

На правах рукописи

ИЛЯКИНА Екатерина Владимировна

**КОМПЛЕКСЫ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ
o-ХИНОНОВЫХ/*o*-ИМИНОХИНОНОВЫХ ЛИГАНДОВ
В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ**

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород

2013

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

Научный руководитель:

Абакумов Глеб Арсентьевич
академик РАН, профессор

Официальные оппоненты:

Трифонов Александр Анатольевич,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, заведующий лабораторией

Гришин Дмитрий Федорович,
член-корреспондент РАН, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского», заведующий кафедрой

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет

Защита состоится “__” _____ 2013 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д **212.166.05** при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



О.Г. Замышляева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние десятилетия интенсивно развивающийся раздел координационной химии, изучающий комплексы переходных и непереходных металлов на основе редокс-активных лигандов, таких как *o*-хиноны, *o*-иминохиноны, диимины, привлекает пристальное внимание исследователей в областях как фундаментальной, так и прикладной науки. Интерес к данным соединениям обусловлен главным образом тем, что редокс-активные лиганды способны обратимо окисляться или восстанавливаться, находясь в координационной сфере металла. Эта особенность редокс-активных лигандов лежит в основе таких явлений как металлотропия, редокс-изомерия комплексов переходных металлов, фото/термомеханический эффект, обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд, индуцируемый замещением лигандов, сольват-изомерия и изомеризация стереохимически нежестких комплексов меди(I). *o*-Бензосемихиноновые лиганды с успехом используются в качестве спиновых меток для изучения строения координационных соединений и динамических процессов, протекающих в различных физико-химических системах.

Эти уникальные особенности позволяют использовать данные соединения для изучения различных окислительно-восстановительных превращений, в том числе реакций с участием малых молекул, таких как оксиды азота и кислород.

В настоящее время, подавляющее большинство соединений, способных присоединять малые молекулы, представлено комплексами переходных металлов, причем в основном этот процесс происходит при изменении степени окисления переходного металла. Однако при наличии свободного координационного места у центрального атома непереходного металла в комплексе с редокс-активным лигандом становятся возможными реакции присоединения малых молекул и атомных групп, протекающие с изменением степени окисления данного лиганда, но с сохранением степени окисления непереходного металла. Таким образом, комбинация в одной молекуле непереходного металла и редокс-активного лиганда в определенных условиях позволяет моделировать химическое поведение комплексов переходных

металлов. Наличие в координационной сфере полученных соединений парамагнитной анион-радикальной формы редокс-активного лиганда делает возможным проведение эффективного мониторинга этих процессов с помощью метода ЭПР.

Дальнейшие исследования всевозможных окислительно-восстановительных процессов с участием данных комплексов являются перспективными с точки зрения развития химии комплексов непереходных металлов с редокс-активными лигандами как пограничной области между химией комплексов переходных и непереходных металлов.

Целью настоящей работы является исследование окислительно-восстановительных реакций с участием комплексов непереходных металлов II-IV групп на основе *o*-бензохиноновых/*o*-иминобензохиноновых лигандов.

В рамках поставленной цели конкретными **задачами** являются:

– исследование взаимодействия комплексов непереходных металлов II-IV групп на основе *o*-бензохиноновых/*o*-иминобензохиноновых лигандов с NO, NO₂, галогенами, солями аммония, металлоценами, фосфинами и N-гетероциклическим карбеном;

– получение данных о физико-химических свойствах и строении продуктов данных взаимодействий с использованием комплекса различных физико-химических методов (ИК-, ЭПР-спектроскопия, ЭСП, ЦВА, РСА, магнетохимические исследования) и квантово-химических расчетов.

Одна из **главных задач** настоящей работы

– на примере данных окислительно-восстановительных реакций показать, что комплексы непереходных металлов с редокс-активными лигандами в определенных условиях демонстрируют химическое поведение комплексов переходных металлов.

Объекты и предмет исследования. Комплексы непереходных металлов II-IV групп (Mg(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), Ga(III), In(III), Sn(IV), Pb(II)) на основе *o*-бензохиноновых и *o*-иминобензохиноновых лигандов. В качестве лигандов были применены 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон, 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон, 3,6-ди-*трет*-бутил-1,8-дiazатрицикло[6.2.2.6^{2,7}]додека-2,6-диен-4,5-дион, 4,7-ди-*трет*-бутил-5,6-дигидро-1,3-бензодитиол-2,5,6-трион, 4,6-ди-

трет-бутил-*N*-арил-*o*-иминобензохиноны, где арил – 2,6-ди-*изо*-пропилфенил и 2,6-ди-метилфенил.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

– с помощью методов ЭПР-спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения впервые показано, что комплексы непереходных металлов (Mg(II), Zn(II), Cd(II), Sn(IV), Pb(II)) на основе *o*-бензохиноновых и *o*-иминобензохиноновых лигандов взаимодействуют с оксидом азота(II). Показано, что катехолатные комплексы магния(II), кадмия(II), цинка(II), олова(IV) и свинца(II) в присоединяют молекулу NO и окисляются до соответствующих *o*-бензосемихиноновых производных. Бис-*o*-бензосемихиноновые и бис-*o*-иминобензосемихиноновые комплексы цинка(II), кадмия(II) и свинца(II) обратимо присоединяют NO при понижении температуры в среде толуола или гексана;

– установлено, что катехолатные/*o*-амидофенолятные комплексы олова(IV) легко окисляются галогенами до соответствующих *o*-бензосемихиноновых/*o*-иминобензосемихиноновых производных. Показано, что координационная сфера моно-*o*-бензосемихиноновых галогенсодержащих комплексов олова(IV) может быть дополнена путем реакции с галогенидами тетраалкиламмония. Установлено существование геометрических изомеров в комплексах вида $(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})\text{SnX}_3 \cdot \text{THF}$ и $\text{R}_4\text{N}^+[(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})\text{SnX}_4]^-$ (где R = Et, Bu; X = галоген);

– обнаружено, что *o*-бензосемихиноновые галогенсодержащие комплексы олова(IV) вида $(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})\text{SnX}_3 \cdot \text{THF}$ и $(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})_2\text{SnX}_2$ (где X = галоген) способны окислять ферроцен с образованием ионных солей, содержащих катион феррициния и комплексный анион $[(3,6\text{-Bu}^t\text{-Cat})\text{SnX}_3 \cdot \text{THF}]^-$ или $[(3,6\text{-Bu}^t\text{-Cat})(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})\text{SnX}_2]^-$;

– показано, что N-гетероциклический карбен в реакциях с *o*-бензосемихиноновыми комплексами цинка(II) и индия(III) способен вести себя двойственным образом: как восстановитель и нейтральный донорный лиганд;

– получен и детально охарактеризован широкий ряд продуктов взаимодействия комплексов непереходных металлов (Mg(II), Zn(II), Cd(II),

Al(III), Ga(III), In(III), Sn(IV), Pb(II)) на основе редокс-активных *o*-бензохиноновых/*o*-иминобензохиноновых лигандов с NO, NO₂, галогенами, солями аммония, триметилфосфином, металлоценами и N-гетероциклическим карбеном;

– на примере взаимодействия комплексов непереходных металлов с NO показано, что комбинация в одной молекуле непереходного металла и редокс-активного лиганда в определенных условиях позволяет моделировать химическое поведение комплексов переходных металлов.

На защиту выносятся следующие положения:

– результаты исследования окислительно-восстановительных реакций с участием комплексов непереходных металлов (Mg(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), Ga(III), In(III), Sn(IV), Pb(II)) на основе *o*-бензохиноновых/*o*-иминобензохиноновых лигандов, в частности, взаимодействия данных соединений с NO;

– получение новых комплексов непереходных металлов (Mg(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), Ga(III), In(III), Sn(IV), Pb(II)) на основе редокс-активных *o*-бензохиноновых/*o*-иминобензохиноновых лигандов;

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на Международной конференции «Topical problems of organometallic and coordination chemistry» (V Razuvaev lectures, Нижний Новгород, 2010 г.), на VII и VIII Зимней молодежной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения» (Санкт-Петербург, 2010-2011 гг.), на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.), на II Молодежной конференции-школе «Физико-химические методы в химии координационных соединений» в рамках XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011г.), на Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2012 г.), на VI Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Ростов-на-Дону, 2012 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 9 тезисах докладов.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, и списка цитируемой литературы из 146 наименований. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включает 18 таблиц и 60 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В литературном обзоре (Глава I) рассматриваются примеры взаимодействия комплексов металлов на основе редокс-активных лигандов с NO, галогенами, солями аммония и металлоценами. Глава II содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

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

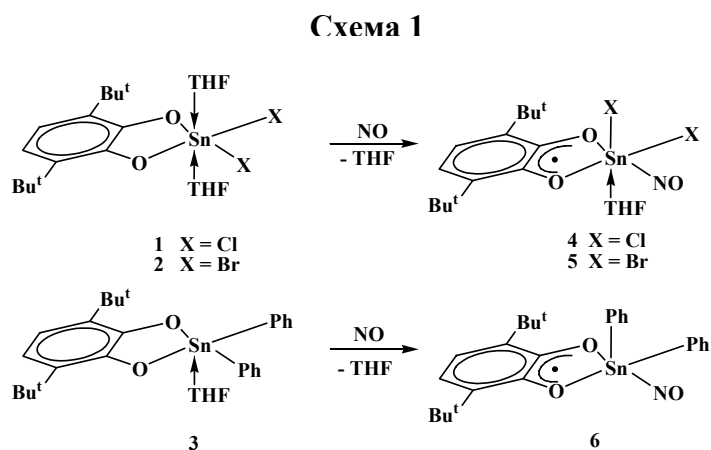
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Катехолатные и *o*-амидофенолятные комплексы олова(IV) в окислительно-восстановительных реакциях

Установлено, что монокатехолатные комплексы олова(IV) **1-3** взаимодействуют с монооксидом азота. Атом олова, присоединяя молекулу NO, остается четырехвалентным, в

