

На правах рукописи

ТРОФИМОВА Олеся Юрьевна

**КОМПЛЕКСЫ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ II, IV ГРУПП С ТРИ- И
ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

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:

Пискунов Александр Владимирович
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Скатова Александра Анатольевна,
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук

Масленников Станислав Владимирович,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится " 6 " июня 2013 г. в _____ час. на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

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

Автореферат разослан " _____ " _____ 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Замышляева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Химия комплексов металлов с редокс-активными лигандами интенсивно развивается на протяжении последних сорока лет. Редокс-активными лигандами называют органические соединения, способные менять свою степень окисления, находясь в координационной сфере металла. Наиболее полно изученными соединениями, способными выступать в качестве таких лигандов, являются *o*-хиноны и их азотсодержащие гетероаналоги – *o*-иминохиноны и альфа-диимины. Однако, для каждого класса это типа соединений характерен ограниченный диапазон редокс-состояний. Использование три- и тетрадентатных редокс-активных лигандов *o*-иминохинонового типа позволяет существенно расширить круг соединений металлов, содержащих редокс-активный лиганд и металл в заданных степенях окисления. Будучи связанными в комплекс с металлом, лиганды такого типа способны существовать в четырех и пяти различных редокс состояниях, соответственно.

Наибольшее внимание ученых в химии комплексов металлов с редокс-активными лигандами приковано к соединениям на основе переходных элементов. Однако в последние годы интенсивно развивается химия комплексов непереходных металлов. Важным свойством такого рода комплексов является способность вступать в окислительно-восстановительные превращения за счет изменения степени окисления лиганда, который восстанавливает или окисляет не атом комплексообразователя, связанный с ним, а органический субстрат, координирующийся на металле. Примерами такого рода реакций являются окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, которые лежат в основе большинства каталитических процессов. Таким образом, в перспективе становится возможным использование соединений непереходных металлов с редокс-активными лигандами в качестве катализаторов, наряду с соединениями переходных элементов.

Необходимо отметить, что использование стерически загруженных три- и тетрадентатных редокс-активных лигандов *o*-иминохинонового типа, в отличие от *o*-хинонов и их N-гетероаналогов, позволяет получать более устойчивые металлокомплексы, ввиду создания большего пространственного экранирования в непосредственной близости от центрального атома. Данное свойство расширяет возможность применения соединений металлов как в

прикладных, так и в фундаментальных исследованиях. На основании вышеизложенного была сформулирована цель данной диссертационной работы.

Целью диссертационной работы является:

- Разработка синтетических подходов к получению новых комплексов непереходных металлов II, IV групп с три- и тетрадентатными редокс-активными лигандами о-иминохинонового типа в различных редокс-состояниях. Исследование молекулярного и электронного строения, а также химических свойств полученных соединений.

В соответствии с поставленной целью в работе решались **следующие задачи**:

- Синтез и исследование комплексов металлов II и IV групп на основе пространственно-затрудненных тридентатных редокс-активных лигандов – производных бис(2-гидрокси-фенил)амин.

- Получение комплексов металлов IV группы с тетрадентатными лигандами на основе глиоксаль-бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутиланил)а и N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина в различных степенях окисления. Изучение молекулярного и электронного строения полученных производных, а также их окислительно-восстановительных превращений.

Объекты и предмет исследования. Комплексы элементов II и IV групп (Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Si, Sn, Pb) на основе тридентатных лигандов - 3,5-ди-трет-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)имина и 2,6,8-три-трет-бутил-4aH-феноксазин-4a-ола, а также комплексы Sn и Pb с тетрадентатными лигандами - глиоксаль-бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутиланил)ом и N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамин.

В результате проведенных исследований синтезировано более 60 новых соединений. Строение 9 соединений в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для идентификации соединений, исследования их строения в кристаллическом состоянии и в растворе использованы физико-химические методы, которые включают электронную спектроскопию поглощения, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопию, рентгеноструктурный анализ и измерение магнитной восприимчивости. Исследование окислительно-восстановительных характеристик полученных комплексов

металлов проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для ряда ключевых соединений выполнены квантовохимические расчеты методом функционала плотности.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

- Разработаны новые синтетические подходы к получению комплексов металлов II и IV групп (Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Si, Sn, Pb) с тридентатными лигандами на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)имина. Синтезированы и охарактеризованы ранее неизвестные моно- и бислигандные производные магния, кальция, цинка, стронция, кадмия, бария, кремния, олова и свинца. Новые соединения исследованы спектроскопией ЭПР в растворе. Обнаружено влияние растворителя и температуры на параметры спектров ЭПР парамагнитных комплексов олова(IV) и свинца(IV). Получены парамагнитные комплексы магния, цинка и кадмия с триалкилфосфиновыми лигандами. Молекулярное строение и распределение электронной плотности в полученных соединениях установлено при помощи спектроскопии ЭПР и квантовохимических расчетов методом функционала плотности.

- Разработан каталитический процесс получения дииминовых комплексов цинка, катализируемый галогенидами металла. Показано, что катализ осуществляется благодаря активирующему комплексообразованию в системе 1,4-бис(2,6-диметилфенил)-1,4-диазабутадиев с ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$).

- Впервые синтезирован 4aH-феноксазин – продукт циклизации 4,6-ди-*трет*-бутил-N-2-гидрокси-5-*трет*-бутилфенил-о-иминобензохинона и показана возможность его дециклизации в координационной сфере металла. Получены бислигандный комплекс цинка и ряд соединений олова, содержащие углеводородные заместители при атоме металла, с новым тридентатным редокс-активным лигандом.

- Впервые получены устойчивые комплексы олова и свинца с тетрадентатным лигандом на основе глиоксаль-бис(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутиланил)а в различных степенях окисления. Новые соединения охарактеризованы с применением электронной спектроскопии поглощения, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Изучена окислительно-восстановительная способность комплексов. Молекулярное строение,

полученных парамагнитных производных и распределение электронной плотности в них исследовано спектроскопией ЭПР и DFT-расчетами.

- Синтезированы и охарактеризованы ранее неизвестные комплексы олова на основе N,N'-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина. Изучено строение полученных соединений, а также их физико-химические и химические свойства. Показана возможность существования тетрадентатного лиганда в триплетном состоянии в координационной сфере металла.

На защиту выносятся следующие положения:

- получение комплексов непереходных металлов II, IV групп с три- и тетрадентатными редокс-активными лигандами в различных степенях окисления;
- результаты исследования молекулярного и электронного строения и химических свойств полученных производных;

Личный вклад автора. Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Результаты исследования были представлены на Международной конференции «Topical problems of organometallic and coordination chemistry» (V Razuvaev lectures, Нижний Новгород, 2010 г.), на VI, VII и VIII Зимней молодежной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения» (Санкт-Петербург, 2009, 2010, 2011 гг.), на XII молодежной конференции по органической химии (Суздаль, 2009 г.), 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.), на XV, XVI и XVII Нижегородских сессиях молодых ученых (2010, 2011, 2012 гг.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях и 11 тезисах докладов.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 109 наименований. Работа изложена на 161 страницах машинописного текста включает 17 таблиц и 42 рисунка.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены работы, посвященные синтезу, исследованию строения и устойчивости металлорганических комплексов переходных и непереходных элементов на основе три- и тетраденатных редокс-активных лигандов *o*-иминохинонового типа.

Экспериментальная часть

Приведены методики синтезов новых соединений, данные их анализа, характеристики используемых в работе реагентов, а также основные методы исследования.

Результаты и их обсуждение

1. Комплексы непереходных металлов IV группы с триденатными лигандами на основе 3,5-ди-трет-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)имина.

Соединения олова $(ONO^2)SnR_2$ ($R = Me(1), Et(2), n-Bu(3), t-Bu(4), Ph(5)$) получены с высокими выходами в ходе реакции диорганогалогенидов олова с полностью восстановленной трижды протонированной формой триденатного лиганда - бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)амином (ONO^3H_3) в присутствии триэтиламина и кислорода воздуха. Образующиеся при этом парамагнитные комплексы олова **1-5** выделяются из реакционной смеси в виде мелкокристаллических фиолетовых продуктов (схема 1). Растворы полученных производных олова **1-5** демонстрируют хорошо разрешенные спектры ЭПР (рис. 1).

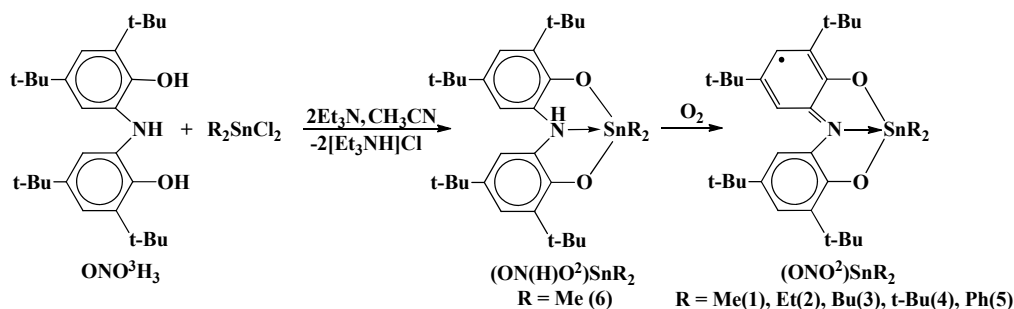


Схема 1.

