

УДК 546.814:547.56.4:544.653:547.304.2

## КОМПЛЕКСЫ $R_2Sn(IV)L$ С O,N,O'-ДОНОРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, РЕДОКС-СВОЙСТВА

© 2023 г. И. В. Смолянинов<sup>1,\*</sup>, Д. А. Бурмистрова<sup>1</sup>, Н. П. Поморцева<sup>1</sup>, Ю. К. Воронина<sup>2</sup>, А. И. Поддельский<sup>3</sup>, Н. Т. Берберова<sup>1</sup>, И. Л. Еременко<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 17.08.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы новые комплексы олова(IV) с O,N,O'-донорными основаниями Шиффа ( $L^1H_2-L^4H_2$ ) вида  $(L^n)SnR_2$  ( $R = Ph$  (I–III), Et (IV–VII)). Молекулярное строение соединений I–III, VI и VII в кристаллическом виде установлено методом РСА (CIF files CCDC № 2181140 (I), 2181142 (II), 2181143 (III ·  $CH_3CN$ ), 2181141 (VI), 2181139 (VII)). Комплексы олова I–III и VI являются моноядерными пятикоординационными. Комплекс VII в кристаллическом виде формирует димеры путем попарного мостикового связывания между атомами кислорода и олова моноядерных фрагментов. Редокс-активный лиганд в полученных соединениях находится в виде дианиона — имино-бис-фенолята. Изучены электрохимические свойства свободных лигандов и комплексов I–VII. В случае соединений I, II, IV и V с *трет*-бутильными заместителями в редокс-активном лиганде впервые электрохимически зафиксировано образование относительно устойчивых монокаатионных и моноанионных форм. Присутствие электроактивной нитрогруппы приводит к дестабилизации окисленных форм комплексов и обуславливает появление дополнительного пика в катодной области. Величины энергетической щели между граничными редокс-орбиталями определены электрохимическим и спектральным методами. Полученные показатели имеют близкие значения и варьируются в диапазоне 2.43–2.68 эВ.

**Ключевые слова:** комплексы олова(IV), редокс-активные основания Шиффа, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, редокс-превращения

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600266, **EDN:** CUJMHD

Рациональный дизайн новых комплексных соединений и всестороннее изучение их свойств в настоящее время является основой для поиска и выявления соединений-платформ, используемых при создании полезных материалов. Основания Шиффа относят к одним из простых и доступных лигандов для создания многоцентровых молекул. Подобного типа соединения, содержащие редокс-активные фенольные, пирокатахиновые, ферроценильные фрагменты и их комбинации, характеризуются выраженной биологической активностью [1–3] и широко используются в координационной химии [4–7]. Комплексы на основе лигандов данного класса находят применение в катализе [8, 9], в химии функциональных материалов, обладающих полезными механическими, термическими, химическими или оптоэлектронными свойствами [10–12]. С точки зрения медицинской и фармацевтической химии эти соединения привлекают внимание как противовирусные, противо-

грибковые, противомикробные, противотуберкулезные, противоопухолевые агенты [13–16].

Соединения олова(II/IV), содержащие редокс-активные лиганды [17–20], могут рассматриваться как потенциальные компоненты в молекулярной электронике, спинтронике, основа для создания литиевых источников тока, солнечных батарей и магнитоактивных материалов. Способность редокс-активных лигандов обратно изменять степень окисления, находясь в координационной сфере металла, представляет особый интерес для химии различных производных непереходных элементов. Это связано с тем фактом, что такие металлы, как правило, не имеют большого числа доступных редокс-состояний.

Применение O,N,O'-донорных оснований Шиффа в сочетании с металлоорганическими производными олова(IV) приводит к образованию комплексных соединений, способных уве-

личивать число доступных редокс-форм за счет изменения степени окисления/восстановления лиганда. Отличительной чертой таких комплексов является отсутствие необходимости вовлечения металла, поскольку лиганд может выполнять функцию резервуара электронов, что позволяет расширить границы применения металлов основных подгрупп. Дзамещенные органические производные олова(IV) оказались подходящими по размеру хелатирующими центрами для триденатных оснований Шиффа на основе салицилового альдегида. Подобного типа объекты могут использоваться в качестве легко настраиваемой мультихромной системы, которая может быть достаточно лабильной за счет варьирования заместителей в ароматических кольцах лиганда или органических групп при атоме олова(IV) [21]. Данный подход находит применение при создании соединений, характеризующихся люминесцентной, флуоресцентной активностью [22].