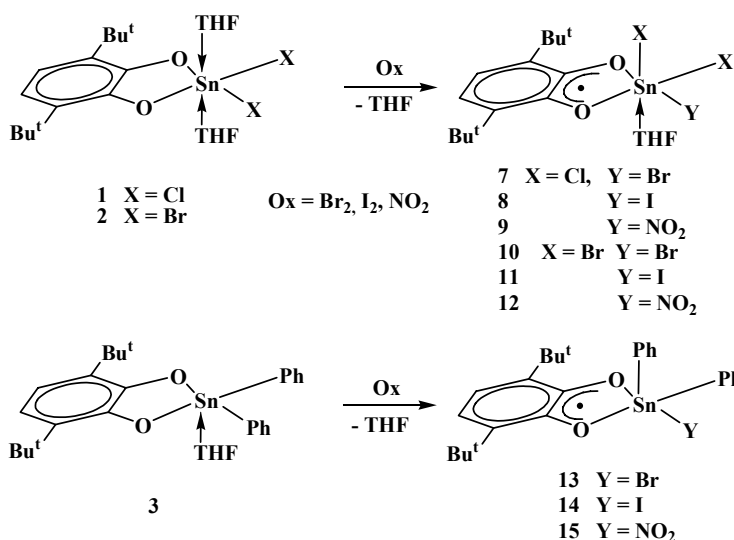
то время как катехолатный лиганд окисляется до *o*-бензосемихинонового (Схема 1), что сопровождается появлением характерных спектров ЭПР, отвечающих образующимся пяти- и шестикоординационным комплексам **4-6**; в электронных

спектрах поглощения появляется серия полос, характерных для *o*-



бензосемихионовых комплексов. Комплексы **4-6** были охарактеризованы *in situ* в растворе с помощью спектроскопии ЭПР и электронной спектроскопии поглощения, в индивидуальном состоянии выделить эти соединения не удалось. В спектрах ЭПР комплексов **4-6** не удается наблюдать расщепление на магнитном изотопе азота ^{14}N нитрозильного лиганда вследствие того, что данный лиганд располагается в плоскости *o*-бензосемихинона.

Схема 2



Необходимо отметить, что до настоящего времени в литературе сообщалось лишь о взаимодействии комплексов переходных металлов с монооксидом азота. Однако при наличии редокс-активного лиганда в координационной сфере комплексов непереходных металлов,

становится возможной фиксация молекулы NO данными комплексами.

Помимо присоединения монооксида азота, монокатехолатные комплексы олова(IV) **1-3** способны окисляться диоксидом азота и галогенами, в результате чего образуются моно-*o*-бензосемихионовые комплексы олова(IV) **7-15** (Схема 2). Соединения **7-8** и **10-11** были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов.

Молекулярные структуры комплексов **7** и **10** определены с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Центральный атом металла в данных комплексах имеет искаженное октаэдрическое окружение с атомами кислорода хелатирующего фрагмента и атомами галогенов в основании октаэдра. Структурные параметры O,O-хелатирующего фрагмента подтверждают его анион-радикальную форму. На Рис. 1 представлена молекулярная структура комплекса **10**

Спектры ЭПР комплексов **7** (Рис. 2), **8** и **11** представлены двумя сигналами – основным и минорным – соответствующими различным геометрическим изомерам этих соединений, содержащим разные заместители в апикальном положении по отношению к плоскости *o*-бензосемихинона (изомер А и изомер Б, соответственно) (Схема 3). В каждом случае основной спектр

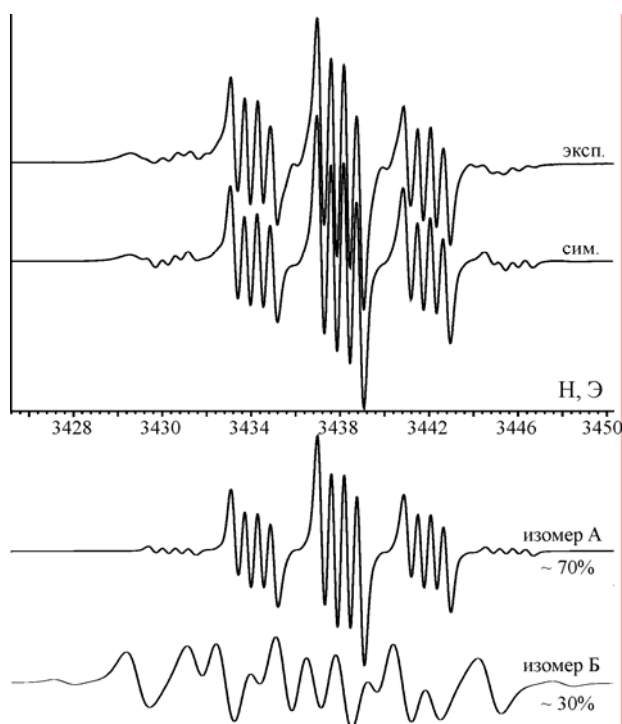


Рис. 2. Экспериментальный спектр ЭПР комплекса **7** (эксп.) (толуол, 293 К) и его компьютерная симуляция (сим.), как суперпозиция теоретических спектров изомера А и изомера Б.

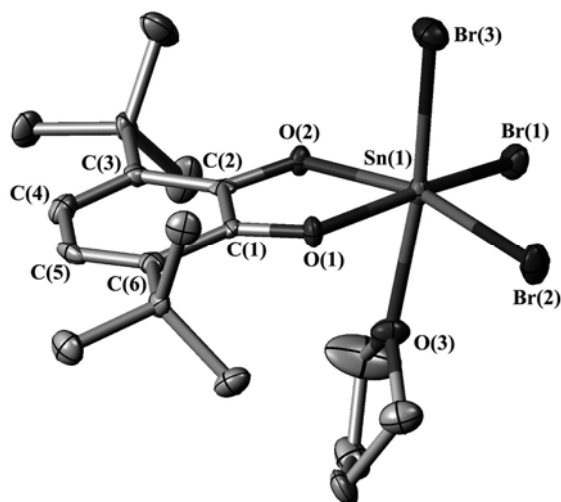
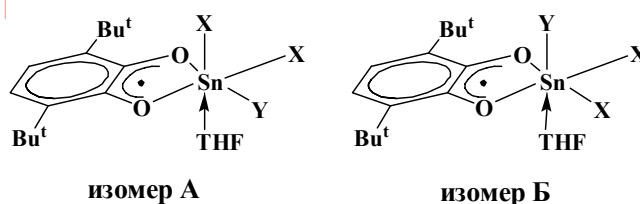


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **10** (эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не указаны).

принадлежит изомеру А с атомом хлора (комплексы **7** и **8**) или атомом брома (комплекс **11**) в апикальном положении. Согласно квантово-химическим расчетам разница в энергиях основных состояний изомеров А и Б (для комплексов **7**, **8** и **11**) не больше 1 ккал/моль; этот факт предполагает статистическое распределение изомеров в растворе, что подтверждается экспериментальными данными (соотношение изомеров А и Б приблизительно 2:1 по данным эксперимента ЭПР).

Комплексы **9**, **12**, **13-15** не удалось

Схема 3



- 7 X = Cl, Y = Br
- 8 X = Cl, Y = I
- 11 X = Br, Y = I

выделить в индивидуальном состоянии, так как они симметризируются образованием соответствующих бис-*o*-бензосемихиноновых комплексов **16-18** (Схема 4).

Для синтеза комплексов **16** и **17** также были использованы и другие методы (Схема 5).

Один из методов заключается в окислительном присоединении молекулы галогена, в данном случае Br₂, к бискатехолатному комплексу олова(IV).

Схема 4

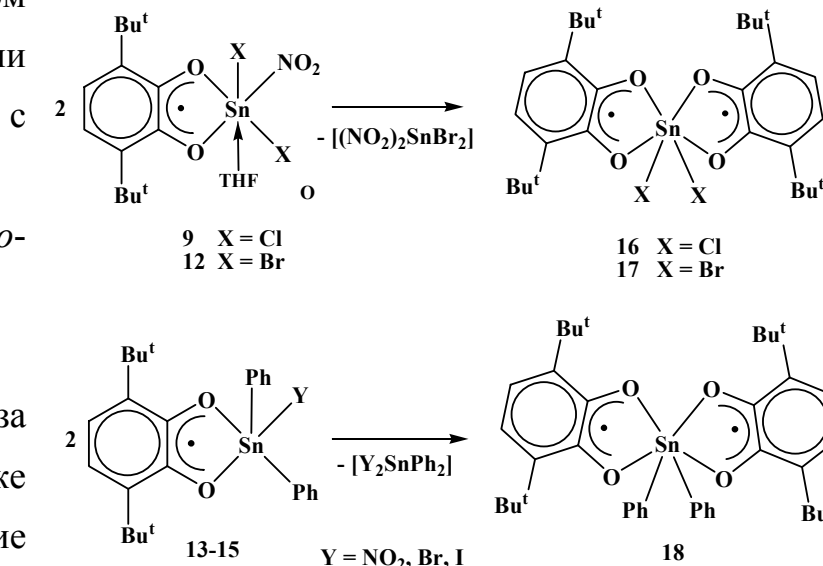
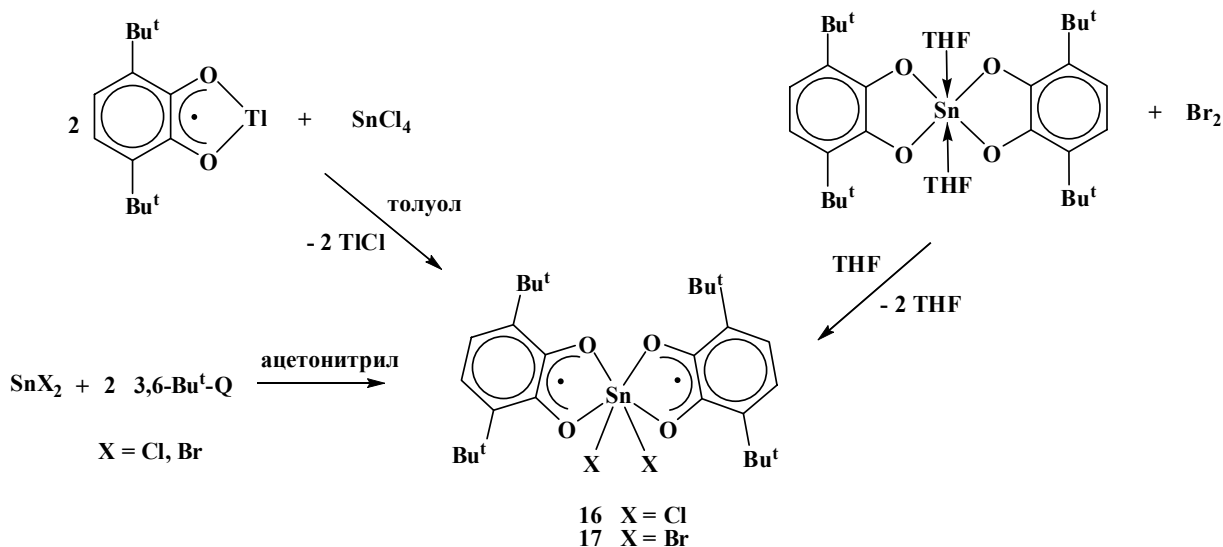


Схема 5



Необходимо отметить, что до настоящего времени окислительное присоединение частиц различного вида, в частности, галогенов, к комплексам, содержащим катехолатные лиганды, не рассматривалось как самостоятельный метод синтеза *o*-бензосемихиноновых комплексов. Следующий метод – обменная реакция между *o*-бензосемихинолятом щелочного металла или таллия и солью металла (в данном случае *o*-бензосемихинолятом таллия и SnCl₄) – один из классических методов получения *o*-бензосемихиноновых комплексов.

