октил-*о*-бензохинона (0.36 ммоль, 0.1 г), 3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинона (0.30 ммоль, 0.1 г)) в тетрагидрофуране встряхивали с амальгамой олова при комнатной температуре в течение 40 минут до исчезновения зеленой окраски *о*-хинона и появления бледно-желтого окрашивания. Полученные растворы бискатехолатов олова отделяли декантацией от амальгамы олова, растворитель упаривали при пониженном давлении и остаток растворяли в толуоле. Далее полученный раствор использовали без выделения.

Комплекс $^{3,5\text{-}tBu}$Sn-L$_9$ – 3,5-tBu-Cat$_2$Sn(DPPZ): Масса дипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназина для синтеза комплекса $^{3,5\text{-}tBu}$**Sn-L$_9$** составляет 0.064 г. Выход 0.166 г (87 %). Мелкокристаллический порошок красно-оранжевого цвета, выделен из толуола. Вычислено для $C_{46}H_{50}N_4O_4Sn$ (%): C, 65.65; H, 5.99; N, 6.66. Найдено (%): C, 65.99; H, 6.42; N, 6.22.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 300 МГц; 20°C; δ, м.д): 9.80 (д, 2H, H_{DPPZ}, $J_{H,H}$ = 7.69); 9.42 (м, 2H, H_{DPPZ}); 8.33 (м, 2H, H_{DPPZ}); 8.06 (м, 4H, H_{DPPZ}); 6.71 (м, 4H, H_{Ap}); 1.54 (ушир. с, 18H, *t*-Bu); 1.21 (с, 18H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 150.05 (C_{DPPZ}); 148.85 (C_{DPPZ}) 145.26 (C_{DPPZ}); 142.99 (CO); 139.02 (CO); 138.66 (Cap); 138.47 (C_{DPPZ}); 138.40 (C_{DPPZ}); 134.85 (C_{DPPZ}); 132.64 (C_{Ap}); 129.84 (C_{DPPZ}); 129.68 (C_{DPPZ}); 127.76 (C_{DPPZ}); 112.55 (C_{Ap}); 109.92 (C_{Ap}); 35.11 ($C_{четв}$); 34.33 ($C_{четв}$); 31.79 ($C_{t\text{-}Bu}$); 29.99 ($C_{t\text{-}Bu}$).

Комплекс $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** – 5-tBu-3-tOc-Cat$_2$Sn(DPPZ): Масса дипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназина для синтеза комплекса $^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** составляет 0.051 г. Выход 0.160 г (93 %). Кристаллы красно-оранжевого цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{54}H_{66}N_4O_4Sn$ (%): C, 68.00; H, 6.97; N, 5.87. Найдено (%): C, 68.39; H, 7.42; N, 5.47.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 300 МГц; 20°C; δ, м.д):9.83 (уш. с, 2H, H_{DPPZ}); 9.51 (с, 2H, H_{DPPZ}); 8.42 (м, 2H, H_{DPPZ}); 8.18 (м, 2H, H_{DPPZ}); 8.07 (кв, 2H, H_{DPPZ}); 6.84 (м, 2H, H_{Ap}); 6.68 (с, 2H, H_{Ap}); 1.44 (м, 12H, CH_3); 1.26 (с, 4H, CH_2); 1.22 (с, 18H, *t*-Bu); 0.62 (с, 18H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 150.13 (C_{DPPZ}); 148.73 (CO); 145.69 (C_{DPPZ}); 143.06 (C_{DPPZ}); 139.09 (C_{DPPZ}); 138.69 (C_{DPPZ}); 138.44 (C_{Ap}); 133.40 (CO); 132.67 (C_{DPPZ}); 129.88 (C_{DPPZ}); 129.64 (C_{DPPZ}); 127.93 (C_{DPPZ}); 127.64 (C_{Ap}); 113.89 (C_{Ap}); 109.88 (C_{Ap}); 52.26 (CH_2); 39.15 (CH_3); 34.26 ($C_{четв}$); 32.36 ($C_{четв}$); 31.79 ($C_{t\text{-}Bu}$); 31.40 ($C_{t\text{-}Bu}$); 31.15 ($C(CH_3)_2$).

Комплекс $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** – 3,5-tOc-Cat$_2$Sn(DPPZ): Масса дипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназина для синтеза комплекса $^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$** составляет 0.042 г. Выход 0.152 г (95 %). Кристаллы красного цвета, выделены из толуола. Вычислено для $C_{62}H_{82}N_4O_4Sn$ (%): C, 69.85; H, 7.75; N, 5.26. Найдено (%): C, 70.25; H, 8.17; N, 4.94.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$; 300 МГц; 20°C; δ, м.д):9.90 (м, 2H, H_{DPPZ}); 9.43 (м, 2H, H_{DPPZ}); 8.41 (м, 2H, H_{DPPZ}); 8.09 (м, 4H, H_{DPPZ}); 6.82 (уш. с, 2H, H_{Ap}); 6.63 (с, 2H, H_{Ap}); 1.62 (с, 4H, CH_2); 1.56 (с, 4H, CH_2); 1.42 (уш. с, 12H, CH_3); 1.26 (с, 4H, CH_2); 0.68 (с, 18H, *t*-Bu); 0.62 (уш. с, 18H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 75 МГц; 20°C; δ, м.д.): 149.99 (C_{DPPZ}); 148.40 (CO); 145.47 (C_{DPPZ}); 143.11 (C_{DPPZ}); 139.20 (C_{DPPZ}); 138.60 (C_{DPPZ}); 137.67 (C_{Ap}); 133.23 (CO); 132.63 (C_{DPPZ}); 129.91 (C_{DPPZ}); 129.75 (C_{DPPZ}); 127.38 (C_{Ap}); 114.87 (C_{Ap}); 110.86 (C_{Ap}); 57.18 (CH_2); 52.16 (CH_2); 39.10 (CH_3); 38.14 (CH_3); 32.16 ($C_{четв}$); 31.85 ($C_{t\text{-}Bu}$); 31.45 ($C_{t\text{-}Bu}$); 29.70 ($C(CH_3)_2$).

Общая процедура синтеза соединений с полидентантными бисиминопиридиновыми лигандами L$_{25}$-L$_{28}$.

К раствору 3,6-Cat$_2$Ge (0.17 г, 0.34 ммоль) в 15 мл толуола, нагретому до 80 °C, добавляли раствор соответствующего N-донорного лиганда 0.17 ммоль (0.035 г – **L$_{25}$**, 0.040 г - **L$_{26}$**, 0.048 г - **L$_{27}$**, 0.062 г - **L$_{28}$**) в том же растворителе при 80 °C. Во всех случаях реакция протекает со скоростью смешения реагентов и мгновенно приобретает темно-коричневую окраску. Образование темно-красновато-коричневых мелкокристаллических продуктов наблюдалось через несколько часов при комнатной температуре. Кристаллы собирали фильтрованием и

сушили при пониженным давлением. Кристаллические продукты **Ge-L$_{26-29}$** устойчивы на воздухе в течение нескольких часов.

Комплекс Ge-L$_{25}$ - [3,6-CatGe]$_2$(2-PyMH): Выход 0.183 г (87 %). Вычислено для $C_{68}H_{90}N_4O_8Ge_2$ (%): C, 66.04; H, 7.33; N, 4.53. Найдено (%): C, 66.38; H, 7.48; N, 4.07.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМФА-d$_7$; 400 МГц; 20^{o}C; δ, м.д.): 8.95 (д, 2H, H$_{Py}$); 8.79 (с, 2H, N=CH); 8.39 (д, 2H, H$_{Py}$); 8.22 (д, 2H, H$_{Py}$); 7.76 (м, 2H, H$_{Py}$); 6.56 (с, 8H, H$_{Ap}$ в Cat^{2-}); 1.56 (с, 72H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМФА-d$_7$; 100 МГц; 20^{o}C; δ, м.д.): 158.91 (N=CH); 152.83, 150.26, 138.11, 137.91, 137.49, 129.97, 128.64, 128.46, 126.02, 125.55 (C$_{Py}$); 147.70 (CO); 130.41, 129.19, 122.03, 112.97 (C$_{Ap}$); 33.99 (C$_{четв}$); 29.41 (C$_{t\text{-Bu}}$).

Комплекс Ge-L$_{26}$ - [3,6-CatGe]$_2$(ethylene-bis-imPy): Выход 0.181 г (84 %). Вычислено для $C_{70}H_{94}N_4O_8Ge_2$ (%): C, 66.47; H, 7.49; N, 4.43. Найдено (%): C, 66.74; H, 7.71; N, 4.25.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМФА-d$_7$; 400 МГц; 20^{o}C; δ, м.д.): 10.04 (с, 2H, N=CH); 8.86 (д, 2H, H$_{Py}$); 8.10 (д, 2H, H$_{Py}$); 7.98 (д, 2H, H$_{Py}$); 7.75 (м, 2H, H$_{Py}$); 6.36 (с, 8H, H$_{Ap}$ в Cat^{2-}); 3.59 (с, 4H, (CH$_2$)$_2$); 1.38 (с, 72H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМФА-d$_7$; 100 МГц; 20^{o}C; δ, м.д.): 153.67 (N=CH); 150.68, 148.41, 143.83, 142.90, 131.12, 129.19, 128.64, 128.45, 125.39, 113.49 (C$_{Py}$); 148.10 (CO); 137.88, 129.99, 121.67, 112.60 (C$_{Ap}$); 75.75, 73.12 (CH$_2$); 34.08 (C$_{четв}$); 29.38 (C$_{t\text{-Bu}}$).

Комплекс Ge-L$_{27}$ - [3,6-CatGe]$_2$(phenylene-bis-imPy): Выход 0.210 г (94 %). Вычислено для $C_{74}H_{94}N_4O_8Ge_2$ (%): C, 67.70; H, 7.22; N, 4.27. Найдено (%): C, 68.04; H, 7.38; N, 4.14.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМФА-d$_7$; 400 МГц; 20^{o}C; δ, м.д.): 10.21 (с, 2H, N=CH); 9.04 (д, 2H, H$_{Py}$); 8.27 (м), 8.15 (д), 7.92 (м) (6H, H$_{Py}$); 7.79 (д), 7.18 (д), 6.86 (д) (4H, H$_{Ph}$); 6.56 (с, 8H, H$_{Ap}$ в Cat^{2-}); 1.60 (с, 72H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМФА-d$_7$; 100 МГц; 20^{o}C; δ, м.д.): 153.13 (N=CH); 150.79, 150.68, 142.78, 128.64, 128.46, 127.52, 127.35, 126.15, 124.03, 114.13 (C$_{Py}$); 147.89 (CO); 142.46, 137.88, 130.22, 129.19, 121.67, 112.80 (C$_{Ap}$); 151.78, 119.05, 117.21, 125.55, 124.03 (C$_{Ph}$); 34.08 (C$_{четв}$); 29.48 (C$_{t\text{-Bu}}$).

Комплекс Ge-L$_{28}$ -[3,6-CatGe]$_2$(biphenylene-bis-imPy): Выход 0.215 г (91 %). Вычислено для $C_{80}H_{98}N_4O_8Ge_2$ (%): C, 69.18; H, 7.11; N, 4.03. Найдено (%): C, 69.53; H, 7.26; N, 4.14.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМФА-d$_7$; 400 МГц; 20^{o}C; δ, м.д.): 10.23 (с, 2H, N=CH); 9.10 (д, 1H, H$_{Ph}$); 9.04 (д, 1H, H$_{Ph}$); 8.98 (д, 1H, H$_{Ph}$); 8.82 (д, 2H, H$_{Py}$); 8.44 (м, 1H, H$_{Ph}$); 8.28 (м, 2H, H$_{Py}$); 8.16 (д, 2H, H$_{Py}$); 7.92 (м, 2H, H$_{Py}$); 7.84 (м, 4H, H$_{Ph}$); 6.58 (с, 8H, H$_{Ap}$ в Cat^{2-}); 1.57 (с, 72H, *t*-Bu).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМФА-d$_7$; 100 МГц; 20^{o}C; δ, м.д.): 154.46 (N=CH); 153.11, 150.67, 149.81, 147.74, 147.03, 146.74, 130.39, 128.64, 128.46, 126.04, 125.55, 113.37 (C$_{Py}$); 146.01 (CO); 137.89,

131.46, 129.19, 121.68, 112.96 (C_{Ap}); 143.80, 127.97, 126.04, 125.55, 123.96, 114.29, 114.12, 113.92 (C_{Ph}); 34.00 ($C_{четв}$); 29.21 ($C_{t\text{-}Bu}$).

Синтез комплекса [Cat_2Ge]-2-PyMH-$Re(CO)_3Br$ Ge-L_{25}-Re

Синтез комплекса проводили в два этапа. На первой стадии по известной методике получали 2-Py-MH-$Re(CO)_3Br$ [175]. На второй стадии целевое соединение синтезировали смешением растворов 3,6-Cat_2Ge (0.037 г, 0.072 ммоль) и 2-Py-MH-$Re(CO)_3Br$ (0.0406 г, 0.072 ммоль) в тетрагидрофуране. После двухдневного кипячения при концентрировании раствора в ТГФ выпадал красный осадок. Кристаллы были получены при медленном охлаждении раствора в толуоле. Комплекс плохо растворим во всех доступных дейтерированных растворителях, поэтому записать спектр ЯМР не удалось.

Комплекс Ge-L_{25}-Re - [Cat_2Ge]$_2$-2-PyMH-$Re(CO)_3Br$: Выход 0.053 (69 %). Вычислено для $C_{43}H_{50}BrN_4O_7GeRe$ (%): C, 48.11; H, 4.69; N, 5.22. Найдено (%): C, 48.59; H, 4.82; N, 5.07.

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3084 сл, 3042 сл, 3028 сл, 2029 с, 1935 с, 1920 с, 1911 с, 1876 ср, 1744 сл, 1633 ср, 1596 ср, 1578 сл, 1568 сл, 1551 сл, 1494 ср, 1398 с, 1384 ср, 1355 ср, 1343 сл, 1304 ср, 1284 ср, 1261 ср, 1236 с, 1208 ср, 1179 сл, 1159 ср, 1145 ср, 1108 ср, 1083 сл, 1050 сл, 1026 ср, 973 с, 946 с, 927 ср, 893 ср, 846 с, 829 сл, 811 ср, 802 ср, 795 ср, 771 ср, 764 ср, 742 ср, 733 с, 695 ср, 660 сл, 646 ср, 622 ср, 540 сл , 529 ср, 513 ср, 501 ср, 490 ср, 479 сл, 466 ср.

Синтез комплекса –[$SQSnCl_2$]$_2$azobpy $Sn(Cl)_2$-L_{29}

К раствору $CatSnCl_2{\cdot}2THF$ (0.46 ммоль) в 15 мл охлажденного толуола медленно добавляли раствор азобиспиридина **L_{29}** (0.23 ммоль, 0.042 г) в том же растворителе и выдерживали реакционную смесь при низкой температуре. После концентрирования и выдерживания при -18 °C выделили мелкокристаллический продукт зеленого цвета.

Комплекс $Sn(Cl)_2$-L_{29} –[$SQSnCl_2$]$_2$azobpy: Выход 0.150 г (76 %). Вычислено для $C_{38}H_{48}N_4O_4Sn_2$ (%): C, 52.93; H, 5.61; N, 6.50. Найдено (%): C, 53.21; H, 5.89; N, 6.23.

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3089 сл, 3074 сл, 1862 сл, 1735 сл, 1643 ср, 1622 ср, 1596 сл, 1586 ср, 1537 ср, 1523 сл, 1483 с, 1453 с, 1444 с, 1396 с, 1278 ср, 1263 ср, 1241 с, 1205 ср, 1170 ср, 1149 ср, 1125 сл, 1039 ср, 1010 с, 975 с, 957 ср, 940 ср, 923 ср, 846 с, 809 с, 763 ср, 708 с, 687 ср, 680 сл, 655 с, 616 ср, 577 ср, 520 сл, 485 ср.

Синтез комплекса [CatSQGe]$_2$azobpy Ge-L_{29}

К раствору 3,6-Cat_2Ge (0.17 г, 0.34 ммоль) в 15 мл охлажденного толуола медленно добавляли раствор азобиспиридина **L_{29}** (0.17 ммоль, 0.031 г) в том же растворителе и выдерживали реакционную смесь при низкой температуре. После концентрирования и выдерживания при 6 °C выделили мелкокристаллический продукт зеленовато-коричневого цвета.

Комплекс Ge-L_{29} – [CatSQGe]$_2$azobpy: Выход 0.150 г (73 %). Вычислено для $C_{66}H_{86}N_4O_8Ge_2$ (%): C, 65.47; H, 7.33; N, 4.63. Найдено (%): C, 65.81; H, 7.49; N, 4.47.

ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3085 сл, 1715 сл, 1663 сл, 1646 ср, 1627 с, 1615 ср, 1574 сл, 1547 ср, 1494 с, 1446 с, 1406 с, 1313 ср, 1304 сл, 1284 ср, 1263 ср, 1240 с, 1203 ср, 1163 ср, 1145 ср, 1134 сл, 1023 с, 978 с, 963 ср, 942 ср, 926 ср, 890 ср, 847 сл, 835 ср, 810 ср, 794 ср, 765 ср, 758 ср, 728 с, 705 ср, 696 ср, 686 ср, 650 с, 626 сл, 594 ср, 567 сл, 555 ср, 546 сл, 528 сл, 503 с.

Таблица 3.1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур.

