

АЙВАЗЬЯН ИГОРЬ АРТЁМОВИЧ

**О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВЫЕ И ДИАЗАБУТАДИЕНОВЫЕ
КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И
СВОЙСТВА.**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2008

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

Научный руководитель: доктор химических наук, член-корреспондент РАН
Черкасов Владимир Кузьмич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Масленников Владимир Павлович
доктор химических наук, профессор
Климов Евгений Семенович

Ведущая организация:
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится "19" мая 2008 года в 15.00 часов 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.

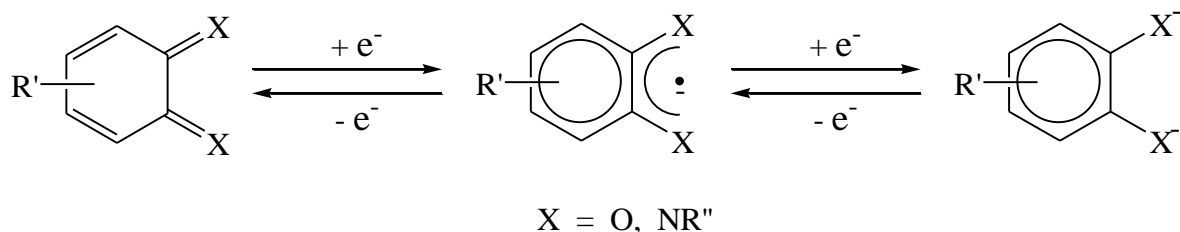
Автореферат разослан "18" апреля 2008 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Захарова О.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность. Химия комплексов металлов, содержащих редокс-активные лиганды, претерпела значительное развитие за несколько последних десятилетий. На сегодняшний день наиболее хорошо изученными группами соединений, способными выступать в качестве редокс-активных лигандов, являются *o*-хиноны и α -диимины. Главным и уникальным свойством этих соединений является их способность в координированном состоянии обратимо принимать один или два электрона с образованием анион-радикальной и дианионной формы лиганда соответственно.



Способность к таким переходам обуславливает всё богатство химии *o*-хиноновых и α -дииминовых комплексов металлов. Отдельный интерес это свойство редокс-активных лигандов представляет в химии различных производных непереходных металлов, которые сами по себе, как правило, не способны принимать большое количество различных редокс-состояний. Наличие в координационной сфере непереходного элемента редокс-активных лигандов существенно расширяет реакционные возможности таких комплексов, приближая их в этом к производным переходных металлов. Ранее было показано, что соединения непереходных металлов, содержащие редокс-активные лиганды, проявляют необычные химические свойства. Они способны выступать в качестве синтонов при синтезе недоступных ранее координационных, органических и гетероциклических, в том числе и биологически активных, соединений.

Однако, для каждой из указанных групп соединений (*o*-хинонов и α -дииминов) характерен ограниченный диапазон сопряженных редокс-состояний органического

лиганда и металла, с которым он связан, в связи с чем некоторые заданные комбинации металл-лиганд оказываются неосуществимыми.

Стерический фактор также играет большую роль в реализации конкретных структур с участием редокс-активных лигандов. Так, при использовании даже наиболее стерически загруженных *o*-хинонов в ряде случаев не удается избежать олиго- и полимеризации полученных производных. α -Диимины создают большую, чем *o*-хиноны, пространственную экранированность в непосредственной близости от центрального атома за счёт заместителей у атомов азота. Это позволяет получать мономерные низкокоординационные металлокомплексы на основе дииминов, однако при этом зачастую возникают трудности при попытке введения второго дииминового лиганда в координационное окружение непереходного металла.

o-Иминохиноны, являясь структурными аналогами как *o*-хинонов, так и α -дииминов, занимают промежуточное положение между ними как по стерической загруженности, так и по окислительной способности. Использование *o*-иминохинонов в качестве редокс-активных лигандов позволит реализовать область существования комплексов непереходных металлов, содержащих редокс-активный лиганд и металл в заданных степенях окисления, недоступную в случае производных на основе *o*-хинонов и α -дииминов. В то же время, на основе *o*-иминохинонов возможно не только получение металлокомплексов мономерного строения, но и, в отличие от стерически перегруженных α -дииминов, варьирование количества редокс-активных лигандов в них. В сочетании со способностью каждого такого лиганда находиться в различных восстановленных формах это существенно увеличивает разнообразие возможных структур.

При выборе цели настоящей работы учитывался также тот факт, что в отличие от комплексов на основе *o*-хинонов и α -дииминов, химия *o*-иминохиноновых производных непереходных металлов ко времени начала выполнения данной работы была крайне мало изучена. Вследствие этого самые разнообразные аспекты химии подобных комплексов, от

их возможной типологии и методов синтеза, до особенностей их молекулярной структуры, электронного строения и химических свойств представляется чрезвычайно актуальной.

Целью диссертационной работы является:

- 1) синтез новых комплексов элементов 14 группы, содержащих лиганды на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинона в различных редокс-состояниях;
- 2) исследование строения и свойств полученных соединений;
- 3) поиск способов синтеза комплексов низковалентных элементов 14 группы с парамагнитными лигандами.

Объекты и предмет исследования. Комплексы элементов 14 группы (Si, Ge, Sn) на основе пространственно-экранированного 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинона.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

- синтезированы и охарактеризованы ранее неизвестные *о*-иминосемихинолятные, *о*-амидофенолятные и *о*-аминофенолятные комплексы кремния, германия и олова на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинона;
- показана возможность получения низкоординационных комплексов германия и олова при использовании стерически загруженных N-(2,6-диизопропилфенил)-замещенных *о*-иминохиноновых лигандов;
- впервые получены производные германия(IV), содержащие *о*-иминохиноновые лиганды в анион-радикальной *о*-иминосемихинолятной, дианионной *о*-амидофенолятной и протонированной анионной *о*-аминофенолятной форме;
- Установлено, что продуктами окисления *о*-амидофенолятов германия и олова кислородом воздуха являются *о*-иминосемихинолятные оксо-комплексы;

- впервые синтезированы устойчивые парамагнитные алкильные и арильные производные четырехвалентного олова, содержащие анион-радикальный *o*-иминосемихинолятный лиганд;
- установлено, что *o*-амидофенолят дифенилолова вступает в реакции с разнообразными *O*- и *S*-центрированными радикалами с образованием *o*-иминосемихинолятных производных. Образующиеся соединения охарактеризованы методом спектроскопии ЭПР;
- впервые генерированы и исследованы методом ЭПР в растворе новые парамагнитные производные двухвалентных германия и олова, содержащие анион-радикальные лиганды на основе *N,N'*-замещенных диазобутадиенов; синтезированы и охарактеризованы новые диамиды и бис-феноляты двухвалентных германия и олова;

На защиту выносятся следующие положения:

- получение новых комплексов на основе элементов 14 группы и пространственно-затрудненного 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохинона;
- результаты исследований строения и химических свойств *o*-иминохиноновых производных металлов элементов 14 группы;
- методы получения комплексов двухвалентных германия и олова с парамагнитными лигандами.

Апробация. Результаты диссертационной работы были представлены на семинарах в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, а также на международных конференциях: «From molecules toward materials» (IV Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2005 г.), III Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 2006), Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006), XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Украина, Одесса, 2007).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 10 тезисах докладов.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, и списка цитируемой литературы из 233 наименования. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, включает 19 таблиц и 37 рисунков.