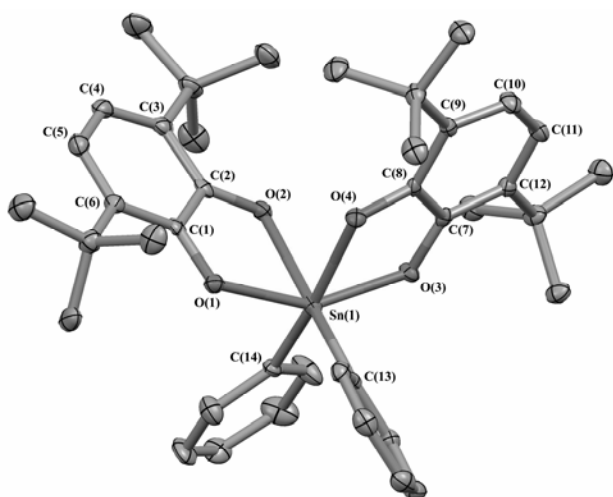


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса **18** (эллипсоиды 30%-ной вероятности, атомы водорода не указаны).

И последний метод заключается в присоединении 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона к галогениду двухвалентного олова (SnCl_2 , SnBr_2) в среде ацетонитрила.

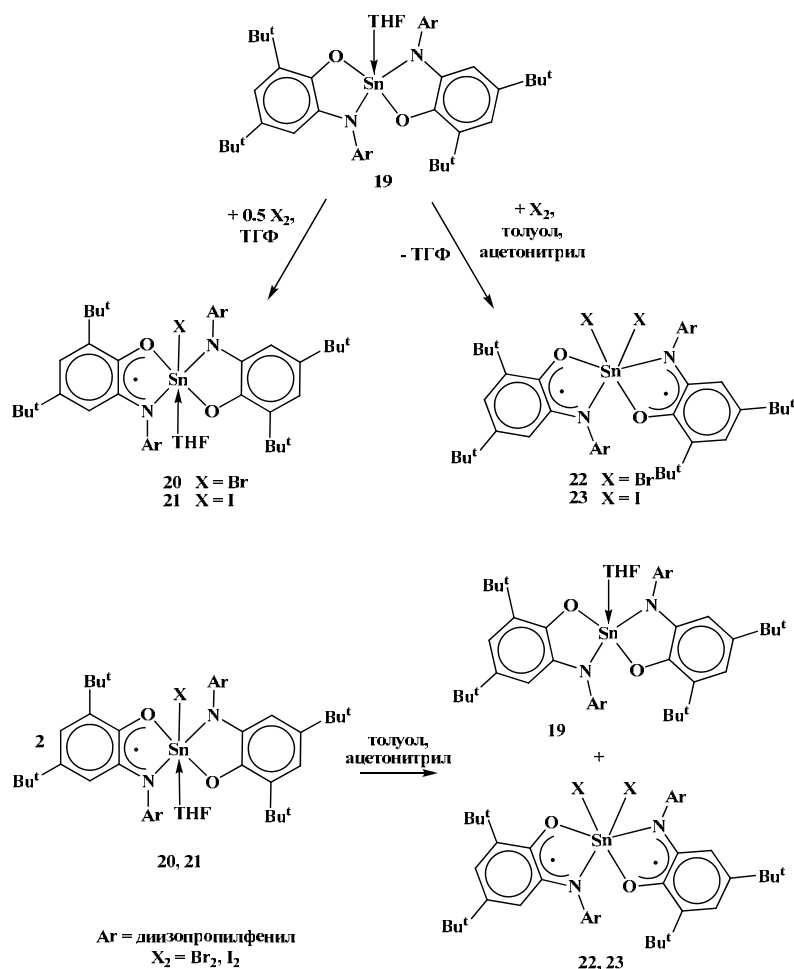
Комплексы **17** и **18** охарактеризованы структурно. На Рис. 3 приведено молекулярное строение комплекса **18**. Структурные параметры (длины связей С-О, неэквивалентность длин связей углерод-углерод в шестичленном углеродном цикле) подтверждают

анион-радикальную природу хелатирующих лигандов.

Наличие дважды восстановленной катехолатной формы редокс-активного лиганда в координационной сфере комплексов олова(IV) позволяет с успехом использовать эти соединения для фиксации малых молекул – NO , NO_2 и галогенов. Следовательно, комплексы олова(IV) на основе редокс-активных *о*-иминобензохиноновых лигандов, находящихся в дианионной форме, также могут демонстрировать подобное поведение при взаимодействии с малыми молекулами, что и было показано на примере взаимодействия бис-*о*-амидофенолята олова(IV) (**19**) с бромом и йодом в различных мольных соотношениях. Взаимодействие комплекса **19** с бромом и йодом в мольном соотношении 2:1 в среде тетрагидрофурана приводит к окислению одного из *о*-амидофенолятных лигандов до *о*-иминобензосемихинонового и образованию монорадикальных продуктов **20** и **21** (Схема 6) с появлением соответствующих спектров ЭПР.

На Рис. 4 представлен спектр ЭПР комплекса **20** и его компьютерная симуляция. Наличие СТВ сразу с четырьмя атомами водорода и двумя атомами азота свидетельствует о быстрой (в шкале времени ЭПР) миграции неспаренного электрона между *о*-иминобензосемихиноновым и амидофенолятными лигандами, осуществляемой через атом металла. В пользу

Схема 6



Комплексы **20** и **21** устойчивы в растворе ТГФ, однако, при замене растворителя на толуол, гексан или ацетонитрил симметризируются с образованием комплексов **22** и **23** (Схема б).

Строение комплексов **22** и **23** подтверждено методом РСА.

В качестве примера дополнения координационной сферы атомами галогена в полученных моно-*o*-бензосемихиноновых галогенсодержащих комплексах олова(IV) **7** и **10** было проведено их взаимодействие с солями

этого факта свидетельствуют величины констант СТВ с ядрами ^1H и ^{14}N , которые почти в два раза ниже соответствующих для моно-*o*-иминобензосемихиноновых комплексов вида $(\text{ISQ})\text{SnR}_3$. При взаимодействии комплекса **19** с галогенами в мольном соотношении 1:1 происходит одноэлектронное окисление двух *o*-амидофенолятных лигандов до анион-радикальных *o*-иминобензосемихиноновых с образованием бирадикальных комплексов **22** и **23** (Схема б).

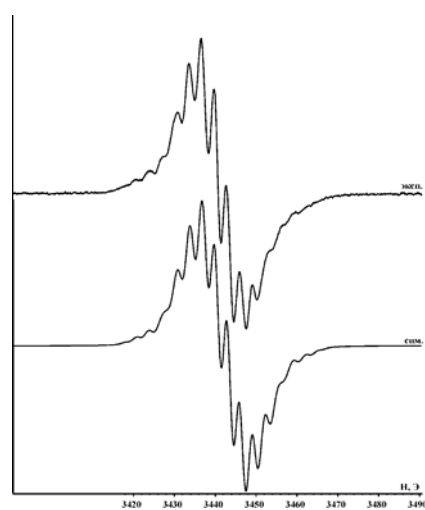
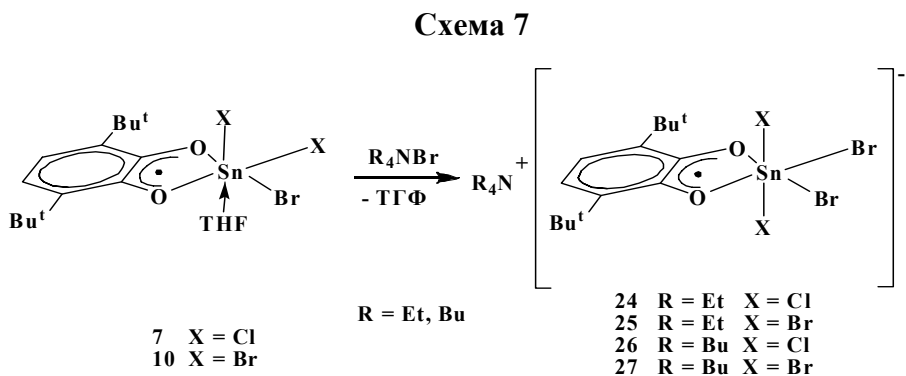


Рис. 4. Экспериментальный спектр ЭПР комплекса **20** (эксп.) (ТГФ, 300 К) и его компьютерная симуляция (сим.).

аммония в ацетонитриле, продуктами которого стали комплексные соединения **24-27**, содержащие сложный комплексный анион, в состав которого входит *o*-бензосемихиноновый анион-радикал



(Схема 7). Спектры ЭПР комплексов **24** (Рис. 5) и **26** представляет собой суперпозицию трех сигналов, отвечающих трем геометрическим изомерам с двумя атомами хлора (изомер А), атомом хлора и брома (изомер Б) и двумя атомами брома (изомер В) в апикальных положениях (Схема 8).