Параметр/Комплекс	**Sn-L$_1$**·2.75CH_2Cl_2	**Sn-L$_2$**·C_7H_8	**Ge-L$_2$**·2C_7H_8	**Si-L$_2$**·2C_7H_8	**Ge-L$_3$**·4C_7H_8
Формула	$C_{56.75}H_{61.5}Cl_{5.5}N_4O_8Sn$	$C_{57}H_{68}N_4O_8Sn$	$C_{64}H_{76}GeN_4O_8$	$C_{64}H_{76}N_4O_8Si$	$C_{78}H_{92}GeN_4O_8$
M	1241.26	1055.84	1101.87	1057.37	1286.14
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	*C2/c*	*P*2$_1$/c	*P-1*	*P-1*	*P-1*
T, K	100(2)	100(2)	100(2)	150(2)	150(2)
λ, Å	0.71073	0.75268	1.54178	0.71073	0.71073
a, Å	50.3720(9)	15.694(5)	12.0906(8)	10.3323(6)	10.1125(12)
b, Å	11.38074(18)	17.636(4)	15.3301(10)	12.0416(7)	13.9335(17)
c, Å	43.0551(7)	20.407(4)	16.5282(10)	12.2334(7)	14.8248(19)
α, град	90	90	99.989(3)	85.418(2)	64.168(4)
β, град	106.8326(17)	106.160(9)	101.379(2)	84.123(2)	81.276(4)
γ, град	90	90	94.028(2)	77.528(2)	69.209(4)
V, Å^3	23624.7(7)	5425(2)	2940.4(3)	1475.70(15)	1757.7(4)
Z	16	4	25	1	1
d_{calc}, г/см^3	1.396	1.293	1.245	1.190	1.215
μ, мм$^{-1}$	0.736	0.609	1.164	0.097	0.493
Размеры кристалла, мм	0.480 x 0.220 x 0.180	0.210 x 0.160 x 0.050	0.220 x 0.120 x 0.080	0.210 x 0.190 x 0.180	0.170 x 0.160 x 0.070
Область сканирования θ, град	1.839 - 25.026	1.431 - 30.478	2.778 - 74.905	2.026 - 28.632	2.154 -25.055
Количество измеренных/ независимых отражений	165208/ 20851	69705/ 13844	72179/ 11858	70411/7551	19719/ 6163
R_{int}	0.1122	0.0439	0.0502	0.0401	0.0670
Число уточняемых параметров/ограничений	1458/145	759/ 146	710/ 0	480/26	486/ 122
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	R_1 = 0.0725, wR_2 = 0.1532	R_1 = 0.0296, wR_2 = 0.0784	R_1 = 0.0341, wR_2 = 0.0928	R_1 = 0.0491, wR_2 = 0.1187	R_1 = 0.0539, wR_2 = 0.1401
R (по всем данным)	R_1 = 0.0971, wR_2 = 0.1636	R_1 = 0.0335, wR_2 = 0.0808	R_1 = 0.0393, wR_2 = 0.0964	R_1 = 0.0570, wR_2 = 0.1232	R_1 = 0.0624 wR_2 = 0.1467
GOF (F^2)	1.123	1.064	1.036	1.106	1.057
Остаточная электронная плотность (max/min), *e*/Å^3	1.795/ -1.457	0.523/ -0.673	0.582/ -0.315	0.330/-0.358	1.108/ -0.606

Продолжение таблицы 3.1.

Параметр/Комплекс	**Sn-L$_4$**· CH_2Cl_2	**Ge-L$_4$**·C_7H_8	**Si-L$_5$**	**Si-L$_6$**	**Si-L$_6$**·C_7H_8
Формула	$C_{47}H_{52}Cl_2N_6O_4Sn$	$C_{53}H_{58}GeN_6O_4$	$C_{39}H_{52}N_2O_4Si$	$C_{38}H_{48}N_2O_4Si$	$C_{45}H_{56}N_2O_4Si$
M	954.53	915.64	640.91		717.0
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	*P-1*	*P-1*	*I2/m*	*C2/c*	*C2/c*
T, K	100(2)	100(2)	100	100(2)	100(2)
λ, Å	0.71073	1.54178	0.75268	0.71073 (Mo)	0.71073 (Mo)
a, Å	11.2699(3)	9.9833(9)	13.778(11)	10.4935(7)	10.2847(5)
b, Å	13.9350(3)	10.6348(10)	6.841(3)	29.302(2)	17.6643(8)
c, Å	16.5428(3)	12.2282(12)	20.334(13)	11.9710(8)	22.3667(12)
α, град	90.367(2)	110.519(5)	90	90	90
β, град	107.707(2)	91.205(5)	107.361(12)	111.572(3)	94.155(2)
γ, град	109.123(2)	96.219(5)	90	90	90
V, Å^3	2322.04(10)	1206.3(2)	1829(2)	3423.0(4)	4052.7(3)
Z	2	1	2	4	4
d_{calc}, г/см^3	1.365	1.260	1.164	1.213	1.175
μ, мм$^{-1}$	0.714	1.264	0.120	0.111	0.102
Размеры кристалла, мм	0.390 x 0.280 x 0.130	0.140 x 0.090 x 0.080	0.160 x 0.050 x 0.010	0.140 x 0.110 x 0.040	0.250 x 0.130 x 0.050
Область сканирования θ, град	2.144 - 27.102	3.867 -74.623	1.684 - 30.52	2.200 - 25.122	2.296 - 27.118
Количество измеренных/ независимых отражений	43212/ 10249	24898/ 4861	8789 / 2525	16706/3055	29896 / 4474
R_{int}	0.0651	0.0686	0.0568	0.0935	0.0539
Число уточняемых параметров/ограничений	556/0	394/ 206	182 / 0	210 / 0	274 / 0
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	R_1 = 0.0375, wR_2 = 0.0678	R_1 = 0.0403, wR_2 = 0.0963	R_1 = 0.0522, wR_2 = 0.1270	R_1 = 0.0519, wR_2 = 0.0869	R_1 = 0.0409, wR_2 = 0.0915
R (по всем данным)	R_1 = 0.0658, wR_2 = 0.0760	R_1 = 0.0476, wR_2 = 0.1003	R_1 = 0.0763, wR_2 = 0.1435	R_1 = 0.1018, wR_2 = 0.0992	R_1 = 0.0588, wR_2 = 0.1019
GOF (F^2)	1.031	1.038	1.011	1.044	1.041
Остаточная электронная плотность (max/min), *e*/Å^3	0.723/ -0.559	0.458/-0.429	0.293 / -0.484	0.216 / -0.333	0.226 / -0.271

Продолжение таблицы 3.1.

Параметр/Комплекс	**Sn-L$_6$**·3ТГФ	**Sn-L$_7$**·1.5C$_7$H$_8$	**Ge-L$_7$**·C$_7$H$_8$	**Sn-L$_8$**·2C$_7$H$_8$	**Sn-L$_9$**·C$_7$H$_8$
Формула	$C_{50}H_{72}N_2O_7Sn$	$C_{50.5}H_{60}N_2O_4Sn$	$C_{47}H_{56}GeN_2O_4$	$C_{56}H_{64}N_4O_4Sn$	$C_{53}H_{58}N_4O_4Sn$
M	931.78	877.69	785.52	975.80	933.72
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	*P-1*	$P2_1/c$	*C2/c*	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
T, K	150(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
a, Å	13.2507(7)	13.8742(17)	9.9788(12)	15.1935(5)	13.1122(4)
b, Å	16.8828(7)	15.9716(17)	18.498(2)	15.9640(5)	15.2352(5)
c, Å	22.0795(13)	20.6132(19)	22.474(3)	21.8168(7)	23.2827(8)
α, град	85.190(4)	90	90	90	90
β, град	89.157(5)	104.353(4)	95.184(4)	108.4370(10)	90
γ, град	88.585(4)	90	90	90	90
V, Å^3	4920.1(4)	4425.2(8)	4131.5(9)	5020.0(3)	4651.1(3)
Z	4	4	4	4	4
d_{calc}, г/см^3	1.258	1.317	1.263	1.291	1.333
μ, мм$^{-1}$	0.569	0.623	0.787	0.558	0.599
Размеры кристалла, мм	0.370 x 0.210 x 0.130	0.280 x 0.140 x 0.090	0.250 x 0.230 x 0.010	0.240 x 0.190 x 0.060	0.370 x 0.190 x 0.050
Область сканирования *θ*, град	1.935 - 25.050	1.980 - 26.439	2.202 - 25.000	1.904 - 30.642	2.049 - 30.561
Количество измеренных/ независимых отражений	20784 / 20784	36477 / 9082	21316 / 3624	150593/ 15457	125509/ 14243
R_{int}	0.0754	0.0508	0.0966	0.0393	0.0536
Число уточняемых параметров/ограничений	1058 / 1292	602 / 75	283 / 45	630/ 230	637/ 0
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	R_1 = 0.1167, wR_2 = 0.3319	R_1 = 0.0363, wR_2 = 0.0860	R_1 = 0.0656, wR_2 = 0.1054	R_1 = 0.0213, wR_2 = 0.0520	R_1 = 0.0206, wR_2 = 0.0456
R (по всем данным)	R_1 = 0.1748, wR_2 = 0.3524	R_1 = 0.0535, wR_2 = 0.0935	R_1 = 0.1065, wR_2 = 0.1218	R_1 = 0.0268, wR_2 = 0.0543	R_1 = 0.0236, wR_2 = 0.0466
GOF (F^2)	1.058	1.029	1.094	1.033	1.038
Остаточная электронная плотность (max/min), *e*/Å^3	2.973 / -2.370	2.119 / -0.610	0.640 / -0.943	0.482/ -0.472	0.463/ -0.513

Продолжение таблицы 3.1.

Параметр/Комплекс	**Sn-L$_{10}$**·2C$_7$H$_8$	**Sn-L$_{11}$**·C$_7$H$_8$	**Sn-L$_{12}$**·2C$_7$H$_8$	**Sn-L$_{13}$**·2C$_7$H$_8$	**Sn-L$_{14}$**·1.5CH$_2$Cl$_2$
Формула	$C_{57}H_{66}N_4O_4Sn$	$C_{54}H_{60}N_4O_6Sn$	$C_{68}H_{72}N_4O_4Sn$	$C_{54}H_{62}N_4O_4SSn$	$C_{41.50}H_{49}Cl_3N_4O_4SnSe$
M	989.82	947.75	1127.98	981.82	971.84
Кристаллическая система	Моноклинная	Орторомбическая	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$Pca2_1$	$P2_1/c$	$I2/a$
T, K	100(2)	100(2)	150(2)	150(2)	100(2)
λ, Å	0.75268	0.71073	1.54178	0.71073	0.71073
a, Å	14.438(4)	13.1305(7)	17.9120(4)	14.7843(9)	23.3012(9)
b, Å	16.1520(10)	15.2901(9)	11.1824(2)	16.0845(9)	15.2417(6)
c, Å	22.309(3)	23.7551(14)	29.3091(6)	21.1857(12)	24.3832(16)
α, град	90	90	90	90	90
β, град	102.556(11)	90	90	104.402(2)	92.8711(11)
γ, град	90	90	90	90	90
V, Å^3	5078.1(16)	4769.2(5)	5870.6(2)	4879.6(5)	8648.8(7)
Z	4	4	4	4	8
d_{calc}, г/см^3	1.295	1.320	1.276	1.336	1.493
μ, мм$^{-1}$	0.639	0.585	3.861	0.616	1.662
Размеры кристалла, мм	0.310 x 0.140 x 0.030	0.250 x 0.110 x 0.100	0.120 x 0.080 x 0.020	0.200 x 0.070 x 0.050	0.230 x 0.090 x 0.060
Область сканирования θ, град	1.662 - 30.074	2.044 - 30.714	3.953 - 67.832	1.977 - 27.170	2.281 - 26.783
Количество измеренных/ независимых отражений	43842/ 12494	143395/ 14754	55493/ 10566	37608/ 10780	37741/ 9195
R_{int}	0.0399	0.0601	0.0966	0.0687	0.0536
Число уточняемых параметров/ограничений	611/ 0	762/ 128	826/ 205	591/ 0	574/ 46
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	R_1 = 0.0405, wR_2 = 0.0953	R_1 = 0.0306, wR_2 = 0.0672	R_1 = 0.0443, wR_2 = 0.0907	R_1 = 0.0465, wR_2 = 0.0758	R_1 = 0.0395, wR_2 = 0.0703
R (по всем данным)	R_1 = 0.0538, wR_2 = 0.1015	R_1 = 0.0347, wR_2 = 0.0685	R_1 = 0.0623, wR_2 = 0.0984	R_1 = 0.0816, wR_2 = 0.0856	R_1 = 0.0513 wR_2 = 0.0740
GOF (F^2)	1.055	1.097	1.033	1.038	1.065
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å^3	0.688/ -1.019	0.520/ -0.871	0.904/ -0.535	0.482/-0.688	0.501/ -0.773

Продолжение таблицы 3.1.

Параметр/Комплекс	**Sn-L$_{15}$**·2CH_2Cl_2	**Sn-L$_{17}$**	**Sn-L$_{19}$**·C_7H_8	**Sn-L$_{20}$**·2Et_2O	**Sn-L$_{21}$**·0.5CH_3CN
Формула	$C_{48}H_{53}Cl_4N_5O_6Sn$	$C_{36}H_{56}N_2O_4Sn$	$C_{49}H_7N_2O_4Sn$	$C_{58}H_{92}N_2O_6Sn$	$C_{43}H_{55.5}N_{2.5}O_4Sn$
M	1056.44	699.51	871.77	1032.02	790.09
Кристаллическая система	Моноклинная	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	*P*ccn	*P*ccn	*P*ccn	P-1
T, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ, Å	0.71073	0.75268	0.75268	0.71073	0.75268
a, Å	16.9459(11)	21.891(4)	14.717(3)	13.3383(7)	14.308(6)
b, Å	15.7674(10)	11.0890(19)	19.367(2)	19.2478(11)	16.339(5)
c, Å	19.0179(12)	15.3770(18)	31.930(3)	21.6577(12)	18.376(4)
α, град	90	90	90	90	74.521(6)
β, град	105.5893(18)	90	90	90	88.985(3)
γ, град	90	90	90	90	80.967(17)
V, Å^3	4894.5(5)	3732.8(10)	9101(2)	5560.2(5)	4087(2)
Z	4	4	8	4	4
d_{calc}, г/см^3	1.434	1.245	1.273	1.233	1.284
μ, мм$^{-1}$	0.793	0.834	0.700	0.509	0.772
Размеры кристалла, мм	0.230 x 0.090 x 0.050	0.150 x 0.080 x 0.050	0.060 x 0.040 x 0.010	0.290 x 0.180 x 0.170	0.130 x 0.060 x 0.030
Область сканирования θ, град	2.224 - 25.322	2.593 - 30.983	1.351 - 29.092	2.082- 28.748	1.218 - 30.522
Количество измеренных/ независимых отражений	41447/8824	51912/ 4994	84411 / 10225	53555/ 7212	62608/ 20065
R_{int}	0.0785	0.0556	0.0865	0.0517	0.0549
Число уточняемых параметров/ограничений	602/1	204/ 0	557/ 12	311/ 0	940/ 0
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	R_1 = 0.0723, wR_2 = 0.1537	R_1 = 0.0339, wR_2 = 0.0927	R_1 = 0.0391, wR_2 = 0.0871	R_1 = 0.0319, wR_2 = 0.0728	R_1 = 0.0380, wR_2 = 0.0991
R (по всем данным)	R_1 = 0.0928, wR_2 = 0.1632	R_1 = 0.0409, wR_2 = 0.0979	R_1 = 0.0744, wR_2 = 0.1017	R_1 = 0.0558, wR_2 = 0.0866	R_1 = 0.0463, wR_2 = 0.1041
GOF (F^2)	1.147	1.071	1.013	1.028	1.047
Остаточная электронная плотность (max/min), *e*/Å^3	1.535/-1.016	0.654/-0.693	0.882/ -1.466	0.986/ -1.266	0.701/ -0.987

Продолжение таблицы 3.1.

Параметр/Комплекс	**Sn-L$_{23}$**	**Sn-L$_{23}$** (pl)	**Sn-L$_{24}$**·2C$_7$H$_8$	$^{5\text{-}tBu\text{-}3\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**·2C$_7H_8$	$^{3,5\text{-}tOc}$**Sn-L$_9$**·1.5C$_7$H$_8$
Формула	$C_{40}H_{49}N_3O_6Sn$	$C_{40}H_{49}N_3O_6Sn$	$C_{60}H_{70}N_4O_4Sn$	$C_{68}H_{82}N_4O_4Sn$	$C_{72.5}H_{94}N_4O_4Sn$
M	786.51	786.51	1029.89	1138.06	1204.20
Кристаллическая система	Тетрагональная	Моноклинная	Орторомбическая	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$I4_1/a$	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	*P-1*	*C2/c*
T, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	273(2)
λ, Å	0.75268	0.75268	0.71073	0.75268	0.71073 (Mo)
a, Å	25.711(4)	11.4949(16)	14.1698(7)	14.516(2)	31.773(2)
b, Å	25.711(4)	23.5017(13)	15.8439(7)	14.713(3)	14.5620(10)
c, Å	31.524(6)	14.8353(12)	24.6057(14)	16.388(2)	30.379(2)
α, град	90	90	90	63.535(4)	90
β, град	90	104.241(11)	90	86.334(5)	103.734(2)
γ, град	90	90	90	73.772(9)	90
V, Å^3	20839(7)	3884.6(7)	5524.1(5)	3000.9(8)	13654.0(16)
Z	16	4	4	2	8
d_{calc}, г/см^3	1.003	1.345	1.238	1.259	1.172
μ, мм$^{-1}$	0.609	0.817	0.511	0.551	0.422
Размеры кристалла, мм	0.160 x 0.050 x 0.030	0.230 x 0.200 x 0.030	0.300 x 0.240 x 0.160	0.160 x 0.080 x 0.060	0.190 x 0.070 x 0.030
Область сканирования θ, град	1.811 - 26.478	1.758 - 29.216	2.096 - 25.068	1.957 - 28.399	1.756 - 25.119
Количество измеренных/ независимых отражений	29531/ 8938	42627/ 8850	14077 / 14077	41390 / 12660	78749/12111
R_{int}	0.1161	0.0475	0.0978	0.0731	0.0653
Число уточняемых параметров/ограничений	553/ 166	464/ 0	666/ 748	809 / 118	829 / 354
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	R_1 = 0.0582, wR_2 = 0.1291	R_1 = 0.0496, wR_2 = 0.1038	R_1 = 0.0534, wR_2 = 0.0648	R_1 = 0.0425, wR_2 = 0.1056	R_1 = 0.0620, wR_2 = 0.1523
R (по всем данным)	R_1 = 0.1210, wR_2 = 0.1551	R_1 = 0.0619, wR_2 = 0.1090	R_1 = 0.0866, wR_2 = 0.0680	R_1 = 0.0509, wR_2 = 0.1116	R_1 = 0.0922, wR_2 = 0.1665
GOF (F^2)	0.956	1.040	0.974	1.014	1.081
Остаточная электронная плотность (max/min), *e*/Å^3	0.440/ -0.684	1.635/ -1.469	1.293/ -0.866	0.601/ -0.708	0.893 / -0.632

Продолжение таблицы 3.1.

