

Ладо Арина Валерьевна

***o*-Хиноновые комплексы металлов II, IV
групп. Синтез, строение и свойства.**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2007

Работа выполнена в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, в лаборатории химии элементоорганических соединений.

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор,
академик РАН

Абакумов Глеб Арсентьевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Масленников Владимир Павлович

Доктор химических наук, профессор

Климов Евгений Семенович

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им. Н.А. Несмеянова РАН

Защита состоится “28” февраля 2007 г. в 15 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр. Гагарина 23.

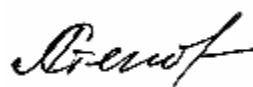
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2007 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

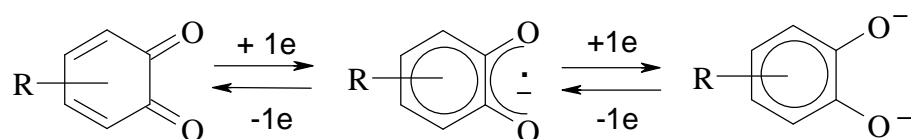
доктор химических наук, профессор



Степовик Л.П.

Общая характеристика работы

Актуальность. За последние 30 лет в химии хинонов и их производных намечался значительный прогресс. Особое место в этой области занимают пространственно-экранированные *o*-бензохиноны. Интерес исследователей к химии соединений, содержащих *o*-бензохиноновый лиганд, вызван их уникальными окислительно-восстановительными свойствами. Данный тип лиганда может существовать в трех различных формах: *o*-бензохинон, *o*-бензосемихинон и катехол:



Хотя в исследованных нами комплексах редокс-активный лиганд находится в различных степенях окисления, мы будем в дальнейшем пользоваться термином «*o*-хиноновые комплексы», уточняя в каждом конкретном случае принадлежность лиганда к той или иной редокс-форме.

Это свойство не уникально и присуще многим стабильным радикалам, например иминоксилу. Однако *o*-бензохиноновые лиганды имеют ряд преимуществ: 1) различия в первом и втором редокс потенциалах невелики; 2) все формы обладают существенной координационной способностью.

o-Бензосемихиноновые комплексы известны практически для всех элементов периодической системы Д.И. Менделеева. Эти соединения демонстрируют интересные электронные и магнитные свойства. Для *o*-семихиноновых комплексов элементов III, IV и V групп было обнаружено и детально охарактеризовано кинетически явление так называемой "блуждающей валентности". Богатую информацию о строении и превращениях *o*-семихинолятов металлов предоставляет использование спектроскопии ЭПР. Необходимо отметить, что наибольшее внимание исследователей в области химии *o*-хиноновых комплексов металлов в последние годы было приковано к производным на основе переходных элементов. Однако строение и свойства подобных комплексов непереходных металлов остаются менее изученными.

В то же время, соединения, содержащие редокс-активные лиганды (*o*-хиноны, *o*-хинонимины и диимины) и переходный металл демонстрируют нетривиальные химические свойства. Они способны выступать в качестве синтонов при синтезе недоступных ранее координационных, органических и гетероциклических, в том числе и биологически активных соединений. Важным атрибутом комплексов металлов с редокс-активными лигандами является способность лиганда принимать или отдавать электроны, оставаясь при этом связанным с атомом металла. Находясь в комплексе с переходным металлом, лиганд такого типа восстанавливает или окисляет не металл с ним связанный, а органический субстрат, координирующийся на атоме металла. Вышеописанные способности соединений переходных металлов с редокс-активными лигандами позволяют получить принципиально новые реагенты, которые могут быть использованы для новых типов трансформаций органических молекул.

На основании вышеизложенного, развитие представлений о синтезе, строении и свойствах *o*-хиноновых производных переходных элементов является актуальным.

Целью диссертационной работы является:

- 1) синтез новых *o*-хиноновых комплексов на основе металлов II, IV групп и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона;
- 2) исследование окислительно-восстановительных процессов в координационной сфере катехолатных комплексов металлов II, IV групп.

Объекты и предмет исследования. Комплексы металлов II, IV групп (Mg, Zn, Cd, Ge, Sn, Pb) на основе пространственно-экранированного 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (Q).

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

– синтезированы и охарактеризованы ранее неизвестные *o*-семихинолятные, моно- и бискатехолатные комплексы на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона и магния, цинка, кадмия, германия, олова и свинца: $SQ_2Mg \cdot 2Et_2O$, $SQ_2Mg \cdot DME$, $SQ_2Mg \cdot Q$, $SQ_2Zn \cdot 2Et_2O$, SQ_2SnCat , $SQSn(MoCp(CO)_3)_2(OSO_2CF_3)$,

[SQSnCat₂][Li(DME)₃]; (CatMg·2Py)₂, CatMg·2THF, CatZn·2Py, CatZn·2THF, CatCd·(α,α'-dipy)·2THF, CatSnPh₂·THF, CatSnPh₂, CatSnCl₂·2THF, (CatSn)₃, CatSn(SC(S)N(CH₃)₂)₂, CatSn(WCp(CO)₃)₂, CatSn(MoCp(CO)₃)₂, CatPb, (CatPb)₄·(PbO)₂, Cat₂Ge·2THF, Cat₂Ge·2Et₂O, Cat₂Sn·2THF, Cat₂Sn·2Et₂O, Cat₂Sn, Cat₂Sn·2Py, Cat₂Sn·(α,α'-dipy), Cat₂Sn·(DAD), Cat₂Sn·PPh₃, Cat₂Sn·phen (где SQ и Cat – анион-радикальная и дианионная форма 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонового лиганда, DAD – N,N'-ди-*трет*-бутил-1,4-диазабутадиен-1,3);

– установлено, что дифенилкатехолатные комплексы олова вступают в реакции с разнообразными O, C, S-центрированными радикалами с образованием *о*-семихинолятных производных. Образующиеся соединения охарактеризованы методом спектроскопии ЭПР;

– обнаружено, что способность синтезированных комплексов вступать в реакции окисления зависит от загруженности координационной сферы металла;

– впервые получены парамагнитные ate-комплексы олова при взаимодействии бискатехолата олова(IV) с *о*-семихинолятами щелочных металлов и таллия;

– показана возможность получения полиядерных *о*-семихиноновых производных, на примере окисления катехолата кадмия ди-*о*-хиноном (Q-CH₂-CH₂-Q);

– получен и охарактеризован методом спектроскопии ЭПР ряд новых моно- и бис-*о*-семихинолятных комплексов свинца(II) окислением катехолатных комплексов свинца *о*-хинонами и галогенидами металлов;

– обнаружено, что катехолат олова(II) может выступать восстановителем по двум реакционным центрам - по катехолатному лиганду и по металлу;

– впервые зарегистрировано образование *о*-семихинолятного производного олова(II) по реакции CatSn с феноксильным радикалом при помощи спектроскопии ЭПР;

- впервые синтезированы устойчивые биметаллоорганические соединения, со связями Sn-Mo и Sn-W, содержащие катехолатные и *о*-семихинолятные лиганды.

- показано, что при атаке тетрагидрофураном октаэдрического бис-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолято)- 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолата олова(IV) SQ₂SnCat

происходит внутримолекулярный межлигандный перенос электрона, сопровождающийся выбросом *o*-хинона и стабилизацией бис-(3,6-ди-*трет*-бутилкateхолато)-бис-(тетрагидрофураната)олова(IV) $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{THF}$.

На защиту выносятся следующие положения:

- получение новых *o*-хиноновых комплексов на основе металлов II, IV групп и пространственно-экранированного 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона;
- результаты исследований строения и химических свойств *o*-хиноновых производных металлов II, IV групп.

Апробация. Результаты диссертационной работы были представлены на семинарах в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, а также на международных конференциях: «Modern trends in organometallic and catalytic chemistry. Mark Vol'pin Memorial International Symposium» (Москва, 2003 г.), «Modern trends in organoelement and polymer chemistry» (Москва, 2004 г.), Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» (Москва, 2005 г.), «From molecules toward materials» (IV Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2005 г.); III Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 2006 г.), Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 13 тезисах докладов. 1 статья в печати.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, и списка цитируемой литературы из 170 наименований. Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, включает 18 таблиц и 36 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В литературном обзоре (Глава I) рассматривается синтез известных *o*-хиноновых комплексов непреходных элементов I-VI групп.