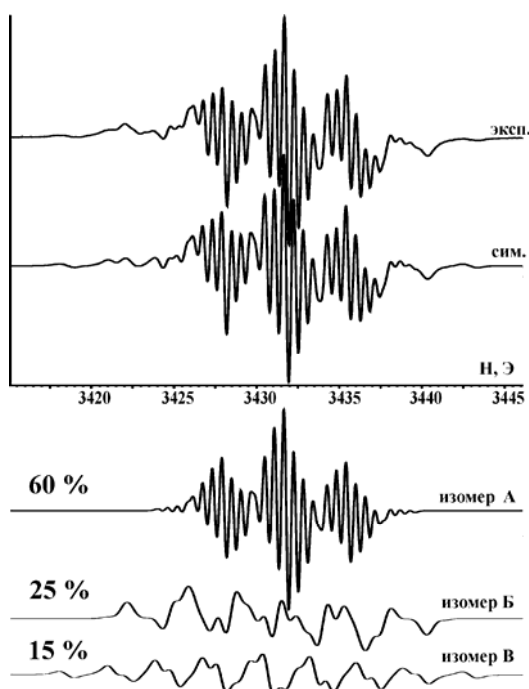
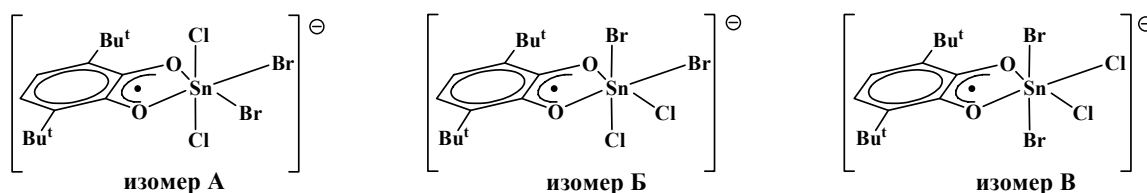


Рис. 5. Экспериментальный спектр ЭПР комплекса **24** (эсп.) (ацетонитрил, 293 К) и его компьютерная симуляция (сим.), как суперпозиция теоретических спектров изомеров А, Б и В.

Квантово-химические расчеты (Gaussian 03, B3LYP/DGDZVP) показали, что энергетически более выгодно состояние, отвечающее изомеру А (разница в энергиях основных состояний изомера А и изомера Б ~0.4 ккал/моль, изомера А и изомера В ~0.6 ккал/моль). Этот факт подтверждают данные ЭПР спектроскопии. В спектрах ЭПР комплексов **24** (Рис. 5) и **26** превалирует сигнал, отвечающий данному изомеру.

Схема 8



Однако разница в энергиях основных состояний всех трех изомеров немного меньше kT , что говорит о том, что с повышением температуры их распределение будет стремиться к статистическому.

Комплексы **24**, **25** (Рис. 6) и **27** охарактеризованы структурно. Расстояния $C(1)-O(1)$ и $C(2)-O(2)$ и другие геометрические характеристики хелатно связанных лигандов соответствуют их *o*-бензосемихиноновой форме.

Установлено, что *o*-бензосемихиноновые галогенсодержащие комплексы **7**, **8**, **10**, **11** и **16** обладают нехарактерными

для комплексов данного вида редокс-потенциалами (относительно Fc^+/Fc), лежащими в анодной области потенциалов. Согласно этому факту, полученные *o*-бензосемихиноновые галогенсодержащие комплексы могут проявлять свойства окислителей, в том числе и по отношению к ферроцену.

При взаимодействии моно-*o*-бензосемихиноновых комплексов **7,8** и **10,11** с ферроценом в среде ацетонитрила происходит окисление ферроцена до катиона феррициния и восстановление *o*-бензосемихинонового лиганда до катехолатного с образованием ионных комплексов **28-31** (Схема 9). При замене растворителя на

ТГФ система возвращается в исходное состояние, что объясняется различием электрохимических потенциалов пары Fc^+/Fc в ТГФ и ацетонитриле (0.56 В и 0.40 В

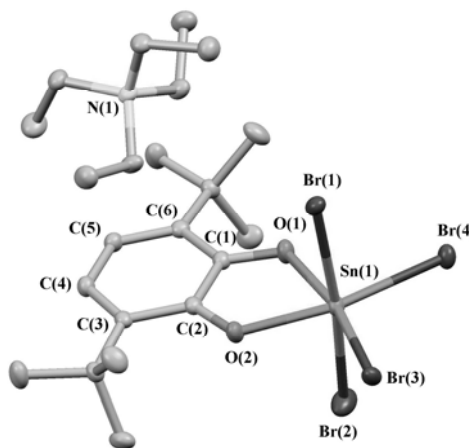
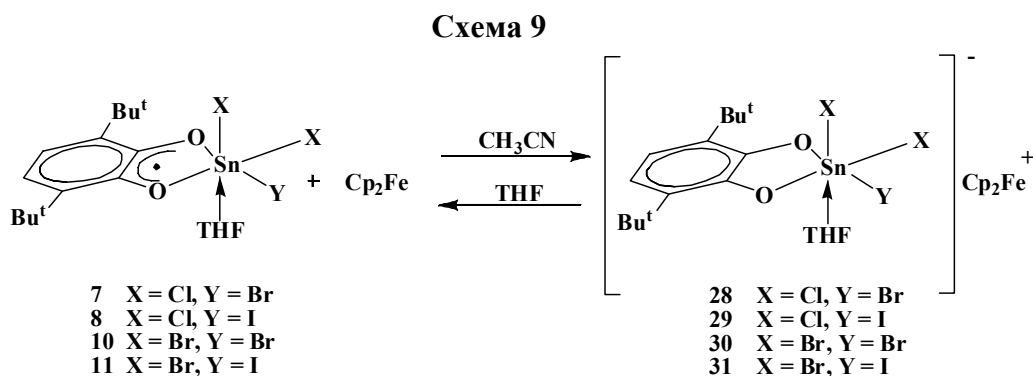


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса **25** (эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не указаны).



соответственно, относительно стандартного каломельного электрода, 0.1 М [Bu₄N][PF₆]).

Необходимо отметить, что комплексы **28-31** были выделены в индивидуальном состоянии при перекристаллизации как из ацетонитрила, так и из ТГФ.

Молекулярное строение комплексов **30** и **31** подтверждено с помощью метода РСА. Длины связей С-О хелатирующего лиганда, лежащие в пределах 1.35-1.4 Å подтверждают дианионную форму *o*-бензохинонового лиганда. На Рис. 7 приведена молекулярная структура комплекса **30**.

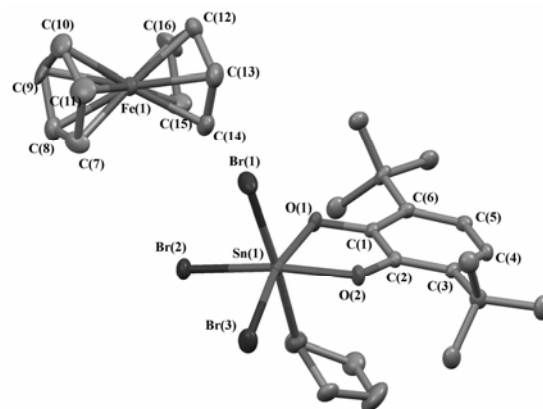
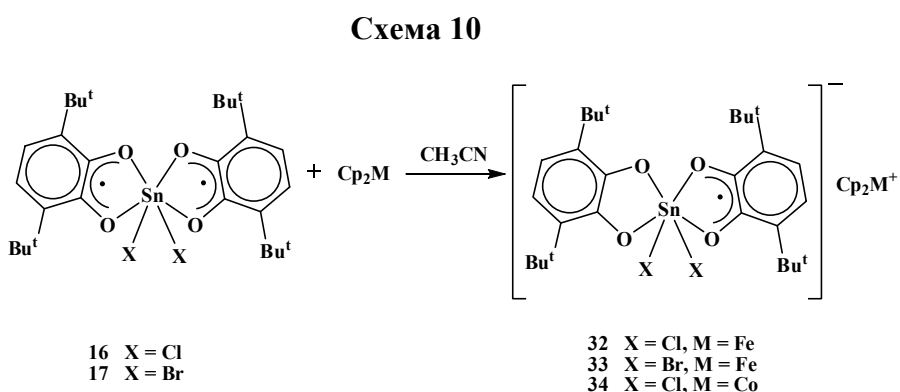


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса **30** (эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не указаны).

При взаимодействии бис-*o*-бензосемихиноновых комплексов **16** и **17** с ферроценом или кобальтоценом в мольном соотношении 1:1 происходит восстановление одного *o*-бензосемихинонового лиганда до катехолатного и окисление ферроцена или кобальтоцена до катионов феррициния или кобальтициния с образованием соответствующих комплексов **32-34** (Схема 10).

Так же как и в случае соединений **7-11** ферроцен взаимодействует с бис-*o*-бензосемихиноновыми комплексами **16**



и **17** только в ацетонитриле, однако комплекс **16** взаимодействует с кобальтоценом с образованием комплекса **34** вне зависимости от растворителя.

Исходные соединения **16** и **17** являются бирадикалами, а продукты их взаимодействия с металлоценами (**32-34**) содержат в своем составе лишь один анион-радикальный *o*-бензосемихиноновый лиганд, что находит свое отражение в изменении спектров ЭПР. СТС спектров ЭПР комплексов **32-34**

обусловлена СТВ неспаренного электрона с четырьмя протонами ^1H двух хелатирующих лигандов, с магнитными изотопами двух атомов галогена $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ или $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ и атома олова $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$, что свидетельствует о быстрой миграции неспаренного электрона (в шкале времени ЭПР) между *o*-бензосемихиноновым и катехолатным лигандами (Рис. 8).

Молекулярное строение комплекса **32** подтверждено с помощью РСА. Согласно данным РСА длины связей С-О хелатирующих фрагментов не усреднены и составляют 1.298(4), 1.287(4) Å и 1.363(4), 1.358(4) Å соответственно, что свидетельствует о том, что в кристаллическом состоянии, так же как и в растворе, лиганды находятся в различных степенях окисления.

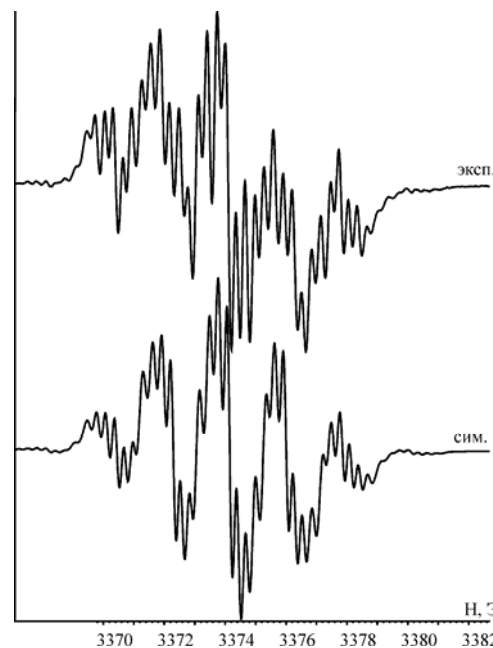


Рис. 8. Экспериментальный спектр ЭПР комплекса **34** (эксп.) (ацетонитрил, 298 К) и его компьютерная симуляция (сим.).