Параметр/Комплекс	**Sn(Cl$_2$)-L$_8$**·2.5C$_7$H$_8$	**Sn(Cl$_2$)-L$_9$**·2C$_7$H$_8$	**Sn(Br$_2$)-L$_8$**·2.5C$_7$H$_8$	**Sn(I-Cl)-L$_8$**	**4-L$_{29}$**·0.5C$_7$H$_8$
Формула	$C_{45.50}H_{48}Cl_2N_4O_2Sn$	$C_{46}H_{46}Cl_2N_4O_2Sn$	$C_{45.50}H_{48}Br_2N_4O_2Sn$	$C_{28}H_{28}Cl_{0.41}I_{1.59}N_4O_2Sn$	$C_{41.50}H_{52}Cl_4N_4O_4Sn_2$
M	872.47	876.46	961.39	787.36	1050.05
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	*P-1*	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
T, K	100(2)	100(2)	150(2)	100(2)	100(2)
λ, Å	0.71073	0.75268	0.71073	0.71073	0.75268
a, Å	11.2212(6)	9.127(2)	11.3220(3)	9.5396(7)	10.292(2)
b, Å	10.4863(5)	11.0288(14)	10.5233(3)	18.7600(14)	42.611(8)
c, Å	35.0937(18)	20.589(2)	35.5623(9)	16.5443(10)	11.379(2)
α, град	90	98.796(3)	90	90	90
β, град	90.8218(17)	91.208(11)	90.7594(9)	104.073(7)	108.602(18)
γ, град	90	91.803(6)	90	90	90
V, Å^3	4129.0(4)	2046.4(6)	4236.7(2)	2872.0(4)	4729.6(16)
Z	4	2	4	4	4
d_{calc}, г/см^3	1.403	1.422	1.507	1.821	1.475
μ, мм$^{-1}$	0.791	0.926	2.531	2.668	1.532
Размеры кристалла, мм	0.400 x 0.190 x 0.060	0.150 x 0.080 x 0.040	0.190 x 0.080 x 0.050	0.16 x 0.05 x 0.04	0.050 x 0.030 x 0.010
Область сканирования *θ*, град	2.322 - 30.554	2.098 - 30.873	2.018 - 30.536	2.171 – 25.026	2.239 - 27.645
Количество измеренных/ независимых отражений	75622/12598	41904/10796	70663/12927	29958 / 5071	43676/ 9141
R_{int}	0.0497	0.0381	0.0612	0.1322	0.1000
Число уточняемых параметров/ограничений	532/ 0	570/ 124	588/ 280	348 / 24	540/ 104
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	R_1 = 0.0309, wR_2 = 0.0582	R_1 = 0.0433, wR_2 = 0.1064	R_1 = 0.0400, wR_2 = 0.0621	R_1 = 0.0585, wR_2 = 0.1082	R_1 = 0.0740, wR_2 = 0.1597
R (по всем данным)	R_1 = 0.0442, wR_2 = 0.0638	R_1 = 0.0515, wR_2 = 0.1110	R_1 = 0.0734, wR_2 = 0.0704	R_1 = 0.1226, wR_2 = 0.1302	R_1 = 0.1123, wR_2 = 0.1727
GOF (F^2)	1.060	1.060	1.020	1.126	1.132
Остаточная электронная плотность (max/min), *e*/Å^3	0.476/-0.476	1.350 / -1.673	0.955/ -1.515	0.932 / –1.019	1.488 / -1.291

Параметр/Комплекс	**Ge-L$_{29}$**·2.5C_7H_8	**Ge-L$_{27}$**·3C_7H_8	**Ge-L$_{25}$-Re**·2C_7H_8
Формула	$C_{84}H_{109.50}Ge_2N_4O_8$	$C_{95}H_{118}Ge_2N_4O_8$	$C_{57}H_{66}GeBrN_4O_7Re$
M	1448.43	1589.11	1257.83
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	*C2/c*	$P2_1/n$	*P-1*
T, K	100(2)	100(2)	100(2)
λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073
a, Å	25.2122(6)	14.5501(8)	11.1693(5)
b, Å	15.7869(4)	15.2837(8)	20.4141(9)
c, Å	41.0263(12)	20.6512(11)	26.8115(12)
α, град	90	90	106.5040(10)
β, град	105.066(3)	109.8595(16)	97.4960(10)
γ, град	90	90	104.3620(10)
V, Å^3	15768.1(7)	4319.3(4)	5543.8(4)
Z	8	2	4
d_{calc}, г/см^3	1.220	1.222	1.507
μ, мм$^{-1}$	0.818	0.753	3.498
Размеры кристалла, мм	0.510 x 0.260 x 0.230	0.220 x 0.110 x 0.050	0.120 x 0.050 x 0.010
Область сканирования *θ*, град	2.180 - 27.103	1.695 - 26.838	1.559 - 25.000
Количество измеренных/ независимых отражений	99347/17334	48741 / 9225	38623/19488
R_{int}	0.0898	0.0630	0.1057
Число уточняемых параметров/ограничений	1063 /1463	537/ 120	1307/18
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	R_1 = 0.0650, wR_2 = 0.1437	R_1 = 0.0498, wR_2 = 0.1246	R_1 = 0.0776, wR_2 = 0.1560
R (по всем данным)	R_1 = 0.1128, wR_2 = 0.1654	R_1 = 0.0767, wR_2 = 0.1388	R_1 = 0.1505, wR_2 = 0.1831
GOF (F^2)	1.045	1.042	0.998
Остаточная электронная плотность (max/min), *e*/Å^3	1.529 / -0.990	0.731/ -0.581	2.575 / -1.880

Выводы

1. Разработаны эффективные препаративные подходы к синтезу донорно-акцепторных комплексов элементов 14 группы (Si, Ge, Sn) с редокс-активными лигандами, позволяющие получать целевые хромофорные соединения с высокими выходами.
2. Установлено, что хромофорные свойства синтезированных комплексов в видимой и ближней ИК-областях спектра обусловлены внутримолекулярным переносом заряда между граничными орбиталями, локализованными на донорном и акцепторном лигандах. Продемонстрирована возможность тонкой настройки энергии этого процесса в широком диапазоне (1–3 эВ) за счет варьирования электронных характеристик редокс-активных лигандов. Показано, что наиболее эффективным способом управления является усиление акцепторных свойств дииминового лиганда, приводящее к сужению щели ВЗМО–НСМО и закономерному батохромному сдвигу в электронных спектрах поглощения.
3. Показано, что в октаэдрических комплексах перенос заряда лиганд–лиганд сохраняется независимо от взаимного расположения донорных и акцепторных фрагментов в координационной сфере.
4. Впервые синтезированы координационные полимеры и биядерные соединения, представляющие собой новый класс хромофорных донорно-акцепторных систем типа D-M-A-M-D.
5. Продемонстрирована возможность получения стабильных бирадикальных биядерных производных германия(IV) и олова(IV) за счет полного переноса электрона между донорным и акцепторным лигандами.

Список используемых сокращений

LL’CT- ligand-to-ligand charge transfer – перенос заряда с лиганда на лиганд

QDs – квантовые точки

MLCT- metal-to-ligand charge transfer – перенос заряда с металла на лиганд

ВЗМО (HOMO) – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО (LUMO) – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОЗМО (SOMO) - однозаселенная молекулярная орбиталь

DSSC - Dye-Sensitized Solar Cell - сенсибилизированный красителем солнечный элемент

CT-переход - это электронный переход, при котором значительная доля электронной плотности переносится от одной части молекулы к другой (CT-хромофор/краситель - вещество, обладающее таким переходом)

ITCT - interligand transmetallic charge transfer - межлигандный трансметаллический перенос заряда

ILCT - intramolecular inter ligand charge transfer – внутрилигандный перенос заряда

IVCT - intervalence charge cransfer - межвалентный перенос заряда

TREPR - время-разрешенный электронный парамагнитный резонанс

ЭПР -электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЦВА - циклическая вольтамперометрия

РСА – рентгеноструктурный анализ

DFT - теория функционала плотности

DMSO (ДМСО) – диметилсульфоксид

THF (ТГФ) – тетрагидрофуран

Py – пиридин

tol – толуол

bpy - 2,2’-бипиридин, dbbpy - 4,4’-ди-*трет*-бутил-2,2’-бипиридин

tdt - 3,4-толуолдитиолат

dmit - 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолат

qdt - хиноксалин-2,3-дитиолат

phen - 1,10-фенантролин

bpyam - 4,4’-(CONEt2)2-2,2’-бипиридин

H_2dcbpy - 2,2’-бипиридин-4,4’-дикарбоновая кислота

PHT - фталимид

NAP - 1,8-нафталимид

NDI - 1,4,5,8-нафталиндиимид

BTBT – бензотиенобензотиофен

TBAF - фторид тетрабутиламмония

HOAc - уксусная кислота

imPy – иминопиридин

DAD - 1,4-диаза-1,3-бутадиен

bis-imPy - бисиминопиридин

azoPy – 2,2’-азобис(пиридин)

SQ – анион-радикал, семихинон

Cat – дианион, катехолат

AP – амидофенолят

Dipp – диизопропилфенил

КП – координационный полимер

MOS – метрическая степень окисления

3,5-*t*Bu-Q, 3,6-*t*Bu-Q – 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон, 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон

5-*t*Bu-3-*t*Oc-Q, 3,5-*t*Oc-Q - 5-ди-*трет*-бутил-3-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинон, 3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинон

L_1: 4-Py-PHT-2-(пиридин-4-ил)изоиндолин-1,3-дион

L_2: 4-Py-CN-acrylate-Et - этил-(E)-2-циано-3-(пиридин-4-ил)акрилат

L_3: 3-Py-CN-acrylate-Et - этил-(E)-2-циано-3-(пиридин-3-ил)акрилат

L_4: 3-PMMN - 2-(пиридин-3-илметилен)малонодинитрил

L_5: Pz – пиразин

L_8: DPQ – пиразино-[2,3-*f*][1-10]-фенантролин

L_{10}: Me-DPQ -2-метилпиразино-[2,3-*f*][1-10]-фенантролин

L_{12}: DPP - 2,3-дифенилпиразино-[2,3-*f*][1-10]-фенантролин

L_{13}: S-DZP - [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*f*][1,10]фенантролин

L_{14}: Se-DZP - [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*f*][1,10]фенантролин

L_9: DPPZ – дипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназин

L_{11}:Me-DPPZ - 11-метилдипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназин

L_{15}: NO_2-DPPZ - 11-нитродипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназин

L_{16}: $(NO_2)_2$-DPPZ - 11,12-динитродипиридо-[3,2-*a*:2′3′-*c*]-феназин

L_{17}: iPr-DAD - 1,4-ди-изопропил-диазадиен-1,3

L_{18}: tBu-DAD - 1,4-ди-*трет*-бутил-диазадиен-1,3

L_{19}: cHex-DAD - 1,4-ди-циклогексил-диазадиен-1,3

L_{20}: Ad-DAD - 1,4-ди-адамантил-диазадиен-1,3

L_{21}: (2,6-Me)-Ph-imPy - 2,6-диметил-N-(2-пиридилметилен)анилин

L_{22}: NH_2-Ph-imPy - N-(2-пиридилметилен)бензол-1,4-диамин

L_{23}: NO_2-Ph-imPy - 4-нитро-N-(2-пиридилметилен)бензенамин

L_{24}: Ph-aza-Ph-imPy - N-(4-[2-фенилдиазенил]фенил)-N-(2-пиридинилметилиден)амин

L_{25}: 2-PyMH - 1,2-бис(пиридин-2-илметилен)гидразин

L_{26}: ethylene-bis-imPy - N,N’-бис(пиридин-2-илметилен)этан-1,2-диамин

L_{27}: phenylene-bis-imPy - N,N’-бис(пиридин-2-илметилен)бензол-1,4-диамин

L_{28}: biphenylene-bis-imPy- N,N’-бис(пиридин-2-илметилен)бифенил-4,4’-диамин

L_{29}: azobpy – 2,2’-азобиспиридин

CCDC - Cambridge Crystallographic Data Centre – Кембриджский центр кристаллографических структур

Нумерация соединений

№	Аббревиатура	CCDC №
Sn-L_1	3,6-Cat_2Sn(4-Py-PHT)	2503153
Sn-L_2	3,6-Cat_2Sn(4-Py-CN-acrylate-Et)	2503152
Sn-L_3	3,6-Cat_2Sn(3-Py-CN-acrylate-Et)	-
Sn-L_4	3,6-Cat_2Sn(3-PMMN)	2503151
Ge-L_2	3,6-Cat_2Ge(4-Py-CN-acrylate-Et)	2503156
Ge-L_3	3,6-Cat_2Ge(3-Py-CN-acrylate-Et)	2503155
Ge-L_4	3,6-Cat_2Ge(3-PMMN)	2503154
Si-L_2	3,6-Cat_2Si (4-Py-CN-acrylate-Et)	2503157
Si-L_3	3,6-Cat_2Si(3-Py-CN-acrylate-Et)	-
Si-L_4	3,6-Cat_2Si(3-PMMN)	-
Ge-L_5	3,6-Cat2Ge(Pz)	-
Si-L_5	3,6-Cat_2Si(Pz)	2361573
Sn-L_6	3,6-Cat_2Sn(bpy)	2256042
Ge-L_6	3,6-Cat_2Ge(bpy)	-
Si-L_6	3,6-Cat_2Si(bpy)	2257000 и 2257001
Sn-L_7	3,6-Cat_2Sn(phen)	2258866
Ge-L_7	3,6-Cat_2Ge(phen)	2256999
Si-L_7	3,6-Cat_2Si(phen)	-
Sn-L_8	3,6-Cat_2Sn(DPQ)	2355980
Sn-L_9	3,6-Cat_2Sn(DPPZ)	2355985
Sn-L_{10}	3,6-Cat_2Sn(Me-DPQ)	2355981
Sn-L_{11}	3,6-Cat_2Sn(Me-DPPZ)	2355986
Sn-L_{12}	3,6-Cat_2Sn(DPP)	2355982
Sn-L_{13}	3,6-Cat_2Sn(S-DZP)	2355984
Sn-L_{14}	3,6-Cat_2Sn(Se-DZP)	2355983
Sn-L_{15}	3,6-Cat_2Sn(NO_2-DPPZ)	2355987
Sn-L_{16}	3,6-Cat_2Sn((NO_2)$_2$-DPPZ)	-
Sn-L_{17}	3,6-Cat_2Sn(iPr-DAD)	2277458
Sn-L_{18}	3,6-Cat_2Sn(tBu-DAD)	263017
Sn-L_{19}	3,6-Cat_2Sn(cHex-DAD)	2277459
Sn-L_{20}	3,6-Cat_2Sn(Ad-DAD	2277460
Sn-L_{21}	3,6-Cat_2Sn((2,6-Me)-Ph-imPy)	2277456
Sn-L_{22}	3,6-Cat_2Sn(NH_2-Ph-imPy)	-
Sn-L_{23}	3,6-Cat_2Sn(NO_2-Ph-imPy)	2277457 и 2279256
Sn-L_{24}	3,6-Cat_2Sn(Ph-aza-Ph-imPy)	2271804
Sn(Cl_2) -L_8	3,6-CatSnCl_2(DPQ)	2546615
Sn(Br_2) -L_8	3,6-CatSnBr_2(DPQ)	2546617
Sn(F_2) -L_8	3,6-CatSnF_2(DPQ)	-
Sn(Cl_2) -L_9	3,6-CatSnCl_2(DPPZ)	2546616
Sn(I-Cl)-L_8	3,6-CatSn(I-Cl)(DPQ)	2546135
***3,5-tBu*Sn-L_9**	3,5-tBu-Cat_2Sn(DPPZ)	-
***5-tBu-3-tOc*Sn-L_9**	5-tBu-3-tOc-Cat_2Sn(DPPZ)	2280395
***3,5-tOc*Sn-L_9**	3,5-tOc-Cat_2Sn(DPPZ)	2280398
Ge-L_{29}	[CatSQGe]$_2$azobpy	2365662
Sn(Cl)$_2$-L_{29}	[CatSnCl_2]azobpy	2546618
Ge-L_{25}	[3,6-CatGe]$_2$(2-PyMH)	-
Ge-L_{26}	[3,6-CatGe]$_2$(ethylene-bis-imPy)	-
Ge-L_{27}	[3,6-CatGe]$_2$(phenylene-bis-imPy)	2359662
Ge-L_{28}	[3,6-CatGe]$_2$(biphenylene-bis-imPy)	-
Ge-L_{25}-Re	**[**Cat_2Ge]$_2$-2-PyMH-Re(CO)$_3$Br	-

Список литературы

1. Bechtold, T. Handbook of natural colorants / T. Bechtold, R. Mussak. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

2. Zollinger, H. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments / H. Zollinger. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.