Наряду со специфическими оптическими свойствами, комплексы олова(IV) с основаниями Шиффа относят к перспективным объектам в неорганической медицинской химии в виду их антимикробной, антипролиферативной, противоопухолевой, активности [23–25]. Модулирование биологических свойств возможно за счет сочетания оловоорганического фрагмента с основаниями Шиффа, содержащими антиоксидантные фенольные группы, что приводит к балансу антиоксидантной, протекторной функций и цитотоксичности [26]. Анализ литературных данных выявил достаточно большое количество соединений олова(IV), содержащих триденатные O,N,O'-донорные основания Шиффа [27–34]. Среди соединений, описанных в литературе, отсутствуют комплексы с основаниями Шиффа с пространственно-затрудненными *трет*-бутильными группами и электроноакцепторными заместителями в ароматических кольцах. В связи с этим целью настоящей работы является синтез новых комплексов олова(IV) с редокс-активными O,N,O'-донорными основаниями Шиффа, изучение их строения, электрохимических и спектральных свойств. Используемые в работе лиганды  $L^1H_2-L^4H_2$ , полученные при конденсации 3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензальдегида с *о*-аминофенолами, способны при взаимодействии с металлоорганическими производными олова(IV) формировать устойчивые комплексные соединения. Присутствие в структуре лигандов заместителей, стабилизирующих различные редокс-состояния, позволяет с привлечением электрохимических методов зафиксировать окисленные/восстановленные формы комплексов, оценить их устойчивость, определить величину энергетической щели между граничными редокс-орбиталями.

Цель настоящей работы – синтез новых комплексов олова(IV) с O,N,O'-донорными основаниями Шиффа ( $L^1H_2-L^4H_2$ ) вида  $(L^n)SnR_2$  ( $R = Ph$  (I–III), Et (IV–VII)), установление их молекулярного строения, изучение электрохимических превращений свободных лигандов и комплексов, исследование спектральных свойств и оценка величины энергетической щели между граничными редокс-орбиталями.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие реактивы  $Ph_2SnCl_2$  (Aldrich, 96%),  $Et_2SnCl_2$  (Aldrich, 98%), 3,5-ди-*трет*-бутилсалициловый альдегид (Acros Organics, 99%), 2-амино-4-*трет*-бутилфенол (Alfa Aesar, 97%), 2-амино-4-хлор-6-нитрофенол (Aldrich, 97%), 6-амино-2,4-дихлор-3-метилфенола гидрохлорид (Fluka, 97%), *n*-тетрабутиламмония перхлорат ( $Bu_4NClO_4$ ) (Alfa Aesar, 99%) применялись без дополнительной очистки. 4,6-Ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенол получали по известной методике [35]. Используемые в работе растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам [36].

Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE HD 400 с частотой 400 МГц ( $^1H$ ) и 100 МГц ( $^{13}C$ ), внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворитель  $CDCl_3$ . ИК-спектры регистрировали на Фурье-ИК спектрометре ФСМ 1201 в таблетках KBr в области 400–4000  $cm^{-1}$ . Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на масс-спектрометре Bruker UHR-TOF Maxis™ (ESI). Элементный анализ проводили на анализаторе The Euro EA 3000 (C,H,N). Спектры электронного поглощения (ЭСП) регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-104 (диапазон 300–600 нм) при комнатной температуре. Измерение электрохимических потенциалов исследуемых соединений проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата “IPC-prg” в ацетонитриле, в среде аргона. Рабочий электрод – стационарный стеклоуглеродный (СУ) с диаметром 2 мм, вспомогательный электрод – платиновая пластина ( $S = 18$  мм<sup>2</sup>). Электрод сравнения (Ag/AgCl/KCl) с водонепроницаемой диафрагмой. Концентрация соединений составляла 0.003 моль/л. Число электронов, переносимых в ходе электродного процесса, оценивали относительно стандарта – ферроцена. Скорость развертки потенциала 0.2 В с<sup>-1</sup>. Фоновый электролит – 0.1 М *n*- $Bu_4NClO_4$ .

Микроэлектролиз  $L^1H_2$ ,  $L^2H_2$ , комплекса VI проводили с помощью потенциостата VersaSTAT на стационарных платиновых электродах – пластина площадью 30 мм<sup>2</sup> в бездиафрагменной трехэлектродной ячейке объемом 2 мл при потен-

циале 1.15–1.4 В (время проведения электролиза – 1.5 ч). В качестве электрода сравнения использовали (Ag/AgCl/KCl) электрод с электропроводной водонепроницаемой диафрагмой. В предварительно деаэрированную электрохимическую ячейку, содержащую раствор фонового электролита (0.1 М  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ ), вносили  $\text{L}^2\text{H}_2$  (MeCN),  $\text{L}^1\text{H}_2$ , комплекс VI ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Концентрация исследуемых соединений в электрохимической ячейке составляла 0.003 моль/л.

**Синтез оснований Шиффа  $\text{L}^1\text{H}_2$ – $\text{L}^4\text{H}_2$**  проводили при взаимодействии 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида (4 ммоль) с соответствующими *о*-аминофенолами (4 ммоль) в метаноле (20 мл). К раствору бензальдегида прикапывали раствор *о*-аминофенола в течение 30 мин, затем раствор кипятили с обратным холодильником в среде инертного газа (аргон) 5 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Образующийся в результате осадок отфильтровывали и сушили в вакууме.