Синтез комплексов **1-5** по схеме 1 протекает через стадию образования диамагнитного соединения, которое при дальнейшем окислении кислородом воздуха дает соответствующее парамагнитное производное.

Получение соединений **1-5** возможно при использовании альтернативной методики, где в качестве исходного реагента используется 3,5-ди-трет-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)имин (ONO^1H) (схема 2).

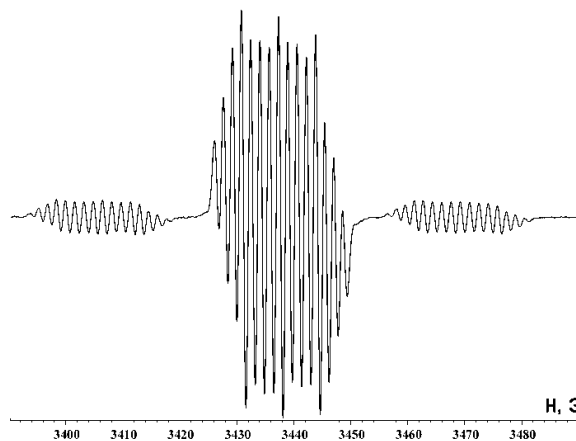


Рис. 1. Изотропный спектр ЭПР комплекса **4** в гексане. $T = 290\text{K}$.

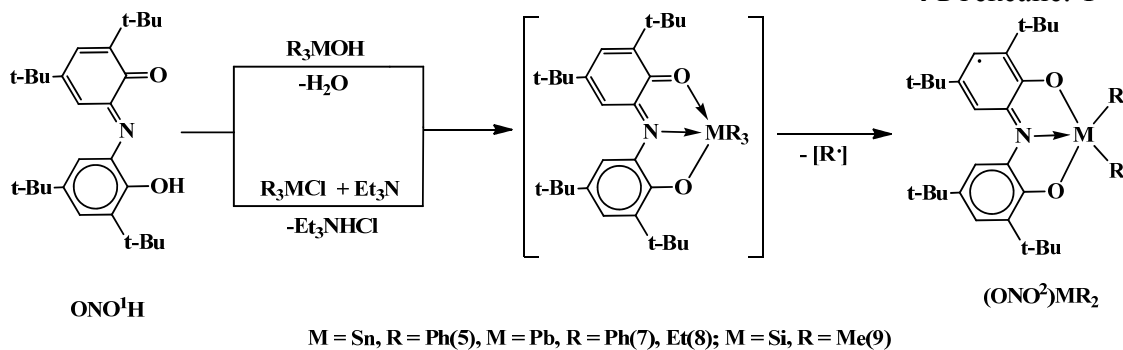


Схема 2.

По данной методике также получены комплексы свинца **7, 8** и кремния **9**, образование которых подтверждено наличием соответствующих сигналов в спектре ЭПР. В спектре ЭПР комплекса **9** наблюдается сателлитное расщепление на магнитном изотопе кремния (рис. 2).

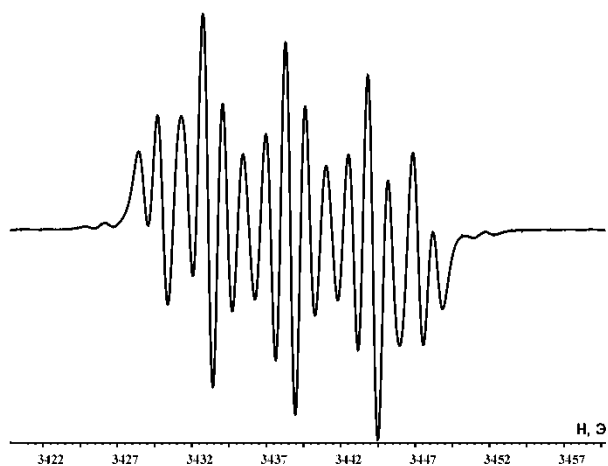


Рис. 2. Изотропный спектр ЭПР комплекса **9** в гексане. $T = 290\text{K}$.

2. Комплексы непереходных металлов II группы с тридентатными лигандами на основе 3,5-ди-трет-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)имина.

Парамагнитные комплексы металлов II группы вида $M(\text{ONO}^2)$ ($M = \text{Mg}(13), \text{Ca}(14), \text{Sr}(15), \text{Ba}(16), \text{Zn}(17), \text{Cd}(18)$) были получены восстановлением шестикоординационных комплексов $M(\text{ONO}^1)_2$ двумя различными путями (схема 3).

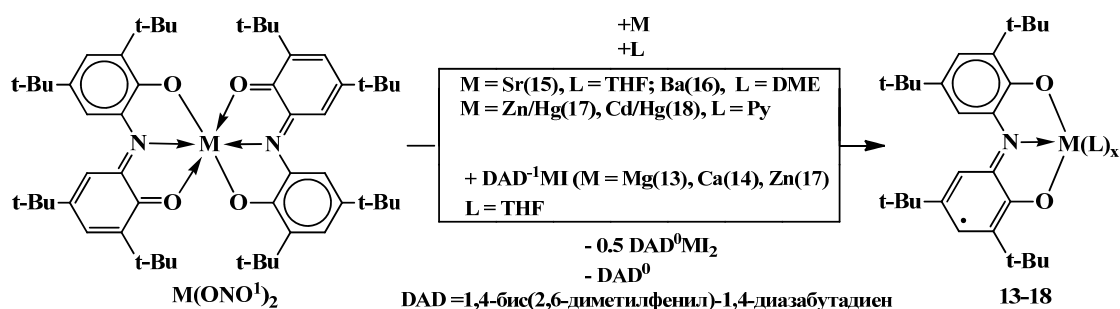


Схема 3.

Производные **15**, **16**, **17** и **18** образуются в ходе реакции $M(\text{ONO}^1)_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}$) с соответствующими металлами (в случае стронция и бария) или амальгамами металлов (в случае цинка и кадмия) (схема 3). Для получения соединений **13**, **14** и **17** в качестве восстановителей для $M(\text{ONO}^1)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$) использовали ион-радикальные производные DAD^{-1}MI ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$), где DAD – 1,4-бис(2,6-диметилфенил)-1,4-диазабутадиеи. Растворы соединений **13-18** демонстрируют хорошо разрешенные изотропные спектры ЭПР (рис. 3 и 4). Параметры спектров ЭПР соединений **13-18** представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР комплексов **13-18**, **20-23** экспериментальные и рассчитанные (в скобках) при помощи метода функционала плотности.

Комплекс	g_i	$a_i(2\text{H}), \text{Э}$	$a_i(2\text{H}), \text{Э}$	$a_i(^{14}\text{N}), \text{Э}$	$a_i(\text{M}), \text{Э}$	$a_i(^{31}\text{P}), \text{Э}$
13	2.0036	2.12	3.25	6.07		
14	2.0036	2.16	3.12	6.19		
15	2.0033	2.15	3.06	6.03		
16	2.0029	2.17	3.01	6.42	^{135}Ba 2.41 ^{137}Ba 2.70	
17	2.0026	1.96	3.26	6.29	^{67}Zn 2.49	
18	2.0021	1.97	3.02	6.73	^{111}Cd 15.77 ^{113}Cd 16.50	
20	2.0034	2.13 (2.40)	3.27 (3.86)	6.06 (5.86)		
21	2.0029	1.80 (2.12)	2.93 (3.26)	6.38 (6.34)	^{67}Zn 3.20 (2.80)	^{31}P 17.27 (16.58)

22	2.0020	1.84 (2.25)	3.04 (3.50)	6.77 (8.60)	¹¹¹ Cd 17.59 (18.60) ¹¹³ Cd 18.40 (19.45)	³¹ P 9.77 (7.50)
23	2.0029	1.75	2.95	6.54	⁶⁷ Zn 3.20	³¹ P 22.63 ³¹ P 6.61

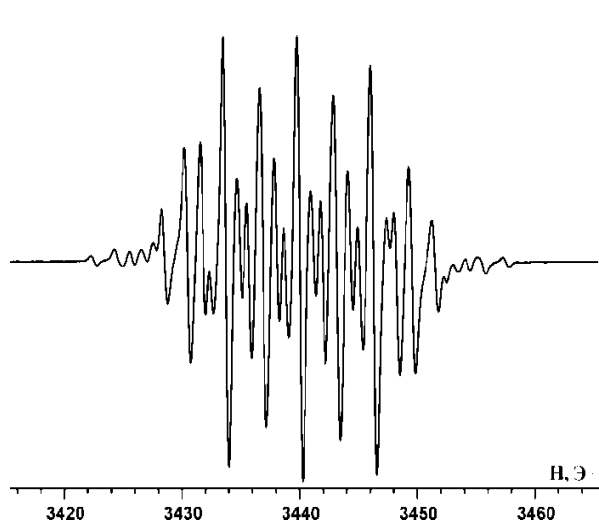


Рисунок 3. Изотропный спектр ЭПР комплекса **17** с содержанием изотопа ⁶⁷Zn 43.75% в ТГФ. T = 290 К.