3. Weil, T. The rylene colorant family-tailored nanoemitters for photonics research and applications / T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – V. 49. – N. 48. – P. 9068–9093.

4. Pathak, A. Fine-Tuning of Photophysical and Electroluminescence Properties of Benzothiadiazole-Based Emitters by Methyl Substitution / A. Pathak, K. R. Justin Thomas, M. Singh, J.-H. Jou // The Journal of Organic Chemistry. – 2017. – V. 82. – N. 21. – P. 11512–11523.

5. Shen, W. Recent Progress in Functional Dye-Doped Liquid Crystal Devices / W. Shen, H. Zhang, Z. Miao, Z. Ye // Advanced Functional Materials. – 2023. – V. 33. – N. 6. – P. 2210664.

6. Shi, C. Review on near-infrared heptamethine cyanine dyes as theranostic agents for tumor imaging, targeting, and photodynamic therapy / C. Shi, J. B. Wu, D. Pan // Journal of Biomedical Optics. – 2016. – V. 21. – N. 5. – P. 050901.

7. Du, Y. Albumin-seeking dyes with adjustable assemblies in situ enable programmable imaging windows and targeting tumor imaging / Y. Du, J. Xu, T. Han, Z. Jiang, Y. Zhang, J. Li, X. Chen, S. Zhu // Theranostics. – 2024. – V. 14. – N. 7. – P. 2675.

8. Specht, E. A. A Critical and Comparative Review of Fluorescent Tools for Live-Cell Imaging / E. A. Specht, E. Braselmann, A. E. Palmer // Annual Review of Physiology. – 2017. – V. 79. – P. 93–117.

9. Pedreira-Rincón, J. A comprehensive review of competitive lateral flow assays over the past decade / J. Pedreira-Rincón, L. Rivas, J. Comenge, V. Skouridou, D. Camprubí-Ferrer, J. Muñoz, C. K. O'Sullivan, A. Chamorro-Garcia, C. Parolo // Lab on a Chip. – 2025. – V. 25. – N. 11. – P. 2578–2608.

10. Jeyaram, S. Nonlinear optical and DFT study of natural dye extracted from *Lawsonia inermis* leaves using He–Ne laser / S. Jeyaram, A. G. Bharathi Dileepan, M. Vishalatchi, K. Jayasheela, S. Murali, M. A. Wadaan, N. D. Almoutiri, S. O. Oseni, M. Santhamoorthy // Scientific Reports. – 2025. – V. 16. – N. 1. – P. 2769.

11. El-Shishtawy, R. M. Functional Dyes, and Some Hi-Tech Applications / R. M. El-Shishtawy // International Journal of Photoenergy. – 2009. – V. 2009. – N. 1. – P. 434897.

12. Sasikumar, R. Dye-sensitized solar cells: Insights and research divergence towards alternatives / R. Sasikumar, S. Thirumalaisamy, B. Kim, B. Hwang // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2024. – V. 199. – P. 114549.

13. Gu, C. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays / C. Gu, A.-B. Jia, Y.-M. Zhang, S. X.-A. Zhang // Chemical Reviews. – 2022. – V. 122. – N. 18. – P. 14679–14721.

14. Nicewicz, D. A. Recent Applications of Organic Dyes as Photoredox Catalysts in Organic Synthesis / D. A. Nicewicz, T. M. Nguyen // ACS Catalysis. – 2014. – V. 4. – N. 1. – P. 355–360.

15. Resch-Genger, U. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels / U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann // Nature Methods. – 2008. – V. 5. – N. 9. – P. 763–775.

16. Pan, Z. Near Infrared Absorption of $CdSe_xTe_{1-x}$ Alloyed Quantum Dot Sensitized Solar Cells with More than 6% Efficiency and High Stability / Z. Pan, K. Zhao, J. Wang, H. Zhang, Y. Feng, X. Zhong // ACS Nano. – 2013. – V. 7. – N. 6. – P. 5215–5222.

17. Ward, M. D. Near-infrared electrochromic materials for optical attenuation based on transition-metal coordination complexes / M. D. Ward // Journal of Solid-State Electrochemistry. – 2005. – V. 9. – N. 11. – P. 778–787.

18. Atallah, H. Photophysics and ultrafast processes in rhenium(I) diimine dicarbonyls / H. Atallah, C. M. Taliaferro, K. A. Wells, F. N. Castellano // Dalton Transactions. – 2020. – V. 49. – N. 33. – P. 11565–11576.

19. García-Cañadas, J. A near-infrared electrochromic window based on an Sb-doped SnO_2 electrode modified with a Ru-dioxolene complex / J. García-Cañadas, A. P. Meacham, L. M. Peter, M. D. Ward // Angewandte Chemie International Edition. – 2003. – V. 42. – N. 26. – P. 3011–3014.

20. Sekar, N. Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments / N. Sekar, V. Y. Gehlot // Resonance. – 2010. – V. 15. – N. 9. – P. 819–831.

21. Giribabu, L. Molecular engineering of sensitizers for dye-sensitized solar cell applications / L. Giribabu, R. K. Kanaparthi, V. Velkannan // The Chemical Record. – 2012. – V. 12. – N. 3. – P. 306–328.

22. Michaels, H. Copper Complexes with Tetradentate Ligands for Enhanced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells / H. Michaels, I. Benesperi, T. Edvinsson, A. B. Muñoz-Garcia, M. Pavone, G. Boschloo, M. Freitag // Inorganics. – 2018. – V. 6. – N. 2. – P. 53.

23. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films / B. O'Regan, M. Grätzel // Nature. – 1991. – V. 353. – N. 6346. – P. 737–740.

24. Grätzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells / M. Grätzel // Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 44. – N. 20. – P. 6841–6851.

25. Miao, Q. Syntheses and characterization of several nickel bis(dithiolene) complexes with strong and broad Near-IR absorption / Q. Miao, J. Gao, Z. Wang, H. Yu, Y. Luo, T. Ma // Inorganica Chimica Acta. – 2011. – V. 376. – N. 1. – P. 619–627.

26. Gencer Imer, A. The novel pyridine based symmetrical Schiff base ligand and its transition metal complexes: Synthesis, spectral definitions and application in dye sensitized solar cells (DSSCs) / A. Gencer Imer, R. H. B. Syan, M. Gülcan, Y. S. Ocak, A. Tombak // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – V. 29. – N. 2. – P. 898–905.

27. Wenger, O. S. Is Iron the New Ruthenium? / O. S. Wenger // Chemistry – A European Journal. – 2019. – V. 25. – N. 24. – P. 6043–6052.

28. Wegeberg, C. Luminescent First-Row Transition Metal Complexes / C. Wegeberg, O. S. Wenger // JACS Au. – 2021. – V. 1. – N. 11. – P. 1860–1876.

29. Vogler, A. Optical Ligand to Ligand Charge Transfer of Metal Complexes Including Ligand-Based Mixed-Valence Systems / A. Vogler, H. Kunkely // Comments on Inorganic Chemistry. – 1990. – V. 9. – N. 3-4. – P. 201–220.

30. Verhoeven, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996) / J. W. Verhoeven // Pure and Applied Chemistry. – 1996. – V. 68. – N. 12. – P. 2223–2286.

31. Espa, D. Role of the acceptor in tuning the properties of metal [M(II) = Ni, Pd, Pt] dithiolato/dithione (donor/acceptor) second-order nonlinear chromophores: combined experimental and theoretical studies / D. Espa, L. Pilia, C. Makedonas, L. Marchiò, M. L. Mercuri, A. Serpe, A. Barsella, A. Fort, C. A. Mitsopoulou, P. Deplano // Inorganic Chemistry. – 2014. – V. 53. – N. 2. – P. 1170–1183.

32. Pilia, L. Combined experimental and theoretical study on redox-active d_8 metal dithione-dithiolato complexes showing molecular second-order nonlinear optical activity / L. Pilia, D. Espa,

A. Barsella, A. Fort, C. Makedonas, L. Marchiò, M. L. Mercuri, A. Serpe, C. A. Mitsopoulou, P. Deplano // Inorganic Chemistry. – 2011. – V. 50. – N. 20. – P. 10015–10027.

33. Espa, D. Redox-switchable chromophores based on metal (Ni, Pd, Pt) mixed-ligand dithiolene complexes showing molecular second-order nonlinear-optical activity / D. Espa, L. Pilia, L. Marchiò, M. L. Mercuri, A. Serpe, A. Barsella, A. Fort, S. J. Dalgleish, N. Robertson, P. Deplano // Inorganic Chemistry. – 2011. – V. 50. – N. 6. – P. 2058–2060.

34. Vogler, A. Photooxidation of (2,2'-bipyridine)(3,4-toluenedithiolato)platinum(II) following ligand-to-ligand and charge-transfer excitation / A. Vogler, H. Kunkely // Journal of the American Chemical Society. – 1981. – V. 103. – N. 6. – P. 1559–1560.

35. Miller, T. R. Reactions of dithiolene complexes with amines. II. Formation and properties of mixed-ligand dithiolene .alpha.-diimine complexes of nickel / T. R. Miller, I. G. Dance // Journal of the American Chemical Society. – 1973. – V. 95. – N. 21. – P. 6970–6979.

36. Weinstein, J. A. Spectroscopic (UV/VIS, resonance Raman) and spectroelectrochemical study of platinum(II) complexes with 2,2’-bipyridine and aromatic thiolate ligands / J. A. Weinstein, N. N. Zheligovskaya, M. Ya. Mel’nikov, F. Hartl // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1998. – N. 15. – P. 2459–2466.

37. Aragoni, M. C. Platinum diimine-dithiolate complexes as a new class of photoconducting compounds for pristine photodetectors: case study on [Pt(bipy)(Naph-edt)] (bipy = 2,2’-bipyridine; Naph-edt^{2-} = 2-naphthylethylene-1,2-dithiolate) / M. C. Aragoni, M. Arca, M. Binda, C. Caltagirone, V. Lippolis, D. Natali, E. Podda, M. Sampietro, A. Pintus // Dalton Transactions. – 2021. – V. 50. – N. 22. – P. 7527–7531.

38. Cummings, S. D. Tuning the Excited-State Properties of Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes / S. D. Cummings, R. Eisenberg // Journal of the American Chemical Society. – 1996. – V. 118. – N. 8. – P. 1949–1960.

39. Weinstein, J. A. Probing the Electronic Structure of Platinum(II) Chromophores: Crystal Structures, NMR Structures, and Photophysical Properties of Six New Bis- and Di-Phenolate/Thiolate Pt(II)Diimine Chromophores / J. A. Weinstein, M. T. Tierney, E. S. Davies, K. Base, A. A. Robeiro, M. W. Grinstaff // Inorganic Chemistry. – 2006. – V. 45. – N. 11. – P. 4544–4555.

40. Huertas, S. Syntheses and Structural Characterization of Luminescent Platinum(II) Complexes Containing Di-tert-butylbipyridine and New 1,1-Dithiolate Ligands / S. Huertas, M. Hissler, J. E.

McGarrah, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg // Inorganic Chemistry. – 2001. – V. 40. – N. 6. – P. 1183–1188.

41. 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. – N. 2. – P. 242–250.

42. Adams, C. J. Synthesis, structures and properties of a new series of platinum–diimine–dithiolate complexes / C. J. Adams, N. Fey, M. Parfitt, S. J. A. Pope, J. A. Weinstein // Dalton Transactions. – 2007. – N. 39. – P. 4446–4456.

43. Wang, Y. (Di-2-pyridylamine-κ^2N,N')(naphthalene-2,3-diolato-κ^2O,O')palladium(II) monohydrate and (di-2-pyridylamine-κ^2N,N')(3-oxidonaphthalene-2-carboxylato-κ^2O,O')palladium(II) / Y. Wang, Y. Mizubayashi, M. Odoko, N. Okabe // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2005. – V. 61. – Pt 2. – P. m67–m70.

44. Yang, H. Noninnocent ligands: heteroleptic nickel complexes with α-diimine and 1,2-diketone derivatives / H. Yang, Y. Zhao, B. Liu, J. H. Su, I. L. Fedushkin, B. Wu, X. J. Yang // Dalton Transactions. – 2017. – V. 46. – N. 24. – P. 7857–7865.

45. Chiang, L. Influence of Electron-Withdrawing Substituents on the Electronic Structure of Oxidized Ni and Cu Salen Complexes / L. Chiang, K. Herasymchuk, F. Thomas, T. Storr // Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54. – N. 12. – P. 5970–5980.

46. Clarke, R. M. Electronic Structure Description of a Doubly Oxidized Bimetallic Cobalt Complex with Proradical Ligands / R. M. Clarke, K. Hazin, J. R. Thompson, D. Savard, K. E. Prosser, T. Storr // Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 55. – N. 2. – P. 762–774.

47. Clarke, R. M. Exploiting exciton coupling of ligand radical intervalence charge transfer transitions to tune NIR absorption / R. M. Clarke, T. Jeen, S. Rigo, J. R. Thompson, L. G. Kaake, F. Thomas, T. Storr // Chemical Science. – 2018. – V. 9. – N. 6. – P. 1610–1620.

48. Archer, S. Charge-separated excited states in platinum(II) chromophores: Photophysics, formation, stabilization and utilization in solar energy conversion / S. Archer, J.A. Weinstein // Coordination Chemistry Reviews. – 2012. – V. 256. – N. 21-22. – P. 2530–2561.

49. Yang, J. Ligand Control of Donor–Acceptor Excited-State Lifetimes / J. Yang, D. K. Kersi, L. J. Giles, B. W. Stein, C. Feng, C. R. Tichnell, D. A. Shultz, M. L. Kirk // Inorganic Chemistry. – 2014. – V. 53. – N. 10. – P. 4791–4793.

50. Islam, A. New platinum(II) polypyridyl photosensitizers for TiO_2 solar cells / A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa // New Journal of Chemistry. – 2000. – V. 24. – N. 6. – P. 343–345.

51. Scattergood, P. A. Exploring excited states of Pt(II) diimine catecholates for photoinduced charge separation / P. A. Scattergood, P. Jesus, H. Adams, M. Delor, I. V. Sazanovich, H. D. Burrows, C. Serpa, J. A. Weinstein // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44. – N. 26. – P. 11705–11716.

52. BaniKhaled, M. O. Perfluoroalkylation of Square-Planar Transition Metal Complexes: A Strategy To Assemble Them into Solid State Materials with a π–π Stacked Lamellar Structure / M. O. BaniKhaled, J.D. Becker, M. Koppang, H. Sun // Crystal Growth & Design. – 2016. – V. 16. – N. 4. – P. 1869–1878.

53. Deibel, N. Isomeric separation in donor–acceptor systems of Pd(II) and Pt(II) and a combined structural, electrochemical and spectroelectrochemical study / N. Deibel, D. Schweinfurth, J. Fiedler, S. Záliš, B. Sarkar // Dalton Transactions. – 2011. – V. 40. – N. 38. – P. 9925–9934.

54. Kramer, W. W. Donor-acceptor ligand-to-ligand charge-transfer coordination complexes of nickel(II) / W. W. Kramer, L. A. Cameron, R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk // Inorganic Chemistry. – 2014. – V. 53. – N. 16. – P. 8825–8837.

55. Pashanova, K. I. Square-Planar Heteroleptic Complexes of α-Diimine-Ni^{II}-Catecholate Type: Intramolecular Ligand-to-Ligand Charge Transfer / K. I. Pashanova, V. O. Bitkina, I. A. Yakushev, M. V. Arsenyev, A. V. Piskunov // Molecules. – 2021. – V. 26. – P. 4622.

56. Best, J. Structure and ultrafast dynamics of the charge-transfer excited state and redox activity of the ground state of mono- and binuclear platinum(II) diimine catecholate and bis-catecholate complexes: a transient absorption, TRIR, DFT, and electrochemical study / J. Best, I. V. Sazanovich, H. Adams, R. D. Bennett, E. S. Davies, A. J. Meijer, M. Towrie, S. A. Tikhomirov, O. V. Bouganov, M. D. Ward, J. A. Weinstein // Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 49. – N. 21. – P. 10041–10056.

57. Sun, X. o-Iminobenzosemiquinonato(1-) and o-Amidophenolato(2-) Complexes of Palladium(II) and Platinum(II): A Combined Experimental and Density Functional Theoretical Study / X. Sun, H. Chun, K. Hildenbrand, E. Bothe, T. Weyhermuller, F. Neese, K. Wieghardt // Inorganic Chemistry. – 2002. – V. 41. – N. 16. – P. 4295–4303.

58. Kokatam, S. L. Molecular and electronic structure of square planar complexes $[Pd^{II}(^{t}bpy)(L_{NO}^{IP})]^{0}$, $[Pd^{II}(^{t}bpy)(L_{NO}^{ISQ})](PF_6)$, and $[Pd^{II}(^{t}bpy)(L_{NO}^{IBQ})](PF_6)(BF_4).2CH_2Cl_2$: an o-iminophenolato based ligand centered, three-membered redox series / S. L. Kokatam, P. Chaudhuri, T. Weyhermuller, K. Wieghardt // Dalton Transactions. – 2007. – N. 3. – P. 373–378.

59. Ainscough, E. W. The first structurally characterised cyclotriphosphazene substituted with a sulfonamide nitrogen / E. W. Ainscough, A. M. Brodie, R. J. Davidson, C. A. Otter // Inorganic Chemistry Communications. – 2007. – V. 10. – N. 9. – P. 1005–1008.