2,4-Ди-*трет*-бутил-6-(((5-*трет*-бутил)-2-гидроксибензил)имино)метил)фенол ( $\text{L}^1\text{H}_2$ ). Выход 0.83 г, 2.2 ммоль (55%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3529, 3060, 2964, 2910, 2870, 1615, 1581, 1500, 1469, 1435, 1392, 1364, 1326, 1270, 1249, 1218, 1202. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400 МГц;  $\delta$ , м.д.): 1.36 (с., 9H, *t*-Bu), 1.37 (с., 9H, *t*-Bu), 1.49 (с., 9H, *t*-Bu), 5.71 (ш.с., 1H, OH), 6.97 (д.,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.15 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.25 (д.д.,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Гц,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.31 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.51 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.72 (с., 1H, CH=N), 12.98 (ш.с., 1H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 100 МГц;  $\delta$ , м.д.): 29.40, 31.45, 31.55, 34.23, 34.38, 35.10, 115.07, 115.23, 118.50, 125.32, 127.20, 128.59, 135.20, 137.09, 141.12, 144.00, 147.41, 157.73, 164.83.

Найдено  $m/z$ : 380.2599  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Для  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{NO}_2$  вычислено  $m/z$ : 380.2595.

2,4-Ди-*трет*-бутил-6-((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси-бензелиден)амино)фенол ( $\text{L}^2\text{H}_2$ ). Выход 1.10 г, 2.5 ммоль (62%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3519, 3458, 2957, 2907, 2866, 1615, 1584, 1481, 1468, 1440, 1413, 1392, 1361, 1331, 1271, 1250, 1219, 1200. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 1.35 (с., 9H, *t*-Bu), 1.36 (с., 9H, *t*-Bu), 1.46 (с., 9H, *t*-Bu), 1.48 (с., 9H, *t*-Bu), 6.23 (ш.с., 1H, OH), 7.02 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.28 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.30 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.50 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.70 (с., 1H, CH=N), 12.69 (ш.с., 1H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 29.40, 29.50, 31.45, 31.62, 34.25, 34.59, 35.05, 35.71, 112.66, 118.63,

123.01, 127.27, 128.70, 135.39, 135.77, 137.25, 141.30, 142.47, 146.12, 157.55, 164.63.

Найдено  $m/z$ : 438.3358  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Для  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{NO}_2$  вычислено  $m/z$ : 438.3367.

2,4-Ди-*трет*-бутил-6-(((5-хлоро-2-гидрокси-3-нитрофенил)имино)метил)фенол ( $\text{L}^3\text{H}_2$ ). Выход 1.14 г, 2.8 ммоль (62%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3225, 3082, 2961, 2910, 2870, 1620, 1597, 1580, 1522, 1470, 1435, 1408, 1363, 1310, 1248, 1202. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 1.33 (с., 9H, *t*-Bu), 1.48 (с., 9H, *t*-Bu), 7.24 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.47 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.52 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.01 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.74 (с., 1H, CH=N), 10.87 (с., 1H, OH), 13.24 (уш.с., 1H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 29.38, 31.39, 34.20, 35.16, 117.90, 121.24, 124.88, 127.18, 127.26, 129.51, 134.25, 137.48, 140.83, 140.99, 148.11, 158.86, 166.65.

Найдено, %: C 62.18; H 6.47; N 7.01. Для  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_4$  вычислено, %: C 62.30; H 6.22; N 6.92.

2,4-Ди-хлор-6-((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензелиден)амино)-3-метилфенол ( $\text{L}^4\text{H}_2$ ). Выход 1.14 г, 2.8 ммоль (70%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3515, 3532, 3008, 2961, 2910, 2869, 1613, 1580, 1470, 1434, 1395, 1373, 1361, 1334, 1295, 1273, 1251, 1229, 1202. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 1.33 (с., 9H, *t*-Bu), 1.47 (с., 9H, *t*-Bu), 2.48 (с., 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.97 (уш.с., 1H, OH), 7.17 (с., 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_1$ ), 7.24 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.49 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.70 (с., 1H, CH=N), 12.93 (уш.с., 1H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 17.69, 29.39, 31.41, 34.21, 35.12, 117.86, 118.18, 121.96, 125.95, 127.26, 129.03, 132.95, 134.62, 137.24, 141.08, 144.61, 158.21, 165.50.

Найдено  $m/z$ : 408.1498  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Для  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{NO}_2$  вычислено  $m/z$ : 408.1492.

**Синтез комплексов олова ( $\text{L}$ ) $\text{SnR}_2$  (I–VII).** К раствору основания Шиффа (0.3 ммоль) в ацетонитриле (3 мл) добавляли 1 экв.  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  (0.3 ммоль) в 2 мл ацетонитрила, раствор деаэрировали аргоном (5 мин), затем вносили 2 экв. триэтиламина. При взаимодействии бледно-желтых растворов оснований Шиффа с солями олова(IV) в присутствии основания реакционная среда приобретала оранжево-красное окрашивание. Полученный раствор оставляли на 3 сут при комнатной температуре. Образующиеся кристаллические осадки в случае комплексов I, II, VI, VII отфильтровывали, промывали холодным метанолом и высушивали в вакууме. Для соединений III и VI реакционную смесь упаривали до 2 мл и охлаждали при 5°C в течение 24 ч. Формирующиеся кристал-

лические осадки отфильтровывали, промывали холодным метанолом и высушивали в вакууме.