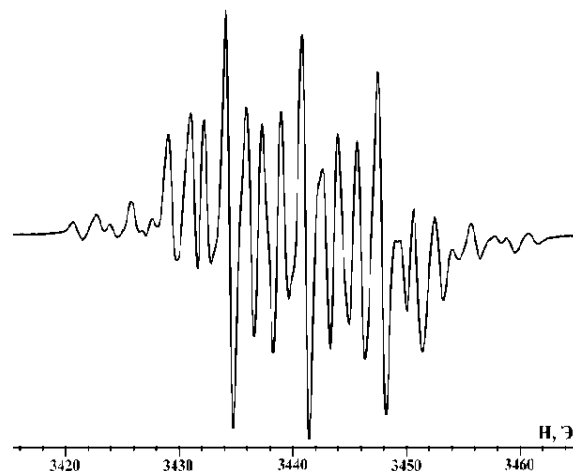
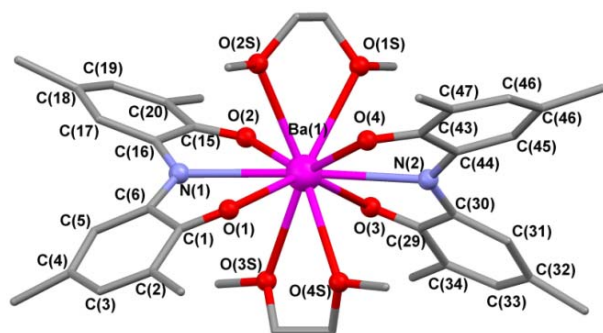


Рисунок 4. Изотропный спектр ЭПР комплекса **18** в Ру. T = 290 К.

Парамагнитные комплексы **13-18** нестабильны в растворе. Выдерживание растворов **13-18** в условиях, исключающих попадание в реакционную смесь кислорода и влаги воздуха, сопровождается выделением белого осадка и снижением интенсивности сигнала в спектре ЭПР. Длительное выдерживание раствора **16** в диметоксиэтаноле при комнатной температуре приводит к кристаллизации темно-зеленого диамагнитного комплекса **19**, который, по всей видимости, является продуктом реакции компрорпорционирования (схема 4). Молекулярное



строение комплекса **19** установлено при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 5).

Рисунок 5. Молекулярная структура комплекса **19**.

Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны.

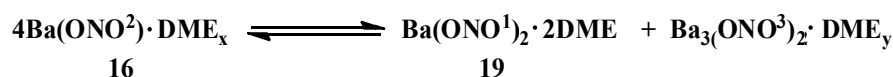


Схема 4.

В ходе настоящей работы установлено, что радикальные комплексы магния, цинка и кадмия (**13**, **17**, **18**) способны координировать триметилфосфин в растворе ТГФ (схема 5). При этом добавление избытка фосфина сдвигает равновесие, представленное на схеме 4, в сторону образования парамагнитных производных.

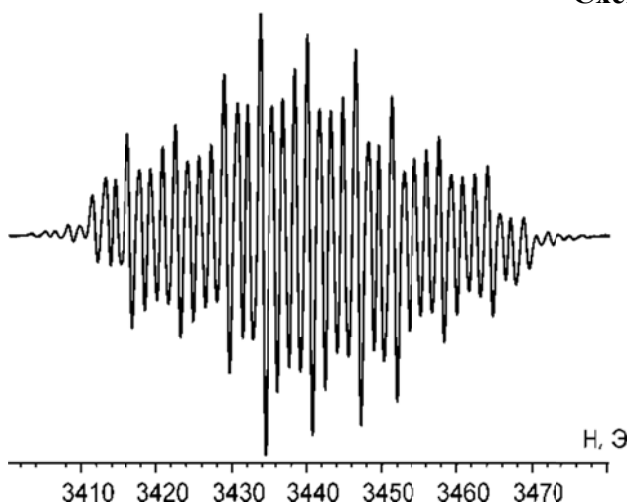
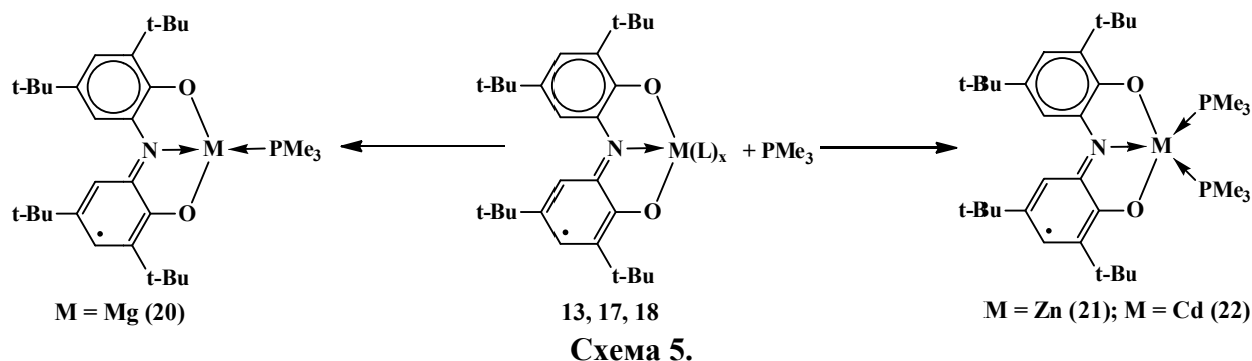


Рисунок 6. Изотропный спектр ЭПР комплекса **21** с содержанием изотопа ^{67}Zn 43.75% в ТГФ. $T = 290 \text{ K}$.

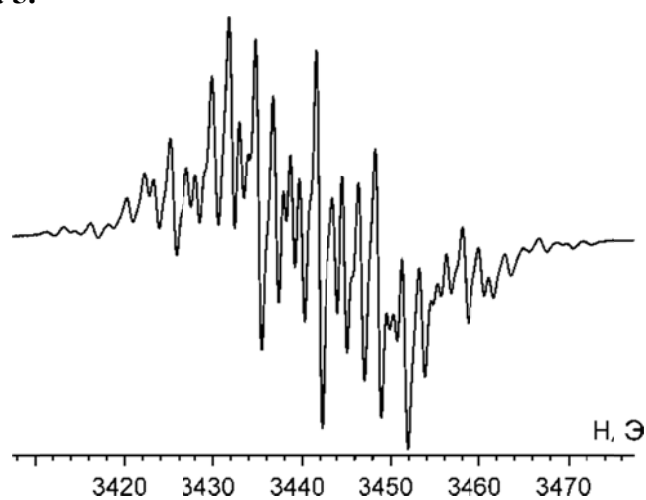


Рисунок 7. Изотропный спектр ЭПР комплекса **22** в ТГФ. $T = 290 \text{ K}$.

В отличие от комплекса магния, в котором на атом металла координируется лишь одна молекула триметилфосфина, производные цинка и кадмия координируют две молекулы триметилфосфина (схема 5), что наглядно демонстрируют спектры ЭПР образующихся комплексов **21** (рис. 6) и **22** (рис. 7).

Добавление к раствору комплекса **21** трис-*трет*-бутилфосфина приводит к появлению нового спектра ЭПР (рис. 8, параметры спектра приведены в таблице 1), в котором наблюдается СТВ неспаренного электрона с двумя неэквивалентными ядрами фосфора ^{31}P .

Это объясняется замещением одного из триметилфосфиновых лигандов более донорным *трет*-бутилфосфином с образованием комплекса **23** (схема 6).

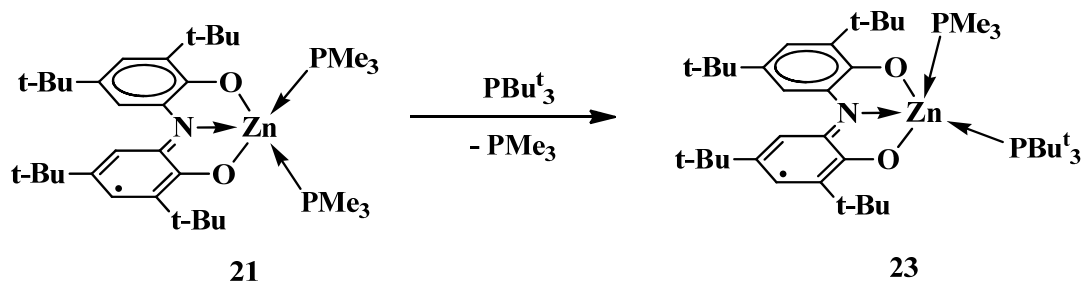


Схема 6.

В комплексе **23** более объемный P(t-Bu)₃-лиганд располагается ближе к плоскости радикального ONO-лиганда, а триметилфосфин - ближе к апикальной позиции. В результате в спектре ЭПР комплекса **23** константа СТВ с атомом фосфора P(t-Bu)₃ составляет 6.6 Э, а с атомом фосфора PMe₃ увеличивается по сравнению с комплексом **21** до 22.6 Э.