60. Cameron, L. A. Near-IR absorbing donor-acceptor ligand-to-ligand charge-transfer complexes of nickel(II) / L. A. Cameron, J. W. Ziller, A. F. Heyduk // Chemical Science. – 2016. – V. 7. – N. 3. – P. 1807–1814.

61. Deibel, N. Donor–acceptor systems of Pt(II) and redox-induced reactivity towards small molecules / N. Deibel, D. Schweinfurth, S. Hohloch, J. Fiedler, B. Sarkar // Chemical Communications. – 2012. – V. 48. – N. 18. – P. 2388–2390.

62. Shavaleev, N. M. Platinum(II) Diimine Complexes with Catecholate Ligands Bearing Imide Electron-Acceptor Groups: Synthesis, Crystal Structures, (Spectro)Electrochemical and EPR studies, and Electronic Structure / N. M. Shavaleev, E. S. Davies, H. Adams, J. Best, J. A. Weinstein // Inorganic Chemistry. – 2008. – V. 47. – N. 5. – P. 1532–1547.

63. Ghosh, P. Coordinated *o*-Dithio- and *o*-Iminothiobenzosemiquinonate(1-) π-Radicals in $[M^{II}(bpy)(L^{\cdot})](PF_6)$ Complexes / P. Ghosh, A. Begum, D. Herebian, E. Bothe, K. Hildenbrand, T. Weyhermuller, K. Wieghardt // Angewandte Chemie International Edition. – 2003. – V. 42. – N. 5. – P. 563–567.

64. Tahara, K. New π-extended catecholato complexes of Pt(II) and Pd(II) containing a benzothienobenzothiophene (BTBT) moiety: synthesis, electrochemical behavior and charge transfer properties / K. Tahara, Y. Ashihara, T. Higashino, Y. Ozawa, T. Kadoya, K. Sugimoto, A. Ueda, H. Mori, M. Abe // Dalton Transactions. – 2019. – V. 48. – N. 21. – P. 7367–7377.

65. Stein, B. W. Excited State Magnetic Exchange Interactions Enable Large Spin Polarization Effects / B. W. Stein, C. R. Tichnell, J. Chen, D. A. Shultz, M. L. Kirk // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – V. 140. – N. 6. – P. 2221–2228.

66. Kirk, M. L. Chromophore-radical excited state antiferromagnetic exchange controls the sign of photoinduced ground state spin polarization / M. L. Kirk, D. A. Shultz, P. Hewitt, D. E. Stasiw, J. Chen, A. van der Est // Chemical Science. – 2021. – V. 12. – N. 41. – P. 13704–13710.

67. Tichnell, C. R. Wave Function Control of Charge-Separated Excited-State Lifetimes / C. R. Tichnell, D. R. Daley, B. W. Stein, D. A. Shultz, M. L. Kirk, E. O. Danilov // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – V. 141. – N. 9. – P. 3986–3992.

68. Kirk, M. L. Competitive reversed quartet mechanisms for photogenerated ground state electron spin polarization / M. L. Kirk, D. A. Shultz, P. Hewitt, A. R. Marri, A. van der Est // Chemical Science. – 2023. – V. 14. – N. 36. – P. 9689–9695.

69. Kirk, M. L. Metal Ion Control of Photoinduced Electron Spin Polarization in Electronic Ground States / M. L. Kirk, D. A. Shultz, J. Chen, P. Hewitt, D. Daley, S. Paudel, A. van der Est // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – V. 143. – N. 28. – P. 10519–10523.

70. Tichnell, C. R. Radical Elaboration of a Ligand-to-Ligand Charge Transfer Chromophore Yields Emissive Excited State Decay / C. R. Tichnell, P. Hewitt, A. R. Marri, D. A. Shultz, M. L. Kirk // Inorganic Chemistry. – 2025. – V. 64. – N. 27. – P. 13577–13581.

71. Roy, R. Synthesis, spectral and electrochemical studies of arylazopyridine complexes of palladium(II) with dioxolenes / R. Roy, P. Chattopadhyay, C. Sinha, S. Chattopadhyay // Polyhedron. – 1996. – V. 15. – N. 19. – P. 3361–3369.

72. Rauth, G. K. Synthesis, spectral characterization and electrochemical studies of mixed-ligand complexes of platinum(II) with 2-(arylazo)pyridines and catechols. Single-crystal X-ray structure of dichloro{2-(phenylazo) pyridine}platinum(II) / G. K. Rauth, S. Pal, D. Das, C. Sinha, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins // Polyhedron. – 2001. – V. 20. – N. 5. – P. 363–372.

73. Heinze, K. Platinum(II) Complexes with Non-Innocent Ligands: Solid-Phase Synthesis, Redox Chemistry and Luminescence / K. Heinze, S. Reinhardt // Chemistry – A European Journal. – 2008. – V. 14. – N. 31. – P. 9482–9486.

74. Sarkar, B. Combining two non-innocent ligands in isomeric complexes $[Pt(pap)^{m}Q^{n}]^{0}$ (pap = phenylazopyridine, Q = 3,5-di-tert-butyl-benzoquinone / B. Sarkar, R. Hübner, R. Pattacini, I. Hartenbach // Dalton Transactions. – 2009. – N. 24. – P. 4653–4655.

75. Sobottka, S. Tuning Pt(II) -Based Donor-Acceptor Systems through Ligand Design: Effects on Frontier Orbitals, Redox Potentials, UV/Vis/NIR Absorptions, Electrochromism, and Photocatalysis / S. Sobottka, M. Nossler, A. L. Ostericher, G. Hermann, N. Z. Subat, J. Beerhues, M. B.-v. d. Meer, L. Suntrup, U. Albold, S. Hohloch, J. C. Tremblay, B. Sarkar // Chemistry – A European Journal. – 2020. – V. 26. – N. 6. – P. 1314–1327.

76. Okabe, N. (1,2-Benzenediolato-κ^{2}O,O')(1,10-phenanthroline-κ^{2}N,N')palladium(II) dihydrate / N. Okabe, Y. Muranishi, T. Aziyama // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2003. – V. 59. – N. 10. – P. m936–m938.

77. Okabe, N. (1,2-Benzenediolato-κ^{2}O,O')(2,2'-biquinoline-κ^{2}N,N')palladium(II) / N. Okabe, T. Aziyama, M. Odoko // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2005. – V. 61. – N. 10. – P. m2154–m2156.

78. Okabe, N. (2,2'-bipyridine- κ^{2}N,N')(2,3-naphthalenediolato- κ^{2}O,O')palladium(II) and (2,2'-biquinoline-κ^{2}N,N')(2,3-naphthalenediolato-κ^{2}O,O')palladium(II) / N. Okabe, K. Hagihara, M. Odoko, Y. Muranishi // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2004. – V. 60. – Pt 4. – P. m150–m152.

79. Okabe, N. (Benzene-1,2-diolato-κ^{2}O,O')(2,2'-bipyridine-κ^{2}N,N')palladium(II) / N. Okabe, T. Aziyama, M. Odoko // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2005. – V. 61. – N. 10. – P. m1943–m1945.

80. Nobuo, O. (Benzene-1,2-diolato-κ^{2}O,O')(di-2-pyridylamine-κ^{2}N,N')palladium(II) hemihydrate / O. Nobuo, M. Yu, O. Mamiko // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2006. – V. 62. – N. 11. – P. m2778–m2780.

81. Roy, S. Structures, Redox and Spectroscopic Properties of Pd (II) and Pt (II) Complexes Containing an Azo Functionality / S. Roy, I. Hartenbach, B. Sarkar // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – V. 2009. – N. 17. – P. 2553–2558.

82. Gukova, A. K. Palladium(II) Coordination Compound Based on 2-Monophenylhydrazinoacenaphthene-1-One: Synthesis, Structure, and Properties / A. K. Gukova, V. I. Komlyagina, I. V. Bakaev, E. V. Chekhov, I. S. Fomenko, N. F. Romashev, A. L. Gushchin // Journal of Structural Chemistry. – 2025. – V. 66. – N. 4. – P. 868–876.

83. Brasse, M. Integrating Catalyst and Co-Catalyst Design in Olefin Polymerization Catalysis: Transferable Dianionic Ligands for the Activation of Late Transition Metal Polymerization Catalysts / M. Brasse, J. Cámpora, M. Davies, E. Teuma, P. Palma, E. Álvarez, E. Sanz, M. L. Reyes // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2007. – V. 349. – N. 13. – P. 2111–2120.

84. Linfoot, C. L. A nickel-complex sensitiser for dye-sensitised solar cells / C. L. Linfoot, P. Richardson, K. L. McCall, J. R. Durrant, A. Morandeira, N. Robertson // Solar Energy. – 2011. – V. 85. – N. 6. – P. 1195–1203.

85. Pashanova, K. I. Charge Transfer Chromophores Derived from 3d-Row Transition Metal Complexes / K. I. Pashanova, I. V. Ershova, O. Yu. Trofimova, R. V. Rumyantsev, M. V. Arsenyev, A. V. Piskunov // Molecules. – 2022. – V. 27. – P. 8175.

86. Pashanova, K. I. «Diimine–Ni^{II}–Catecholate» Chromophores Based on Phenanthroline-Type Ligand Systems: Molecular Structure, Ligand-to-Ligand Charge Transfer, and Thermal Behavior / K. I. Pashanova, I. A. Yakushev, N. M. Lazarev, A. A. Zolotukhin, T. A. Kovylina, A. V. Klimashevskaya, M. V. Arsenyev, O. V. Sulimova, P. V. Dorovatovskii, A. V. Piskunov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – V. 69.– P. 1671-1684.

87. Pashanova, K. I. Intramolecular charge transfer in bulky «diazabutadiene-M(II)-catecholate» chromophores (M = Ni, Co): A role of a molecular geometry / K. I. Pashanova, I. V. Ershova, I. A. Yakushev, I. N. Meshcheryakova, M. V. Arsenyev, A. V. Piskunov // Polyhedron. – 2023. – V. 243. – P. 116527.

88. Liu, W. Rhenium (I) and platinum (II) complexes with diimine ligands bearing acidic phenol substituents: Hydrogen-bonding, acid–base chemistry and optical properties / W. Liu, K. Heinze // Dalton Transactions. – 2010. – V. 39. – N. 40. – P. 9554–9564.

89. Kee, J. Development of bis (arylimino) acenaphthene (BIAN) copper complexes as visible light harvesters for potential photovoltaic applications / J. Kee, Y. Ng, S. Kulkarni, S. Muduli, K. Xu, R. Ganguly, Y. Lu, H. Hirao, H. Soo // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2016. – V. 3. – N. 5. – P. 651–662.

90. Wessel, L. Amino-imidazolin-2-imine Cu(I) complexes: ligand screening and tuning of photophysical properties / L. Wessel, O. Lange, L. E. Burmeister, L. Denker, M. Karnahl, S. Tschierlei, M. Tamm, R. Frank // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2026. – V. 13. – N. 2. – P. 726–736.

91. Kochem, A. Ligand Contributions to the Electronic Structures of the Oxidized Cobalt(II) salen Complexes / A. Kochem, H. Kanso, B. Baptiste, H. Arora, C. Philouze, O. Jarjayes, H. Vezin, D. Luneau, M. Orio, F. Thomas // Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 51. – N. 20. – P. 10557–10571.

92. Ershova, I. V. Heteroleptic Cobalt Complexes with Catecholate and 1,4-Diaza-1,3-butadiene Ligands / I. V. Ershova, M. V. Arsenyev, I. A. Yakushev, A. V. Piskunov // Molbank. – 2025. – V. 2025. – N. 1. – P. M1972.

93. Trofimova, O. Y. Copper(II) Complexes with Mono- and Double Reduced Forms of 3,5-Di-tert-octyl-o-benzoquinone / O. Y. Trofimova, A. V. Maleeva, M. V. Arseniev, T. N. Kocherova, A.

V. Cherkasov, I. A. Yakushev, P. V. Dorovatovski, A. V. Piskunov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – V. 69. – N. 2. – P. 198–206.

94. Ershova, I. V. Tetrahedral nickel(II) and cobalt(II) bis-o-iminobenzosemiquinonates / I. V. Ershova, I. V. Smolyaninov, A. S. Bogomyakov, M. V. Fedin, A. G. Starikov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. V. Piskunov // Dalton Transactions. – 2019. – V. 48. – N. 28. – P. 10723–10732.

95. Bubnov, M. P. Catecholato complexes of cobalt and nickel with 1,4-disubstituted-1,4-diazabutadiens-1,3 and 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane / M. P. Bubnov, I. A. Teplova, N. O. Druzhkov, G. K. Fukin, A. V. Cherkasova, V. K. Cherkasov // Journal of Chemical Sciences. – 2015. – V. 127. – N. 3. – P. 527–535.

96. Trofimova, O. Y. Copper(II) Catecholate Complexes with Polypyridyl Ligands / O. Y. Trofimova, K. I. Pashanova, I. V. Ershova, M. V. Arseniev, I. A. Yakushev, P. V. Dorovatovsky, R. R. Aisin, A. V. Piskunov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – V. 68. – N. 9. – P. 1133–1142.

97. Tahara, K. Synthesis and Characterization of a New Series of Binuclear Pd(II) Biscatecholato Complexes: Non-Innocent Ligand-Based Approach to a Wide Range of Variation in Near-Infrared Absorptions of Mixed-Valence Complexes / K. Tahara, T. Kadowaki, J.-i. Kikuchi, Y. Ozawa, S. Yoshimoto, M. Abe // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2018. – V. 91. – N. 11. – P. 1630–1639.

98. Shultz, D. A. Dinuclear ligand-to-ligand charge transfer complexes / D. A. Shultz, R. Stephenson, M. L. Kirk // Dalton Transactions. – 2023. – V. 52. – N. 7. – P. 1970–1976.

99. Koester, V. J. Interligand transmetallic charge-transfer transitions in mixed-ligand chelates / V. J. Koester // Chemical Physics Letters. – 1975. – V. 32. – N. 3. – P. 575–580.

100. Benedix, R. Optical ligand-to-ligand charge transfer of Zn(2,2’ -bipyridyl)(3,4-toluenedithiolate) / R. Benedix, H. Hennig, H. Kunkely, A. Vogler // Chemical Physics Letters. – 1990. – V. 175. – N. 5. – P. 483–487.

101. Wang, Q.-H. Syntheses, crystal structures and electronic spectra of mixed-ligand zinc(II) complexes with diimines and dithiolates / Q.-H. Wang, D.-L. Long, H.-M. Hu, Y. Cui, J.-S. Huang // Journal of Coordination Chemistry. – 2000. – V. 49. – N. 3. – P. 201–209.

102. Maleeva, A. V. Heteroleptic Zinc Catecholate Complexes with N-Donor Ligands / A. V. Maleeva, O. Yu. Trofimova, I. A. Yakushev, R. R. Aysin, A. V. Piskunov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2023. – V. 49. – N. 7. – P. 420–428.

103. Maleeva, A. V. Near-IR absorbing donor–acceptor charge-transfer gallium complex, an example from non-transition metal chemistry / A. V. Maleeva, I. V. Ershova, O. Yu. Trofimova, K. V. Arsenyeva, I. A. Yakushev, A. V. Piskunov // Mendeleev Communications. – 2022. – V. 32. – N. 1. – P. 83–86.

104. Maleeva, A. V. Molecular and electronic structures of paramagnetic gallium complexes with differently charged o-quinone ligands / A. V. Maleeva, O. Yu. Trofimova, I. V. Ershova, K. V. Arsenyeva, K. I. Pashanova, I. A. Yakushev, A. V. Cherkasov, R. R. Aysin, A. V. Piskunov // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – V. 71. – N. 7. – P. 1441–1452.

105. Kocherova, T. N. Alkylation of catechol with cyclohexene. Novel sterically hindered o-quinones and catechols / T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, K. A. Martyanov, A. S. Shavyrin, M. V. Arsenyev, T. I. Kulikova, E. V. Baranov, V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – V. 69. – N. 12. – P. 2383–2389.

106. Kocherova, T. N. Isopropyl-substituted o-benzoquinones and oxanthrenequinones. Effect of steric shielding of alkyl substituents on reactivity / T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, A. S. Shavyrin, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – V. 70. – N. 5. – P. 916–924.

107. Kocherova, T. N. New o-benzoquinones substituted with tert-octyl groups / T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 2023. – V. 72. – N. 5. – P. 1192–1202.

108. Ershova, I. V. Indium(III) Catecholates Based on Alkyl-Substituted o-Benzoquinones / I. V. Ershova, I. N. Meshcheryakova, A. V. Maleeva, N. O. Druzhkov, A. V. Cherkasov, A. V. Piskunov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2025. – V. 51. – N. 3. – P. 160–168.

109. Ershova, I. V. Effect of crystal packing on charge transfer in the heteroleptic gallium(III) complex / I. V. Ershova, A. V. Maleeva, R. R. Aysin, A. V. Cherkasov, A. V. Piskunov // Russian Chemical Bulletin. – 2023. – V. 72. – N. 1. – P. 193–201.

110. Ershova, I. V. [4,6-Di-*tert*-butyl-N-(2,6-Dimethylphenyl)-o-Amidophenolato][4,6-Di-*tert*-butyl-N-(2,6-Dimethylphenyl)-*o*-Iminobenzosemiquinolato](2,2′-Bipyridyl)Indium(III) / I. V. Ershova, A. V. Cherkasov, A. V. Piskunov // Molbank. – 2023. – V. 2023. – N. 2. – P. M1660.