2. Взаимодействие трис-*o*-бензосемихинолятов алюминия(III), галлия(III) и индия(III) с триметилфосфином

С помощью метода ЭПР удалось установить, что при взаимодействии трис-*o*-бензосемихиноновых комплексов алюминия(III), галлия(III) и индия(III) (**35**, **36** и **39**) с избытком триметилфосфина, происходит окислительное замещение одного из *o*-бензосемихиноновых лигандов, в результате чего образуются новые смешанно-лигандные комплексы **37**, **38** и **40** (Схема 11). СТС спектров ЭПР образующихся фосфиновых комплексов алюминия и галлия (**37** и **38**) обусловлена СТВ неспаренного электрона с ядром фосфора ^{31}P , магнитными изотопами металлов ^{27}Al , $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ и с четырьмя протонами ^1H хелатирующих лигандов. Этот факт свидетельствует о быстрой миграции неспаренного электрона (во временной шкале ЭПР) между катехолатным и *o*-бензосемихиноновым лигандами.

В случае взаимодействия трис-*o*-бензосемихинолята индия(III) с

триметилфосфином происходит координация сразу двух молекул фосфина (Схема 11),

что

подтверждают

данные ЭПР

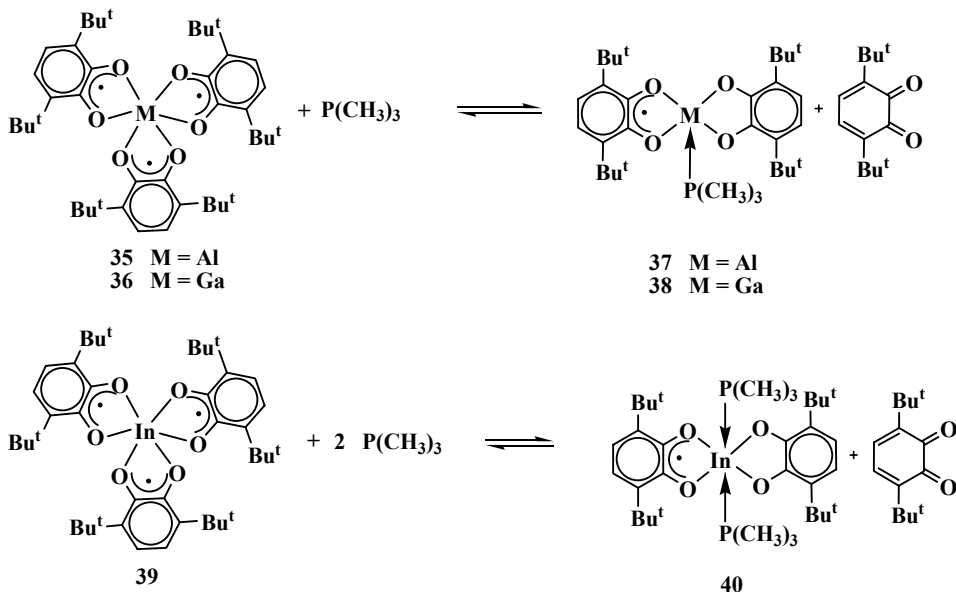
спектроскопии,

поскольку

наблюдается СТВ

с двумя ядрами фосфора ^{31}P , четырьмя протонами ^1H хелатирующих лигандов и изотопами индия $^{113}\text{In}/^{115}\text{In}$. Это становится возможным благодаря тому, что атом индия имеет больший ковалентный радиус по сравнению с алюминием и галлием.

Схема 11



3. Взаимодействие *o*-бензосемихиноновых комплексов индия(III) и цинка(II) с N-гетероциклическим карбеном N,N'-бис(2,6-диметилфенил)-имидазол-2-илиденом

Обнаружено, что взаимодействие трис-*o*-бензосемихинонового комплекса индия(III) **39** с N-гетероциклическим карбеном N,N'-бис(2,6-диметилфенил)-имидазол-2-илиденом протекает по двум направлениям: с восстановлением одного *o*-бензосемихинонового лиганда до катехолатного и образованием комплекса **41**, а так же с окислительным замещением *o*-бензохинонового лиганда карбеном в координационной сфере металла, приводящее к образованию продукта **42** (Схема 12). В случае образования основного продукта **41**, N,N'-бис(2,6-диметилфенил)имидазол-2-илиден выступает в достаточно необычной для себя роли - восстанавливает один из *o*-бензосемихиноновых лигандов до катехолатного и, отрывая атом водорода от растворителя, превращается в катион имидазолия.

Структура

комплекса **41**
 подтверждена с
 помощью
 рентгеноструктурн
 ого анализа. Атом
 индия в **41** имеет
 тригонально-
 призматическое
 окружение,
 основания призмы
 образованы

атомами кислорода хелатирующих фрагментов, чьи геометрические характеристики соответствуют их *o*-бензосемихиноновой и катехолатной формам. Угол N(1)-C(43)-N(2) в пятичленном имидазолиевом цикле составляет

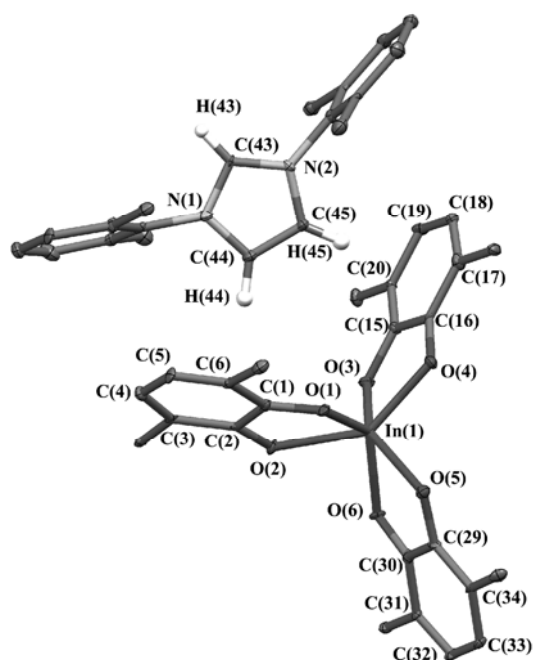
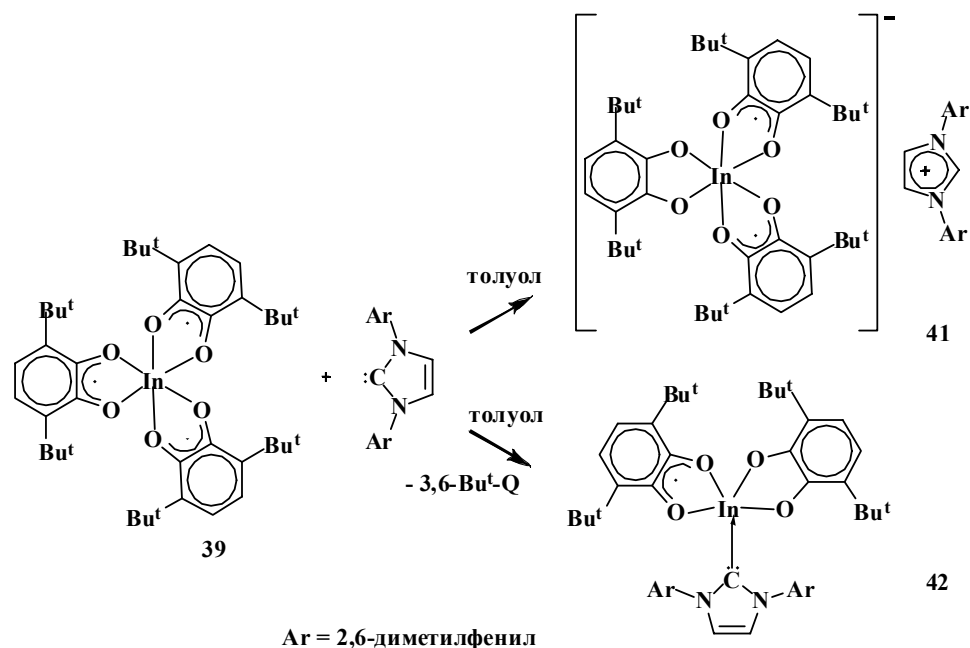


Рис. 9. Молекулярная структура комплекса **41** (эллипсоиды 30% вероятности, атомы водорода и метильные группы *tert*-бутильных фрагментов [(3,6-Bu^t-SQ)₂(3,6-Bu^t-Cat)In]⁻ и атомы водорода фенильных фрагментов {HCN(Me₂Ph)(CH)₂N(Me₂Ph)}⁺ не указаны).

Схема 12



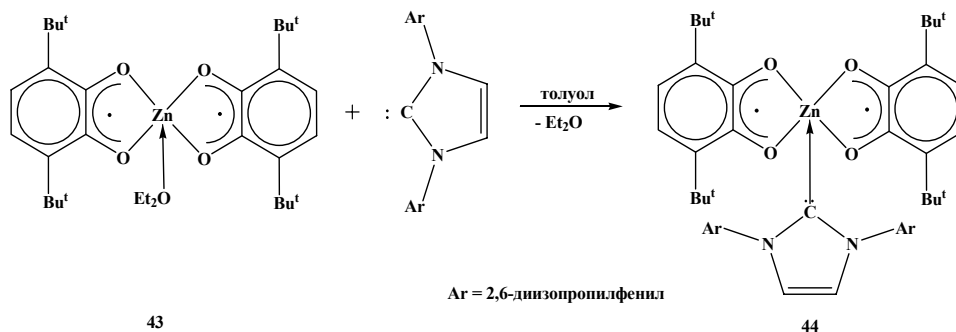
108.8°, что характерно для солей имидазолия (108.0(2)-109.7(2)°) (Рис. 9).

Несмотря на то, что реакции окислительного замещения лигандов характерны для трис-*o*-бензосемихиноновых комплексов металлов III группы, продукт **42** не удалось выделить в индивидуальном состоянии, и о его присутствии в реакционной смеси можно судить лишь по наличию примесного сигнала в спектре ЭПР.