Основное содержание работы

Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены работы, посвященные синтезу, строению и возможности существования комплексов непереходных элементов I–V групп с редокс-активными лигандами на основе *o*-хинонов, α -дииминов и *o*-иминохинонов.

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. *o*-Иминохиноновые комплексы элементов 14 группы.

Бис-*o*-амидофенолят германия(IV) $(AP)_2Ge$ **3** был синтезирован по обменной реакции *o*-амидофенолята лития $(AP)Li_2$ **1** с $GeCl_4$, а также в результате взаимодействия *o*-иминосемихинолята лития $(iSQ)Li$ **2** с диоксидом хлорида германия(II) (схема 1).

Реакция $GeCl_2 \cdot diox$ с амидофенолятом лития **1** в ТГФ приводит к образованию *o*-амидофенолята германия(II) $(AP)Ge$ **4**. Комплекс **4** способен присоединять *o*-иминохинон imQ как в толуоле, так и в ТГФ, в результате было получено соединение **3** (схема 1).

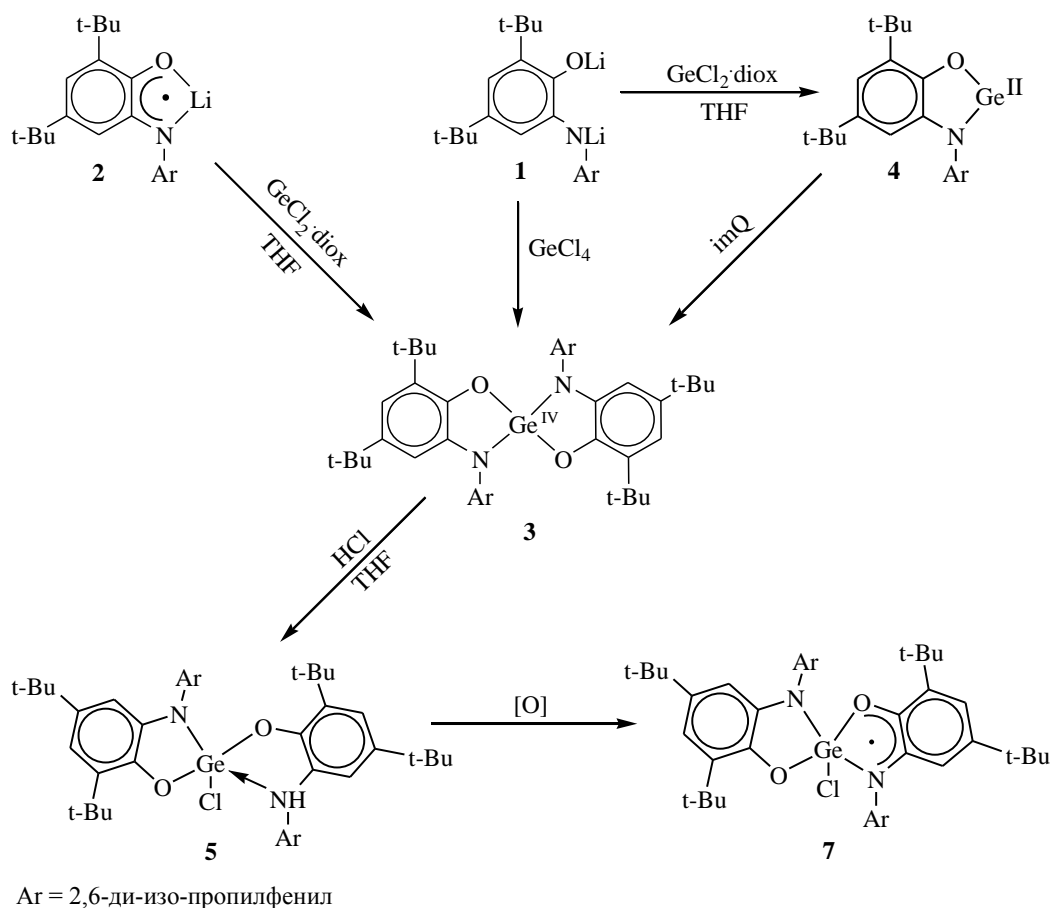


Схема 1.

В результате воздействия эквимольного количества сухого хлористого водорода на производное **3** происходит разрыв одной связи N-Ge и присоединение HCl с образованием *o*-аминофенолятного производного германия(IV) (AP)(APH)GeCl **5** (схема 1). Альтернативным путем синтеза *o*-аминофенолятных комплексов германия является внедрение *o*-иминохинона по связи Ge-H в германах. Реакция $(C_6F_5)_3GeH$ с imQ в ТГФ приводит к соответствующему *o*-аминофеноляту $(C_6F_5)_3Ge(APH)$ **6**.

o-Аминофенолятный лиганд в соединении **5** окисляется кислородом воздуха в растворе ацетона, в результате образуется *o*-иминосемихинолятный комплекс (AP)(iSQ)GeCl **7** (схема 1). Следует отметить, что комплекс **7** является редким примером устойчивого и выделенного в индивидуальном состоянии соединения германия, содержащего парамагнитный лиганд.

Для комплексов **3**, **5**, **6**, и **7** был выполнен рентгеноструктурный анализ (РСА).

Соответствующие молекулярные структуры показаны на рис. 1(а-г).



Рис. 1. Молекулярное строение комплексов **3** (а), **5** (б), **6** (в) и **7** (г). Водородные атомы (а-г) за исключением водородов аминогрупп (б, в), метильные группы *изо*-пропильных (а, в) и *трет*-бутильных (в) заместителей не показаны.

Гермилен **4** взаимодействует с эквимольным количеством 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона в гексане. При попытке выделения продукта из раствора путем постепенного удаления растворителя был получен бис-*о*-амидофенолят германия(IV) **3**. Окисление продуктов взаимодействия амидофенолята германия(II) с *о*-хиноном кислородом воздуха в растворе без выделения приводит к образованию комплекса **8** (схема 2).

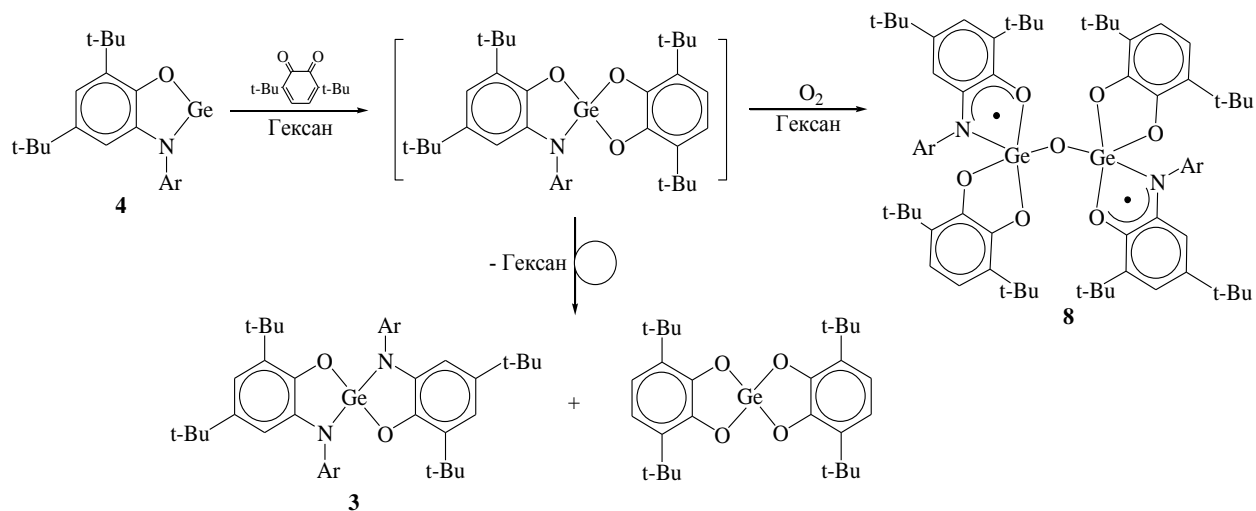


Схема 2.