111. Nikolaevskaya, E. N. Halogen-free GeO_2 conversion: electrochemical reduction vs. complexation in $(DTBC)_2Ge[Py(CN)_n]$ (n =0…2) complexes / E. N. Nikolaevskaya, E. A. Saverina, A. A. Starikova, A. Farhati, M. A. Kiskin, M. A. Syroeshkin, M. P. Egorov, V. V. Jouikov // Dalton Transactions. – 2018. – V. 47. – P. 17127.

112. Akbulatov, A. F. Sn and Ge Complexes with Redox-Active Ligands as Efficient Interfacial Membrane-like Buffer Layers for pin Perovskite Solar Cells / A. F. Akbulatov, A. Y. Akyeva, P. G. Shangin, N. A. Emelianov, I. V. Krylova, M. O. Markova, L. D. Labutskaya, A. V. Mumyatov, E. I. Tuzharov, D. A. Bunin, L. A. Frolova, M. P. Egorov, M. A. Syroeshkin, P. A. Troshin // Membranes. – 2023. – V. 13. – N. 4. – P. 439.

113. Shangin, P. G. Supramolecular D···A-layered structures based on germanium complexes with 2,3-dihydroxynaphthalene and N,N'-bidentate ligands / P. G. Shangin, I. V. Krylova, A. V. Lalov, A. Y. Kozmenkova, E. A. Saverina, P. A. Buikin, A. A. Korlyukov, A. A. Starikova, E. N. Nikolaevskaya, M. P. Egorov, M. A. Syroeshkin // RSC Advances. – 2021. – V. 11. – N. 35. – P. 21527–21536.

114. Piskunov, A. V. Template Assembling of the Pentadentate Redox-Active Ligand in the Coordination Sphere of Tin(IV) / A. V. Piskunov, O. Yu. Trofimova, M. S. Piskunova, N. T. Berberova, I. V. Smolyaninov, G. K. Fukin // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2018. – V. 44. – N. 2. – P. 138–146.

115. Piskunov, A. V. Template Synthesis of Tin(IV) Complexes with Tridentate Iminopyridine Ligands / A. V. Piskunov, A. V. Maleeva, O. Yu. Trofimova, A. V. Cherkasov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2019. – V. 45. – P. 188–199.

116. Krylova, I. V. Derivatives of penta-, hexa-, and hepta-coordinated tin with Schiff bases and 1,10-phenanthroline: structure, redox and optoelectronic properties / I. V. Krylova, L. D. Labutskaya, M. O. Markova, V. A. Balycheva, P. G. Shangin, A. Y. Akyeva, V. V. Golovina, M. E. Minyaev, A. V. Lalov, V. M. Pechennikov, V. T. Novikov, M. P. Egorov, M. A. Syroeshkin // New Journal of Chemistry. – 2023. – V. 47. – N. 25. – P. 11890–11902.

117. Burmistrova, D. A. Complexes $R_2Sn(IV)L$ with Tridentate O,N,O'-Donor Schiff Bases: Photophysical Properties and Biological Activity / D. A. Burmistrova, N. P. Pomortseva, K. D. Pashaeva, M. P. Polovinkina, N. R. Al'myasheva, F. M. Dolgushin, E. D. Tselukovskaya, I. V. Anan'ev, O. P. Demidov, A. I. Poddel'skii, N. T. Berberova, I. L. Eremenko, I. V. Smolyaninov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2024. – V. 50. – N. 7. – P. 440–457.

118. Burmistrova, D. A. Organogermanium(IV) complexes with O,N,O'-tridentate Schiff bases: synthesis, electrochemical transformations, photophysical properties, and anti/prooxidant activity / D. A. Burmistrova, N. P. Pomortseva, M. A. Kiskin, F. M. Dolgushin, N. T. Berberova, I. L. Eremenko, A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov // Inorganica Chimica Acta. – 2025. – V. 577. – P. 122482.

119. Burmistrova, D. A. Synthesis and characterization of $R_2Sn(IV)L$ complexes with O,N,S-tridentate Schiff base ligands: Electrochemistry, photophysical properties and antioxidant activity / D. A. Burmistrova, N. P. Pomortseva, Y. K. Voronina, A. I. Poddel'sky, N. T. Berberova, I. L. Eremenko, A. S. Vashurin, I. V. Smolyaninov // Journal of Organometallic Chemistry. – 2026. – V. 1044. – P. 123936.

120. Labutskaya, L. D. Optoelectronic and Redox Properties of New Diethyl-Substituted Tin(IV) Complexes with Schiff Bases Containing a Hydrazone Fragment / L. D. Labutskaya, V. Y. Proshutinskaya, I. V. Krylova, P. G. Shangin, M. E. Minyaev, E. V. Tretyakov, M. A. Syroeshkin, M. P. Egorov, E. N. Nikolaevskaya // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2025. – V. 51. – N. 8. – P. 663–678.

121. Krylova, I. V. Mono- and dinuclear tin(IV) complexes with Schiff bases: Synthesis, structures, redox and optoelectronic properties / I. V. Krylova, V. Y. Proshutinskaya, L. D. Labutskaya, V. A. Balycheva, M. E. Minyaev, M. O. Markova, V. M. Pechennikov, E. N. Nikolaevskaya, M. A. Syroeshkin, M. P. Egorov, P. G. Shangin // Journal of Organometallic Chemistry. – 2025. – V. 1028. – P. 123527.

122. Klok, V. A. Binuclear Complexes of Diphenyltin(IV) with Salicylaldimine Ligands: Synthesis, Structures, and Electrochemical Properties / V. A. Klok, P. G. Shangin, I. V. Krylova, M. E. Minyaev, M. A. Syroeshkin, V. M. Pechennikov, M. P. Egorov, E. N. Nikolaevskaya // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2025. – V. 51. – N. 5. – P. 301–310.

123. Shangin, P. G. Mononuclear Diphenyltin(IV) Complexes with Salicylaldimine Schiff Bases: Synthesis, Structures, and Electrochemical Properties / P. G. Shangin, V. A. Klok, I. V. Krylova, M. E. Minyaev, E. V. Tretyakov, M. A. Syroeshkin, V. M. Pechennikov, M. P. Egorov, E. N. Nikolaevskaya // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2025. – V. 51. – N. 6. – P. 389–401.

124. Stoess, L. What distinguishes the strength and the effect of a Lewis base: insights with a strong chromogenic silicon Lewis acid / L. Stoess, L. Greb // Chemical Science. – 2025. – V. 16. – N. 34. – P. 15387–15395.

125. Cissell, J. A. Reversible Oxidation State Change in Germanium(tetraphenylporphyrin) Induced by a Dative Ligand: Aromatic $Ge^{II}(TPP)$ and Antiaromatic $Ge^{IV}(TPP)(pyridine)_2$ / J. A. Cissell, T. P. Vaid, G. P. A. Yap // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – V. 129. – N. 25. – P. 7841–7847.

126. Arsenyeva, K. V. Reactivity of O,N-heterocyclic germylene and stannylene towards μ-dithio-bis(tricarbonyliron) / K. V. Arsenyeva, I. V. Ershova, M. G. Chegerev, A. V. Cherkasov, R. R. Aysin, A. V. Lalov, G. K. Fukin, A. V. Piskunov // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – V. 927. – P. 121524.

127. Chegerev, M. G. Redox Isomerism in Main-Group Chemistry: Tin Complex with *o*-Iminoquinone Ligands / M. G. Chegerev, A. V. Piskunov, A. A. Starikova, S. P. Kubrin, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 2018. – N. 9. – P. 1087–1092.

128. Hannibal, V. D. A Terminal Germanium Oxido Dianion by Structural Constraints / V. D. Hannibal, L. Greb // Journal of the American Chemical Society. – 2025. – V. 147. – N. 49. – P. 44895–44902.

129. Hannibal, V. D. Tetra-Amido Macrocyclic Ligand (TAML) at Silicon(IV): A Structurally Constrained, Water-Soluble Silicon Lewis Superacid / V. D. Hannibal, L. Greb // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – V. 146. – N. 37. – P. 25727–25737.

130. Glavinović, M. A chlorine-free protocol for processing germanium / M. Glavinović, M. Krause, L. Yang, J. A. McLeod, L. Liu, K. M. Baines, T. Friščić, J.-P. Lumb // Science Advances. – 2017. – V. 3. – N. 5. – P. e1700149.

131. Nikolaevskaya, E. N. Easily electroreducible halogen-free germanium complexes with biologically active pyridines / E. N. Nikolaevskaya, P. G. Shangin, A. A. Starikova, V. V. Jouikov, M. P. Egorov, M. A. Syroeshkin // Inorganica Chimica Acta. – 2019. – V. 495. – P. 119007.

132. Petrov, P. A. Adducts of a sterically hindered tellurium(IV) catecholate with diimines / P. A. Petrov, E. A. Filippova, T. S. Sukhikh, D. G. Sheven, A. S. Novikov // New Journal of Chemistry. – 2024. – V. 48. – N. 35. – P. 15483–15492.

133. Арсеньева, К. В. Донорно-акцепторные комплексы непереходных элементов 14-й группы с α-дииминовыми и катехолатными лигандами / К. В. Арсеньева, А. В. Климашевская, М. В. Арсеньев, И. А. Якушев, А. В. Черкасов, П. В. Дороватовский, А. В. Малеева, О. Ю. Трофимова, А. В. Пискунов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2024. – Т. 73. – № 1. – С. 117–131.

134. Lado, A. V. Novel germanium(IV) catecholate complexes / A. V. Lado, A. V. Piskunov, I. V. Zhdanovich, G. K. Fukin, E. V. Baranov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2008. – V. 34. – N. 4. – P. 251–255.

135. Piskunov, A. V. The Reaction of 3,6-Di-tert-butyl-o-benzoquinone with Tin Amalgam: Synthesis and Structure of Tin Catecholato Complexes / A. V. Piskunov, A. V. Lado, G. K. Fukin, E. V. Baranov, L. G. Abakumova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Heteroatom Chemistry. – 2006. – V. 17. – N. 6. – P. 481–490.

136. Klimashevskaya, A. V. Exploration of ligand-to-ligand charge transfer in complexes of group 14 elements with pyridine derivatives substituted by acceptor groups / A. V. Klimashevskaya, K. V. Arsenyeva, A. V. Maleeva, A. V. Cherkasov, I. A. Yakushev, A. V. Piskunov // Inorganica Chimica Acta. – 2026. – V. 596. – P. 123124.

137. Asadi, A. Reactions of a Highly Crowded Cyclic Stannylene with Iodoalkanes, Enones, and Dienes. Inhibition of Nucleophilic Substitution at Tin(IV) Centers / A. Asadi, C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, M. M. Meehan, J. D. Smith // Organometallics. – 2002. – V. 21. – P. 2430.

138. Liberman-Martin, A. L. Biaryl Reductive Elimination Is Dramatically Accelerated by Remote Lewis Acid Binding to a 2,2′-Bipyrimidyl–Platinum Complex: Evidence for a Bidentate Ligand Dissociation Mechanism / A. L. Liberman-Martin, D. S. Levine, W. Liu, R. G. Bergman, T. D. Tilley // Organometallics. – 2016. – V. 35. – N. 8. – P. 1064–1069.

139. Baryshnikova, S. V. Redox-Active Tin(IV) Complexes Based on Sterically Hindered Catecholate Ligands / S. V. Baryshnikova, M. V. Arsen’ev, N. O. Druzhkov, G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. V. Piskunov // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2024. – V. 50. – N. 1. – P. 49–60.

140. Annan, T. A. One-electron Transfer Processes in the Reaction of Tin(II) Halides with Substituted o-Quinones; Crystal Structure of Bis(3,5-di-t-butylcatecholato)tin1 ,10-Phenanthroline-Dimethylformamide (1/1/2) / T. A. Annan, B. R. McGarvey, A. Ozarowski, D. G. Tuck, R. K. Chadha // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1989. – P. 439–446.

141. Chen, K.-H. A Non-innocent Ligand Supported Germylene and Its Diverse Reactions / K.-H. Chen, Y.-H. Liu, C.-W. Chiu // Organometallics. – 2020. – V. 39. – N. 24. – P. 4645–4650.

142. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт. – М. : Мир, 1991.

143. Арсеньева, К. В. Донорно-акцепторные хромофоры на основе координационных полимеров кремния(IV) и германия(IV) / К. В. Арсеньева, А. В. Климашевская, А. В. Малеева, К. И. Пашанова, И. А. Якушев, П. В. Дороватовский, А. В. Пискунов // Координационная химия. – 2025. – Т. 51. – № 3. – С. 165–175.

144. Klimashevskaya, A. V. Control of charge transfer energy in tin (IV) donor-acceptor complexes / A. V. Klimashevskaya, K. V. Arsenyeva, A. V. Maleeva, M. V. Arsenyev, M. A. Zherebtsov, D. S. Kolevatov, I. A. Yakushev, A. V. Piskunov // Journal of Molecular Structure. – 2026. – V. 1371. – P. 146439.

145. Климашевская, А. В. Влияние природы галогеновых заместителей на энергию переноса заряда лиганд–лиганд в искаженных октаэдрических комплексах олова(IV) на основе 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона и дииминов / А. В. Климашевская, М. А. Жеребцов, Р. В. Румянцев, И. А. Якушев, П. В. Дороватовский, А. В. Пискунов // Координационная химия. – 2026. – Т. 52. – № 10. – С. 669–689.

146. Климашевская, А. В. Комплексы олова (IV) на основе дииминов и 3,5-ди-трет-алкилзамещенных пирокатехинов / А. В. Климашевская, К. В. Арсеньева, А. В. Черкасов, И. А. Якушев, П. В. Дороватовский, А. В. Пискунов // Журнал структурной химии. – 2023. – V. 64. – N. 12. – P. 118910.

147. Klimashevskaya, A. V. Donor-Acceptor Tin(IV) Complexes with α-Diimine and Catecholate Ligands / A. V. Klimashevskaya, K. V. Arsenyeva, A. V. Maleeva, N. O. Druzhkov, M. V. Arsenyev, A. V. Cherkasov, I. A. Yakushev, R. R. Aysin, A. V. Piskunov // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – P. e202300540.

148. Arsenyeva, K. V. Bridge-Dependent Donor-Metal-Acceptor-Metal-Donor (D–M–A–M–D) Systems: From Charge Transfer to Electron Transfer in Dioxolene-Ge-Diimine Complexes / K. V. Arsenyeva, A. V. Klimashevskaya, A. V. Maleeva, M. V. Arsenyev, M. G. Chegerev, A. A. Starikova, I. A. Yakushev, A. V. Cherkasov, A. V. Piskunov // ChemPlusChem. – 2025. – V. 90. – N. 1. – P. e202400504.

149. Dong, R. A coronene-based semiconducting two-dimensional metal-organic framework with ferromagnetic behavior / R. Dong, Z. Zhang, D. C. Tranca, S. Zhou, M. Wang, P. Adler, Z. Liao, F. Liu, Y. Sun, W. Shi // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – N. 1. – P. 2637.

150. Song, X. 2D Semiconducting Metal–Organic Framework Thin Films for Organic Spin Valves / X. Song, X. Wang, Y. Li, C. Zheng, B. Zhang, C.-a. Di, F. Li, C. Jin, W. Mi, L. Chen, W. Hu // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – V. 59. – N. 3. – P. 1118–1123.

151. Liu, X. Room-Temperature Magnetoelectric Coupling in Electronic Ferroelectric Film based on $[(n\text{-}C_3H_7)_4N][Fe^{III}Fe^{II}(dto)_3]$ (dto = $C_2O_2S_2$) / X. Liu, B. Wang, X. Huang, X. Dong, Y. Ren, H. Zhao, L. Long, L. Zheng // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – V. 143. – N. 15. – P. 5779–5785.

152. Tian, Y. Observation of Resonant Quantum Magnetoelectric Effect in a Multiferroic Metal–Organic Framework / Y. Tian, S. Shen, J. Cong, L. Yan, S. Wang, Y. Sun // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – V. 138. – N. 3. – P. 782–785.

153. Miner, E. M. Electrochemical oxygen reduction catalysed by Ni_3(hexaiminotriphenylene)$_2$ / E. M. Miner, T. Fukushima, D. Sheberla, L. Sun, Y. Surendranath, M. Dincă // Nature Communications. – 2016. – V. 7. – N. 1. – P. 10942.

154. Dolgopolova, E. A. Photochemistry and photophysics of MOFs: steps towards MOF-based sensing enhancements / E. A. Dolgopolova, A. M. Rice, C. R. Martin, N. B. Shustova // Chemical Society Reviews. – 2018. – V. 47. – N. 13. – P. 4710–4728.

155. Haldar, R. Advanced Photoresponsive Materials Using the Metal–Organic Framework Approach / R. Haldar, L. Heinke, C. Wöll // Advanced Materials. – 2020. – V. 32. – N. 20. – P. 1905227.

156. Hartmann, D. Bis(perchlorocatecholato)silane and heteroleptic bidonors: hidden frustrated Lewis pairs resulting from ring strain / D. Hartmann, S. Braner, L. Greb // Chemical Communications. – 2021. – V. 57. – N. 69. – P. 8572–8575.

157. Brown, S. N. Metrical oxidation states of 2-amidophenoxide and catecholate ligands: structural signatures of metal-ligand pi bonding in potentially noninnocent ligands / S. N. Brown // Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 51. – N. 3. – P. 1251–1260.

158. Bachmann, J. Multielectron Chemistry of Zinc Porphyrinogen: A Ligand-Based Platform for Two-Electron Mixed Valency / J. Bachmann, D. G. Nocera // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – V. 126. – N. 9. – P. 2829–2837.

159. McKenzie, L. K. Transition metal complexes as photosensitisers in one- and two-photon photodynamic therapy / L. K. McKenzie, H. E. Bryant, J. A. Weinstein // Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – V. 379. – P. 2–29.