N-гетероциклический карбен, взаимодействуя с бис-*o*-бензосемихиноновым комплексом цинка **43**, выступает в роли нейтрального донорного лиганда, замещая координированную молекулу диэтилового эфира из

Схема 13

координационной сферы металла, в результате чего образуется комплекс **44** (Схема 13).



Комплекс **44** был

выделен в индивидуальном состоянии в виде синего мелкокристаллического порошка нерастворимого в большинстве органических растворителей.

4. Комплексы магния(II), цинка(II), кадмия(II) и свинца(II) на основе *o*-бензохиноновых/*o*-иминобензохиноновых лигандов в реакциях с NO

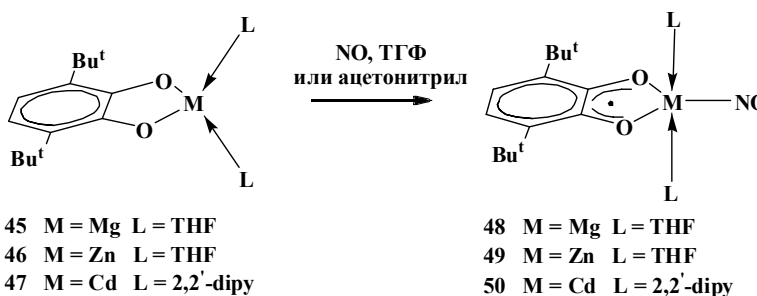
С помощью метода ЭПР установлено, что монокатахولاتные комплексы магния(II) (**45**), цинка(II) (**46**) и

кадмия(II) (**47**) легко окисляются монооксидом азота в ТГФ или ацетонитриле до моно-*o*-бензосемихиноновых

производных **48-50** (Схема 14)

с появлением соответствующих ЭПР сигналов.

Схема 14

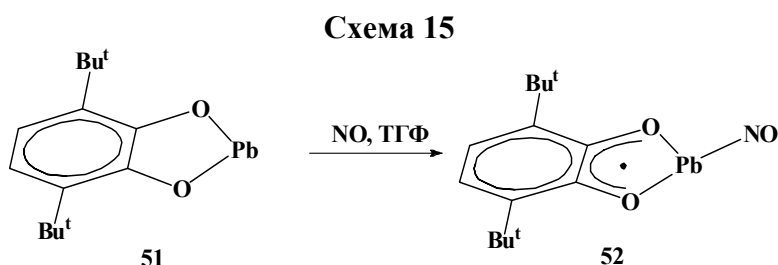


Однако сделать однозначные выводы о наличии NO-лиганда в образующихся соединениях **48-50** с помощью спектроскопии ЭПР не представляется возможным вследствие данного строения комплексов, при котором нитрозильный лиганд лежит в плоскости *o*-бензосемихинона и в СТС спектров ЭПР исследуемых комплексов не наблюдается расщепление на ядре ^{14}N этого лиганда.

Комплекс **49** был выделен в индивидуальном состоянии при пониженной температуре из ацетонитрила в виде сине-фиолетового мелкокристаллического порошка. В ИК-спектре данного комплекса (фторированное масло) наблюдается полоса в области 1392 см^{-1} , которая отсутствует в исходном комплексе (**46**) и бис-*o*-бензосемихиноновом комплексе цинка(II) (продукт диспропорционирования комплекса **49**, будет описан ниже), вероятно отвечающая валентным колебаниям координированного NO-лиганда. Нитрозильный комплекс **49** разлагается в течение нескольких часов даже в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха.

Монокатехолатный комплекс свинца(II) **51** также легко окисляется монооксидом азота в среде

ТГФ до соответствующего моно-*o*-бензосемихинонового производного **52** (Схема 15). Комплекс **52** не удалось выделить в индивидуальном



состоянии, он был охарактеризован *in situ* в растворе с помощью ЭПР-спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения. В спектрах ЭПР, зафиксированных при низких температурах, удается наблюдать расщепление на магнитном изотопе азота ^{14}N нитрозильного лиганда с константой СТВ 0.27 Э (Рис. 10). Параметры спектра ЭПР комплекса **52** (205 К, ТГФ): $g_i = 2.0015$, $a_i(^1\text{H}) = 3.51\text{ Э}$, $a_i(^{207}\text{Pb}) = 63.12\text{ Э}$, $a_i(^{14}\text{N}) = 0.27\text{ Э}$. Наличие в спектре ЭПР комплекса **52** расщепления на магнитном изотопе ^{14}N напрямую свидетельствует о присутствии NO-лиганда в образовавшемся соединении и реализуется в случае тетраэдрического окружения атома свинца, когда МО нитрозильного лиганда эффективно взаимодействуют с π -системой *o*-бензосемихинона.

Подобным же образом катехолат свинца(II) **53** взаимодействует с монооксидом азота, образуя моно-*o*-бензосемихиноновые комплексы **54a** и **54b** (Схема 16). Изучение этого взаимодействия проводилось *in situ* в растворе с помощью ЭПР-спектроскопии.

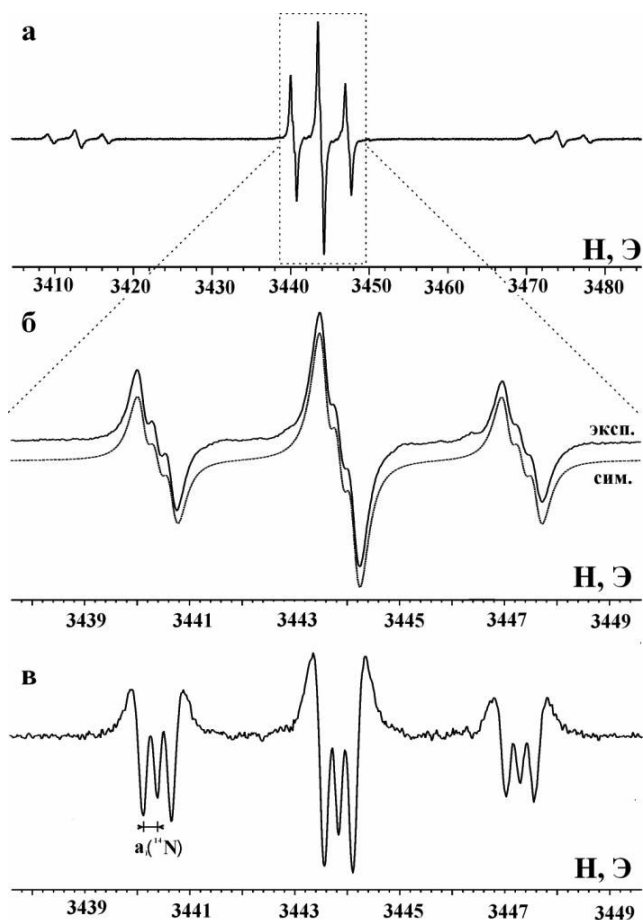


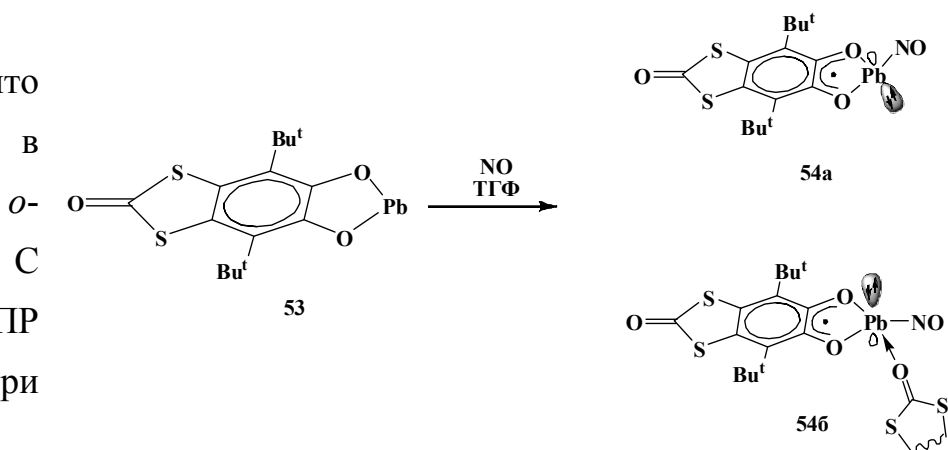
Рис. 10. Экспериментальный спектр ЭПР комплекса **52** (ТГФ, 205 К) (а), главная компонента экспериментального спектра комплекса **52** (эксп.) и ее компьютерная симуляция (сим.) (б), вторая производная главной компоненты экспериментального спектра ЭПР комплекса **52** (в).

Однако спектр ЭПР комплекса **54б** не содержит подобного расщепления вследствие того, что NO-лиганд лежит в плоскости *o*-бензосемихинона. С помощью метода ЭПР установлено, что при понижении

Спектр ЭПР реакционной смеси характеризуется наличием двух сигналов, с различными значениями *g*-фактора и констант СТВ на магнитном изотопе ^{207}Pb , соответствующих моно-*o*-бензосемихиноновому нитрозильному комплексу свинца(II) (**54а**) и тому же комплексу, содержащему координированный SCOS-фрагмент другой молекулы (**54б**).

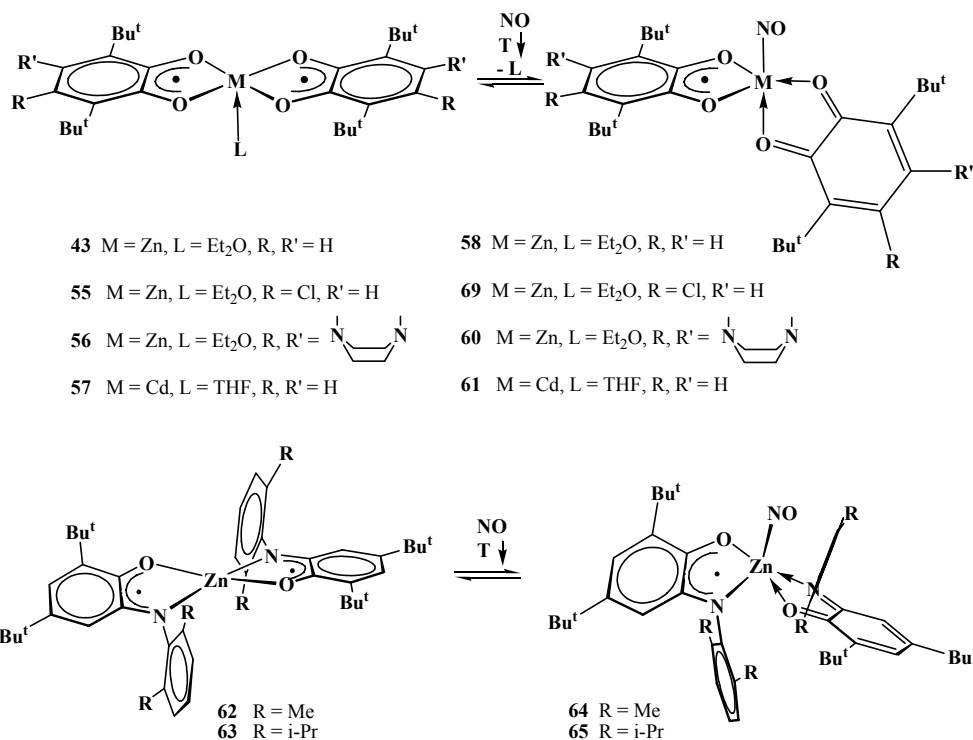
В спектре ЭПР комплекса **54а** также удается наблюдать расщепление на магнитном изотопе азота ^{14}N нитрозильного лиганда с константой СТВ 0.26 Э.