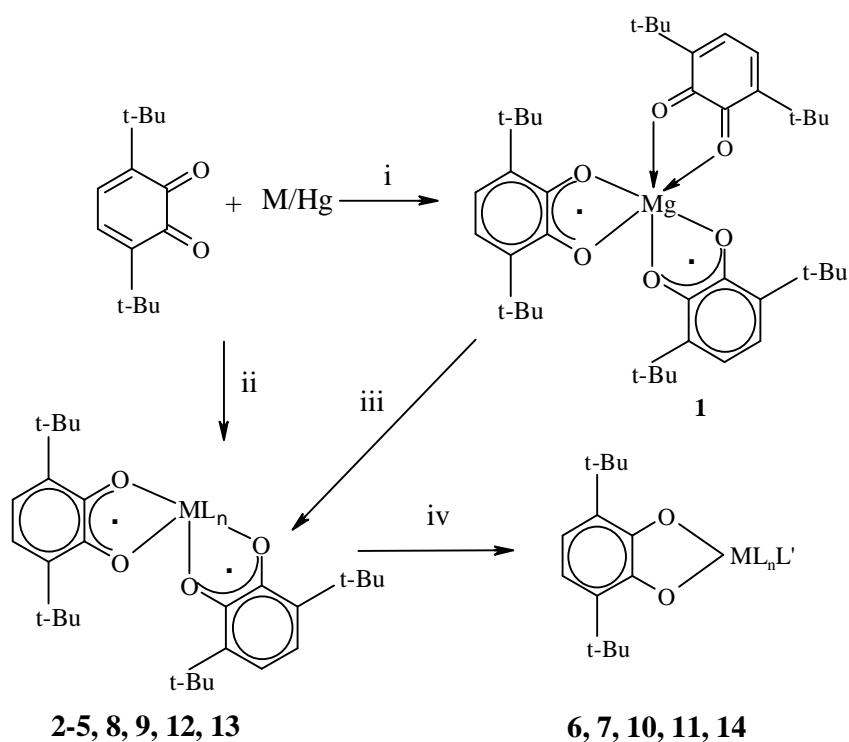
Глава II содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

Основное содержание работы

1. *o*-Хиноновые комплексы металлов II группы.

o-Хиноновые комплексы металлов II группы (Mg, Zn, Cd) получены прямым окислением амальгамированных металлов *o*-хиноном **Q** в среде различных растворителей (схема 1).

Схема 1



i: M = **Mg**, C₆H₅CH₃;

ii: M = **Mg**, L=Et₂O, n=2 (**2**), L=DME, n=1 (**3**), L=py, n=2 (**4**), L=THF, n=2 (**5**);

M = **Zn**, L=Et₂O, n=2 (**8**); L=DME, n=1 (**9**);

M = **Cd**, L=THF, n=2 (**12**), L=α,α'-dipy, n=1 (**13**);

iii: M = **Mg**, Mg/Hg, L=Et₂O, n=2 (**2**), L=DME, n=1 (**3**), L=py, n=2 (**4**),

iv: M = **Mg**, Mg/Hg, L=THF, n=2 (**6**), L=py, n=2 (**7**);

M = **Zn**, Zn/Hg, L=THF, n=2 (**10**), L=py, n=2 (**11**);

M = **Cd**, Cd/Hg, L' = α,α'-dipy, L=THF, n=2 (**14**).

Реакция магния с **Q** в толуоле приводит к образованию мелкокристаллического соединения, охарактеризованного по данным ИК-, ЭПР-

спектроскопии и элементного анализа как трислигандный комплекс **1** $SQ_2Mg \cdot Q$, содержащий два анион-радикальных и один невосстановленный *o*-хиноновые лиганды, последний из которых может быть легко вытеснен из координационной сферы металла координирующим растворителем. Взаимодействие магния и цинка с **Q** в диэтиловом эфире и диметоксиэтаноле приводит к образованию соответствующих бис-*o*-семихинолятных производных (**2-5**, **8**). Соединения **2**, **3** и **8** выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методами ИК-, ЭПР-спектроскопией и элементным анализом. Комплексы **1-5**, **8** демонстрируют анизотропные спектры ЭПР, характерные для бирадикальных частиц, включая сигнал ($\Delta m_s=2$) в половинном поле. Для комплекса **3** выполнен рентгеноструктурный анализ (РСА) (рис. 1 (а)).

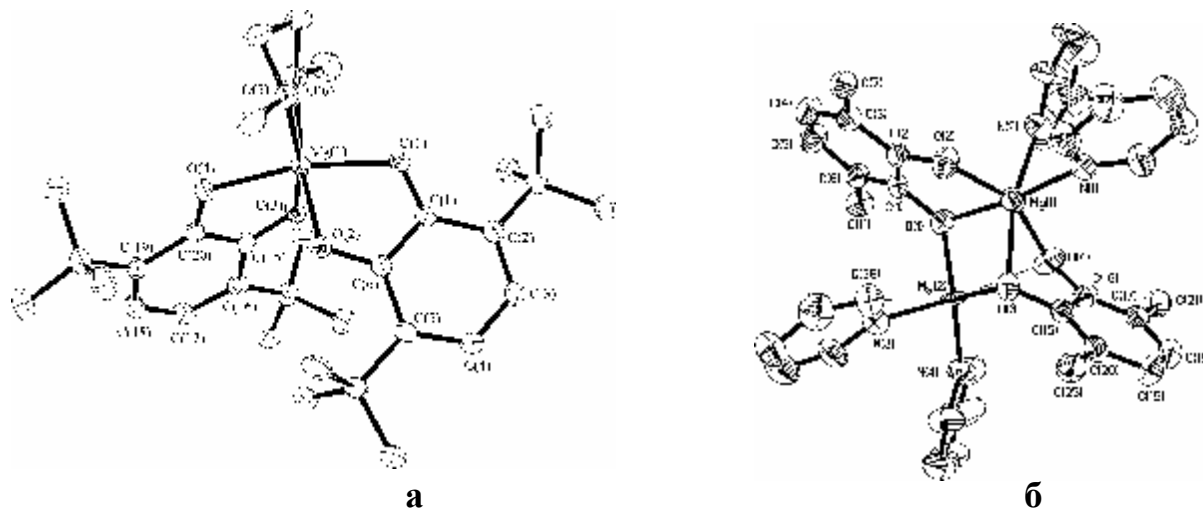


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов **3** (а) и **7** (б). Атомы водорода не показаны. Для комплекса **7** метильные заместители трет-бутильных групп не показаны.

В среде тетрагидрофурана и пиридина взаимодействие магния и цинка с *o*-хиноном также проходит через стадию образования бис-*o*-семихинолятных производных, о чем свидетельствует сигнал в анизотропном спектре ЭПР, однако, при наличии избытка амальгамированного металла происходит дальнейшее восстановление лиганда до катехолатного состояния. В результате были получены соединения $CatMg \cdot 2THF$ (**6**), $CatMg \cdot 2py$ (**7**), $CatZn \cdot 2THF$ (**10**), $CatZn \cdot 2py$ (**11**). Комплексы **6**, **7**, **10**, **11** выделены в

индивидуальном состоянии и однозначно охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементным анализом. По данным РСА комплекс **7** имеет димерное строение (рис 1 (б)).

При окислении кадмия **Q** даже при избытке металла в тетрагидрофуране реакция останавливается на стадии образования бис-*o*-семихинолята кадмия $SQ_2Cd \cdot 2THF$ (**12**). При введении в реакционную смесь **Q** с Cd/Hg в растворе THF α, α' -дипиридила (α, α' -dipy) также образуется бис-*o*-семихиноновый комплекс кадмия $SQ_2Cd(\alpha, \alpha'$ -dipy) (**13**), который при дальнейшем контакте с металлом восстанавливается до катехолатного производного кадмия $CatCd \cdot 2THF \cdot (\alpha, \alpha'$ -dipy) (**14**) (схема 1). Полученный комплекс выделен в индивидуальном состоянии и охарактеризован ИК-спектроскопией и элементным анализом.