Анизотропный спектр ЭПР продукта **8** в замороженной матрице 2-метилтетрагидрофурана имеет вид, характерный для бирадикалов и характеризуется параметром расщепления в нулевом поле $D_{||} = 216$ Э. Это соответствует рассчитанному в приближении взаимодействия точечных диполей расстоянию между радикальными центрами $r = 6.4$ Å, на основании чего для данного соединения было предложено биядерное строение с кислородным мостиком между атомами германия. Выполненный для комплекса **8** РСА полностью подтвердил данное предположение (рис. 2(а)).

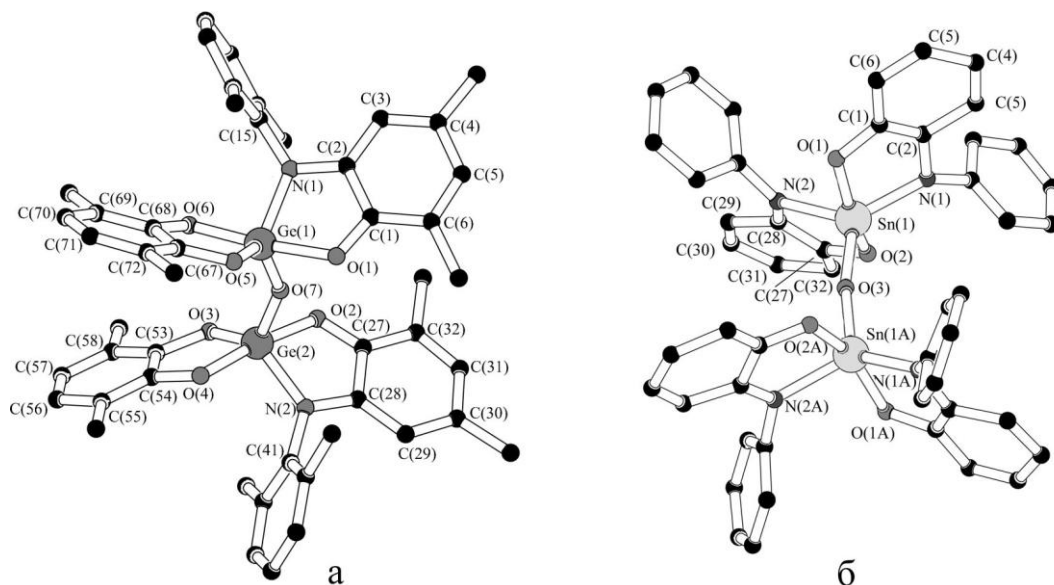


Рис.2. Молекулярное строение μ -оксо комплексов германия **8** (а) и олова **13** (б).

Водородные атомы (а, б), метильные группы *tert*-бутильных и *изо*-пропильных заместителей (а), *tert*-бутильные и *изо*-пропильные заместители (б) не показаны.

Следует отметить, что соединение **8** является первым примером комплексов металлов, содержащим одновременно два различных восстановленных редокс-активных лиганда.

imQ взаимодействует с хлоридом германия(II) в эквимольном соотношении в ТГФ или в бензоле с образованием *o*-амидофенолятодихлорогермания(IV) **9** (схема 3). При взаимодействии производного **9** с imQ в гексане происходит присоединение второй молекулы иминохинона, в результате чего образуется продукт **10** (схема 3). Анизотропный спектр ЭПР комплекса **10** в замороженной матрице растворителя является характерным для бирадикалов, включая сигнал в половинном поле ($\Delta m_s = 2$), что наряду с данными элементного анализа позволило идентифицировать комплекс как бис-иминосемихинолятодихлорогерманий(IV).

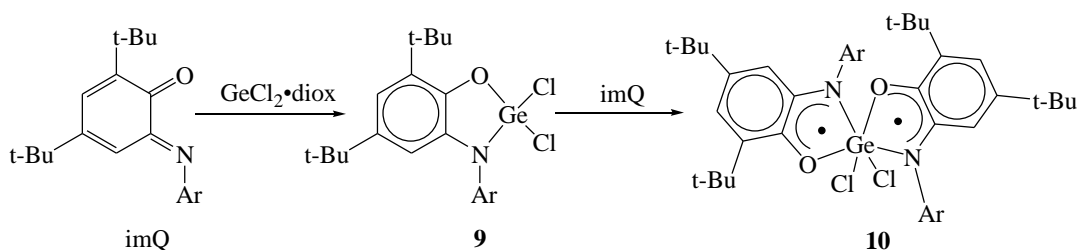


Схема 3.

В результате взаимодействия imQ с амальгамой олова в ТГФ с высоким выходом образуется бис-*o*-амидофенолятный комплекс олова(IV) **11** (схема 4). При проведении реакции восстановления imQ амальгамой олова в толуоле, н-гексане или н-пентане был получен комплекс **12**, содержащий три *o*-иминохиноновых лиганда (схема 4).

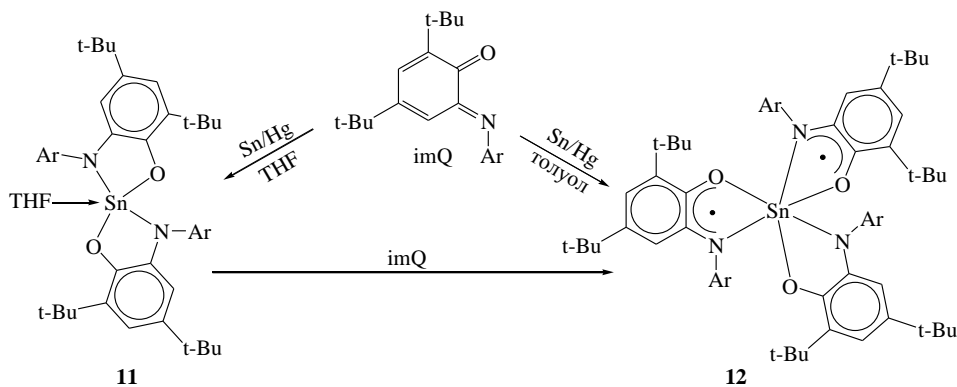


Схема 4.

Для комплексов **11** и **12** был выполнен РСА (рис 3).