**(L<sup>1</sup>)SnPh<sub>2</sub> (I).** Выход красно-оранжевых кристаллов 0.094 г (48%). ИК (KBr;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3069, 3057, 2954, 2903, 2867, 1608, 1591, 1555, 1532, 1500, 1487, 1459, 1431, 1382, 1361, 1309, 1301, 1275, 1251, 1232, 1200.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.36 (с., 18 H, *t*-Bu), 1.54 (с., 9 H, *t*-Bu), 7.03 (д., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.12 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.29 (д.д., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.34 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.35–7.44 (м., 6 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.62 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.87–7.93 (м., 4H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 77 Гц), 8.72 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 62.5 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 29.90, 31.24, 31.62, 34.08, 34.32, 35.45, 110.90, 117.21, 117.95, 127.10, 128.50 (*J*(C,Sn) = 86.0/83.0 Гц), 129.53, 130.02 (*J*(C,Sn) = 17.2 Гц), 130.38, 132.42, 136.45 (*J*(C,Sn) = 55.4 Гц), 139.01, 139.55, 140.22, 140.94, 156.44, 162.14, 167.46.

Найдено, *m/z*: 654.2377 [M + H]<sup>+</sup>. Для C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>2</sub>Sn вычислено, *m/z*: 654.2396.

**(L<sup>2</sup>)SnPh<sub>2</sub> (II).** Выход оранжевых кристаллов 0.120 г (56%).

ИК (KBr;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3069, 3057, 2995, 2962, 2905, 2868, 1608, 1592, 1555, 1543, 1476, 1459, 1429, 1382, 1360, 1312, 1300, 1278, 1260, 1231, 1201.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.36 (с., 18 H, *t*-Bu), 1.55 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.56 (с., 9 H, *t*-Bu), 7.10 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.23 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.31 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.33–7.44 (м., 6 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.61 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.89–7.95 (м., 4H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 77 Гц), 8.67 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 62.2 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 29.60, 29.98, 31.28, 31.67, 34.08, 34.52, 35.29, 35.48, 108.72, 117.36, 123.98, 128.36 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 85.2/82.2 Гц), 129.55, 129.87 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 16.9 Гц), 130.31, 132.12, 136.52 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 54.8 Гц), 137.97, 138.34, 138.89, 140.82, 140.88, 155.24, 162.27, 167.27.

Найдено, *m/z*: 710.2379 [M + H]<sup>+</sup>. Для C<sub>41</sub>H<sub>52</sub>NO<sub>2</sub>Sn вычислено, *m/z*: 710.3023.

**(L<sup>3</sup>)SnPh<sub>2</sub> (III).** Выход красных кристаллов 0.100 г (50%).

ИК (KBr;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3053, 2963, 2907, 2868, 1612, 1588, 1556, 1523, 1460, 1432, 1423, 1403, 1389, 1344, 1315, 1252, 1221, 1200.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.34 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.56 (с., 9 H, *t*-Bu), 7.11 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.36–7.48 (м., 6 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.47 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.73 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.92 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.88–7.94 (м., 4H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 80.6 Гц), 8.66 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 54.8 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 29.91, 31.06, 34.15, 35.55, 117.14, 119.25, 119.51, 124.54, 128.95 (*J*<sub>H,Sn</sub> = 89.3/86.2 Гц), 130.25, 130.70 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 17.6 Гц), 134.96, 136.25, 136.36 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 57.8 Гц), 138.38, 138.45, 140.30, 141.54, 153.28, 165.15, 169.00.

Найдено, *m/z*: 699.1010 [M + Na]<sup>+</sup>. Для C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>ClN<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>Sn вычислено, *m/z*: 699.1043.

**(L<sup>1</sup>)SnEt<sub>2</sub> (IV).** Выход красно-оранжевого мелкокристаллического порошка 0.100 г (60%).

ИК (KBr;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3027, 2952, 2869, 1612, 1586, 1545, 1530, 1490, 1461, 1425, 1406, 1384, 1360, 1328, 1279, 1255, 1232, 1197.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.27 (т., <sup>3</sup>J(H,H) = 7.9 Гц, 6 H, Me), 1.33 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.35 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.31–1.36 (м., 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.41 (с., 9 H, *t*-Bu), 6.80 (д., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.06 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.22 (д.д., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.32 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.50 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.67 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 50.9 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 9.53, 13.82 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 1046 Гц), 29.37, 31.27, 31.66, 34.05, 34.30, 35.24, 110.94, 117.04, 117.53, 126.76, 128.94, 130.86, 131.79, 138.23, 139.08, 140.90, 157.04, 161.95, 167.51.

Найдено, *m/z*: 558.2382 [M + H]<sup>+</sup>. Для C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>2</sub>Sn вычислено, *m/z*: 558.2394.

**(L<sup>2</sup>)SnEt<sub>2</sub> (V).** Выход красного порошка 0.090 г (49%).

ИК (KBr;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2994, 2927, 2906, 2867, 1611, 1589, 1558, 1531, 1477, 1461, 1444, 1430, 1420, 1384, 1361, 1323, 1303, 1280, 1254, 1233, 1200.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.28 (т., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Гц, 6 H, Me), 1.33 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.35 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.34–1.38 (м., 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.41 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.43 (с., 9 H, *t*-Bu), 7.04 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.20 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.23 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.47 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.62 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 50.9 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 9.55, 13.20 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 1200 Гц), 29.17, 29.38,

31.30, 31.73, 34.04, 34.48, 35.22, 35.24, 108.74, 117.25, 123.53, 128.82, 130.78, 131.21, 137.23, 138.00, 140.81, 156.06, 161.74, 167.02.