2. *o*-Хиноновые комплексы металлов IV группы.

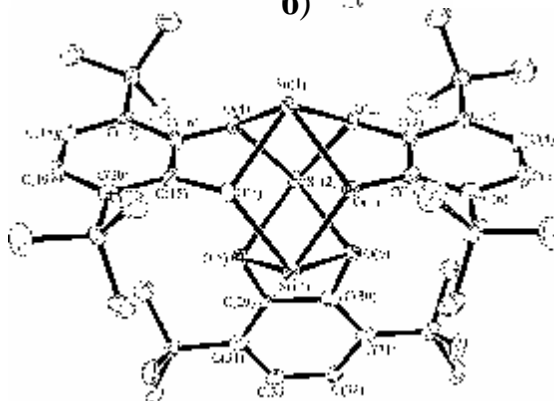
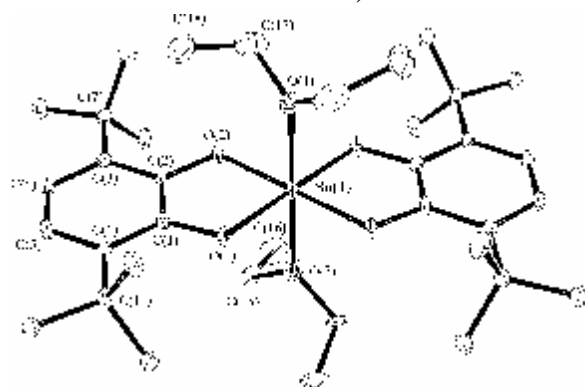
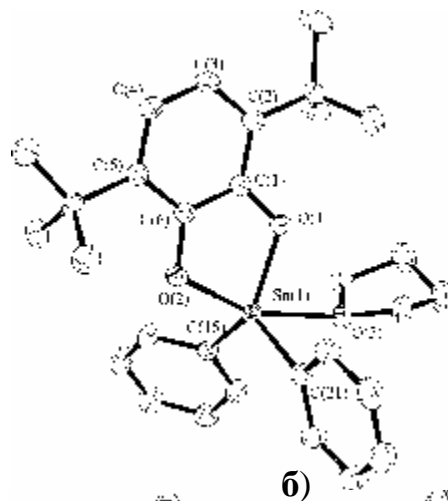
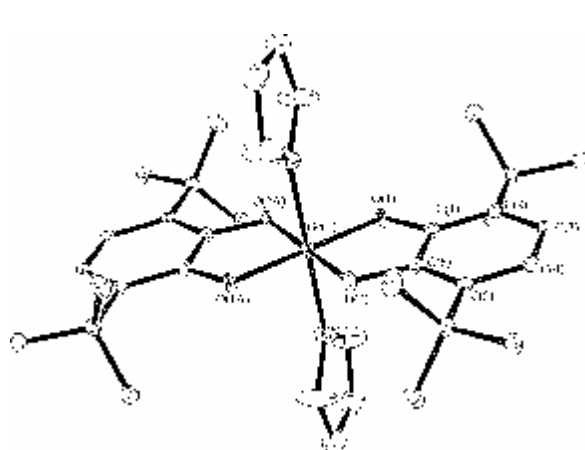
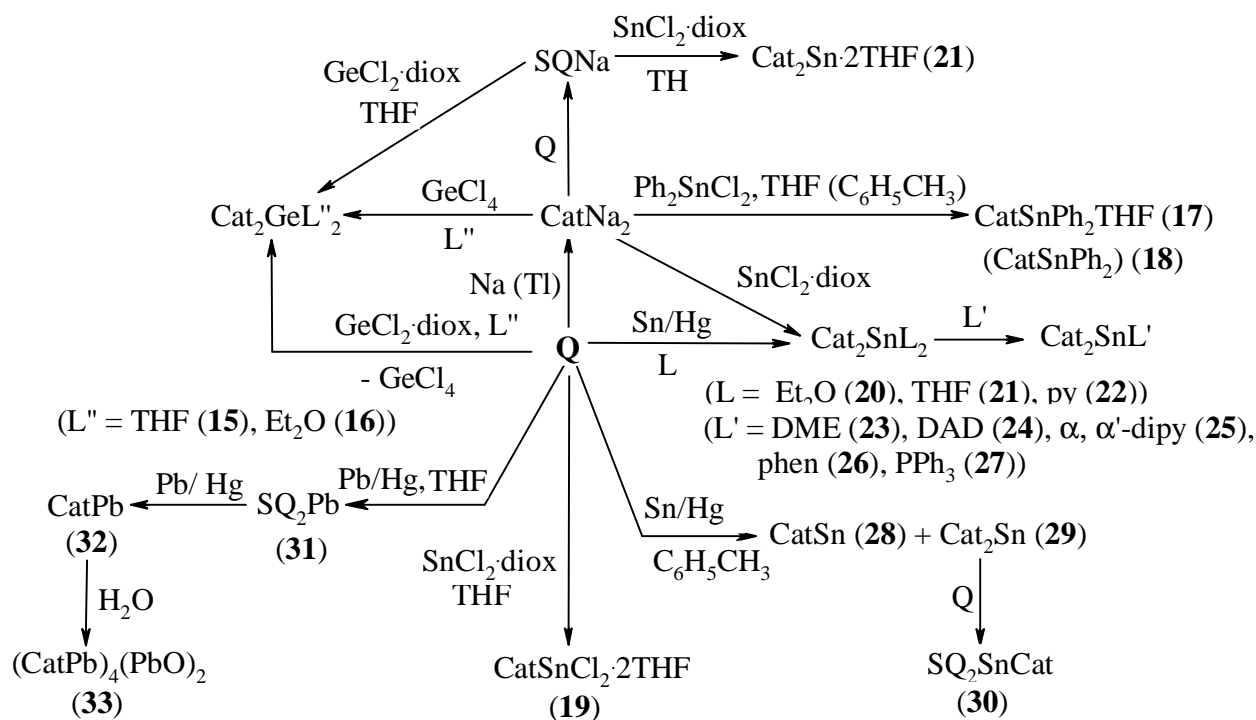
Для получения *o*-хиноновых комплексов металлов IV группы (Ge, Sn, Pb) применялись три типа превращений: 1) прямое окисление металла *o*-хиноном; 2) обменные процессы с участием *o*-хиноновых производных щелочных металлов и галогенидов металлов IV группы; 3) окислительное присоединение *o*-хинона к хлоридам германия(II) и олова(II).

Для синтеза *o*-хиноновых комплексов германия были использованы реакции с участием хлоридов германия (II) и (IV). По обменной реакции между $GeCl_4$ и катехолатом натрия синтезированы бис-катехолаты германия $Cat_2Ge \cdot 2Et_2O$ (**15**) и $Cat_2Ge \cdot 2THF$ (**16**). Аналогичные производные образуются также при взаимодействии $GeCl_2 \cdot diox$ ($diox = 1,4$ -диоксан) с *o*-семихинолятом натрия, вследствие протекания окислительно-восстановительного процесса, и при окислительном присоединении *o*-хинона к $GeCl_2 \cdot diox$ с образованием промежуточного $CatGeCl_2$ и его последующей симметризацией (схема 2). Молекулярная структура соединений **15** (рис. 2(а)) и **16** определена при помощи РСА.

Дифенилкатехолатные комплексы олова $Ph_2SnCat \cdot THF$ (**17**) и Ph_2SnCat (**18**) синтезированы путем обменного взаимодействия Ph_2SnCl_2 и катехолата натрия.

Проведение этой реакции в тетрагидрофуране позволяет выделить пятикоординатный комплекс **17**, молекулярная структура которого определена РСА (рис. 2(б)). При использовании в качестве реакционной среды толуола происходит образование несольватированного производного **18**.