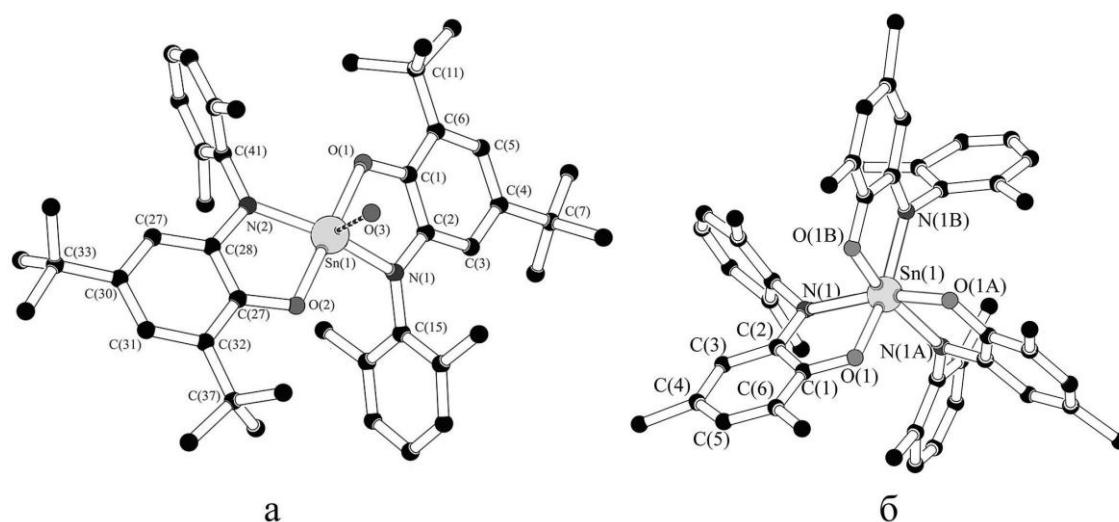


Рис. 3. Молекулярное строение комплексов **11** (а), **12** (б). Водородные атомы (а, б), CH_2 -группы ТГФ и метильные группы *изо*-пропильных (а, б) и *трет*-бутильных (б) заместителей не показаны.

Бис-*о*-амидофенолятное производное **11** взаимодействует с эквимольным количеством *imQ* как в ТГФ, так и в неполярных растворителях с образованием трис-лигандного комплекса **12** (схема 4).

В результате окисления комплекса **12** эквимольным количеством кислорода воздуха в пентане образуется производное **13** (схема 5), для которого был выполнен РСА (рис. 2 (б)). Перекристаллизация комплекса **12** из гексана в условиях доступа кислорода и влаги воздуха приводит к бис-(*о*-иминосемихинолято)дигидроксилову(IV) **14** (схема 5).

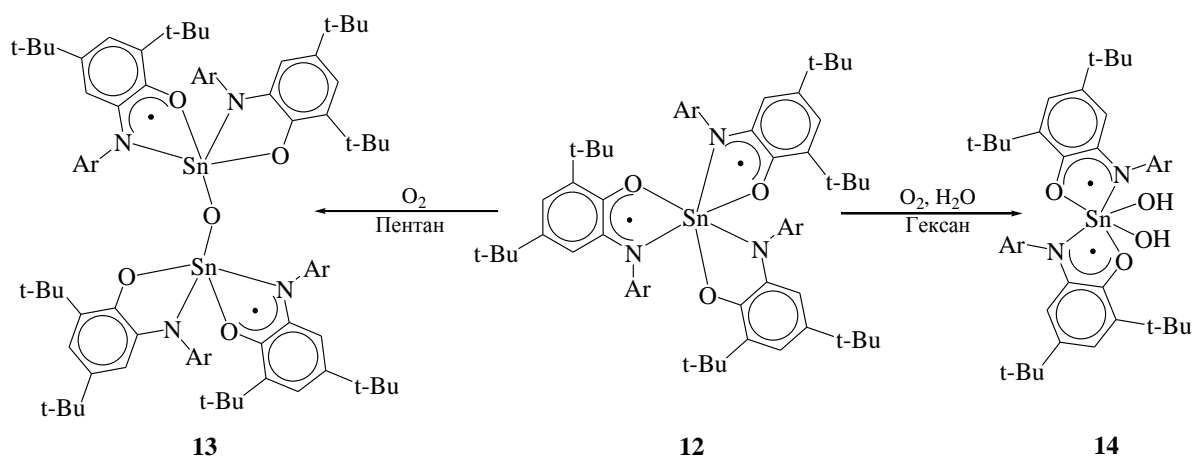


Схема 5.

Обменное взаимодействие *o*-амидофенолята лития **1** с диорганодихлоридами олова(IV) общей формулы R_2SnCl_2 в ТГФ протекает уже при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ и приводит к образованию новых *o*-амидофенолятных комплексов **15-17** (схема 6).

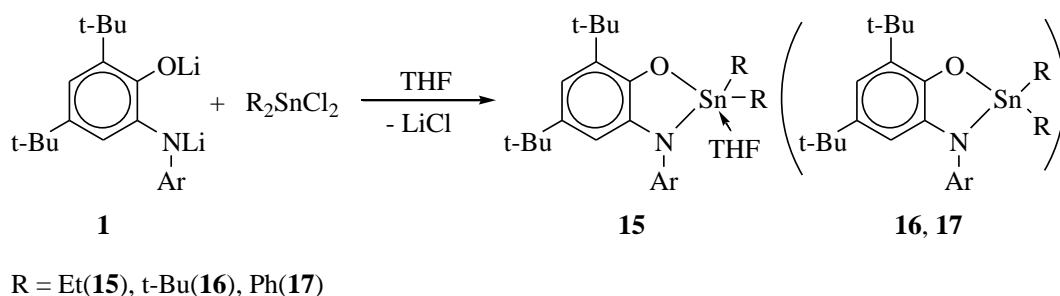


Схема 6.

При осуществлении данного процесса в неполярном углеводородном растворителе имеет место побочный окислительно-восстановительный процесс с окислением дианионных амидофенолятных лигандов до анион-радикальной формы. В случае $R = \text{Ph}$ это приводит к выделению парамагнитного комплекса **18** с препаративным выходом около 18% в расчете на исходное соединение **1** (схема 7).

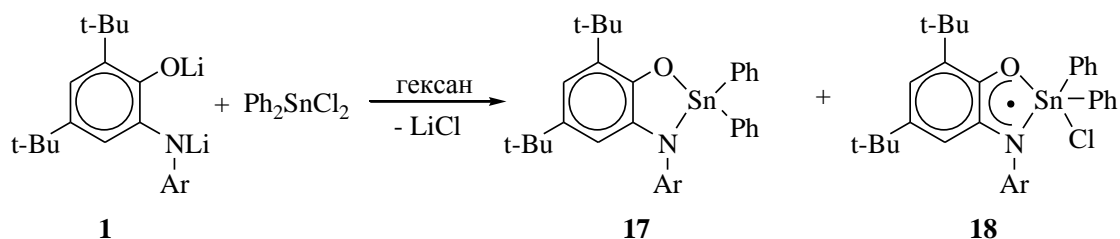


Схема 7.

Подобные хлорсодержащие анион-радикальные производные олова могут быть целенаправленно получены по обменным реакциям. Так, взаимодействие *o*-иминосемихинолята лития **2** с диэтилдихлоридом олова приводит к образованию устойчивого парамагнитного комплекса $(iSQ)SnEt_2Cl$ **19**. Производное **19** является первым примером устойчивого комплекса олова, содержащего редокс-активный лиганд в анион-радикальной форме. Молекулярное строение комплексов **15**, **18** и **19** подтверждено методом РСА.

Обменная реакция между амидофенолятом лития **1** и хлоридом олова(II) в ТГФ приводит к образованию димерного производного двухвалентного олова **20** (схема 8), для которого был выполнен РСА (рис 4). Станнилен **20** способен окислительно присоединять невосстановленный иминоквинон *imQ*. При этом, по аналогии с реакцией восстановления *imQ* амальгамой олова, состав продукта присоединения зависит от используемого растворителя. Так, взаимодействие *o*-амидофенолята олова(II) **20** и *imQ* в эквимольном соотношении в ТГФ приводит к бис-*o*-амидофеноляту олова(IV) **11** (схема 8). В толуоле же в результате этой реакции независимо от исходного соотношения реагентов раствор образуется комплекс **12** (схема 8).