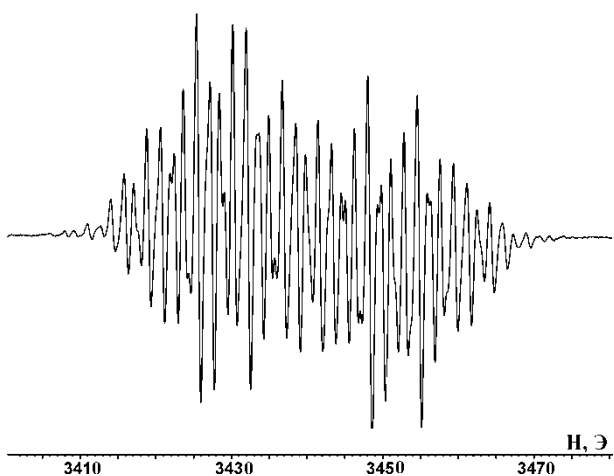


Рисунок 8. Изотропный спектр ЭПР комплекса **23** с содержанием изотопа ⁶⁷Zn 43.75% в ТГФ. T = 290 К.

Были выполнены DFT расчеты фосфиновых комплексов **20**, **21**, **22** в дублетном состоянии. Строение комплексов, полученное в ходе оптимизации молекулярной геометрии, представлено на рисунке 9. Рассчитанное значение констант СТВ с магнитными ядрами атомов, для которых наблюдаются значимые величины в экспериментальном спектре, сведены в таблице 1.

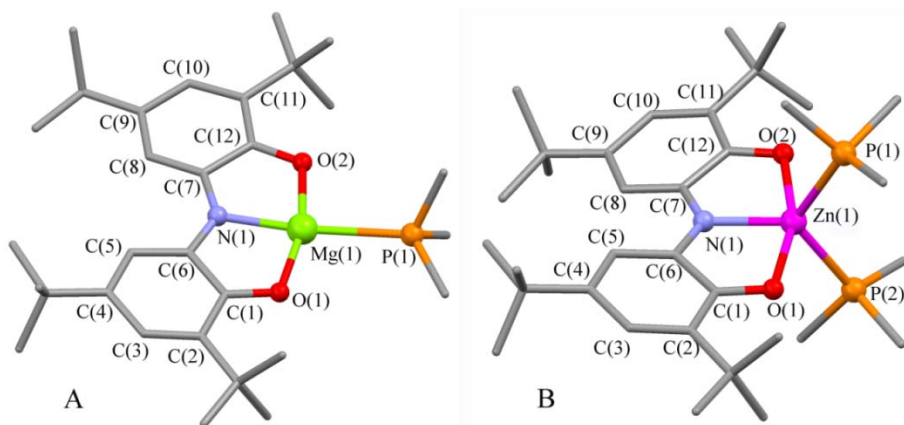


Рисунок 9. Оптимизированные молекулярные геометрии: А – комплекс **20**; В - комплекс **21**.

3. Активирующее комплексообразование в системе диазабутадиен - галогенид цинка.

Как было отмечено, для получения соединений **13**, **14** и **17** в качестве восстановителей для $M(\text{ONO}^1)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$) использовали ион-радикальные производные $\text{DAD}^{-1}\text{M}^1$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$), где **DAD** – 1,4-бис(2,6-диметилфенил)-1,4-диазабутадиен.

Исходный 1,4-бис(2,6-диметилфенил)-1,4-диазабутадиен не вступает во взаимодействие ни с металлическим цинком, ни с его амальгамой. Однако комплексообразование в системе диазабутадиен - галогенид цинка сопровождается увеличением окислительных способностей диазабутадиена за счет смещения электронной плотности с органического лиганда на цинк и возникновения частичного положительного заряда на координированной молекуле диазабутадиена. Это приводит к усилению его акцепторных свойств и способствует дальнейшему протеканию окислительно-восстановительных реакций. В результате комплексы **24-26** реагируют с гранулами цинка в тетрагидрофуране с образованием парамагнитных соединений **27-29** (схема 7).

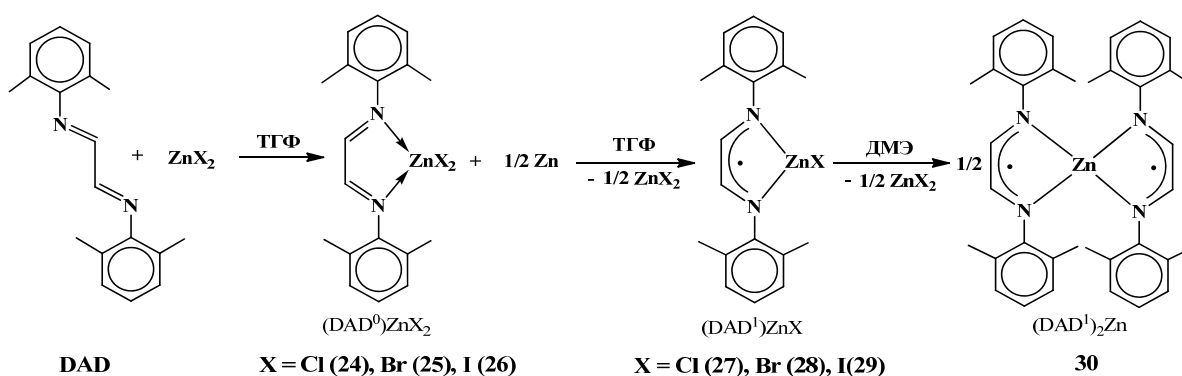


Схема 7.

На рисунках 10 и 11 приведены изотропные спектры ЭПР соединений **28** и **29** соответственно.

При попытке кристаллизации комплексы **27-29** симметризируются с образованием галогенида цинка и бислигандного диазадиенового производного **30** (схема 7). Благодаря тому, что в ходе реакций происходит симметризация комплексов с образованием дигалогенида цинка, возможен синтез комплекса **30** в каталитическом режиме. Так в присутствии йодида цинка за 20 часов при 60°C образуется 15 молей комплекса **30** в расчете на 1 моль галогенида цинка.

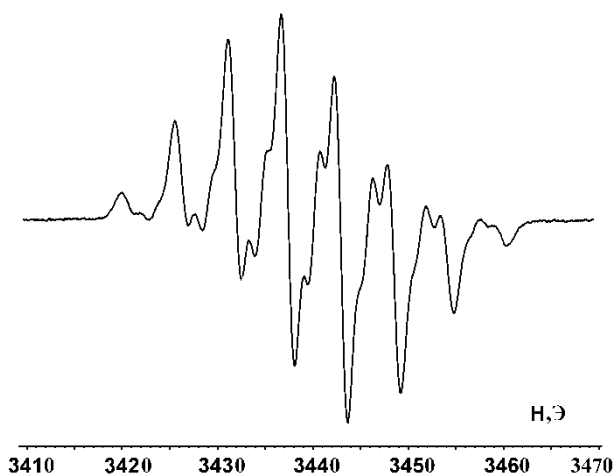


Рисунок 10. Изотропный спектр ЭПР комплекса **28** в ТГФ. T=290К.

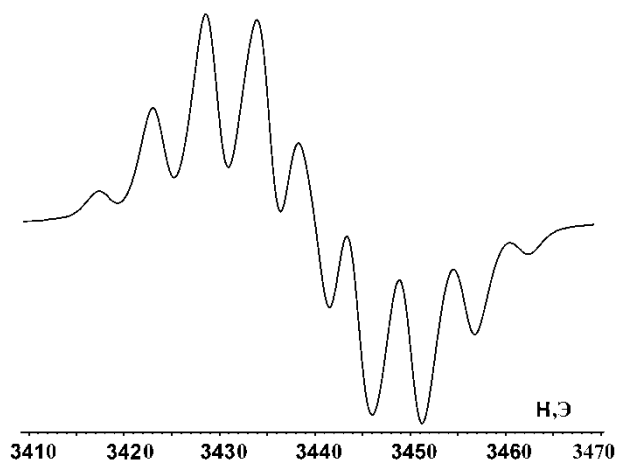


Рисунок 11. Изотропный спектр ЭПР комплекса **29** в ТГФ. T=290К.

4. Комплексы переходных металлов с тридентатными лигандами на основе 2,6,8-три-*tert*-бутил-4*H*-феноксазин-4*a*-ола.

2,6,8-Три-*tert*-бутил-4*H*-феноксазин-4*a*-ол (**31**) является продуктом циклизации 4,6-ди-*tert*-бутил-*N*-2-гидрокси-5-*tert*-бутилфенил-о-иминобензохинона (**32**) и выделяется из реакционной смеси (схема 8) в виде мелкокристаллического желто-зеленого вещества. *o*-Иминобензохинон (**32**) – продукт конденсации 4-*tert*-бутил-*o*-аминофенола и 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона может существовать в виде двух *E*- и *Z*- изомеров. Отсутствие объемных заместителей в положениях 2 и 6 *N*-фенильного кольца облегчает переход *E*- в *Z*-форму, для которой реакция циклизации наиболее вероятна.

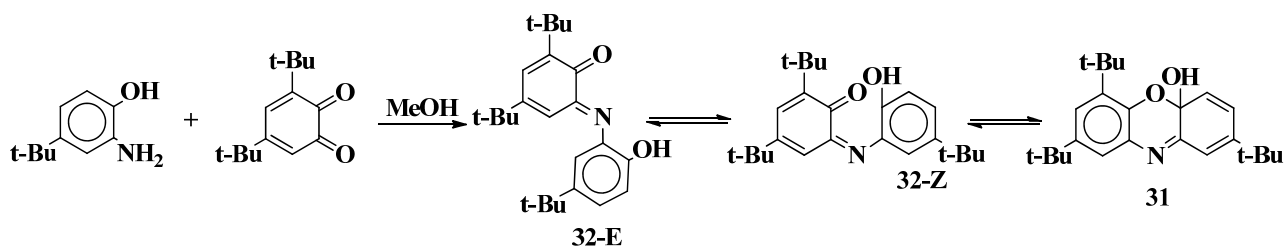


Схема 8.