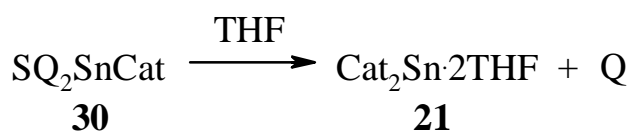
Схема 2



условиях, а стадии **II** и **III** протекают со скоростью смешения реагентов. Вследствие того, что первые три реакции протекают быстро, на первом этапе реакции происходит накопление бис-*o*-семихинонового комплекса SQ_2SnCat . Восстановление последнего металлическим оловом и приводит к образованию катехолатов олова(II) и олова(IV) в эквимольном соотношении. При проведении реакции в координирующих растворителях на стадии **II** образуются сольватированные бискатехолатные комплексы олова(IV) (**20-22**), для которых стадия **III** не протекает.

Кроме того, было обнаружено, что добавление тетрагидрофурана к раствору SQ_2SnCat в толуоле приводит к протеканию реакции, обратной стадии **III**, при этом окраска системы меняется с зеленой на желтую (схема 4):

Схема 4.



По данным ИК-спектроскопии при растворение комплекса **30** в THF в продуктах реакции обнаружен свободный *o*-хинон, о чем свидетельствует полоса поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1655 см^{-1} . Кроме того, добавление Me-THF к комплексу **30** сопровождается исчезновением сигналов в анизотропном спектре ЭПР, характерных для бирадикальных частиц.

Прямое окисление амальгамированного свинца *o*-хиноном в THF протекает через образование бис-*o*-семихинолятного производного свинца **31** (схема 2), о чем свидетельствуют сигналы в анизотропном спектре ЭПР. При дальнейшем контакте реакционной смеси с избытком свинца сигнал в спектре ЭПР исчезает. Данные ИК-спектроскопии, а также

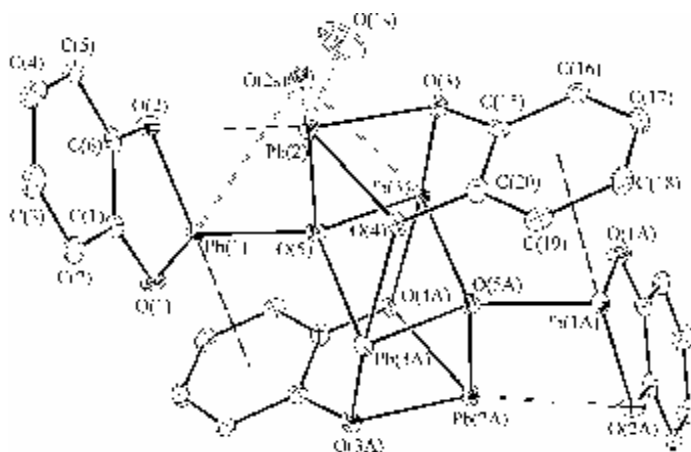


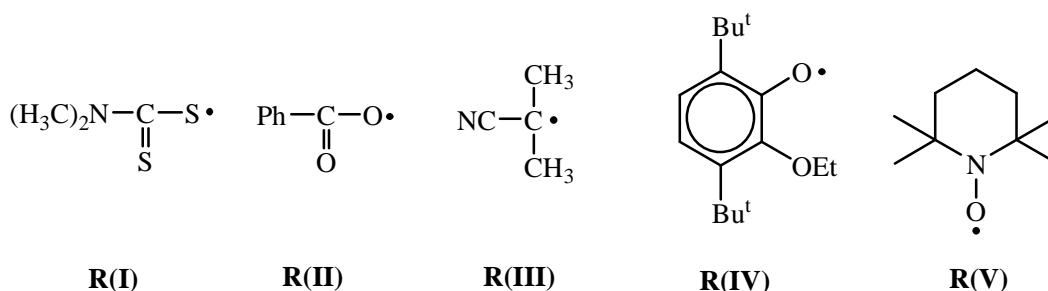
Рис 3. Молекулярная структура комплекса **33**. Атомы H, *tert*-бутильные группы и молекулы ацетона (за исключением атомов кислорода O(1s) и O(2s), имеющих

элементный анализ полученного соединения свидетельствуют об образовании в ходе реакции соответствующего катехолатного производного свинца(II) **32** (схема 2). Ввиду низкой растворимости комплекса **32** предполагается, что в кристаллическом состоянии он существует в виде координационных полимеров. Последние могут формироваться за счет дополнительных мостиковых связей Pb-O-Pb, образующихся посредством кислородных атомов катехолатных лигандов. Однако было обнаружено, что гидролиз соединения **32** путем кипячения последнего в ацетоне в присутствии воды позволяет получить новый комплекс свинца – тетраakis(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)-бис(μ₄-оксо)-гексасвинец(II) гексакис-ацетон сольват (**33**) (схема 2), структура которого охарактеризована РСА (рис. 3). Полученное соединение **33** представляет собой один из примеров гибридных органо-неорганических «каркасных» комплексов.

3. Окисление катехолатных комплексов металлов II, IV групп.

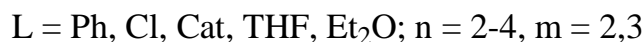
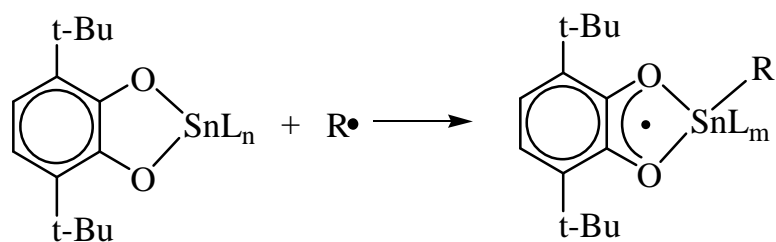
В условиях проведения эксперимента ЭПР в растворах избытка катехолатов металлов II, IV групп в толуоле (или хлористом метиле) генерировали короткоживущие радикалы **R(I)–R(III)** (схема 5). Стабильные радикалы **R(IV)**, **R(V)** (схема 5) непосредственно вводили в растворы катехолатных комплексов олова **17-21** в тех же растворителях.

Схема 5.



Обнаружено, что катехолатные комплексы **17-21** являются перспективными реагентами в реакциях фиксации представленных радикальных частиц с образованием *o*-семихинолатных производных (схема 6).

Схема 6



Наличие нейтральных донорных лигандов в координационной сфере металла в катехолатных комплексах олова оказывает существенное влияние на возможность фиксации радикалов этими соединениями. Это хорошо прослеживается на примерах дифенилкатехолатных комплексов олова **17** и **18**. Так, комплекс **17**, содержащий в координационной сфере металла молекулу THF, оказывается способным фиксировать лишь короткоживущие **R(I)–R(III)** и феноксильный **R(IV)** радикалы (рис. 4а, б). В тоже время, несольватированный комплекс **18** взаимодействует кроме радикалов **R(I)–R(IV)** и со стабильным нитроксильным радикалом **R(V)** (рис. 4с), а также со стерически загруженными трифенилметильным и феноксазинильным радикалами. Параметры спектров ЭПР радикальных аддуктов комплексов **17** и **18** представлены в табл. 1.

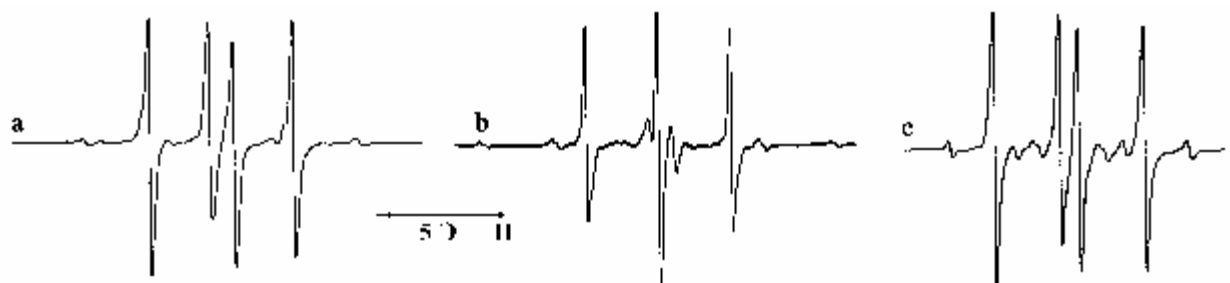


Рис. 4. Спектры ЭПР *o*-семихинолятных производных - аддуктов комплекса **17** с радикалами **R(IV)** (а), **R(II)** (б) (толуол, 285 К) и комплекса **18** с **R(V)** (с) (CH_2Cl_2 , 220 К).