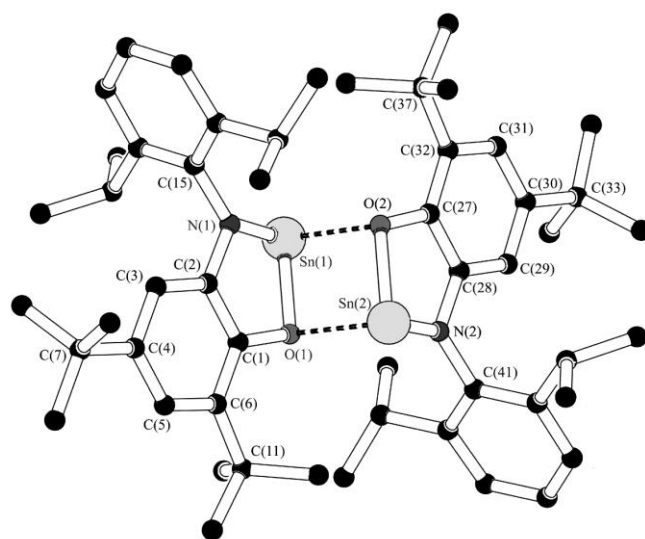


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса **20**.

Водородные атомы не показаны

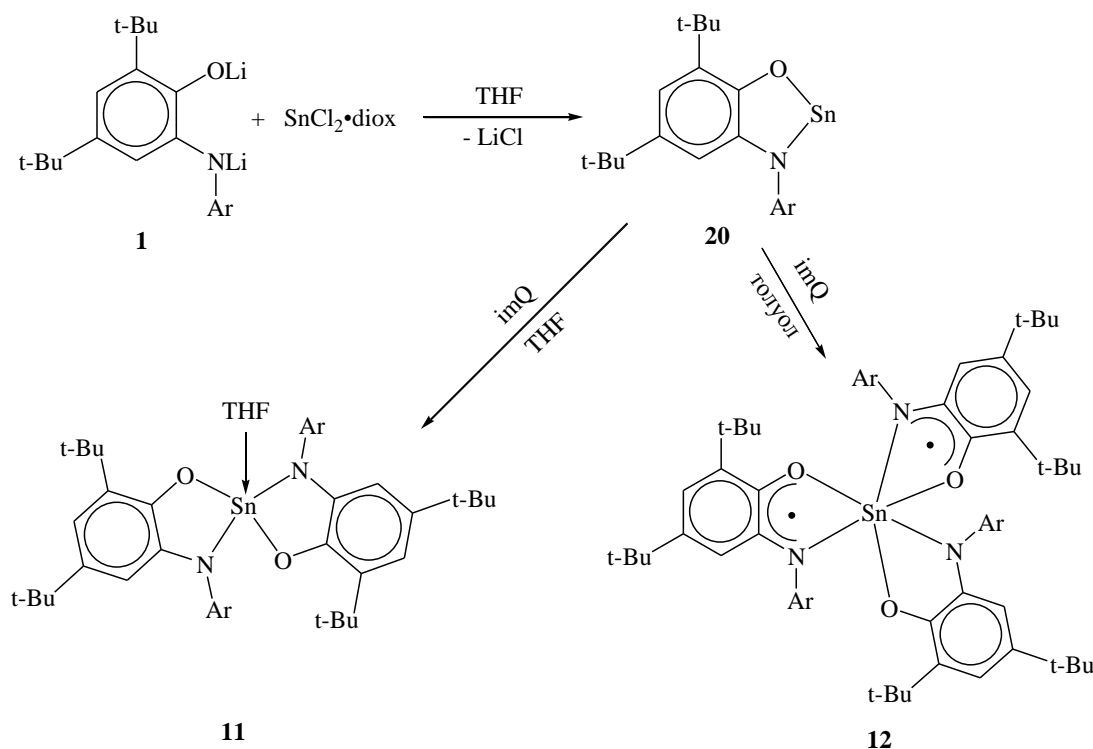


Схема 8.

2. Взаимодействие *o*-амидофенолятов олова с окислителями и радикальными частицами

При взаимодействии (*o*-амидофенолято)дифенилолова(IV) **17** с йодом, дигалогенидами ртути, перекисью бензоила, тетраметилтиурам дисульфидом и устойчивым свободным радикалом ТЕМПО в условиях ЭПР-эксперимента в спектрах ЭПР реакционной смеси наблюдались сигналы, свидетельствующие об образовании соответствующих *o*-иминосемихинолятных производных олова(IV) (схема 9).

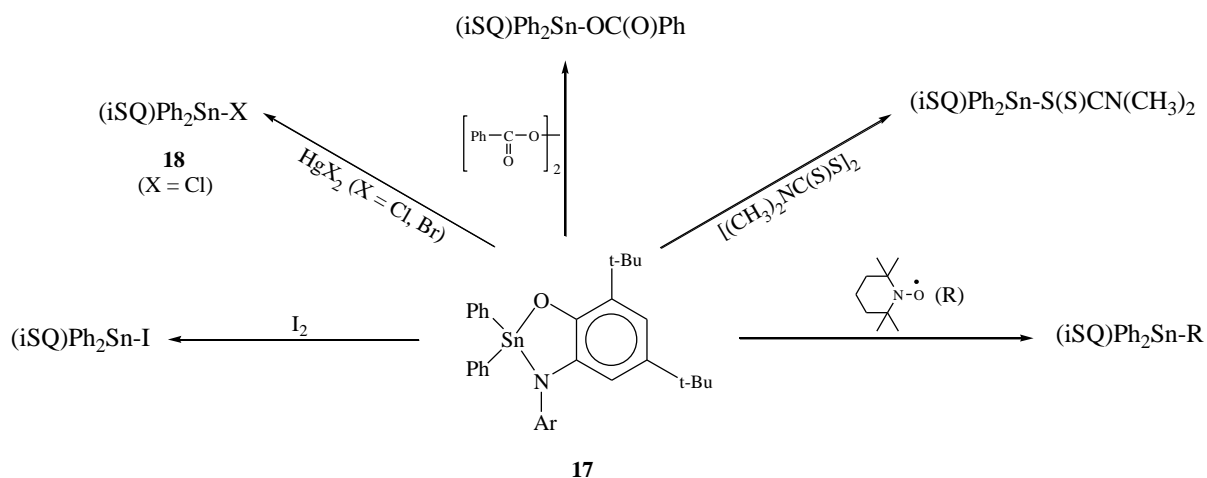


Схема 9.

В отличие от (*o*-амидофенолято)дифенилолова(IV) **17**, образующего при реакции с тетраметилтиурам дисульфидом анион-радикальный комплекс, станилен **20** в тех же условиях внедряется по S-S связи с образованием диамагнитного производного четырехвалентного олова **21** (схема 10). Строение комплекса **21** было исследовано методом РСА.