Схема 16



температуры бис-*o*-бензосемихиноновых/бис-*o*-иминобензосемихиноновые комплексы цинка(II) и кадмия(II) **43**, **55-57** и **62-63** обратимо взаимодействуют с оксидом азота(II) в среде толуола или

Схема 17



гексана, в результате чего происходит окисление одного из *o*-бензосемихиноновых или *o*-иминобензосемихиноновых лигандов (Схема 17). С понижением температуры в спектрах ЭПР постепенно исчезают сигналы, соответствующие исходным комплексам, и появляются сигналы, отвечающие моно-*o*-бензосемихиноновым/моно-*o*-иминобензосемихиноновым производным

58-61 и **64-65**. Во всех случаях при повышении температуры система возвращается в исходное состояние. На Рис. 11 приведены спектры ЭПР системы «комплекс **57** + NO» в толуоле в интервале температур 180-300 К.

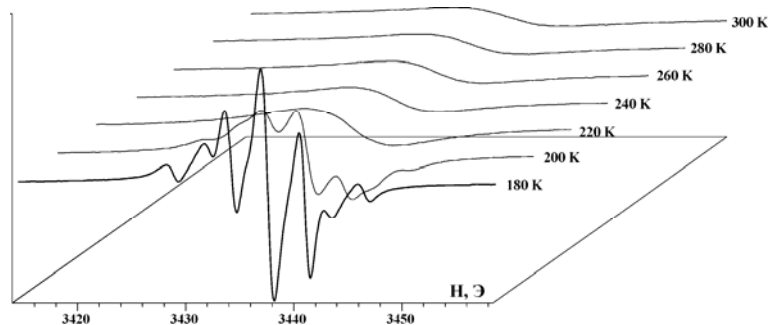


Рис. 11. Спектры ЭПР реакционной смеси «комплекс **57** + NO» в интервале температур 180-300 К (толуол).

С помощью методов ЭПР и ЭСП установлено, что бис-*o*-бензосемихиноновый комплекс свинца(II) (**66**) взаимодействует с NO в среде толуола или гексана при понижении температуры с образованием моно-*o*-бензосемихиноновых нитрозилсодержащих комплексов **52** и **67** (Схема 18).

Данная реакция обратима, с повышением температуры система возвращается в исходное состояние.

С понижением температуры происходит образование моно-*o*-бензосемихиноновых нитрозилсодержащих соединений, в спектре ЭПР появляются

соответствующие

сигналы (Рис. 12);

изменение также

претерпевают и

электронные спектры

поглощения – исчезает

полоса $\lambda_{\max} = 400$ нм,

отвечающая исходному

комплексу **66**, и появляется слабоинтенсивная полоса $\lambda_{\max} = 308$ нм,

соответствующая продукту данного взаимодействия (Рис. 13). Цвет раствора

при охлаждении меняется с зеленого на красно-коричневый. Необходимо

отметить, что с понижением температуры в спектре ЭПР появляются два

сигнала – с меньшей и большей константой СТВ на магнитном изотопе ^{207}Pb и

различными *g*-факторами.

Схема 18

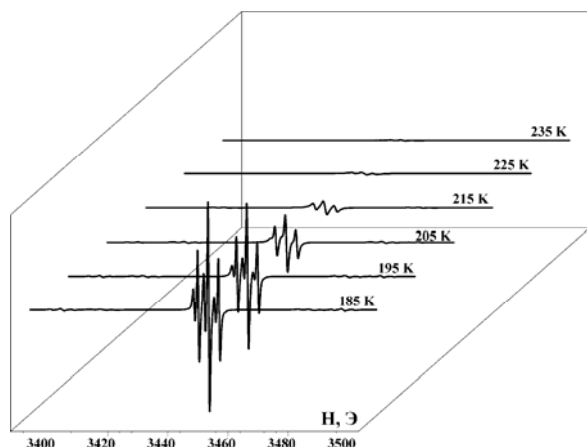
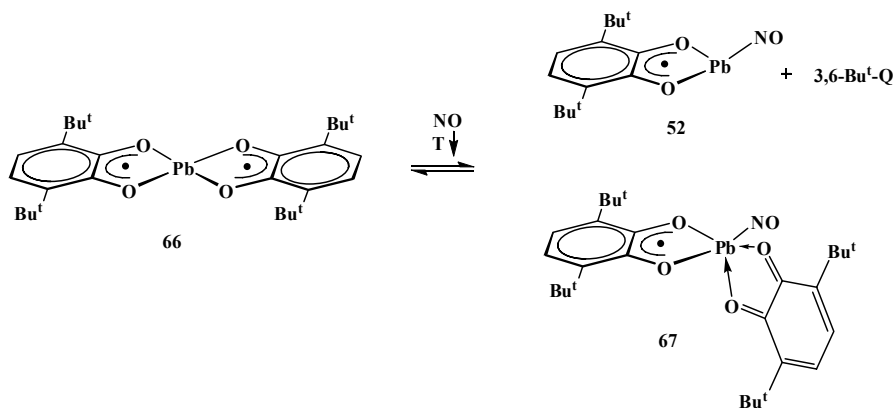


Рис. 12. Экспериментальные спектры ЭПР реакционной смеси «комплекс **66** + NO» (гексан, температурный интервал 185-235 К).

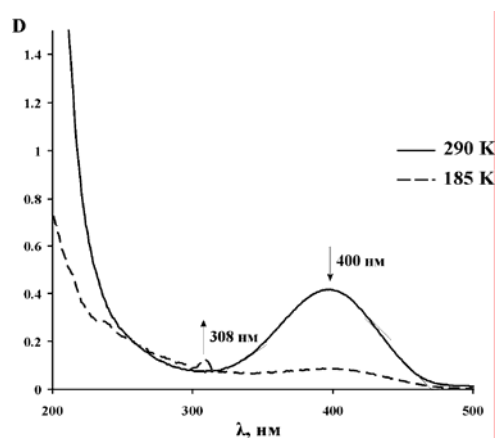


Рис. 13. Электронные спектры поглощения реакционной смеси «комплекс **66** + NO» (гексан, температурный интервал 185-290 К, $C_{\text{комплекс 66}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0.4$ мм).

Сигнал с большей константой СТВ $a_i(^{207}\text{Pb})$, отвечает моно-*o*-бензосемихиноновому нитрозилсодержащему комплексу **52**, а сигнал с

меньшей константой СТВ $a_i(^{207}\text{Pb})$ – тому же соединению, но с координированной молекулой *o*-бензохинона (комплекс 67) (Схема 18).

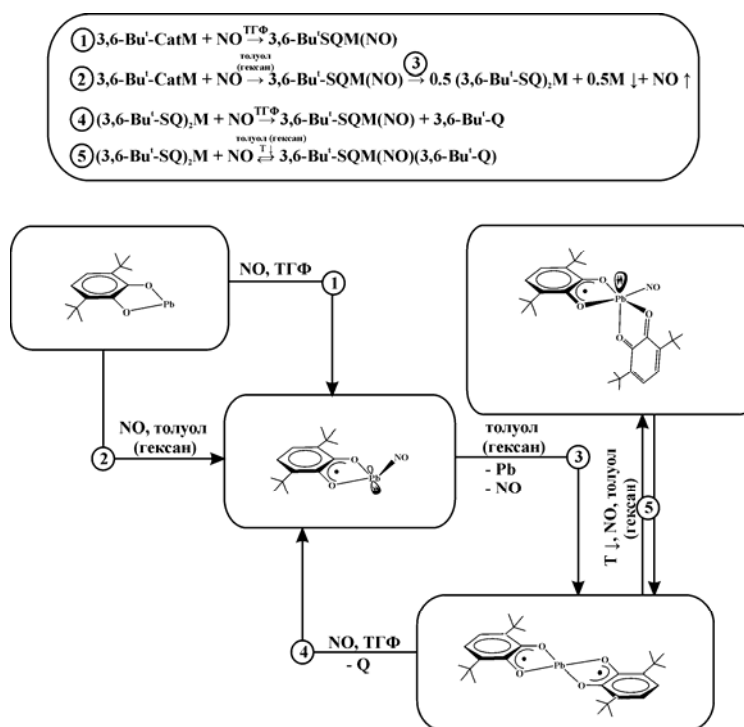
Был отмечен тот факт, что в зависимости от растворителя, в котором проводится взаимодействие с NO, наблюдаются различные превращения (Схема 19). В частности, если проводить реакцию катехолатов металлов II и IV групп с NO в среде ТГФ, то образуются относительно устойчивые в растворе моно-*o*-бензосемихиноновые

нитрозилсодержащие комплексы. При проведении той же реакции в неполярных растворителях, таких как толуол или гексан, первоначально происходит образование моно-*o*-бензосемихиноновых нитрозильных комплексов с последующей их симметризацией до бис-*o*-бензосемихиноновых, сопровождающейся выделением NO и выпадением порошка металла.

Бис-*o*-бензосемихиноляты металлов II и IV групп в среде ТГФ реагируют с NO уже при комнатной температуре с образованием моно-*o*-бензосемихиноновых нитрозилсодержащих комплексов и отщеплением *o*-бензохинона, однако в среде толуола или гексана, как уже было показано выше, имеет место обратимое присоединение NO при понижении температуры.

В качестве дополнительного доказательства наличия нитрозильного лиганда в полученных моно-*o*-бензосемихиноновых нитрозильных комплексах цинка(II) (49) и свинца(II) (52), а также факта диспропорционирования этих соединений в неполярных растворителях, был проведен мониторинг элиминирования NO с помощью метода ЭПР (Рис. 16).