Найдено,  $m/z$ : 614.2995  $[M + H]^+$ . Для  $C_{33}H_{52}NO_2Sn$  вычислено,  $m/z$ : 614.3021.

**(L<sup>3</sup>)SnEt<sub>2</sub> (VI).** Выход желтого мелкокристаллического порошка 0.088 г (50%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3111, 3078, 2957, 2906, 2870, 1608, 1585, 1556, 1532, 1521, 1477, 1407, 1386, 1360, 1341, 1314, 1252, 1196.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.27 (т., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Гц, 6 H, Me), 1.31 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.40 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.53 (кв., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Гц, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.05 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.45 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.59 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.88 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.62 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J(H,Sn) = 44.0 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 9.37, 14.81, 29.32, 31.05, 34.09, 35.27, 116.89, 118.60, 119.47, 124.31, 129.50, 134.29, 137.01, 137.97, 139.46, 141.54, 154.39, 164.80, 169.17.

Найдено,  $m/z$ : 603.1020  $[M + Na]^+$ . Для  $C_{25}H_{33}ClN_2NaO_4Sn$  вычислено,  $m/z$ : 603.1041.

**(L<sup>4</sup>)SnEt<sub>2</sub> (VII).** Выход оранжевого мелкокристаллического порошка 0.125 г (72%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2954, 2907, 2865, 1612, 1591, 1572, 1552, 1528, 1449, 1425, 1400, 1385, 1330, 1300, 1253, 1231, 1200.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.25 (т., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Гц, 6 H, Me), 1.31 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.40 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.44–1.56 (м., 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.45 (м., 1 H, CH<sub>3</sub>), 7.02 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.28 (с., 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>1</sub>), 7.53 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.61 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным рас-

щеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 47.5 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 9.39, 14.77, 17.91, 29.34, 31.14, 34.03, 35.24, 113.05, 116.82, 120.83, 123.76, 129.17, 130.67, 132.89, 134.32, 138.70, 141.10, 154.59, 162.99, 168.19.

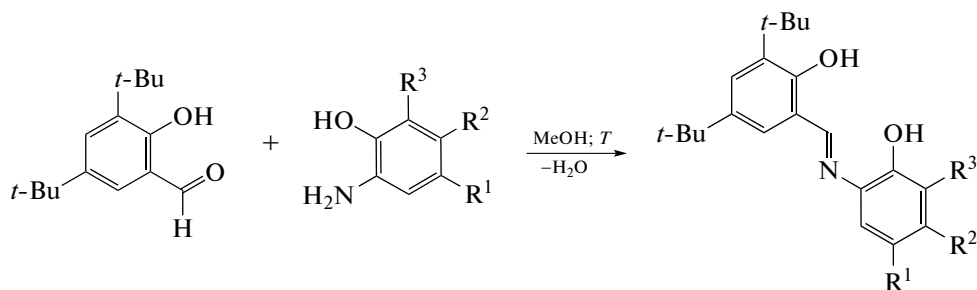
Найдено  $m/z$ : 584.1104  $[M + H]^+$ .  $C_{26}H_{36}Cl_2NO_2Sn$  вычислено  $m/z$ : 584.1132.

**РСА** монокристаллов изученных соединений проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором (графитовый монохроматор;  $\lambda MoK_{\alpha}$  = 0.71073 Å;  $\omega$ - и  $\phi$ -сканирование) при  $T$  = 150 К. Проведен полуэмпирический учет поглощения с помощью программы SADABS [37]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT 2014/4 [38] и уточнены вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-2018/3 [38] с использованием OLEX2 [39]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1.

Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2181140 (I), 2181142 (II), 2181143 (III · CH<sub>3</sub>CN), 2181141 (VI), 2181139 (VII) и доступны по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные редокс-активные основания Шиффа L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, выступающие в роли лигандов, получали в результате реакции конденсации пространственно-затрудненного салицилового альдегида с *o*-аминофенолами, содержащими различные донорные или акцепторные заместители (схема 1).



L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = *t*-Bu; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (55%)

L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = *t*-Bu; R<sup>2</sup> = H (62%)

L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = Cl; R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub> (62%)

L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = Cl; R<sup>2</sup> = Me (70%)