160. Waterland, M. R. Spectroscopic and electrochemical studies of a series of copper(I) and rhenium(I) complexes with substituted dipyrido[3,2-a:2’,3’-c]phenazine ligands / M. R. Waterland, K. C. Gordon, J. J. McGarvey, P. M. Jayaweera // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1998. – P. 609–616.

161. Hartmann, D. The Structure of Bis(catecholato)silanes: Phase Adaptation by Dynamic Covalent Chemistry of the Si–O Bond / D. Hartmann, T. Thorwart, R. Müller, J. Thusek, J. Schwabedissen, A. Mix, J.-H. Lamm, B. Neumann, N. W. Mitzel, L. Greb // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – V. 143. – N. 44. – P. 18784–18793.

162. Cardona, C. M. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications / C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan // Advanced Materials. – 2011. – V. 23. – N. 20. – P. 2367–2371.

163. Espinoza, E. M. Practical Aspects of Cyclic Voltammetry: How to Estimate Reduction Potentials When Irreversibility Prevails / E. M. Espinoza, J. A. Clark, J. Soliman, J. B. Derr, M. Morales, V. I. Vullev // Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – V. 166. – N. 5. – P. H3175–H3187.

164. Delgadillo, A. Synthesis and Characterization of Ruthenium Complexes with Substituted Pyrazino[2,3-f][1,10]-phenanthroline (Rppl; R=Me, COOH, COOMe) / A. Delgadillo, P. Romo, A. M. Leiva, B. Loeb // Helvetica Chimica Acta. – 2003. – V. 86. – P. 2110–2120.

165. Zhang, C. Office-Based Photodynamic Therapy Using Locally Applied 5-aminolevulinic Acid and 635 nm Laser for Laryngeal Leukoplakia / C. Zhang, J. Zhong, J. J. Jiang, Q. Hou, H. Ren, M. Silverman, G. Li // Otolaryngology–Head and Neck Surgery. – 2023. – V. 168. – N. 4. – P. 805–813.

166. Ren, Q. SnS nanosheets for efficient photothermal therapy / Q. Ren, B. Li, Z. Peng, G. He, W. Zhang, G. Guan, X. Huang, Z. Xiao, L. Liao, Y. Pan // New Journal of Chemistry. – 2016. – V. 40. – N. 5. – P. 4464–4467.

167. Sharma, N. Electrocatalytic synthesis of black tin oxide nanomaterial as photothermal agent for cancer therapy / N. Sharma, A. K. Sharma, S. Pandey, H.-F. Wu // Materials Science and Engineering: C. – 2020. – V. 108. – P. 110350.

168. Lado, A. V. Oxidative addition of 3,6-di-*tert*-butyl-o-benzoquinone and 4,6-di-*tert*-butyl-N-(2,6-di-iso-propylphenyl)-*o*-iminobenzoquinone to $SnCl_2$ / A. V. Lado, A. I. Poddel'sky, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, E. V. Baranov, V. N. Ikorskii, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Inorganica Chimica Acta. – 2005. – V. 358. – N. 15. – P. 4443–4450.

169. Annan, T. A. One-electron transfer processes in the reaction of indium(I) halides with substituted o-quinones / T. A. Annan, R. K. Chadha, P. Doan, D. H. McConville, B. R. McGarvey, A. Ozarowski, D. G. Tuck // Inorganic Chemistry. – 1990. – V. 29. – N. 20. – P. 3936–3943.

170. Archer, S. J. Nitrogen donor chelates of bivalent tin chloride. Part II. The crystal structures of $SnCl_2$·(2,2'-bipyridyl) and $SnCl_2$·(1,10-phenanthroline) / S. J. Archer, K. R. Koch, S. Schmidt // Inorganica Chimica Acta. – 1987. – V. 126. – N. 2. – P. 209–218.

171. Pieper, N. Synthesis, Molecular Structure, and Stereochemical Nonrigidity of Bis(3-(dimethylamino)propyl)difluorostannane Dihydrate, $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O\}$, and Enhanced

Reactivity of Its Fluoride Adduct {[$Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_3$}$^-Bu_4N^+$ toward Dichloromethane / N. Pieper, C. Klaus-Mrestani, M. Schürmann, K. Jurkschat, M. Biesemans, I. Verbruggen, J. C. Martins, R. Willem // Organometallics. – 1997. – V. 16. – N. 5. – P. 1043–1052.

172. Haaf, M. Synthesis and Reactivity of a Stable Silylene / M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – V. 120. – N. 49. – P. 12714–12719.

173. Guezguez, I. Zinc Induced a Dramatic Enhancement of the Nonlinear Optical Properties of an Azo-Based Iminopyridine Ligand / I. Guezguez, A. Ayadi, K. Ordon, K. Iliopoulos, D. G. Branzea, A. Migalska-Zalas, M. Makowska-Janusik, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – N. 14. – P. 7545–7553.

174. Shavaleev, N. M. Syntheses and structures of mononuclear {$Re(CO)_3Cl(NN)$} «complex ligands» with a pendant imino–pyridine binding site, and preparation of some heterodinuclear Re(I)–lanthanide(III) complexes / N. M. Shavaleev, Z. R. Bell, G. Accorsi, M. D. Ward // Inorganica Chimica Acta. – 2003. – V. 351. – P. 159–166.

175. Hasheminasab, A. Hydrazine-mediated strongly coupled $Re(CO)_3$ dimers / A. Hasheminasab, H. M. Rhoda, L. A. Crandall, J. T. Ayers, V. N. Nemykin, R. S. Herrick, C. J. Ziegler // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44. – N. 39. – P. 17268–17277.

176. Kesslen, E. C. Single Crystal X-ray Structures of 2-Pyridinecarboxaldehydeazine and Biacetylazine: Implications of the Conjugation in Systems with Carbon−Nitrogen Double Bonds / E. C. Kesslen, W. B. Euler, B. M. Foxman // Chemistry of Materials. – 1999. – V. 11. – N. 2. – P. 336–340.

177. Piskunov, A. V. New Germanium Complexes Containing Ligands Based on 4,6-Di-*tert*-butyl-N-(2,6-diisopropylphenyl)-*o*-iminobenzoquinone in Different Redox States / A. V. Piskunov, I. A. Aivaz'yan, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, E. V. Baranov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2008. – V. 2008. – N. 9. – P. 1435–1444.

178. Эмсли, Д. Элементы / Д. Эмсли. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

179. Bolton, J. R. Electron spin resonance: elementary theory and practical applications / J. R. Bolton, J. E. Wertz. – New York : Springer Science & Business Media, 2012.

180. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976.

181. Пугачевич, П. П. Работа с ртутью в лабораторных и производственных условиях / П. П. Пугачевич. – М.: Химия, 1972.

182. Garnov, V. A. New tetrahydro-2,3-naphthoquinones / V. A. Garnov, V. I. Nevodchikov, L. G. Abakumova, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 1987. – V. 36. – P. 1728–1733.

183. Joshi, S. A facile synthesis and antimicrobial activity of different phthalimides having heterocyclic moiety / S. Joshi, S. Sharma, J. Gaba, P. Kaur // Indian Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2018. – V. 28. – N. 4. – P. 459–465.

184. Shaabani, A. Meldrum's Acid Catalyzed Reaction of Tetracyanoethylene and Aldehydes in Water: A Novel Approach to Arylidenemalononitrile / A. Shaabani, A. H. Rezayan, M. Heidary, A. Sarvary // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 2008. – V. 56. – N. 10. – P. 1480–1482.

185. Jia, Y. Classical Keggin Intercalated into Layered Double Hydroxides: Facile Preparation and Catalytic Efficiency in Knoevenagel Condensation Reactions / Y. Jia, Y. Fang, Y. Zhang, H. N. Miras, Y.-F. Song // Chemistry – A European Journal. – 2015. – V. 21. – N. 42. – P. 14862–14870.

186. Ivanov, M. A. Spectroscopic and Electrochemical Properties of Dichlorodiimine Complexes of Au(III) and Pt(II) with 1,4-Diazine Derivatives of o-Phenanthroline / M. A. Ivanov, M. V. Puzyk, K. P. Balashev // Russian Journal of General Chemistry. – 2006. – V. 76. – N. 6. – P. 843–848.

187. Kong, M. Structurally modulated single-ion magnets of mononuclear β-diketone dysprosium(III) complexes / M. Kong, X. Feng, J. Li, Z.-B. Hu, J. Wang, X.-J. Song, Z.-Y. Jing, Y.-Q. Zhang, Y. Song // Dalton Transactions. – 2020. – V. 49. – N. 42. – P. 14931–14940.

188. Conte, G. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline as a Building Block for Organic Materials / G. Conte, A. J. Bortoluzzi, H. Gallardo // Synthesis. – 2006. – V. 2006. – N. 23. – P. 3945–3947.

189. Braga, H. C. The effect of spin–orbit coupling on selenadiazolo- and thiadiazolo- fused 1,10-phenanthrolines / H. C. Braga, C. A. M. Salla, I. H. Bechtold, A. J. Bortoluzzi, B. Souza, H. Gallardo // Dyes and Pigments. – 2015. – V. 117. – P. 149–156.

190. Kleineweischede, A. Synthesis of Amino- and Bis(bromomethyl)-Substitued Bi- and Tetradentate N-Heteroaromatic Ligands: Building Blocks for Pyrazino-Functionalized Fullerene Dyads / A. Kleineweischede, J. Mattay // European Journal of Organic Chemistry. – 2006. – V. 2006. – N. 4. – P. 947–957

191. Stone, F. G. A. 1,4-Diaza-1,3-butadiene (α-Diimine) Ligands: Their Coordination Modes and the Reactivity of Their Metal Complexes / G. V. Koten, K. Vrieze // Advances in Organometallic Chemistry. – 1982. – V. 21. – P. 151–239.

192. Li, J. Novel half-sandwich iridium(III) imino-pyridyl complexes showing remarkable in vitro anticancer activity / J. Li, L. Guo, Z. Tian, M. Tian, S. Zhang, K. Xu, Y. Qian, Z. Liu // Dalton Transactions. – 2017. – V. 46. – N. 44. – P. 15520–15534.

193. Marjani, K. Crystal Structure of N-(2-Pyridylmethylene) benzene-1,4-diamine / K. Marjani, M. Mousavi, F. Namazian // Journal of Chemical Crystallography. – 2011. – V. 41. – N. 10. – P. 1451–1455.

194. Patterson, W. J. Triarylmethyl Cation-Catalyzed Three-Component Coupling for the Synthesis of Unsymmetrical Bisindolylmethanes / W. J. Patterson, K. Lucas, V. A. Jones, Z. Chen, K. Bardelski, M. Guarino-Hotz, C. S. Brindle // European Journal of Organic Chemistry. – 2021. – V. 2021. – N. 48. – P. 6737–6742.

195. Chen, Z.-F. Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of silver (I), cadmium (II) complexes with the Schiff base derived from pyridine-2-carboxaldehyde and 4-[(E)-2-phenyldiazenyl] aniline / Z.-F. Chen, Y.-Z. Tang, H. Liang, H.-K. Fun, K.-B. Yu // Journal of Coordination Chemistry. – 2005. – V. 59. – N. 2. – P. 207–214.

196. Lam, F. Binucleating Ligands: Synthesis of Acyclic Achiral and Chiral Schiff Base−Pyridine and Schiff Base−Phosphine Ligands / F. Lam, J. X. Xu, K. S. Chan // The Journal of Organic Chemistry. – 1996. – V. 61. – N. 24. – P. 8414–8418.

197. Steel, T. R. Homodinuclear organometallics of ditopic N,N-chelates: Synthesis, reactivity and in vitro anticancer activity / T. R. Steel, K. K. H. Tong, T. Söhnel, S. M. F. Jamieson, L. J. Wright, J. D. Crowley, M. Hanif, C. G. Hartinger // Inorganica Chimica Acta. – 2021. – V. 518. – P. 120220.

198. Baldwin, D. A. Complexes of 2,2’-azopyridine with iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(I), and copper(II). Infrared study / D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. V. Parish // Inorganic Chemistry. – 1969. – V. 8. – N. 1. – P. 107–115.

199. Frisch, M. J. 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, J. E. P. Jr., 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. – Wallingford, CT : Gaussian, Inc., 2013.

Приложение

Таблица П.1. Основные длины связей (Å) и углы (°) комплексов **Sn-L_1** и **Sn-L_2**, **Ge-L_2**.

Связь	**Sn-L_1**	**Sn-L_2**	**Ge-L_2**
E-O(1)	2.013(4)	2.0204(11)	1.8377(9)
E-O(2)	2.004(4)	2.0108(10)	1.8400(9)
E-O(3)	2.016(4)	2.0094(11)	1.8395(9)
E-O(4)	2.006(4)	2.0210(10)	1.8409(9)
E-N(1)	2.237(5)	2.2365(14)	2.0994(12)
E-N(3)	2.248(5)	2.2646(15)	2.0925(11)
C-O(1)	1.369(7)	1.3690(17)	1.3636(16)
C-O(2)	1.368(7)	1.3661(17)	1.3666(16)
C-O(3)	1.375(7)	1.3650(17)	1.3643(16)
C-O(4)	1.364(7)	1.3717(17)	1.3667(16)
C(1)-C(2)	1.422(8)	1.422(2)	1.3998(19)
C(2)-C(3)	1.389(8)	1.4045(19)	1.397(2)
C(3)-C(4)	1.394(8)	1.397(2)	1.391(2)
C(4)-C(5)	1.389(8)	1.394(2)	1.3981(19)
C(5)-C(6)	1.395(8)	1.397(2)	1.4023(19)
C(1)-C(6)	1.400(8)	1.410(2)	1.4124(18)
Угол			
O(1)-E-O(2)	83.44(15)	83.18(4)	89.34(4)
O(2)-E-O(3)	96.71(15)	93.06(4)	179.26(4)
O(3)-E-O(4)	84.27(15)	83.43(5)	89.28(4)
O(1)-E-O(4)	95.58(15)	100.30(4)	179.18(4)
O(3)-E-O(1)	178.87(16)	175.67(4)	89.94(4)
O(2)-E-O(4)	179.02(16)	176.44(4)	91.44(4)
N(1)-E-N(3)	176.74(17)	171.22(5)	179.34(4)
O(1)-E-N(3)	90.89(16)	85.99(4)	90.81(4)
O(1)-E-N(1)	92.02(16)	87.51(4)	88.76(4)
O(4)-E-N(3)	88.13(16)	87.37(4)	89.45(4)
O(4)-E-N(1)	90.13(16)	88.00(5)	90.98(4)

Таблица П2. Основные длины связей (Å) и углы (°) комплексов **Sn-L_4**, **Ge-L_3** и **Ge-L_4**, **Si-L_2**.

Связь	**Sn-L_4**	**Ge-L_4**	**Ge-L_3**	**Si-L_2**
E-O(1)	2.0049(18)	1.8375(13)	1.8362(16)	1.7309(9)
E-O(2)	1.9949(17)	1.8288(15)	1.8265(16)	1.7318(9)
E-N(1)	2.277(2)	2.1139(16)	2.105(2)	2.0125(12)
C-O(1)	1.378(3)	1.374(3)	1.369(3)	1.3675(16)
C-O(2)	1.369(3)	1.371(2)	1.365(3)	1.3693(16)
C(1)-C(2)	1.416(4)	1.402(3)	1.400(3)	1.4068(19)
C(2)-C(3)	1.398(4)	1.394(4)	1.393(3)	1.3955(19)
C(3)-C(4)	1.392(4)	1.388(4)	1.387(4)	1.403(2)

C(4)-C(5)	1.387(4)	1.391(3)	1.380(4)	1.394(2)
C(5)-C(6)	1.395(4)	1.396(3)	1.395(4)	1.398(2)
C(1)-C(6)	1.400(4)	1.406(3)	1.391(3)	1.3973(19)
Угол				
O(1)-E-O(2)	84.42(7)	89.36(6)	89.32(7)	91.01(4)
O(1)-E-O(2')	95.58(7)	90.64(6)	90.68(7)	88.99(4)
O(1')-E-O(1)	180.00(10)	180.0	180.0	180.0
O(2)-E-O(2')	180.0	180.0	180.00(8)	180.00(5)
N(1)-E-N(1')	180.0	180.0	180.0	180.0
O(1)-E-N(1')	87.98(8)	89.87(6)	91.01(8)	89.44(5)
O(1)-E-N(1)	92.03(8)	90.13(6)	88.99(8)	90.56(5)
O(2)-E-N(1′)	91.96(8)	91.36(6)	89.02(8)	89.77(5)
O(2)-E-N(1)	88.04(8)	88.64(6)	90.98(8)	90.23(5)

Таблица П3. Основные длины связей (Å) и углы (°) для комплексов **Sn-L$_{6\text{-}7}$**, **Ge-L$_7$** и **Si-L$_6$**.