Строение соединения **31** подтверждено данными ИК и ЯМР спектроскопии. В спектре ^{13}C ЯМР феноксазинола **31** зафиксировано 11 пиков, соответствующих углеродным атомам при двойных связях, 1 пик четвертичного атома углерода при гидроксильной группе и сигналы трех неэквивалентных *tert*-бутильных групп. ИК-спектр соединения **31** содержит интенсивные полосы поглощения при 3290 и 1650 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям OH и C=N групп, соответственно.

В присутствие оснований и солей металлов происходит раскрытие феноксазинового цикла в соединении **31**. Так нами получен диамагнитный шестикоординационный комплекс цинка **34**, содержащий два моноанионных лиганда, которые являются продуктом депротонирования и раскрытия цикла феноксазинола **31** (схема 9).

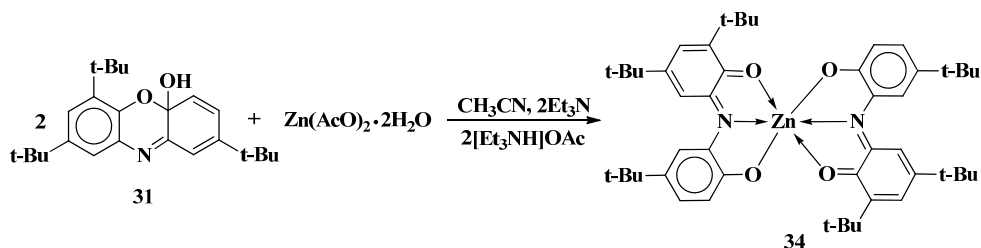


Схема 9.

О раскрытии феноксазинового цикла при образовании **34** свидетельствует отсутствие в спектре ^{13}C ЯМР пиков, которые можно было бы отнести к четвертичным атомам углерода.

Взаимодействие соединения **31** с трифенил- и триакилхлоридами олова(IV) в растворе ацетонитрила в присутствии Et_3N проходит по схеме 10.

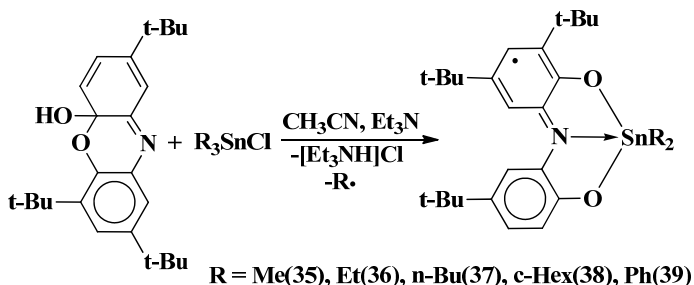


Схема 10.

Образующиеся реакционные смеси демонстрируют интенсивные спектры ЭПР, свидетельствующие об образовании пятикоординационных комплексов металла (**35-39**), содержащих парамагнитную дианионную форму тридентатного лиганда (рис. 12).

5. Комплексы непереходных металлов IV группы с тетрадентатными лигандами на основе глиоксаль-бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутиланил)а.

По обменной реакции глиоксаль-бис(2-гидрокси-ди-трет-бутиланил)а с диорганогалогенидами олова и свинца получены комплексы, содержащие тетрадентатный лиганд в дианионном состоянии (схема 11).

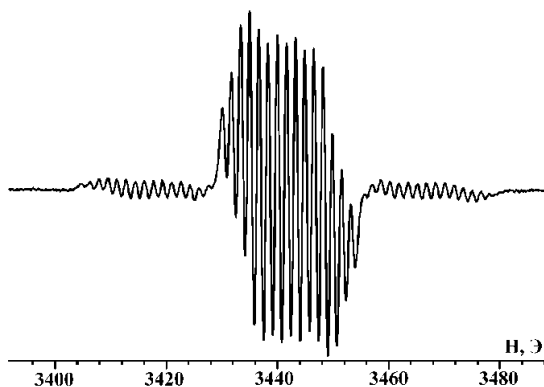


Рисунок 12. Изотропный спектр ЭПР комплекса **35** в ТГФ. $T=290\text{K}$.

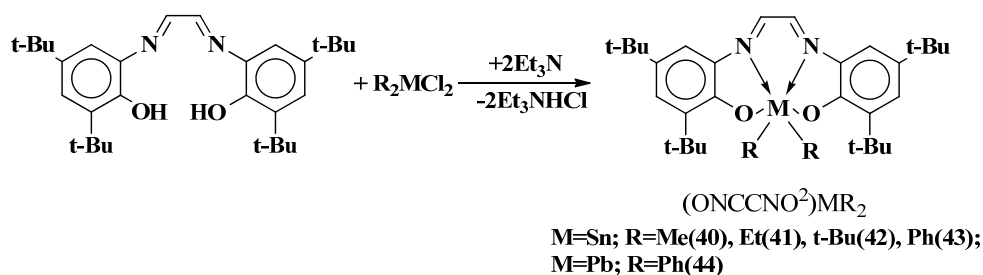


Схема 11.

Молекулярное строение производных **40** и **44** представлено на рисунках 13 и 14.

Координационная сфера металлов представляет собой искаженный октаэдр, образованный двумя алкильными (арильными) группами и тетрадентатным хелатирующим лигандом.

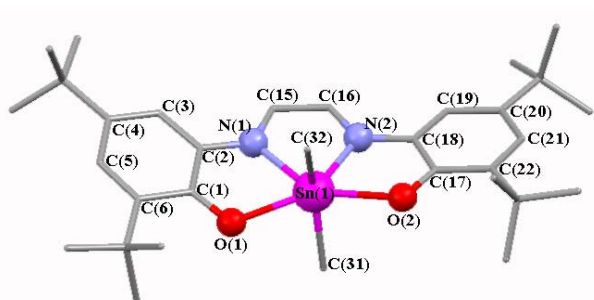


Рисунок 13. Молекулярная структура комплекса **40**. Водородные атомы не показаны.

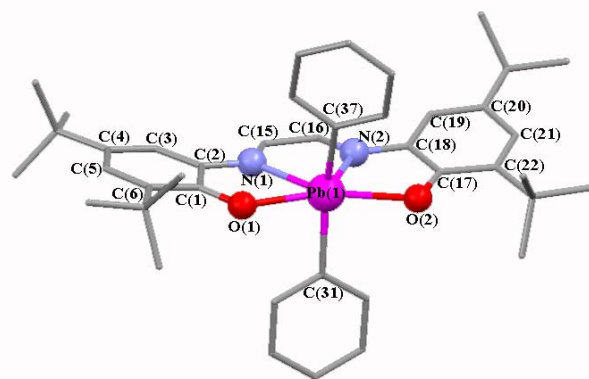


Рисунок 14. Молекулярная структура комплекса **44**. Водородные атомы не показаны.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям данных соединений, металлоцентр имеет вакантное место между двумя алкильными (или арильными) заместителями, достаточное для координации дополнительного лиганда на атом металла. Такая координация приводит к росту координационного числа металла с шести до семи и увеличению угла между алкильными (арильными) заместителями, что наглядно продемонстрировано данными спектроскопии ЯМР. Увеличение координационного числа олова в более донорных растворителях приводит к смещению химического сдвига в область сильного поля, так, например, для соединения **40** в спектре ^{119}Sn ЯМР происходит смещение δ с -254.9 м.д. в CDCl_3 до -417.97 м.д. в Pu-d_5 . Также при координации молекулы растворителя на атом металла происходит увеличение константы спин-спинового взаимодействия олово-углерод (метил), ($^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$), линейно зависящего от угла между метильными заместителями при атоме комплексообразователя. Координация молекулы пиридина на олово в комплексе **40** сопровождается увеличением угла Me-Sn-Me приблизительно на 30° .

Исследование редокс-активности комплексов олова и свинца проводилось методом циклической вольтамперометрии в растворе хлористого метилена. Согласно данным ЦВА, соединения **40**, **41** и **43** являются редокс-амфотерными. Для них наблюдается наличие четырех обратимых одноэлектронных пиков окисления и восстановления, соответствующих изменению редокс-состояний тетрадентатного лиганда. Из анализа граничных орбиталей рассчитанных методом функционала плотности соединения **40** можно сделать вывод о том, что все редокс-превращения данного комплекса не затрагивают металлоцентр. Лишь только низколежащая ВЗМО-3 отвечает за связывание металла с лигандом.

Нам удалось наблюдать спектры ЭПР окисленной и восстановленной форм комплексов **40-44** при восстановлении металлическим калием в ТГФ и при окислении тетрафторборатом серебра (AgBF_4) в ТГФ (рис. 15 и 16). Анион характеризуется большим числом линий в спектре ЭПР. Значение констант СТВ с атомами азота и двумя протонами диенового фрагмента свидетельствует о том, что спиновая плотность сосредоточена преимущественно на фрагменте NCCN , что также подтверждается расчетным распределением спиновой плотности в анионе (рис. 17). Напротив спектр катиона представляет собой широкий синглет с сателлитным расщеплением на магнитных изотопах олова. Отсутствие СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами протонов и азотов лиганда объясняется распределением спиновой плотности в оловоорганическом катионе, которая преимущественно сосредоточена на двух феноксильных фрагментах (рис. 18).