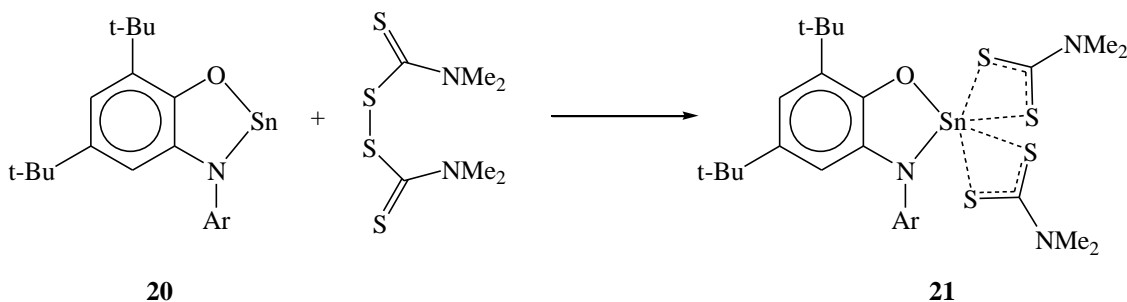


Схема 10.

Для сопоставления устойчивости анион-радикальных иминоквиноновых комплексов двух- и четырехвалентного олова было осуществлено взаимодействие гомолигандных амидофенолятов олова(II) **20** и олова(IV) **11** со стабильным 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксильным радикалом (феноксилем) R[•]. В результате взаимодействия бис-*о*-амидофенолята олова(IV) **11** с феноксилем в спектре ЭПР реакционной смеси пропадает сигнал исходного радикала и появляется новый сигнал, свидетельствующий об образовании соответствующего фенолятного комплекса (AP)(iSQ)SnR **22** (схема 11).

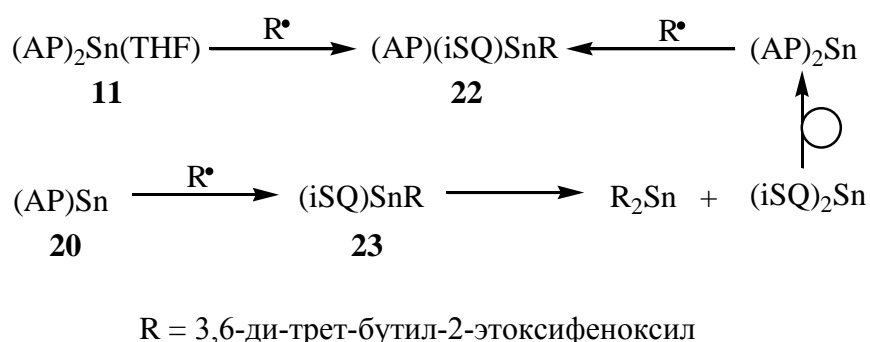


Схема 11.

Амидофенолят олова(II) **20** также реагирует с феноксильным радикалом, при этом спектр ЭПР реакционной смеси при комнатной температуре свидетельствует об образовании комплекса олова(IV) **22**. Однако при пониженной температуре на начальном этапе реакции удаётся зафиксировать спектр ЭПР, относящийся к новому парамагнитному производному олова(II) (iSQ)SnR **23**. Спектр характеризуется высоким значением константы СТВ с магнитными изотопами олова ($A_i(^{117, 119}\text{Sn})$ для **22** = 26.2 Э; $A_i(^{117, 119}\text{Sn})$ для **23** = 121.0 Э). Тот факт, что при более высоких температурах в ЭПР-спектре данной реакционной системы наблюдается сигнал, относящийся к комплексу олова(IV) **22** связан, вероятно, с последующей симметризацией станнилена **23**, приводящей к бис-*о*-амидофеноляту олова (схема 11). Дальнейшее взаимодействие **11** с феноксилем и приводит к образованию продукта **22**.

3. Диазобутадиеновые комплексы германия(II) и олова(II).

Диазобутадиены, являясь по сравнению с *o*-иминохинонами менее акцепторными лигандами, обеспечивают большую устойчивость анион-радикальных производных германия(II) и олова(II).

По обменной реакции хлорида олова(II) с диамидом лития ($i\text{-PrDAD})^2\text{-Li}_2$ был получен и выделен в индивидуальном состоянии новый диамидный комплекс двухвалентного олова ($i\text{-PrDAD})^2\text{-Sn}$ **24** (схема 12).

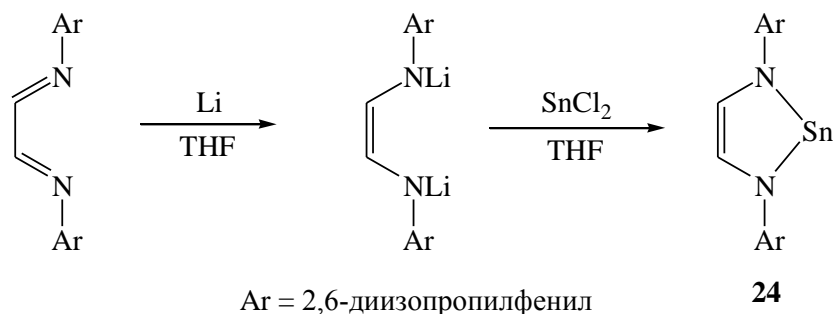
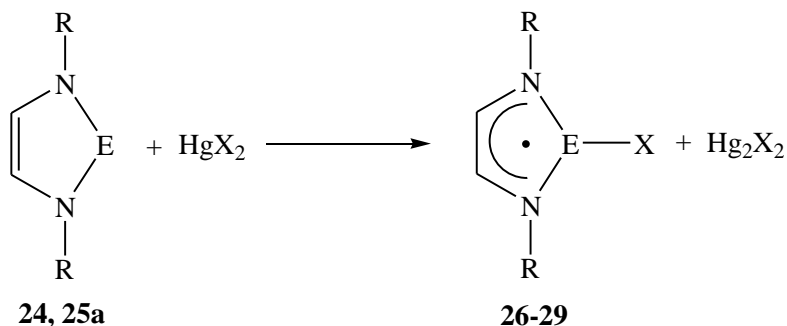


Схема 12.

Взаимодействие диамида олова **24**, а также диамида германия(II) ($t\text{-BuDAD})^2\text{-Ge}$ **25a** на основе *N,N'*-ди-*трет*-бутилзамещенного диазобутадиена $t\text{-BuDAD}^0$ с хлоридом или бромидом ртути(II) в толуоле приводит к появлению спектров ЭПР, свидетельствующих об образовании галогенсодержащих парамагнитных гермиленов ($t\text{-BuDAD})^-\text{GeCl}$ **26** и ($t\text{-BuDAD})^-\text{GeBr}$ **27** (рис. 5) и станниленов ($i\text{-PrDAD})^-\text{SnCl}$ **28** и ($i\text{-PrDAD})^-\text{SnBr}$ **29** (схема 13). Параметры спектров ЭПР приведены в таблице 1.



E = Sn(**24, 28, 29**), Ge(**25a, 26, 27**)

R = *t*-Bu (**25a, 26, 27**), 2,6- $i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**24, 28, 29**)

X = Cl(**26, 28**), Br(**27, 29**)

Схема 13.

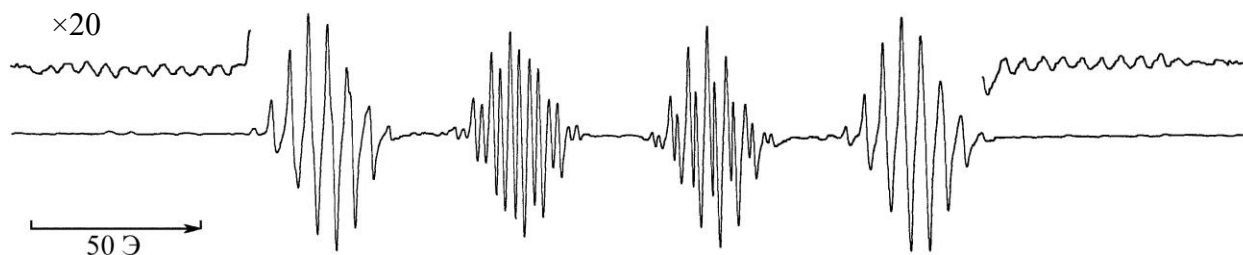


Рис. 4. Спектр ЭПР комплекса **27** в толуоле при 290 К.