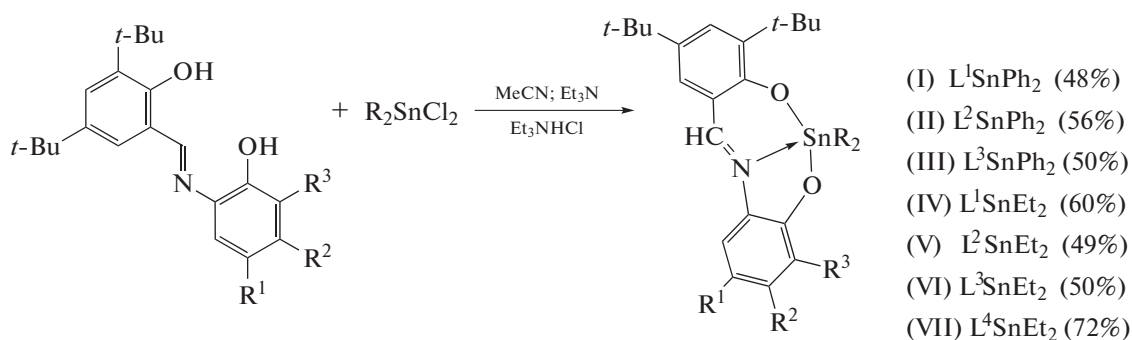
### Схема 1.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры эксперимента и уточнения структур I, II, III · CH<sub>3</sub>CN, VI и VII

Комплекс	Значение				
	I	II	III · CH <sub>3</sub> CN	VI	VII
Состав	C <sub>37</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>2</sub> Sn	C <sub>41</sub> H <sub>51</sub> NO <sub>2</sub> Sn	C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ClSn	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ClSn	C <sub>26</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Sn
<i>M</i>	652.41	708.51	716.81	579.67	583.14
<i>T</i> , К	100(2)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9.4381(8)	11.6941(3)	9.2396(5)	19.7443(10)	17.1880(15)
<i>b</i> , Å	12.5194(11)	9.8529(3)	11.9088(9)	11.8612(6)	18.4035(15)
<i>c</i> , Å	27.030(2)	31.6663(9)	16.0028(9)	11.4313(6)	8.4091(7)
$\alpha$ , град	90	90	98.764(2)	90	90
$\beta$ , град	91.237(3)	95.9380(10)	105.343(2)	104.086(2)	99.056(3)
$\gamma$ , град	90	90	98.459(2)	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3193.1(5)	3629.04(18)	1645.48(18)	2596.6(2)	2626.8(4)
<i>Z</i>	4	4	2	4	4
$\rho$ (выч.), мг/м <sup>3</sup>	1.357	1.297	1.447	1.483	1.475
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.833	0.738	0.900	1.119	1.199
Область сканирования по $\theta$ , град	1.627–26.000	2.166–26.000	2.325–25.999	2.515–25.998	2.400–28.999
Число измеренных/независимых отражений	18912/6263	27029/7122	14814/6430	22697/5107	25147/6982
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4848	6115	5740	3883	5432
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0809	0.0337	0.0349	0.0618	0.0745
GOOF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.255	1.110	1.047	1.024	1.112
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0991/0.1742	0.0331/0.0708	0.0352/0.0700	0.0357/0.0676	0.0615/0.1221
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем параметрам)	0.1271/0.1830	0.0424/0.0737	0.0416/0.0732	0.0570/0.0735	0.0837/0.1304
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	1.328 / -4.321	0.597 / -0.703	1.071 / -1.070	0.672 / -0.750	1.817 / -1.696

Выход L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> варьировался от 55 до 70%. Строение соединений подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Синтез комплексов олова LSnR<sub>2</sub> (I–VII) проводили в ходе обменной реакции между основанием Шиффа и солью олова(IV) в соотношении 1 : 1 в ацетонитриле в присутствии депротонирующего агента – триэтиламина (схема 2).

**Схема 2.**

**Таблица 2.** Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексах I, II, III · CH<sub>3</sub>CN, VI и VII

Связь	<i>d</i> , Å				
	I	II	III · CH <sub>3</sub> CN	VI	VII*
Sn(1)–O(1)	2.079(6)	2.0672(17)	2.108(2)	2.143(2)	2.191(3)
Sn(1)–O(2)	2.081(6)	2.0577(18)	2.083(2)	2.101(2)	2.152(3)
Sn(1)–N(1)	2.179(7)	2.215(2)	2.165(2)	2.168(3)	2.207(4)
Sn(1)–C(14)	2.132(8)	2.125(3)	2.127(3)	2.116(3)	2.127(5)
Sn(1)–C(16)				2.118(4)	2.125(4)
Sn(1)–C(20)	2.115(9)	2.125(3)	2.109(3)		
O(1)–C(1)	1.325(11)	1.337(3)	1.312(3)	1.315(4)	1.326(5)
O(2)–C(8)	1.324(10)	1.323(3)	1.323(3)	1.313(4)	1.304(5)
N(1)–C(2)	1.432(11)	1.429(3)	1.425(4)	1.427(4)	1.416(6)
N(1)–C(7)	1.287(11)	1.288(3)	1.305(4)	1.312(4)	1.313(5)
Угол	ω, град				
O(1)Sn(1)O(2)	157.4(3)	151.48(8)	160.66(7)	155.09(9)	155.50(12)
O(1)Sn(1)N(1)	77.2(3)	75.63(8)	76.75(8)	75.29(10)	74.94(12)
O(2)Sn(1)N(1)	83.2(3)	83.13(8)	84.51(8)	80.87(10)	80.80(13)
C(14)Sn(1)C(20)	123.3(4)	122.44(10)	121.22(11)		
C(14)Sn(1)C(16)				130.96(15)	152.50(19)
N(1)Sn(1)C(14)	130.6(3)	136.69(9)	113.13(9)	120.05(14)	100.23(16)
N(1)Sn(1)C(20)	105.9(3)	100.79(9)	125.35(10)		
N(1)Sn(1)C(16)				08.90(12)	106.99(16)

\* Sn(1)–O(1) 2.794(3) Å; O(1)Sn(1)O(1) 71.67(12)°; O(2)Sn(1)O(1), 132.83(12)°.