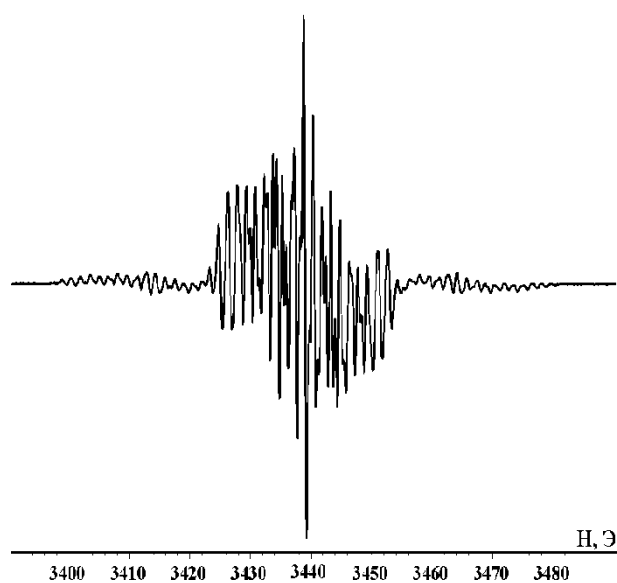


Рисунок 15. Спектр ЭПР аниона 40^- в ТГФ.
T = 290К.

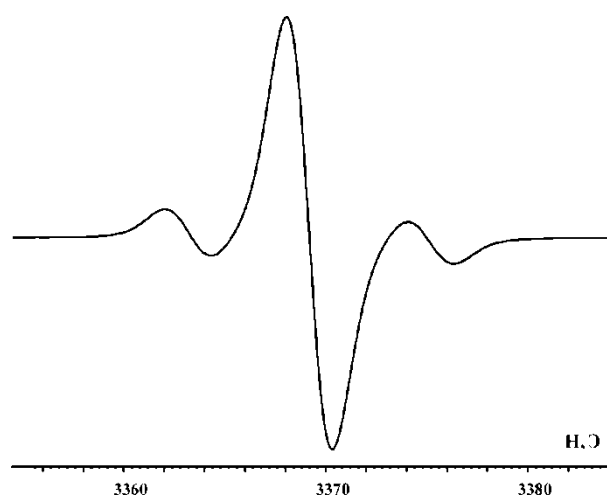


Рисунок 16. Спектр ЭПР катиона 44^+ в CH_2Cl_2 . T = 290К.

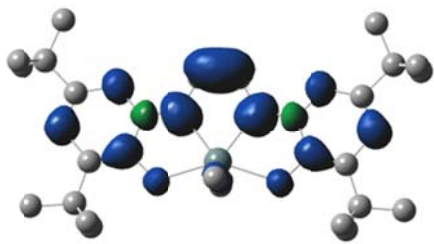


Рисунок 17. Распределение спиновой плотности в катионе 40^+ . Атомы водорода не показаны.

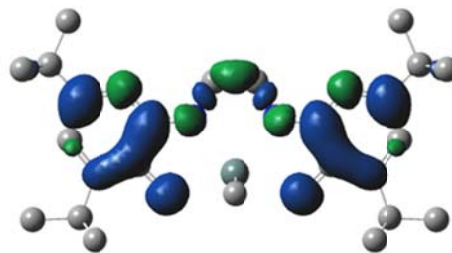


Рисунок 18. Распределение спиновой плотности в анионе 40^- . Атомы водорода не показаны.

6. Восьмикоординационный комплекс олова на основе N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина.

Восьмикоординационный комплекс олова $\text{Sn}(\text{ONNO}^2)_2$ (**45**) получен при взаимодействии N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина $(\text{ONNO}^4)_2\text{H}_4$ с хлоридом олова(IV) в мольном соотношении 2:1 в присутствии триэтиламина в толуоле (схема 12). Данная реакция проводится в две последовательные стадии. На первой из них в отсутствие кислорода воздуха по обменной реакции получен комплекс олова, с сохранением N-H связей в лиганде. Далее полученное соединение подвергается окислению эквимольным количеством кислорода воздуха в течение 48 часов.

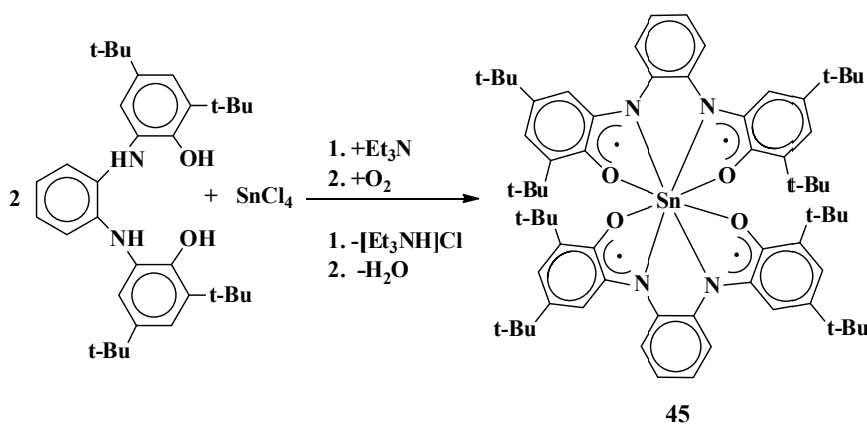


Схема 12.

Строение полученного восьмикоординационного комплекса олова(IV) подтверждено данными ИК и ЯМР спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа (рис. 19).

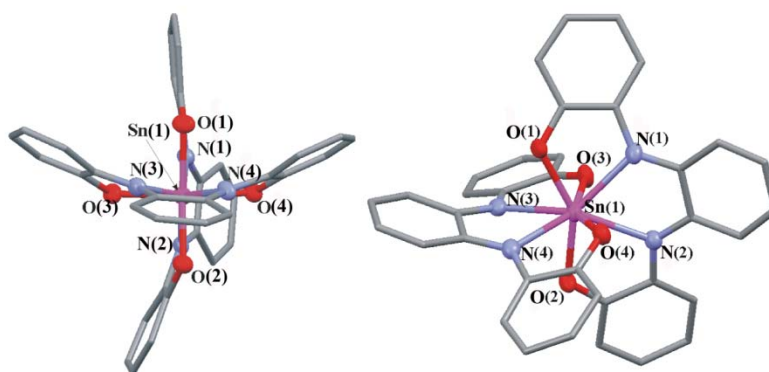


Рисунок 19. Молекулярная структура комплекса **45**. Атомы водорода и трет-бутильные заместители не показаны.

Анализ длин связей (C-O, C-N и C-C) в аминифенолятном фрагменте и сравнение их с аналогичными значениями для известных *o*-иминосемихинолятов олова(IV) позволяет предположить, что тетраденатные редокс-активные лиганды в комплексе **45** содержат два радикальных *o*-иминосемихиноновых фрагмента, связанных *o*-фениленовым мостиком. Антиферромагнитное взаимодействие между радикальными центрами внутри одного лиганда и между соседними лигандами комплекса приводит к суммарному диамагнитному состоянию соединения. Сигнал при -745.8 м.д. в спектре ^{119}Sn ЯМР свидетельствует о сохранении восьмикоординационного окружения атома металла в растворе.

7. Комплексы олова(IV) на основе *N,N'*-бис-(3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина.

По реакции *N,N'*-бис-(3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина с диорганогалогенидами олова в метаноле получены комплексы $(\text{ONNO}^2)\text{SnR}_2$ (R = Me(**46**), Ph(**47**))(схема 13). Данная реакция, как и в случае образования восьмикоординационного комплекса олова **45**, проходит в две последовательные стадии. На рисунке 20 представлена молекулярная структура соединения **46**.

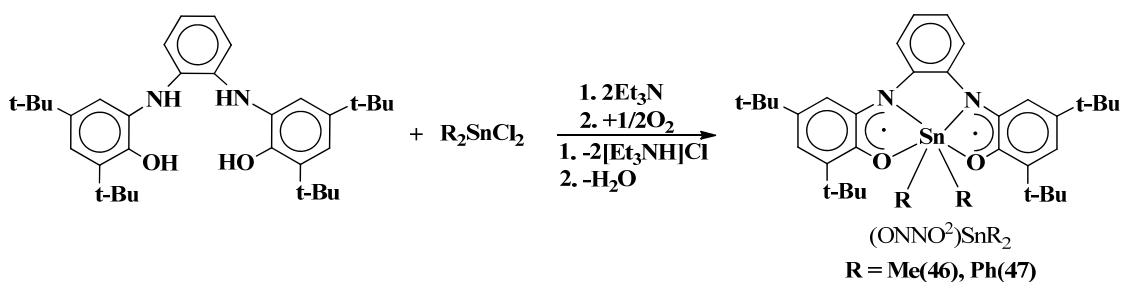
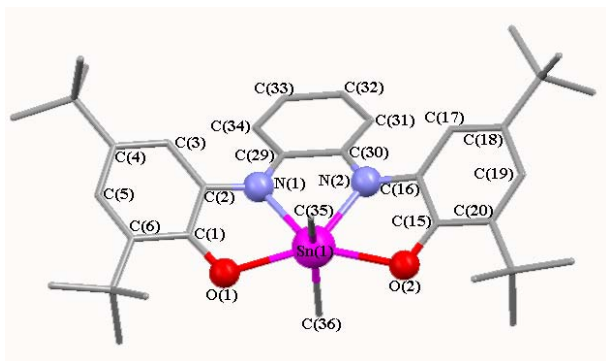


Схема 13.