Схема 19



При растворении и выдерживании комплексов **49** и **52** в толуоле сигнал в спектре ЭПР, соответствующий монарадикальной частице постепенно исчезает с одновременным появлением сигнала, соответствующего бирадикальному производному. При этом выпадает порошок металла и выделяется NO, который затем фиксируется трис-*o*-бензосемихинолятом кобальта (**68**) и катехолатом никеля (**69**).

Из литературных данных известно, что комплексы **68** и **69** легко вступают в реакцию с монооксидом азота с образованием устойчивых моносемихиноновых комплексов **70** и **71**, имеющих характерные спектры ЭПР.

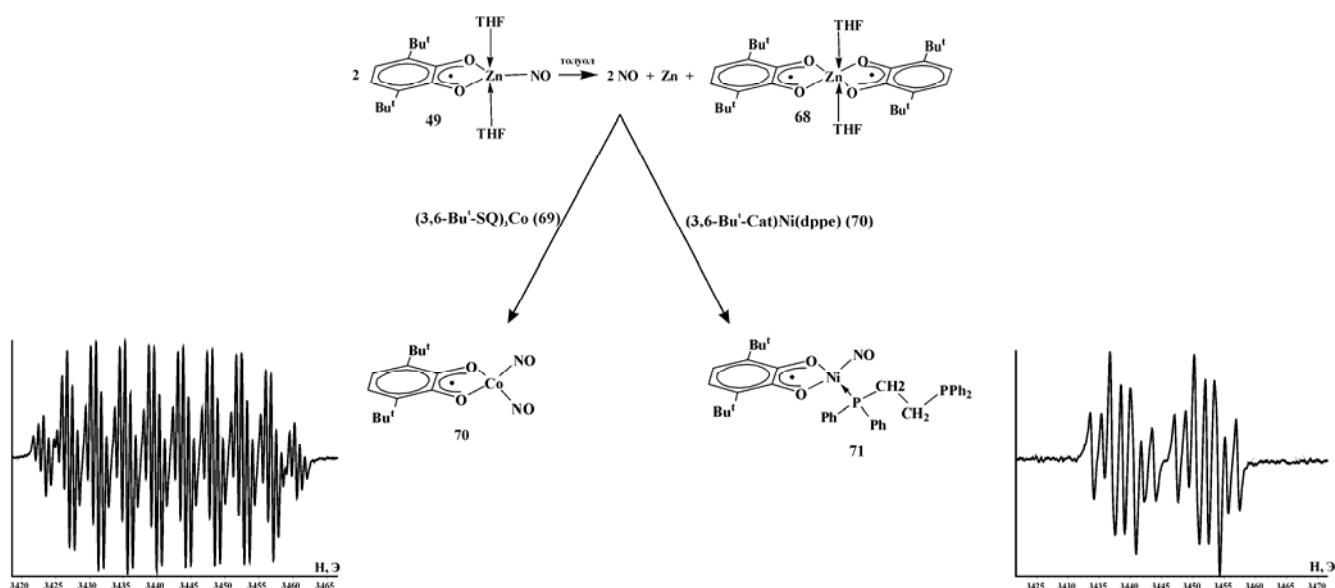


Рис. 16. Мониторинг элиминирования NO комплексом **49** с помощью метода ЭПР.

Факт образования этих соединений является непосредственным доказательством наличия NO в полученных комплексах цинка(II) и свинца(II), а также подтверждает диспропорционирование этих соединений в неполярных растворителях.

Выводы:

1. Впервые показано, что *o*-бензохиноновые и *o*-иминобензохиноновые комплексы непереходных металлов II и IV групп взаимодействуют с NO с образованием соответствующих монарадикальных нитрозилсодержащих производных. С помощью спектроскопии ЭПР можно проводить высокоинформативный мониторинг процесса присоединения и элиминирования NO.

2. Установлено, что катехолатные/*o*-амидофенолятные комплексы олова(IV) легко окисляются галогенами до соответствующих пяти- и шестикоординационных *o*-бензосемихиноновых/*o*-иминобензосемихиноновых производных. Координационная сфера моно-*o*-бензосемихиноновых галогенсодержащих комплексов олова(IV) может быть дополнена путем реакции с галогенидами тетраалкиламмония. Показано существование геометрических изомеров в комплексах вида $(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})\text{SnX}_3\cdot\text{THF}$ и $\text{Et}_4\text{N}^+[(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})\text{SnX}_4]^-$ (где X = галоген).

3. Обнаружено, что *o*-бензосемихиноновые галогенсодержащие комплексы олова(IV) вида $(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})\text{SnX}_3\cdot\text{THF}$ и $(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})_2\text{SnX}_2$ (где X = галоген) способны окислять ферроцен с образованием ионных солей, содержащих катион феррициния и комплексный анион $[(3,6\text{-Bu}^t\text{-Cat})\text{SnX}_3\cdot\text{THF}]^-$ или $[(3,6\text{-Bu}^t\text{-Cat})(3,6\text{-Bu}^t\text{-SQ})\text{SnX}_2]^-$.

4. Показано, что N-гетероциклический карбен в реакциях с *o*-бензосемихиноновыми комплексами цинка(II) и индия(III) способен вести себя двойственным образом: как восстановитель и нейтральный донорный лиганд.

5. Получен и детально охарактеризован широкий ряд продуктов взаимодействия комплексов переходных металлов (Mg(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), Ga(III), In(III), Sn(IV), Pb(II)) на основе редокс-активных *o*-бензохиноновых/*o*-иминобензохиноновых лигандов с малыми молекулами (NO, NO₂, галогены), триметилфосфином, солями аммония, металлоценами и N-гетероциклическим карбеном.

6. На примере взаимодействия комплексов переходных металлов с NO показано, что комбинация в одной молекуле переходного металла и редокс-активного лиганда в определенных условиях позволяет моделировать химическое поведение комплексов переходных металлов.

Список публикаций по теме диссертации:

1. **Е. В. Пыкина**, А. И. Poddel'sky, А. В. Piskunov, N. V. Somov, Mono-*o*-semiquinonato mixed-halogenato tin(IV) complexes: EPR spectroscopic and X-ray investigations // Inorg. Chim. Acta - 2012. - V. 380. - P. 57-64.

2. **Е. В. Пыкина**, А. И. Поддел'ский, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, Binding of NO by nontransition metal complexes // *Mendeleev Commun.* – 2012. – V. 22. – P. 208-210.

3. **Е. В. Пыкина**, А. И. Поддел'ский, А. В. Пискун, Г. К. Фукин, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, The Features of Interaction of Bis(4,6-di-*tert*-butyl-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-*o*-amidophenolato)tin(IV) with Bromine and Iodine // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V. 638. – № 9. – P. 1323–1327.

4. **Е. В. Пыкина**, А. И. Поддел'ский, А. В. Пискун, Г. К. Фукин, А. С. Богомяков, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, The interaction of *N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-ylidene with *o*-benzosemiquinonato zinc(II) and indium(III) complexes // *New J. Chem.* – 2012. – V. 36. –P. 1944–1948.

5. **Е. В. Пыкина**, А. И. Поддел'ский, А. В. Пискун, Н. В. Сомов, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, New bis-*o*-benzosemiquinonato tin(IV) complexes // *Inorg. Chim. Acta* - 2013. - V. 394. - P. 282-288.

6. **Е. Пыкина**, А. Поддел'ский, Г. Абакумов, В. Черкасов, The reactivity of tin, lead, zinc and cadmium complexes with redox-active ligands toward small molecules // «Topical problems of organometallic and coordination chemistry» (V Razuvaev lectures): Abstr. of Intern. conf., Нижний Новгород, 3-9 сентября, 2010 г, P. 30.

7. **Е. В. Илякина**, А. И. Поддельский, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Применение спектроскопии ЭПР для исследования взаимодействия *o*-хиноновых/*o*-иминохиноновых комплексов Sn, Pb, Zn и Cd с монооксидом азота // VII Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения»: Тезисы докл., Санкт-Петербург, 28 ноября - 4 декабря, 2010 г, С. 154-156.

8. **Е. В. Илякина**, А. И. Поддельский, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, *o*-Хиноновые и *o*-иминохиноновые комплексы непереходных металлов в реакциях с малыми молекулами // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докл., Волгоград, 25-30 сентября, 2011 г, с. 220.

9. **Е. В. Илякина**, А. И. Поддельский, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Взаимодействие *o*-хиноновых комплексов металлов III-IV групп с малыми молекулами: исследование с помощью метода ЭПР // VIII Зимняя молодежная

школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения»: Тезисы докл., Санкт-Петербург, 28 ноября - 3 декабря, 2011 г, С. 160-161.

10. **Е. В. Илякина**, А. И. Поддельский, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Исследование реакционной способности *o*-хиноновых и *o*-иминохиноновых комплексов непереходных металлов по отношению к малым молекулам // II Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений» в рамках XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии: Тезисы докл., Суздаль, 6-11 июня, 2011г, с. 35.

11. **Е. В. Илякина**, А. И. Поддельский, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, Исследование редокс-превращений комплексов металлов II-IV групп на основе *o*-хиноновых /*o*-иминохиноновых лигандов // Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования»: Тезисы докл., Москва, 23-27 апреля, 2012 г, с. 21.

12. **Е. Пыкина**, A. Poddel'sky, I. Smolyaninov, N. Berberova, V. Cherkasov, G. Abakumov, Mono- and diradical *o*-semiquinonato/*o*-iminosemiquinonato tin(IV) complexes // VI Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тезисы докл., Ростов-на-Дону, 8-13 сентября, 2012 г, с. 98.

13. A. Poddel'sky, **Е. Пыкина**, I. Smolyaninov, N. Vavilina, N. Berberova, V. Cherkasov, G. Abakumov, The reactivity and redox-properties of *o*semiquinonato/catecholato non-transition metal complexes // VI Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тезисы докл., Ростов-на-Дону, 8-13 сентября, 2012 г, с. 127.

14. I. Smolyaninov, **Е. Пыкина**, A. Poddel'sky, N.T. Berberova, G. Abakumov, Electrochemical transformations of mono-*o*-semiquinone complexes of (SQ)SnHal₃ and [(SQ)SnHal₄]NEt₄ types // VI Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тезисы докл., Ростов-на-Дону, 8-13 сентября, 2012 г, с. 141.