Взаимодействие проводили в анаэробных условиях во избежание побочных процессов окисления лигандов. Комплексы I–VII выделены в процессе фильтрации на воздухе виде красно-оранжевых кристаллических порошков с выходом до 72%. Полученные соединения устойчивы к действию кислорода и влаги воздуха. Состав и строение соединений I–VII установлены по данным ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. ИК-спектры полученных соединений характеризуются набором полос колебаний лигандов, входящих в состав комплексов. Так, в ИК-спектре комплексов I–VII наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний одинарных связей C–O фенолятных лигандов (1200–1250 см<sup>-1</sup>), в области 1586–1612 см<sup>-1</sup> наблюдается интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям связи C=N. Незначительное смещение полос валентных колебаний связи C=N (1615–1620 см<sup>-1</sup>) по сравнению со свободными лигандами указывает на координацию иминового атома азота по металлоцентру [40]. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C содержат сигналы от протонов (и атомов углерода соответственно) всех групп и фрагментов, входящих в состав данных комплексов (см. экспериментальную часть). Например, синглет от иминной группы CN=N наблюдается в диапазоне 8.61–8.72 м.д. с са-

теллитным расщеплением на ядрах олова с <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 44.0–62.5 Гц, что подтверждает координацию иминной группы на атом олова в растворе.

Кристаллы комплексов I–III, VI и VII, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были выращены из растворов в ацетонитриле. Кристаллы III содержат сольватированные молекулы ацетонитрила (в соотношении 1 : 1). Некоторые длины связей и валентные углы приведены в табл. 2. Молекулярное строение комплексов I–VI показано на рис. 1–4 соответственно.

В комплексах I–VI (рис. 1–4) координационное число центрального атома олова равно 5. Параметр τ, описывающий отклонение координационного полиэдра металла в пятикоординационных комплексах от идеальной тетрагональной (τ = 0) и тригональной (τ = 1) бипирамиды [41], равен 0.44 (I), 0.25 (II), 0.59 (III), 0.58 (VI). Таким образом, координационное окружение олова в I и II лучшим образом описывается как сильно искаженное тетрагонально-пирамидальное (в основании пирамиды расположены атомы O(1), O(2), N(1) и C(14)), а в комплексах III и VI – как искаженное тригонально-бипирамидальное (основание образовано атомами N(1), C(14) и C(20) (в III) или C(16) (в VI)). Подобные искажения координационных полиэдров ранее были описаны для похожих пятикоординационных комплексов диметил-,

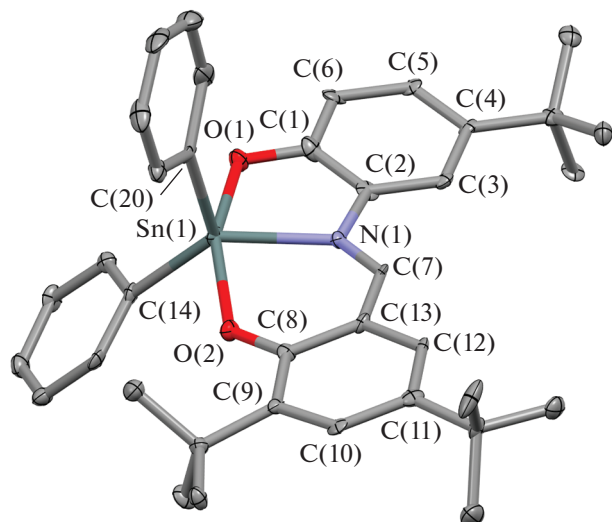


Рис. 1. Молекулярное строение I по данным РСА. Атомы водорода не показаны.

дибутил- и дифенилолова(IV) с тридентатными O,N,O'-лигандами [20, 42–44]. Интересно отметить различную степень отклонения хелатных циклов от плоскости в комплексах и искажения O,N,O'-лигандов, что подтверждается разными величинами торсионных углов и выхода центрального атома олова из плоскости хелатирующих фрагментов лиганда (рис. 5, табл. 3).