Координационная сфера атома олова в комплексе **46**, по аналогии с соединениями **40-43**,



представляет собой искаженный октаэдр.

Однако в отличие от **40-43**, содержащих схожий тетрадентатный лиганд, органический ONNO - лиганд в соединении **46** не является плоским, а имеет форму ванны.

Рисунок 20. Молекулярная структура комплекса **46**. Атомы водорода не показаны.

Анализ длин связей в аминифенолятном фрагменте позволяет предположить, что тетрадентатный редокс-активный лиганд в комплексе **46** представляет собой бирадикал. По данным квантовохимических расчетов наиболее энергетически выгодным состоянием является синглетное с открытыми оболочками, а тетрадентатный редокс-активный лиганд является бирадикалом.

В протонном спектре ЯМР, снятом в CDCl_3 , соединений **46** и **47** наблюдаются значительное уширение линий в ароматической области спектра, обусловленное наличием парамагнитной составляющей в рассматриваемых комплексах. Изменение температуры приводит к существенным изменениям в ^1H ЯМР спектре. При понижении температуры от $+50$ до -50 $^\circ\text{C}$ происходит сужение линий в ароматической области спектра. Данный факт можно объяснить частичным заселением термически достижимого триплетного состояния соединений **46** и **47** при повышении температуры. Эффективные магнитные моменты кристаллических образцов **46** и **47** при комнатной температуре составляют 1 и 0.5 ВМ соответственно и плавно падают при понижении температуры.

Аналогично соединениям **40-43**, для комплексов **46** и **47** наблюдается явление сольватохромии (таблица 2), которое связано с изменением координационного окружения атома металла, а, следовательно, и геометрии комплексов.

Таблица 2. Данные электронной спектроскопии комплексов **46** и **47**.

Комплекс	Растворитель	λ , нм (ϵ , л \cdot см $^{-1}$ \cdot моль $^{-1}$)
46	толуол	369(15068), 471(2667), 1122(21794)
	ТГФ	363(14439), 466(2754), 1092(22262)
	пиридин	340(15274), 460(2943), 1017(26215)
47	толуол	364(12513), 473(2540), 1131(17483)

Следует отметить, что изменение координационного окружения атома олова при координации молекулы донорного растворителя на металл в комплексе **46** способствует стабилизации синглетного состояния лиганда в образовавшемся соединении. Так, например, в растворе пиридина наблюдается хорошо разрешенный протонный спектр ЯМР для комплекса **46** и спектры на ядрах ^{13}C и ^{119}Sn . Так молекула пиридина, координируясь на атом металла, вытягивает его из хелатного цикла тетрадентатного лиганда. Щель между граничными орбиталями увеличивается, и триплетное состояние становится менее выгодным. Координация молекулы пиридина на атом металла, по данным спектроскопии ЯМР, приводит к увеличению угла Me-Sn-Me на 26° , что также подтверждается данными квантово-химических расчетов.

Комплексы **46** и **47** являются редокс-амфотерными и способны окисляться и восстанавливаться с образованием аниона и катиона соответственно. Нам удалось провести химическое окисление и восстановление соединения **46**.

Образование аниона **46**⁻, полученного при восстановлении металлическим калием соединения **46**, подтверждено наличием сигнала в спектре ЭПР. Спектр комплекса **46**⁻ характеризуется большим числом линий (рис. 21). Однако по значению констант СТВ, а также по распределению электронной плотности (рис. 23), можно сделать вывод о том, что неспаренный электрон в большей степени делокализован по всему лиганду, в сравнении с аналогичным соединением с диазациеновым мостиком **40**.

При окислении комплекса **46** избытком йода в толуоле выделен комплекс $[(\text{ONNO}^1)\text{SnMe}_2]^+\text{I}_5^-$, содержащий оловоорганический катион **46**⁺. Строение соединения $[(\text{ONNO}^1)\text{SnMe}_2]^+\text{I}_5^-$ подтверждено данными ИК-, УФ- и ЭПР- спектроскопии, а также элементным анализом. Спектр ЭПР оловоорганического катиона представлен на рисунке 22. Из анализа значений констант СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами протонов и азотов лиганда, а также по распределению электронной плотности в оловоорганическом катионе **46**⁺ (рис. 24), можно сделать вывод о том, что имеет место делокализация неспаренного электрона между двумя *o*-иминосемихиноновыми фрагментами лиганда, соединенными фениленовым мостиком.

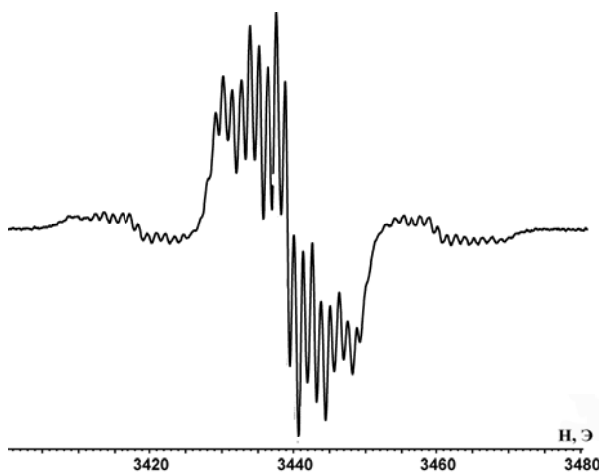


Рисунок 21. Спектр ЭПР аниона 46^- в ТГФ.
T = 290К.

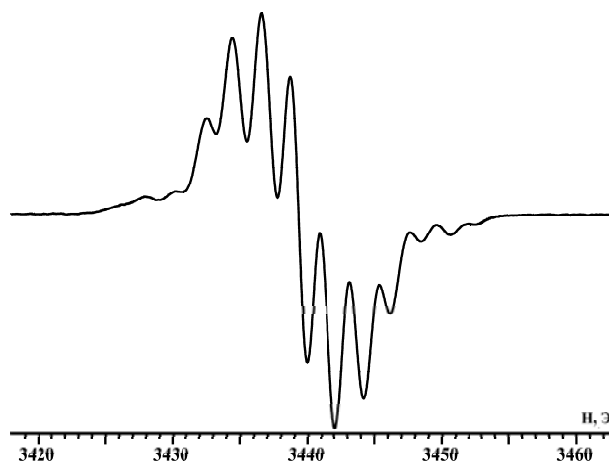


Рисунок 22. Спектр ЭПР катиона 46^+ в ТГФ. T = 290К.

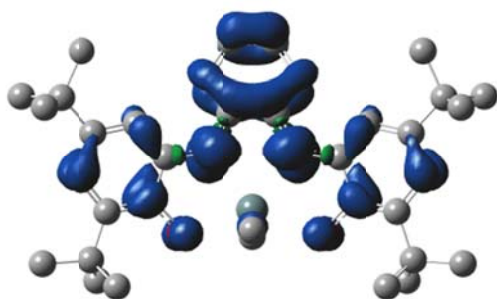


Рисунок 23. Распределение спиновой плотности в анионе 46^- . Атомы водорода не показаны.

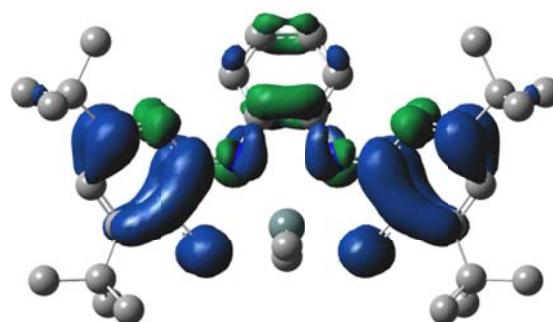


Рисунок 24. Распределение спиновой плотности в катионе 46^+ . Атомы водорода не показаны.

Исследованы реакции окисления комплексов **46** и **47** пара-хиноном. Согласно данным РСА (рис. 25) в ходе реакции с пара-хиноном происходит не только окисление редокс-активного лиганда, но и его дальнейшая циклизация (схема 14). В результате получены устойчивые соединения $(ONN^2)SnR_2$ (R = Me(**48**), Ph(**49**)) с новым тридентатным парамагнитным лигандом, который представляет собой феноксазинил с дополнительной амидофенолятной функцией.