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР комплексов **26-35** в толуоле при 290 К. A_i в Э.

Комплекс	g_i	$A_i(2^1\text{H})$	$A_i(2^{14}\text{N})$	$A_i(^{73}\text{Ge})$	$A_i(^{117}\text{Sn}),$ $A_i(^{119}\text{Sn})$	$A_i(^{35}\text{Cl}),$ $A_i(^{37}\text{Cl})$	$A_i(^{79}\text{Br}),$ $A_i(^{81}\text{Br})$	$A_i(^{95,97}\text{Mo})$	$A_i(\text{H}_R)$
26	2.0023	5.7	5.7	14.3		11.4 9.5			
27	2.0031	5.5	5.7	15.6			55.1 59.4		
28	1.9997	5.8	5.8		143.6 152.0	5.5 4.6			
29	2.0011	5.8	5.8		115.2 120.5		26.9 29.1		
30	1.9983	4.8	5.7		215.0, 225.0			0.8	
31	1.9964	5.2	5.4		206.5, 216.0				
32	1.9999	6.0	6.0		136.9 143.1				
33	1.9997	5.9	5.9		163.5 171.0				
34	1.9990	5.7	5.7		124.3, 130.0				
35a	2.0015	5.6	5.6	15.4					
35b	2.0015	5.6	5.6	15.3					
35c	2.0017	5.5	5.5	11.8					
35d	2.0013	5.5	5.5	12.7					
35e	2.0015	5.7	5.7	14.2					2.3
35f	2.0016	5.7	5.7	14.3					4.5 2.8 4.0

Станнилен **24** способен присоединять свободные радикалы различной природы, при этом образуются соответствующие парамагнитные производные олова(II) (схема 14).

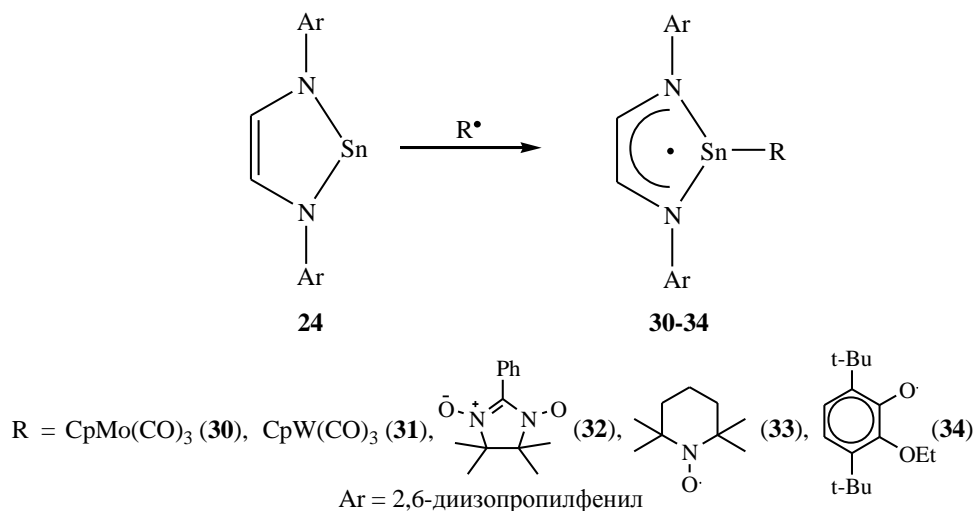


Схема 14.

Гермилены $(^{\text{R}}\text{DAD})^{2-}\text{Ge}$ **25(a-f)** взаимодействуют с 3,6-ди-*трет*-бутил-2-этоксифеноксильным радикалом аналогично диамиду олова **24** с образованием парамагнитных комплексов германия(II) **35(a-f)**. Параметры спектров ЭПР комплексов **30-35** приведены в таблице 1. Спектр ЭПР комплекса **35a** показан на рис. 5.



Рис. 5. Спектр ЭПР комплекса **35a** в толуоле при 290 К.

Следует отметить, что совокупность малой ширины линии и большие значения величины $A_i(^{73}\text{Ge})$ для производных **35(a-f)** предоставляют редкую возможность отчетливо наблюдать в спектрах ЭПР СТС на магнитном изотопе германия (рис. 5).

Продукты взаимодействия диамидов германия и олова с феноксилом характеризуются наибольшей устойчивостью в ряду исследованных парамагнитных гермиленов и станиленов соответственно. Спектры ЭПР соединений **34** и **35a** в растворе толуола удается наблюдать при 290 К в течение двух суток и двух месяцев соответственно. После исчезновения сигналов в спектрах ЭПР растворов комплексов **34** и **35a** был проведен анализ реакционных смесей методом ЯМР. Последний показал, что в результате превращения соединений **35a** и **34** в эквимольных соотношениях образуются соответственно диамиды металлов **25a** и **24**, диазабутадиены ${}^{t\text{-Bu}}\text{DAD}^0$ и ${}^{i\text{-Pr}}\text{DAD}^0$, а также новые дифенолятные производные германия(II) **36** и олова(II) **37** (схема 15).

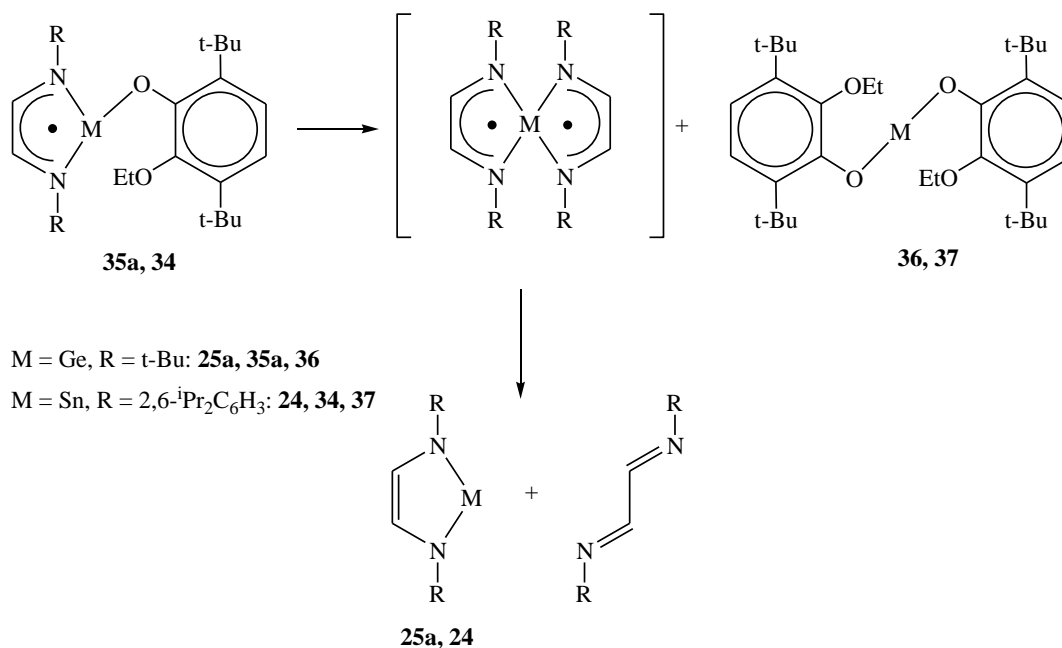


Схема 15.