В зависимости от природы присоединяющегося радикала регистрируются спектры ЭПР, отвечающие наличию одной или двух форм *o*-семихинонового производного олова(IV), которые различаются числом лигандов и их расположением в координационной сфере металла. Для одной из этих форм (**A**) в спектре ЭПР наблюдается триплет (1:2:1), вызванный расщеплением

неспаренного электрона на двух эквивалентных протонах *o*-семихинонового лиганда (рис. 4b). Вторая форма (**B**) характеризуется в спектре ЭПР дублетом (1:1) дублетов (1:1) – расщепление на двух неэквивалентных протонах (рис. 4a) (таблица 1). Обе формы характеризуются также сателлитным расщеплением на магнитных изотопах олова.

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР *o*-семихинолятных производных, полученных при взаимодействии комплексов **17** и **18** с радикалами (толуол, 285 К).

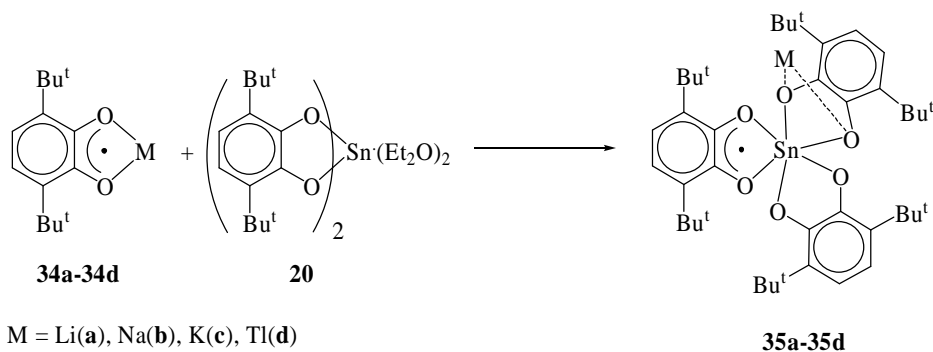
Реакция		$A_i(\text{H})$	$A_i(^{117}\text{Sn})$	$A_i(^{119}\text{Sn})$	g_i
17 + R(I)	A	3.6 (2H)	11.5	12.0	2.0041
	B	3.1(H ₄), 4.3 (H ₅)	5.4	5.6	2.0037
17 + R(II)		3.7 (2H)	10.4	10.9	2.0039
17 + R(III)	A	3.5 (2H)	11.1	11.6	2.0041
	B	3.1(H ₄), 4.3 (H ₅)	5.4	5.6	2.0037
17 + R(IV)		3.0(H ₄), 4.2 (H ₅)	6.6	6.9	2.0039
18 + R(II)		3.7 (2H)	11.0	11.5	2.0041
18 + R(IV)		4.0(H ₄), 3.3 (H ₅)	9.0	9.4	2.0039
18 + R(VI)		3.7 (2H)	11.8	11.2	2.0033
18 + R(V)*		4.2(H ₄), 3.2 (H ₅)	4.5	4.3	2.0036

* Хлористый метилен, 220 К.

Природа нейтральных лигандов также влияет на возможность протекания реакции окисления катехолатов олова свободными радикалами. Так, соединения Cat_2SnL_2 (L = Et₂O (**20**), L = THF (**21**)), содержащие эфирные лиганды, взаимодействуют с короткоживущими радикалами **R(I)-R(III)** и стабильным **R(IV)**. В то же время бискатехолаты олова **22, 24-26** (схема 2), содержащие N-донорные лиганды, оказываются неактивными в рассматриваемых реакциях.

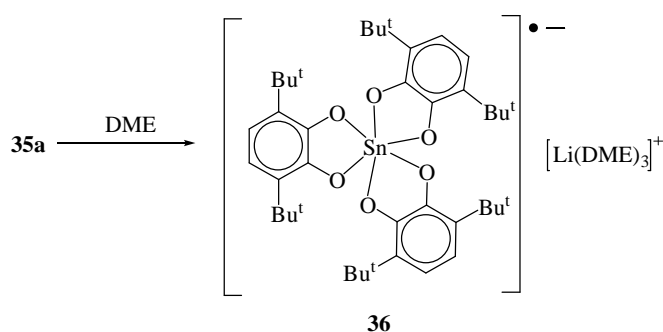
На примере бискатехолата олова **20** изучены продукты присоединения *o*-семихинолятов щелочных металлов и таллия. Взаимодействие растворов *o*-семихиноновых производных **34a-34d** с комплексом **20** сопровождается исчезновением спектров ЭПР соединений **34a-34d** и появлением новых, свидетельствующих об образовании парамагнитных ate-комплексов олова(IV) **35a-35d** (схема 7).

Схема 7



Сверхтонкая структура спектров ЭПР комплексов **35a-35c** обусловлена сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с двумя эквивалентными магнитными ядрами ^1H и магнитными изотопами ^{117}Sn и ^{119}Sn . СТВ с ядрами щелочных металлов не наблюдается. При этом параметры спектров (табл. 2) практически не зависят от природы щелочного металла. Для комплекса **35d** спектр ЭПР представляет собой дублет (1:1) триплетов (1:2:1) с сателлитами (рис. 5(a)), обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами ^1H , $^{117,119}\text{Sn}$, а также $^{203,205}\text{Tl}$ (табл. 2).

Схема 8



Растворение комплекса **35a** в диметоксиэтаноле (схема 8) приводит к существенному изменению его спектра ЭПР. При 290К он представляет собой септет с распределением интенсивностей близким к биномиальному, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с шестью «эквивалентными» кольцевыми протонами трех лигандов (рис. 5(б)). Наблюдаются также линии от ядер $^{117,119}\text{Sn}$. Это указывает на образование сольватно-разделенной ионной пары **36**, в которой неспаренный электрон мигрирует в анионе по трем *o*-хиноновым фрагментам (схема 8). В соответствии с этим происходит понижение константы СТВ на протонах примерно в три раза (табл. 2).

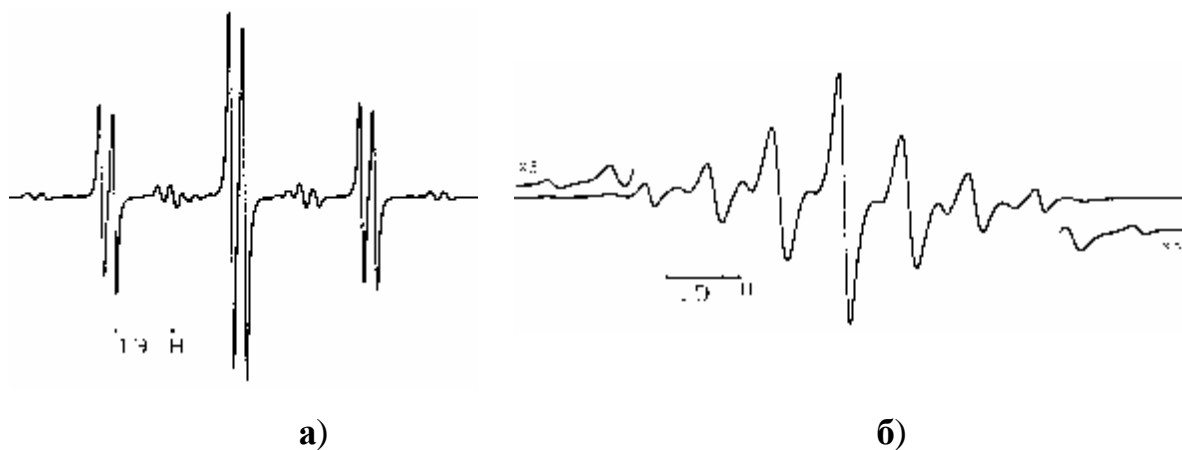


Рис. 5. Спектр ЭПР комплекса **35d(a)** (толуол) и комплекса **36(b)** (DME),
T = 290 К.