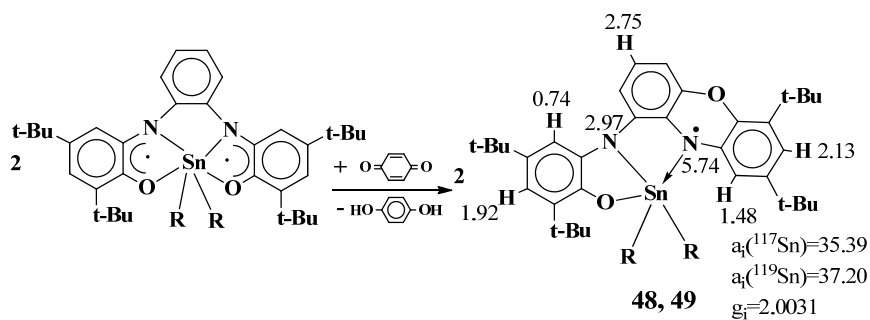


Схема 14.

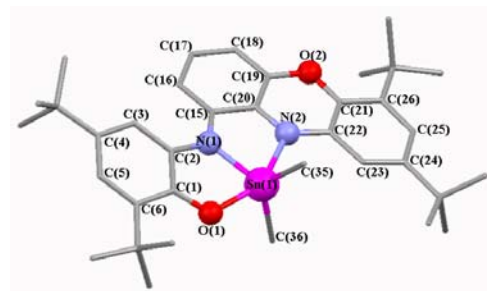


Рисунок 25. Молекулярная структура комплекса **48**. Атомы водорода не приведены.

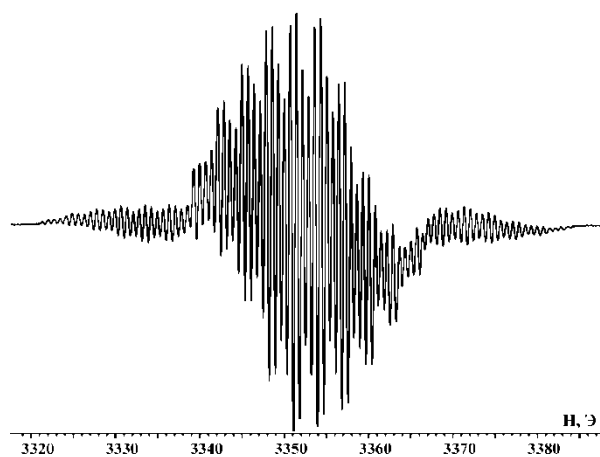


Рисунок 26. Спектр ЭПР парамагнитного комплекса **48** в толуоле. $T = 290\text{K}$.

По данным квантовохимических расчетов спиновая плотность в соединении **48** делокализована по всему лиганду, вследствие чего мы наблюдаем сложный спектр ЭПР (рис. 26), значения констант СТВ (\mathcal{A}) с магнитными ядрами лиганда и магнитными изотопами олова, а также значение g -фактора представлены на схеме 14.

Выводы:

1. Разработан удобный синтетический подход для получения комплексов металлов IV группы (Si, Sn, Pb) с парамагнитной формой лиганда на основе бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)амин, включающий взаимодействие трижды протонированной восстановленной формы лиганда с органогалогенидами металлов в присутствии кислорода воздуха и триэтиламина.
2. Генерированы в растворе и исследованы методом спектроскопии ЭПР парамагнитные комплексы металлов II групп с лигандом на основе бис(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)амин. Впервые методом спектроскопии ЭПР изучен процесс комплексообразования соединений магния, цинка и кадмия с триалкилфосфинами.

3. Впервые осуществлена реакция диазобутадиена-1,4 с металлическим цинком, катализируемая галогенидами цинка ZnX_2 ($Hal = Cl, Br, I$). Катализ осуществляется благодаря комплексообразованию между α -дииминном и солью непереходного металла, в результате которого активируется органический субстрат и становится возможным его восстановление цинком.
4. Синтезирован новое гетероциклическое соединение – 2,6,8-Три-*трет*-бутил-4aH-феноксазин-4a-ол. Обнаружен процесс раскрытия феноксазинового цикла в полученном соединении в присутствии оснований и солей металлов, позволяющий получать новые комплексы металлов на основе несимметричного редокс-активного тридентатного лиганда *o*-иминохинонового типа.
5. Синтезированы комплексы металлов IV группы, содержащие тетрадетатные редокс-активные лиганды *o*-иминохинонового типа. Молекулярное и электронное строение полученных соединений установлены комплексом физико-химических методов исследования и методами квантовой химии. Изучены окислительно-восстановительные превращения полученных соединений.
6. В ходе окислительного превращения комплексов олова на основе N,N'-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина получены парамагнитные производные, содержащие новый тип тридентатного редокс-активного лиганда – феноксазинила с дополнительной амидофенолятной группой.

Список публикаций по теме диссертации:

1. A.V. Piskunov, **O.Yu. Trofimova**, G.K. Fukin, S.Yu. Ketkov, I.V. Smolyaninov, V.K. Cherkasov, Tin(IV) and lead(IV) complexes with tetradentate redox-active ligand // Dalton Trans. - 2012. - V. 41. - № 36. - P. 10970-10979.
2. В.К. Черкасов, А.В. Пискунов, **О.Ю. Трофимова**, И.В. Смолянинов, Г.К. Фукин, Новый восьмикоординационный комплекс олова с тетрадетатными редокс-активными лигандами. // Докл. АН. - 2012. - Т. 448. - № 6. - С. 663-667.

3. Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.В. Пискунов, **О.Ю. Трофимова**, А.С. Шавырин, Циклизация - дециклизация пространственно-затрудненного о-иминобензохинона // Докл. АН. - 2011. - Т. 440. - № 6. - С. 765-769.
4. А.В. Пискунов, **О.Ю. Трофимова**, С.Ю. Кетков, Г.К. Фукин, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов, Исследование комплексов металлов II группы с N-(2-окси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-4,6-ди-трет-бутил-о-иминобензохиноновым лигандом методом ЭПР // Изв. АН, Сер. хим. - 2011. - № 12. - С. 2473-2481.
5. Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.В. Пискунов, **О.Ю. Трофимова**, Г.В. Романенко, Активирующее комплексообразование в системе диазабутадиен - галогенид цинка // Докл. АН. - 2010. - Т. 434. - № 3. - С. 344-347.
6. А.В.Пискунов, **О.Ю. Сухошкина**, И.В. Смолянинов, Комплексы элементов 14 группы с тридентатным редокс-активным лигандом // Журнал общей химии. - 2010. - Т. 80. - №. 4. - С. 629-638.
7. **O.Yu. Trofimova**, A.V. Piskunov, Paramagnetic metal complexes based on phenylenediamine bisphenolate ligand // VI Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тезисы докл., Ростов-на-Дону, 8-13 сентября, 2012 г, с. 146.
8. **О.Ю. Трофимова**, А.В. Пискунов, Исследование физико-химических свойств комплексов олова(IV) с редокс-активными тетрадентатными O,N,N,O-лигандами Тезисы докладов II Всероссийской конференции «Успехи синтеза и комплексообразования»: Тезисы докл., Москва, 23-27 апреля, 2012 г, С. 34.
9. **О.Ю. Трофимова**, А.В. Пискунов, Исследование комплексов олова с тетрадентатными лигандами методами ЯМР и ЭПР // 8-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения»: Тезисы докл., Санкт-Петербург, 27 ноября - 3 декабря, 2011 г, с. 202 - 204.
10. **О.Ю. Трофимова**, А.В. Пискунов, Комплексы непереходных металлов с тридентатными редокс-активными лигандами // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докл., Волгоград, 25–30 сентября, 2011 г, с. 401.

11. **О.Ю. Трофимова**, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов, Комплексы олова с тетрадентатными редокс-активными лигандами // 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, 2011 г, с. 33.
12. А.В. Пискунов, И.Н. Мещерякова, **О.Ю. Трофимова**, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов, Химия комплексов металлов 12-14 групп с редокс-активными лигандами // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докл., Суздаль, 6-11 июня, 2011 г, с. 30.
13. **О.Ю. Трофимова**, А.В. Пискунов, Спектроскопия ЭПР парамагнитных комплексов металлов II группы // 7-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения»: Тезисы докл., Санкт-Петербург, 29 ноября - 4 декабря, 2010 г, с. 197-199.
14. **О.Yu. Trofimova**, A.V. Piskunov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov Non-transition metal complexes based on redox-active tridentate O,N,O-ligand // International conference «Topical Problem of Organometallic and Coordination Chemistry» (V Razuvaev lectures): Abstr. of Inter. conf., Нижний Новгород, 3-9 сентября, 2010 г, P. 104.
15. А.В. Пискунов, **О.Ю. Трофимова**, Синтез бис(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)амин и его окисление кислородом воздуха в присутствии диорганогалогенидов олова // XII молодежная конференция по органической химии: Тезисы докл., Суздаль, 7-11 декабря, 2009 г, с. 397-398.
16. **О.Ю. Трофимова**, А.В. Пискунов, Использование спектроскопии ЭПР для изучения олово- и свинецорганических соединений с парамагнитными лигандами // 6-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения»: Тезисы докл., Санкт-Петербург, 30 ноября - 4 декабря, 2009 г, с. 206-208.
17. И.В. Смолянинов, А.И. Поддельский, А.В. Пискунов, **О. Ю. Трофимова**, Н.Т. Берберова, Электрохимические превращения комплексов олова(IV) и сурьмы(V), содержащих тридентатные O,N,O-донорные лиганды // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докл., Санкт-Петербург, 15-19 июня, 2009 г, с. 371.