Подобные превращения могут быть объяснены симметризацией соединений **35a** и **34** с образованием соответственно комплексов **36** и **37**, а также спироциклических гермилена и станилена, содержащих по два анион-радикальных лиганда на основе соответствующих диазабутадиенов. Последние, согласно квантово-химическим расчетам,

энергетически не выгодны и претерпевают разложение на соответствующие диамиды металлов и диазабутадиены.

Комплексы **36** и **37** были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Выводы.

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы 19 комплексов олова и германия на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*о*-иминобензохинона. Молекулярная структура тринадцати из них определена рентгеноструктурным анализом.
2. Показано, что наличие объёмного 2,6-ди-*изо*-пропилфенильного заместителя при атоме азота *о*-иминохинона позволяет получать комплексы германия и олова, характеризующиеся по сравнению с соответствующими *о*-хиноновыми производными более низкими координационными числами.
3. На примере комплексов четырехвалентного германия показана возможность трансформирования *о*-амидофенолятного лиганда в *о*-аминофенолятную и *о*-иминосемихинолятную формы в координационной сфере металла.
4. Показано, что окисление *о*-амидофенолятов германия и олова кислородом воздуха приводит к *о*-иминосемихинолятным оксо-комплексам.
5. Впервые показана возможность получения стабильных парамагнитных алкильных и арильных комплексов олова(IV), содержащих анион-радикальный *о*-иминосемихинолятный лиганд.
6. Установлено, что *о*-амидофенолят дифенилолова(IV) фиксирует разнообразные свободные короткоживущие и стабильные радикалы с образованием *о*-иминосемихинолятов олова(IV).

7. Генерированы и исследованы методом ЭПР в растворе новые парамагнитные производные германия(II) и олова(II), содержащие анион-радикальные лиганды на основе *N,N'*-замещенных диазабутадиенов. Впервые синтезированы и охарактеризованы новые диамиды и бис-феноляты германия(II) и олова(II).

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Абакумов Г.А. Новые парамагнитные производные N-гетероциклических гермиленов. ЭПР-исследование / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.В. Пискунов, И.А. Айвазьян, Н.О. Дружков // Доклады академии наук. - 2005. - Т. 404. - № 4. - С. 189-192.
2. Piskunov A.V. New paramagnetic N-heterocyclic stannylene: An EPR study / A.V. Piskunov, I.A. Aivaz'yan, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // J. Organomet. Chem. - 2006. - V. 691. - N. 8. - P. 1531-1534.
3. Piskunov A.V. New tin(II) and tin(IV) amidophenolate complexes / A.V. Piskunov, I.A. Aivaz'yan, G.K. Fukin, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Inorg. Chem. Commun. - 2006. - V. 9. - N. 6. - P. 612-615.
4. Пискунов А.В. Взаимодействие оловоорганических хлоридов R_2SnCl_2 ($R = Et, Bu^t, Ph$) с 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*о*-амидофенолятом лития. Синтез и строение *о*-иминохиноновых комплексов олова(IV) / А.В. Пискунов, И.А. Айвазьян, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, О.В. Кузнецова, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов // Изв. АН СССР. - Сер. хим. - 2007. - № 2. - С. 261 - 266.
5. Piskunov A.V. New germanium complexes containing ligands on basis of 4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-diisopropylphenyl)-*о*-iminobenzoquinone in different redox states / A.V. Piskunov, I.A. Aivaz'yan, A.I. Poddel'sky, G.K. Fukin, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Eur. J. Inorg. Chem. - 2008. - N. 9. - P. 1435-1444.

6. Айвазьян И.А. Новые парамагнитные диамидные комплексы германия(II) и олова(II) / И.А. Айвазьян, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов // X Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докл. “Голубая Ока”, 2005. - С. 166.
7. Aivaz'yan I.A. New *o*-iminobenzoquinonato complexes of the group 13, 14 elements / I.A. Aivaz'yan, A.V. Piskunov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // International Conference “From molecules towards materials”: Abstracts. Nizhny Novgorod, 2005. - P1.
8. Piskunov A.V. New paramagnetic complexes of divalent group 14 elements / A.V. Piskunov, A.V. Lado, I.A. Aivaz'yan, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // International Conference “From molecules towards materials”: Abstracts. Nizhny Novgorod, 2005. – P90.
9. Айвазьян И.А. Новые комплексы олова и германия, содержащие лиганды на основе пространственно-затрудненного *o*-иминобензохинона / И.А. Айвазьян, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов // XI Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докл. “Татинец”, 2006. - С. 115.
10. Пискунов А.В., Моно- и бирадикальные комплексы тяжелых аналогов карбенов / А.В. Пискунов, А.В. Лад, И.А. Айвазьян, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов // III Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тез. докл., Иваново, 2006. - С. 12.
11. Пискунов А.В. Новые комплексы двухвалентных германия, олова и свинца с парамагнитными лигандами / А.В. Пискунов, А.В. Лад, И.А. Айвазьян, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов // Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности»: Тез. докл., С.-Петербург, 2006. - С. 190-191.
12. Айвазьян И.А. *o*-Семихинониминные и *o*-амидофенолятные комплексы германия и олова. Синтез строения и свойства / И.А. Айвазьян, А.В. Пискунов, А.И.

- Поддельский, Г.К. Фукин, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов // Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности»: Тез. докл., С.-Петербург, 2006. - С. 684-685.
13. Котова И.Н. Комплексы олова с анион-радикалом и дианионом *o*-иминобензохинона / И.Н. Котова, И.А. Айвазьян // Десятая конференция молодых ученых-химиков: Тез. докл., Нижний Новгород, 2007. - С. 30.
14. Айвазьян И.А. Новые *o*-семихинониминные и *o*-амидофенолятные производные кремния, германия и олова. Синтез, строение и свойства / И.А. Айвазьян, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл., Украина. Одесса, 2007. - С. 267.
15. Пискунов А.В. *o*-Иминобензохиноны – новые перспективные лиганды в координационной химии переходных металлов / А.В. Пискунов, И.А. Айвазьян, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл., Украина. Одесса, 2007. - С. 213-214.

Автор выражает благодарность за помощь в эксперименте:

Спектроскопия ЭПР – **к.х.н. Пискунову А. В. (ИМХ РАН);**

ИК-спектроскопия – **к.х.н. Абакумовой Л. Г. (ИМХ РАН),**

к.х.н. Кузнецовой О. В. (ИМХ РАН);

Спектроскопия ЯМР – **к.х.н. Курскому Ю. А. (ИМХ РАН),**

к.х.н. Шавырину А. С. (ИМХ РАН);

Рентгеноструктурный анализ – **к.х.н. Фукину Г. К. (ИМХ РАН),**

Баранову Е. В. (ИМХ РАН),

д.х.н. Романенко Г.В. (МТЦ СО РАН, г. Новосибирск),

Dr. Markus Hummert (TU, Berlin);

Магнетохимические измерения – **д.х.н. Икорскому В. Н. (МТЦ СО РАН, г. Новосибирск),**

Богомякову А. С. (МТЦ СО РАН, г. Новосибирск);

Элементный анализ - **Конкиной Т.Н, Захаровой Р.П., Чулковой Т.И (ИМХ РАН).**