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР комплексов **35a-35d**, **36**.

Комплекс	Растворитель	g_i	$A_i(\text{H}), \text{Э}$	$A_i(^{117,119}\text{Sn}), \text{Э}$	$A(\text{M}), \text{Э}$
35a	Толуол	2.0035	2H 3.8	4.6	
35b	Толуол	2.0036	2H 3.8	4.4	
35c	Толуол	2.0035	2H 3.8	4.5	
35d	Толуол	2.0039	2H 3.8	4.2	0.4
36	ДМЭ	2.0037	6H 1.2	3.7	

Понижение температуры приводит к замедлению скорости миграции неспаренного электрона в комплексе **36**, о чем свидетельствует уширение компонент, соответствующих переходам $M_I = \pm 2$ и ± 1 и спектр ЭПР трансформируется в триплет. Эти изменения полностью обратимы при изменении температуры.

В кристаллическом состоянии неспаренный электрон в комплексе **36** локализован на одном из лигандов. Структура соединения установлена методом РСА (рис. 6). Анализ длин связей свидетельствует о том, что два *o*-хиноновых фрагмента находятся в дианионном, а третий лиганд

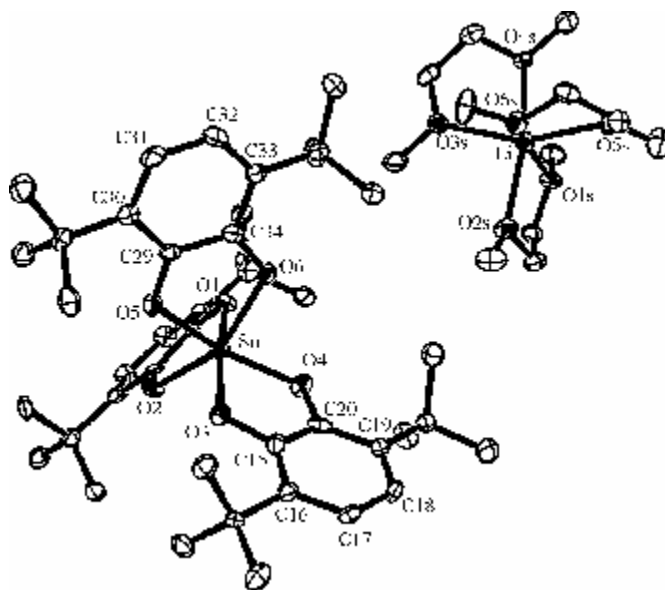
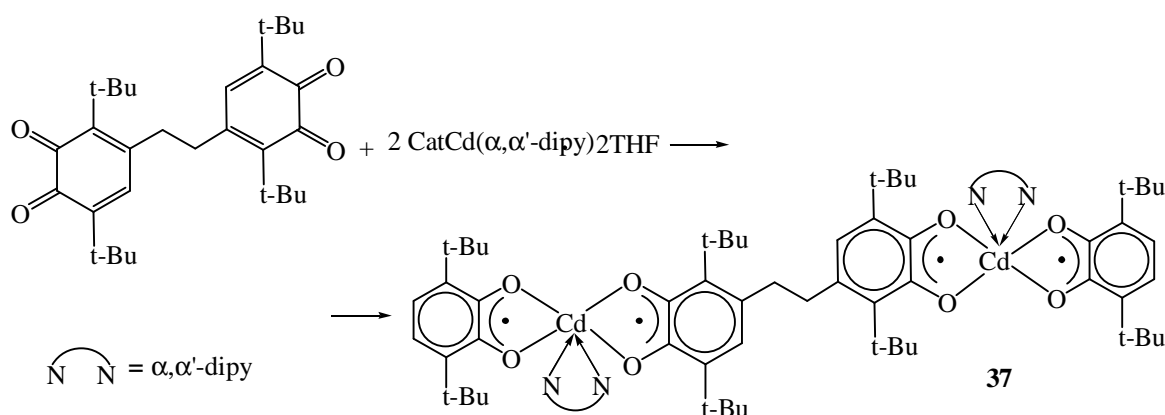


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса **35**.
Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности.
Атомы водорода не приведены.

(C(29)-C(34),O(5),O(6)) в анион-радикальном состоянии.

В отличие от катехолатных соединений олова **22**, **24-26** (схема 2) наличие в координационной сфере комплекса кадмия $\text{CatCd}(\alpha,\alpha'\text{-dipy})\cdot 2\text{THF}$ (**14**) сильно донорного лиганда $\alpha,\alpha'\text{-dipy}$ не вызывает снижения его способности к окислению. Так, он легко вступает во взаимодействие с *o*-хинонами с образованием соответствующих бис-*o*-семихинолятов. Это может быть использовано для получения полиядерных *o*-семихиноновых производных, что было продемонстрировано на примере реакции комплекса **14** с ди-*o*-хиноном (Q-CH₂-CH₂-Q). При этом был получен комплекс **37** (схема 9).

Схема 9



Катехолатное производное свинца **32** в растворе THF также весьма чувствительно к действию разнообразных окислителей, что позволяет использовать его для получения различных *o*-семихиноновых производных свинца(II). На схеме 10 приведены различные пути превращения катехолата свинца в ходе его окисления органическими и неорганическими субстратами. Спектры ЭПР полученных соединений отражают взаимодействие неспаренного электрона с магнитными ядрами *o*-семихинонового лиганда и магнитным изотопом ²⁰⁷Pb. Для производных **38-40** наблюдается также СТВ с магнитными изотопами галогенов (рис. 7). Параметры спектров ЭПР полученных комплексов **38-43** приведены в табл. 3

Схема 10

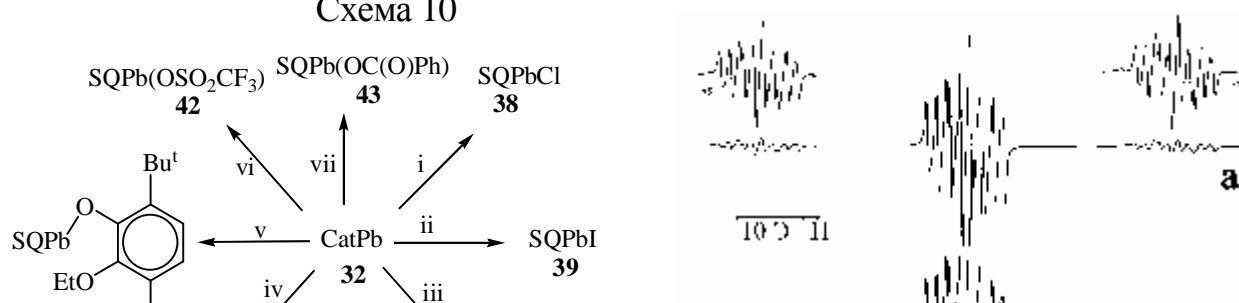


Рис. 7. Спектр ЭПР комплекса **38** в THF

T = 290 К.: а) эксп.; б) расщ.

Соединения **38-43** являются первыми примерами производных свинца в ряду трехкоординационных комплексов двухвалентных элементов IV группы, содержащих парамагнитные лиганды. Комплексы **38-43** устойчивы в растворах THF в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха в течение нескольких дней. Замена THF на другие растворители вызывает симметризацию моно-*o*-семихинолятов свинца с образованием бирадикального комплекса **31**.

Аналогичная ситуация наблюдается и для парамагнитных производных кадмия. В продуктах реакции комплекса CatCd·(α, α' -dipy)·2THF (**14**) с **R(II)** обнаружены бис-(3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензосемихинолято)дипиридилкадмий и бис-(бензоато)дипиридилкадмий.

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР *o*-семихиноновых производных свинца **38-43**.