Связь	**Sn-L$_6$**	**Sn-L$_7$**	**Ge-L$_7$**	**Si-L$_6$**
E-O(1)	1.996(11)	2.0070(18)	1.839(3)	1.7321(9)
E-O(2)	2.022(11)	2.0071(18)	1.830(3)	1.7346(10)
E-O(3)	2.033(11)	2.0140(18)	1.839(3)	1.7321(9)
E-O(4)	1.991(11)	1.9971(19)	1.830(3)	1.7346(10)
E-N(1)	2.200(12)	2.244(2)	2.095(4)	2.0000(12)
E-N(2)	2.240(13)	2.269(2)	2.095(4)	2.0000(12)
C-O(1)	1.354(13)	1.373(3)	1.370(5)	1.3687(16)
C-O(2)	1.376(13)	1.374(3)	1.382(5)	1.3687(16)
C-O(3)	1.384(12)	1.368(3)	1.370(5)	1.3687(16)
C-O(4)	1.377(14)	1.367(3)	1.382(5)	1.3687(16)
C(1)-C(2)	1.3900	1.413(4)	1.400(6)	1.3975(19)
C(2)-C(3)	1.3900	1.393(4)	1.393(6)	1.3924(19)
C(3)-C(4)	1.3900	1.388(4)	1.396(6)	1.397(2)
C(4)-C(5)	1.3900	1.388(4)	1.390(6)	1.387(2)
C(5)-C(6)	1.3900	1.388(4)	1.405(6)	1.4010(19)
C(1)-C(6)	1.3900	1.394(4)	1.392(6)	1.3925(19)
Угол				
O(1)-E-O(2)	82.4(5)	82.68(7)	88.42(12)	90.20(4)
O(2)-E-O(3)	95.1(5)	98.49(8	97.02(13)	94.19(5)
O(3)-E-O(4)	82.8(4)	83.02(8)	88.42(12)	90.19(4)
O(1)-E-O(4)	96.8(5)	99.27(8)	97.02(13)	94.20(5)
O(3)-E-O(1)	177.3(5)	107.45(8)	98.72(19)	173.27(7)
O(2)-E-O(4)	104.8(4)	177.10(8)	171.7(2)	98.50(7)
N(1)-E-N(2)	71.8(4)	73.22(8)	77.9(2)	78.75(7)
O(1)-E-N(2)	89.4(4)	157.23(8)	92.55(14)	92.21(5)
O(1)-E-N(1)	92.3(4)	92.69(8)	165.52(14)	82.58(5)
O(3)-E-N(2)	93.3(5)	90.26(8)	92.55(14)	82.58(5)
O(3)-E-N(1)	88.8(4)	157.52(8)	165.52(14)	92.21(5)

Таблица П4. Избранные длины связей (Å) и углы (°) для комплексов **Sn(Hal)-diimine**.

Связь	**$Sn(Cl)_2$-L_8**	**$Sn(Cl)_2$-L_9**	**$Sn(Br)_2$-L_8**	**Sn(I-Cl)-L_8**
Sn-O(1)	2.0393(11)	2.031(2)	2.0358(16)	2.037(7)
Sn-O(2)	2.0141(12)	2.015(2)	2.0138(17)	2.006(7)
Sn-N(1)	2.2655(14)	2.253(2)	2.238(2)	2.277(8)
Sn-N(2)	2.2236(14)	2.247(2)	2.271(2)	2.284(9)
Sn-Hal(1)	2.3691(5)	2.3801(7)	2.5087(3)	2.7426(14)
Sn-Hal(2)	2.3666(4)	2.3883(8)	2.5172(3)	2.7549(15)
C-O(1)	1.364(2)	1.363(3)	1.363(3)	1.365(11)
C-O(2)	1.3667(19)	1.381(4)	1.365(3)	1.375(12)
C(1)-C(2)	1.410(2)	1.399(4)	1.409(3)	1.396(14)
C(2)-C(3)	1.397(2)	1.395(4)	1.397(4)	1.417(13)
C(3)-C(4)	1.388(3)	1.385(4)	1.384(4)	1.418(14)
C(4)-C(5)	1.395(2)	1.402(5)	1.395(4)	1.376(14)
C(5)-C(6)	1.400(2)	1.403(4)	1.403(3)	1.393(13)
C(1)-C(6)	1.422(2)	1.419(4)	1.411(4)	1.412(13)
Угол				
O(1)-Sn-O(2)	82.50(5)	83.98(8)	82.36(7)	82.8(3)
N(1)-Sn-N(2)	73.46(5)	73.70(9)	72.86(7)	73.0(3)
O(1)-Sn-N(2)	90.78(5)	86.20(8)	80.07(7)	82.7(3)
O(1)-Sn-N(1)	80.26(5)	84.60(9)	90.95(7)	87.5(3)
O(2)-Sn-N(2)	163.46(5)	161.17(9)	89.89(7)	89.9(3)
O(2)-Sn-N(1)	90.47(5)	89.39(9)	162.38(7)	161.3(3)
Hal(1)-Sn(1)-Hal(2)	95.978(17)	93.83(3)	96.491(12)	95.06(6)

Таблица П5. Избранные длины связей (Å) и углы (°) для комплексов **Sn-L$_{8-15}$**.

Связь	**Sn-L$_8$**	**Sn-L$_{10}$**	**Sn-L$_{12}$**	**Sn-L$_{13}$**	**Sn-L$_{14}$**	**Sn-L$_9$**	**Sn-L$_{11}$**	**Sn-L$_{15}$**
Sn(1)-O(1) Sn(1)-O(2) Sn(1)-O(3) Sn(1)-O(4)	2.0148(7) 2.0124(8) 2.0150(7) 2.0051(7)	2.0159(18) 2.0322(18) 2.0142(18) 2.0188(18)	2.003(6) 2.010(5) 2.028(4) 2.020(5)	2.013(2) 2.019(2) 2.013(2) 2.007(2)	2.015(2) 2.021(2) 2.026(2) 2.0050(19)	2.0110(14) 2.0036(13) 2.0197(13) 2.0188(13)	2.0074(19) 2.0015(19) 2.0194(18) 2.021(2)	2.004(4) 2.006(4) 2.009(4) 2.018(4)
Sn(1)-N(1) Sn(1)-N(2)	2.2290(9) 2.2509(9)	2.235(2) 2.260(2)	2.267(7) 2.290(6)	2.246(3) 2.258(3)	2.239(2) 2.268(2)	2.2375(16) 2.2635(15)	2.20(3) 2.21(2)	2.239(5) 2.267(5)
C-O(1) C-O(2) C-O(3) C-O(4)	1.3657(13) 1.3713(12) 1.3707(12) 1.3632(12)	1.366(3) 1.378(3) 1.369(3) 1.375(3)	1.350(9) 1.369(8) 1.363(9) 1.351(9)	1.364(4) 1.379(4) 1.373(4) 1.376(4)	1.373(3) 1.368(3) 1.369(3) 1.362(3)	1.374(2) 1.366(2) 1.371(2) 1.362(2)	1.369(3) 1.370(3) 1.373(3) 1.365(3)	1.362(7) 1.377(7) 1.361(7) 1.368(7)
C(1)-C(2) C(2)-C(3) C(3)-C(4) C(4)-C(5) C(5)-C(6) C(1)-C(6)	1.4050(14) 1.3971(17) 1.3853(18) 1.3982(16) 1.4029(15) 1.4165(15)	1.403(4) 1.400(4) 1.380(4) 1.392(4) 1.407(4) 1.414(4)	1.398(10) 1.389(11) 1.381(11) 1.388(10) 1.400(10) 1.414(10)	1.405(4) 1.380(4) 1.387(5) 1.387(5) 1.405(4) 1.416(4)	1.410(4) 1.396(4) 1.387(5) 1.393(4) 1.407(4) 1.409(4)	1.405(3) 1.397(3) 1.388(3) 1.395(3) 1.404(3) 1.415(3)	1.413(4) 1.391(4) 1.385(5) 1.393(4) 1.404(4) 1.410(4)	1.421(8) 1.392(8) 1.377(8) 1.387(8) 1.409(8) 1.403(8)
Угол								
O(1)-Sn(1)-O(2)	82.60(3)	82.35(7)	83.1(2)	82.82(8)	82.77(8)	83.34(5)	83.38(8)	83.02(15)
O(2)-Sn(1)-O(3)	106.60(3)	104.94(8)	107.9(2)	104.35(9)	110.30(8)	103.87(5)	104.25(9)	106.29(17)
O(3)-Sn(1)-O(4)	82.73(3)	82.69(7)	81.8(2)	82.82(9)	82.99(8)	82.56(5)	82.37(8)	82.42(16)
O(1)-Sn(1)-O(4)	177.77(3)	174.32(8)	172.2(2)	171.91(9)	176.33(8)	176.67(5)	176.36(9)	175.53(16)
O(3)-Sn(1)-O(1)	98.51(3)	97.32(7)	101.2(2)	96.87(8)	97.96(8)	98.74(6)	98.44(8)	100.73(17)
O(2)-Sn(1)-O(4)	98.84(3)	103.17(8)	102.92(18)	105.13(9)	93.58(8)	99.35(5)	99.89(9)	99.20(15)
N(1)-Sn(1)-N(2)	73.57(3)	73.61(8)	73.0(2)	73.26(9)	72.73(9)	73.09(5)	72.5(7)	73.20(17)
O(1)-Sn(1)-N(2)	92.27(3)	92.93(8)	95.3(2)	91.95(9)	92.02(9)	93.96(6)	94.3(7)	95.93(17)
O(1)-Sn(1)-N(1)	85.14(7)	79.48(8)	82.20(18)	79.70(9)	88.47(8)	92.56(6)	92.3(7)	83.18(16)
O(3)-Sn(1)-N(1)	90.16(3)	94.29(8)	89.3(2)	93.71(9)	87.32(9)	89.46(6)	87.9(5)	92.89(17)
O(3)-Sn(1)-N(2)	159.21(3)	162.49(8)	153.9(2)	162.73(9)	157.46(8)	158.87(6)	156.9(5)	156.88(16)

Таблица П6. Избранные длины связей (Å) и углы (°) для комплексов **6-L$_9$** и **7-L$_9$**.

Связь	**6-L$_9$**	**7-L$_9$**	**Угол**	**6-L$_9$**	**7-L$_9$**
Sn-O(1)	2.0144(18)	2.012(3)	O(1)-Sn-O(2)	83.52(7)	83.06(12)
Sn-O(2)	2.0251(17)	2.010(3)	O(2)-Sn-O(3)	97.14(7)	173.64(13)
Sn-O(3)	2.0155(17)	1.999(3)	O(3)-Sn-O(4)	83.28(7)	83.32(13)
Sn-O(4)	2.0248(17)	2.022(3)	O(1)-Sn-O(4)	105.69(7)	108.84(14)
Sn-N(1)	2.255(2)	2.281(4)	O(3)-Sn-O(1)	170.48(7)	102.30(13)
Sn-N(2)	2.265(2)	2.256(4)	O(2)-Sn-O(4)	106.40(7)	98.28(12)
C-O(1)	1.372(3)	1.373(5)	N(1)-Sn-N(2)	72.99(7)	72.73(14)
C-O(2)	1.372(3)	1.356(5)	O(1)-Sn-N(2)	85.83(7)	156.44(14)
C-O(3)	1.361(3)	1.369(6)	O(1)-Sn-N(1)	89.23(7)	89.37(14)
C-O(4)	1.368(3)	1.363(5)	O(4)-Sn-N(2)	87.99(7)	90.97(14)
C-C	1.377(4)-1.416(3)	1.380(7)-1.410(7)	O(4)-Sn-N(1)	155.04(7)	83.33(13)

Таблица П7. Избранные длины связей (Å) и углы (°) для комплексов **Sn-L$_{17\text{-}20}$**.

Связь	**Sn-L$_{17}$**	**Sn-L$_{19}$**	**Sn-L$_{20}$**
Sn-O(1) Sn-O(2)	2.0231(12) 2.0179(12)	2.012(2) 2.0200(19)	2.0118(14) 2.0193(13)
Sn-N(1)	2.2550(15)	2.266(2)	2.3085(16)
C-O(1) C-O(2)	1.364(2) 1.3627(19)	1.372(3) 1.361(3)	1.368(2) 1.366(2)
C(1)-C(2) C(2)-C(3) C(3)-C(4) C(4)-C(5) C(5)-C(6) C(1)-C(6)	1.418(2) 1.405(2) 1.395(2) 1.392(2) 1.395(2) 1.414(2)	1.419(4) 1.404(4) 1.387(4) 1.397(4) 1.397(4) 1.393(4)	1.411(3) 1.406(3) 1.392(3) 1.386(3) 1.399(3) 1.398(3)
Угол			
O(1)-Sn-O(2)	82.43(5)	82.11(8)	82.11(5)
O(1)-Sn-O(2A)	95.23(5)	91.32(8)	105.39(5)
O(1A)-Sn-O(1)	106.37(7)	108.92(1)	96.32(8)
O(2)-Sn-O(2A)	176.13(7)	168.72(1)	168.98(7)
N(1)-Sn-N(1A)	72.52(8)	73.23(1)	74.34(8)
O(1)-Sn-N(1A)	156.56(5)	90.18(8)	97.35(6)
O(1)-Sn-N(1)	92.80(5)	158.42(8)	159.23(6)
O(2)-Sn-N(1′)	82.50(5)	101.45(9)	79.24(6)
O(2)-Sn-N(1)	100.66(5)	87.67(8)	91.93(6)

Таблица П8. Избранные длины связей (Å) и углы (°) для комплексов **Sn-L_{21-23}**.

Связь	**Sn-L_{21}**	**Sn-L_{23}**	**Sn-L_{23}** (pl)	**Sn-L_{24}**
Sn-O(1)	2.0183(18)	2.001(4)	2.022(3)	2.000(4)
Sn-O(2)	2.0267(17)	2.027(4)	2.027(3)	2.009(4)
Sn-O(3)	2.0410(15)	2.010(4)	2.015(3)	1.969(5)
Sn-O(4)	2.0188(17)	1.998(4)	2.021(3)	2.018 (4)
Sn-N(1)	2.228(2)	2.213(5)	2.225(3)	2.231(6)
Sn-N(2)	2.2782(19)	2.262(5)	2.310(3)	2.251(6)
C-O(1)	1.367(3)	1.368(7)	1.355(5)	1.362(7)
C-O(2)	1.367(3)	1.352(7)	1.370(4)	1.381(7)
C-O(3)	1.359(3)	1.374(8)	1.375(4)	1.371(8)
C-O(4)	1.367(3)	1.357(7)	1.369(4)	1.372(7)
C(1)-C(2)	1.402(3)	1.426(8)	1.420(5)	1.418(9)
C(2)-C(3)	1.398(3)	1.397(8)	1.406(5)	1.405(9)
C(3)-C(4)	1.393(3)	1.388(9)	1.397(4)	1.386(8)
C(4)-C(5)	1.397(3)	1.372(9)	1.390(5)	1.385(9)
C(5)-C(6)	1.404(3)	1.396(9)	1.393(6)	1.369(9)
C(1)-C(6)	1.422(3)	1.397(8)	1.407(5)	1.396(7)
Угол				
O(1)-Sn-O(2)	82.24(7)	82.36(1)	82.01(1)	83.35(1)
O(2)-Sn-O(3)	110.54(7)	110.23(1)	106.82(1)	103.5(2)
O(3)-Sn-O(4)	81.77(6)	82.98(1)	82.56(1)	83.2(2)
O(1)-Sn-O(4)	169.48(7)	172.78(1)	173.86(1)	178.0(2)
O(3)-Sn-O(1)	90.13(6)	93.35(1)	97.34(1)	97.5(2)
O(2)-Sn-O(4)	94.27(7)	93.05(1)	103.92(1)	98.31(1)
N(1)-Sn-N(2)	73.04(7)	72.3(2)	73.31(1)	73.3(3)
O(1)-Sn-N(2)	96.52(7)	97.03(1)	97.50(1)	89.3(2)
O(1)-Sn-N(1)	85.14(7)	85.72(1)	78.31(1)	80.57(1)
O(4)-Sn-N(2)	93.34(7)	88.54(1)	80.99(1)	89.51(1)
O(4)-Sn-N(1)	101.29(7)	100.39(1)	95.57(1)	97.57(1)

Таблица П9. Избранные длины связей (Å) для двух кристаллографически независимых молекул А и Б комплекса **Ge-L$_{25}$-Re**.

Связь	**Молекула А**	**Связь**	**Молекула Б**
Re(1)-C(41)	1.880(14)	Re(2)-C(84)	1.903(11)
Re(1)-C(42)	1.933(11)	Re(2)-C(85)	1.852(12)
Re(1)-C(43)	1.937(13)	Re(2)-C(86)	1.938(15)
Re(1)-Br(1)	2.6034(12)	Re(2)-Br(2)	2.6138(13)
Re(1)-N(4)	2.169(9)	Re(2)-N(8)	2.143(10)
Re(1)-N(3)	2.175(9)	Re(2)-N(7)	2.175(9)
Ge(1)-O(3)	1.807(7)	Ge(2)-O(10)	1.813(6)
Ge(1)-O(2)	1.821(7)	Ge(2)-O(9)	1.825(7)
Ge(1)-O(1)	1.828(7)	Ge(2)-O(11)	1.828(7)
Ge(1)-O(4)	1.841(7)	Ge(2)-O(8)	1.832(7)
Ge(1)-N(1)	2.109(9)	Ge(2)-N(5)	2.292(8)
Ge(1)-N(2)	2.251(8)	Ge(2)-N(6)	2.134(8)
O(1)-C	1.358(12)	O(8)-C	1.357(12)
O(2)-C	1.375(12)	O(9)-C	1.408(12)
O(3)-C	1.365(12)	O(10)-C	1.368(12)
O(4)-C	1.376(12)	O(11)-C	1.370(12)
C-C (в двух катехолатах)	1.392(14) 1.398(14) 1.404(14) 1.407(15) 1.373(15) 1.405(15) 1.378(15) 1.422(15) 1.399(15) 1.395(15) 1.395(14) 1.399(15)	C-C (в двух катехолатах)	1.388(14) 1.388(14) 1.401(15) 1.367(14) 1.385(15) 1.399(15) 1.396(14) 1.418(14) 1.417(15) 1.385(14) 1.414(14) 1.388(15)
N(2)-N(3)	1.424(11)	N(6)-N(7)	1.398(12)
N(3)-C N(2)-C	1.282(12) 1.276(13)	N(6)-C N(2)-C	1.287(13) 1.274(13)