комплекс	g_i	$A_i(\text{H}), \text{Э}$	$A_i(^{207}\text{Pb}), \text{Э}$	$A_i(\text{Hal}), \text{Э}$
38	2.0002	2H 3.45	62.40	³⁵ Cl 1.50 ³⁷ Cl 1.25
39	2.0032	2H 3.25	68.50	¹²⁷ I 8.90
40	2.0011	2H 3.50	60.80	⁷⁹ Br 6.90 ⁸¹ Br 7.50
41	2.0015	2H 3.47	75.40	
42	1.9960	2H 3.55	21.30	
43	1.9998	2H 3.50	58.20	

Отличительной чертой катехолата олова(II) является наличие двух восстановительных центров в данном соединении – катехолатного лиганда и металла в низкой степени окисления. Данное обстоятельство существенным

образом изменяет химические свойства данного комплекса по сравнению с катехолатами кадмия(II) и свинца(II). Катехолат двухвалентного олова также весьма эффективно реагирует с радикальными частицами. Однако зарегистрировать образующийся на первой стадии *o*-семихиноновый комплекс олова(II) удалось лишь в случае феноксильного радикала **R(IV)** при пониженных температурах (схема 11). Это первый пример *o*-семихинолятного производного олова(II). Спектр ЭПР представляет собой суперпозицию двух сигналов – триплета и дублета дублетов (рис. 8).

Схема 11

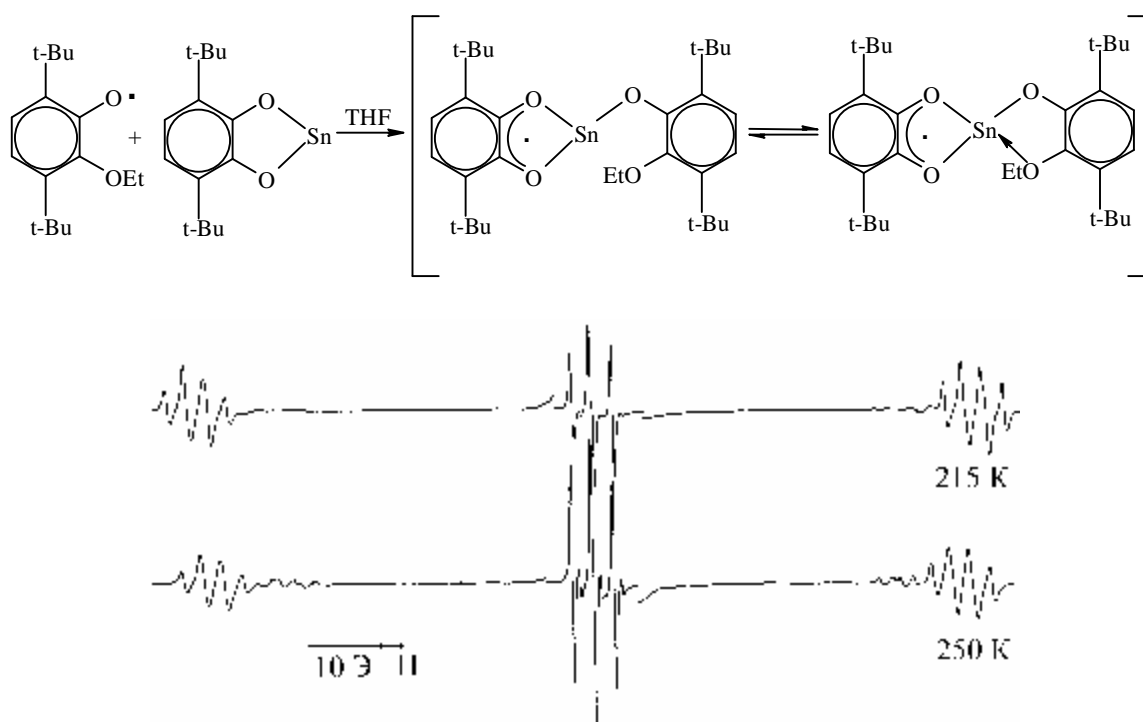


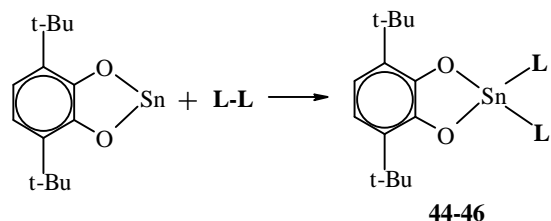
Рис. 8. Спектр ЭПР аддукта CatSn(II) с **R(IV)**.

Мы относим преобладающий триплет с соответствующими сателлитами ($A_i(2H) = 3.5$ Э, $A_i(^{117}Sn) = 125.2$ Э, $A_i(^{119}Sn) = 131.0$ Э, $g_i = 2.0031$) к комплексу 4-х координационного олова с бидентатно связанным феноксильным лигандом, а дублет дублетов с соответствующими сателлитами ($A_i(H) = 3.0$ Э, $A_i(H) = 4.0$ Э, $A_i(^{117}Sn) = 100.2$ Э, $A_i(^{119}Sn) = 104.8$ Э, $g_i = 2.0022$) - к 3-х координационному

комплексу олова с монодентатным феноксильным лигандом. При температуре выше 250К сигнал *o*-семихинонового производного олова(II) быстро пропадает.

Взаимодействие катехолата олова(II) с тетраметилтиурамдисульфидом и димерами $[\text{CrW}(\text{CO})_3]_2$, $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$ (**L-L**) в среде толуола протекает в условиях ниже температуры необходимой для гомолитического распада представленных реагентов **L-L**. В результате происходит внедрение олова(II) по связи S-S или металл-металл с образованием комплексов олова(IV) **44 - 46** соответственно (схема 12). Полученные продукты охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопией и элементарным анализом. Строение комплекса **44** подтверждено методом РСА (рис. 9).

Схема 12.



$\text{L} = \text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**44**), $\text{WCp}(\text{CO})_3$ (**45**), $\text{MoCp}(\text{CO})_3$ (**46**)

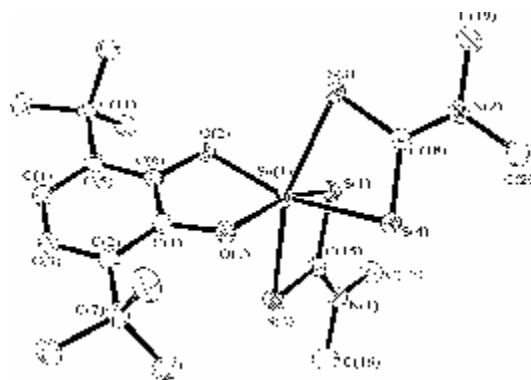
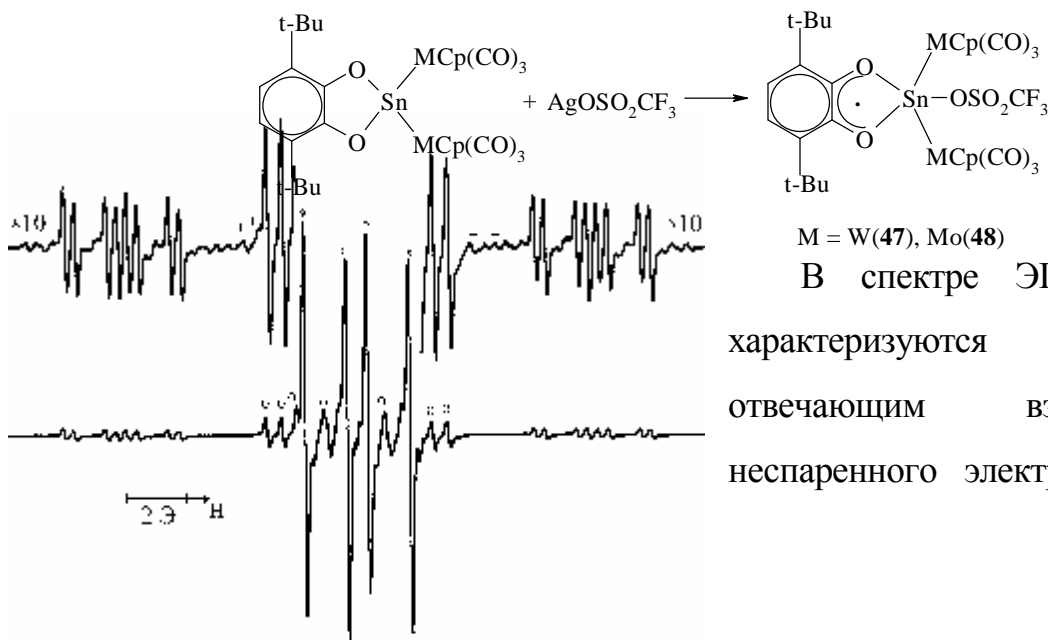


Рис. 9. Молекулярная структура комплекса **44**.

Полученные биметаллические производные **45**, **46** могут быть окислены трифлатом серебра $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ до соответствующих устойчивых *o*-семихинолятных производных олова(IV) **47**, **48** (Схема 13).

Схема 13.



неэквивалентными протонами *o*-хинонового кольца (рис. 10).

При этом наблюдается сателлитное расщепление не только на магнитных изотопах олова, но и на магнитных изотопах ^{183}W или $^{95,97}\text{Mo}$. Параметры спектров для **47**: $A_i(\text{H1}) = 2.8 \text{ Э}$, $A_i(\text{H2}) = 4.3 \text{ Э}$, $A_i(^{119}\text{Sn}) = 29.8 \text{ Э}$, $A_i(^{117}\text{Sn}) = 28.5 \text{ Э}$, $A_i(^{183}\text{W}) = 2.4 \text{ Э}$, $g_i = 1.9987$); для **48**: $A_i(\text{H1}) = 2.9 \text{ Э}$, $A_i(\text{H2}) = 4.2 \text{ Э}$, $A_i(^{119}\text{Sn}) = 32.6 \text{ Э}$, $A_i(^{117}\text{Sn}) = 31.17 \text{ Э}$, $A_i(^{95,97}\text{Mo}) = 1.1 \text{ Э}$, $g_i = 2.0021$. Поскольку в полученных *o*-семихинолятных производных олова содержится два атома молибдена или вольфрама в спектре ЭПР удастся наблюдать сигналы отвечающие ситуации, когда парамагнитный комплекс содержит два (на спектре помечены $^+$), один (на спектре помечены $^\circ$) или ни одного (линии помечены $*$) магнитного изотопа переходного металла. Комплексы **47** и **48** могут быть выделены в индивидуальном состоянии в виде фиолетовых мелкокристаллических образцов. Они являются первыми представителями устойчивых биметаллорганических соединений, содержащих *o*-семихиноновый лиганд.

Выводы

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы 40 *o*-хиноновых комплексов непереходных металлов. Молекулярная структура тринадцати из них определена методом рентгеноструктурного анализа. Более 40 новых *o*-семихиноновых комплексов охарактеризованы в растворе при помощи спектроскопии ЭПР.

2. Установлено, что катехолатные комплексы непереходных металлов фиксируют разнообразные свободные короткоживущие и стабильные радикалы с образованием *o*-семихинолятов соответствующих элементов.

3. Получены новые парамагнитные ate-комплексы олова при взаимодействии бискатехолата олова(IV) с *o*-семихинолятами щелочных металлов и таллия. Строение $[(3,6\text{-SQ})\text{Sn}(3,6\text{-Cat})_2][\text{Li}(\text{DME})_3]$ подтверждено методом РСА.

4. Показана возможность получения моно-, би- и поли-*o*-семихинолятных производных непереходных металлов окислением

катехолатных комплексов соответствующих элементов различными субстратами: *o*-хинонами, солями переходных элементов, галогенами, перекисями.

5. Установлено, что катехолат олова(II) может выступать восстановителем по двум реакционным центрам: по катехолатному лиганду и по металлу. При помощи метода ЭПР-спектроскопии впервые удалось зарегистрировать образование *o*-семихинолятного производного олова(II) по реакции (3,6-Cat)Sn с феноксильным радикалом. Впервые синтезированы устойчивые биметаллоорганические соединения, содержащие катехолатные и *o*-семихинолятные лиганды.

6. Показано, что при атаке тетрагидрофураном октаэдрического бис-(3,6-ди-трет-бутил-*o*-семихинолято)-3,6-ди-трет-бутилкатехолатолова(IV) SQ_2SnCat происходит внутримолекулярный межлигандный перенос электрона, сопровождающийся выбросом *o*-хинона и стабилизацией бис-(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)-бис-(тетрагидрофураната)олова(IV) $Cat_2Sn \cdot 2THF$.

Список публикаций.

1. **Lado A.V.**, Poddel'sky A.I., Piskunov A.V., Fukin G.K., Baranov E.V., Ikorskii V.N., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. Oxidative addition of 3,6-di-tert-butyl-*o*-benzoquinone and 4,6-di-tert-butyl-N(2,6-di-iso-propylphenyl)-*o*-iminobenzoquinone to $SnCl_2$ // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – V. 358. - N. 15. - P. 4443 - 4450.

2. **Ладó А.В.**, Пискунов А.В., Черкасов В.К., Фукин Г.К., Абакумов Г.А. Фиксация свободных радикалов дифенилкатехолатными комплексами олова(IV) // Коорд. хим. - 2006. - Т. 32. - № 3. - С. 181 - 187.

3. Piskunov A.V., **Lado A.V.**, Fukin G.K., Baranov E.V., Abakumova L.G., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. The reaction of 3,6-di-tert-butyl-*o*-benzoquinone with tin amalgam: synthesis and structure of tin catecholato complexes // Heteroatom Chem. 2006. – V.17. - N. 6. - P. 481 - 490.

4. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Пискунов А.В., **Ладо А.В.**, Фукин Г.К., Баранов Е.В. Новые парамагнитные ate-комплексы олова(IV) // Докл. АН - 2006. - Т. 410. - № 1. - С. 57 – 61.
5. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Пискунов А.В., **Ладо А.В.**, Фукин Г.К., Абакумова Л.Г. Новые катехолатные и *o*-семихинолятные комплексы свинца(II) // Изв. АН. Сер. хим. - 2006. - № 7. - С. 1103 - 1111.
6. Piskunov A.V., **Lado A.V.**, Cherkasov V.K., Abakumov G.A. Catecholate nontransition metal complexes – the new spin traps // International conference «Modern trends in organometallic and catalytic chemistry». Book of Abstracts. Moscow. May 18-23. 2003. P. 155.
7. **Lado A.V.**, Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fukin G.K., Abakumova L.G., Abakumov G.A. Synthesis and reactions of 3,6-di-tert-butylcatecholate complexes of 12, 14 group metals // International conference «Modern trends in organoelement and polymer chemistry». Book of Abstracts. Moscow. May 30 – June 4. 2004. P. P111.
8. **Ладо А.В.**, Пискунов А.В., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. Фиксация свободных радикалов катехолатными комплексами олова и свинца // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005». Тезисы докладов. Москва 12-15 апреля 2005. С. 47.
9. **Lado A.V.**, Piskunov A.V., Fukin G.K. , Cherkasov V.K., Abakumov G.A. Catecholate complexes of germanium, tin and lead. Synthesis and reactions // International Conference “From molecules towards materials”. Book of Abstracts. September 3-11. 2005. Nizhny Novgorod. Russia. P 63.
10. Piskunov A.V., **Lado A.V.**, Aivaz’yan I.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. New paramagnetic complexes of divalent group 14 elements // International Conference “From molecules towards materials”. Book of Abstracts. September 3-11. 2005. Nizhny Novgorod. Russia. P 90.
11. Пискунов А.В., **Ладо А.В.**, Айвазьян И.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. Моно- и бирадикальные комплексы тяжелых аналогов карбенов // III Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики». Тезисы докладов. Иваново. 13-16 июня 2006. С. 12.

12. Пискунов А.В., **Лад** А.В., Айвазян И.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. Новые комплексы двухвалентных германия, олова и свинца с парамагнитными лигандами // Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности». Тезисы докладов. С.-Петербург. 26-29 июня 2006. С. 190 - 191.

13. **Лад** А.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Фукин Г.К., Абакумов Г.А. Катехолатные комплексы металлов 14 группы – новые ловушки органических радикалов // Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности». Тезисы докладов. С.-Петербург. 26-29 июня 2006. С. 694 - 695.