Расстояния Sn(1)–O(1), Sn(1)–O(2) (2.079(6) и 2.081(6) Å в I, 2.0577(18) и 2.0672(17) Å в II, 2.083(2) и 2.108(2) Å в III, 2.101(2) и 2.143(2) Å в VI) соответствуют сумме ковалентных радиусов олова и кислорода (2.1 Å:  $r_{\text{cov}}(\text{Sn}) = 1.36$  Å,  $r_{\text{cov}}(\text{O}) = 0.73$  Å [45]). С другой стороны, расстояния Sn–N (2.165(2)–

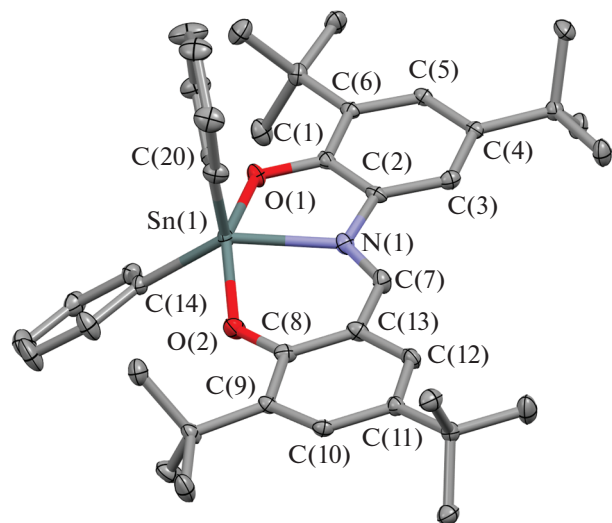


Рис. 2. Молекулярное строение II по данным РСА. Атомы водорода не показаны.

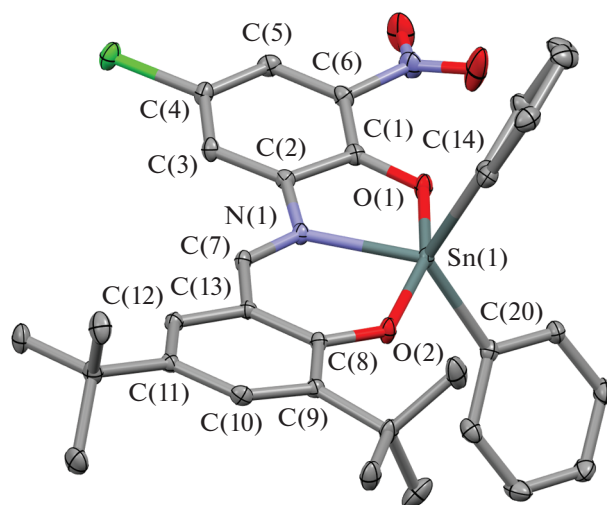


Рис. 3. Молекулярное строение III по данным РСА. Атомы водорода не показаны.

2.215(2) Å) незначительно превышают сумму ковалентных радиусов олова и азота ( $r_{\text{cov}}(\text{Sn}) = 1.36$  Å,  $r_{\text{cov}}(\text{N}) = 0.74$  Å [45]). Подобные значения длин связей лежат в диапазонах, характерных для родственных комплексов олова(IV) с хелатирующими O,O- и O,N-лигандами [5, 7, 33, 46, 47].

Длины связей C–O во всех структурно исследованных комплексах лежат в диапазоне 1.31–1.33 Å, что соответствует одинарным связям углерод–кислород в аналогичных лигандах и подтверждает их дианионное строение [5, 7, 29, 33, 46, 47]. Шести-членные углеродные кольца C(16) и C(8–13) яв-

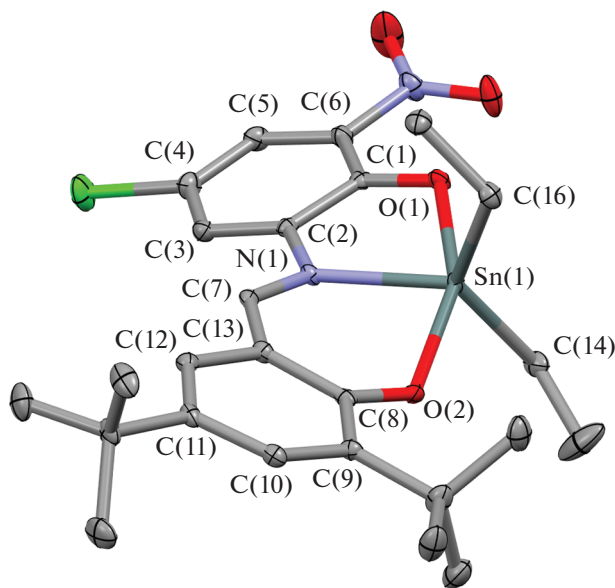


Рис. 4. Молекулярное строение VI по данным РСА. Атомы водорода не показаны.



Таблица 3. Некоторые структурные характеристики для комплексов

Комплекс	Угол между плоскостями Sn(1)O(2)N(1) и O(2)C(8–13)C(7)N(1), град	Торсионные углы O(2)C(8)C(7)N(1)/O(2)C(8)C(13)C(7), град	Расстояние “плоскость O(1)C(1–6)N(1)...Sn(1)”, Å	Расстояние “плоскость O(2)C(8–13)C(7)N(1)...Sn(1)”, Å	Торсионный угол O(1)C(1)C(2)N(1), град	Угол перегиба хелатного цикла по линии O(1)...N(1), град
I	19.92	1.35/–3.18	0.07	0.55	–2.63	<1
II	18.75	5.16/–0.52	0.304	0.534	–0.02	10.27
III	7.10	4.76/–2.86	0.23	0.216	4.90	7.23
VI	30.30	–7.89/–1.27	0.52	0.81	–3.56	16.32
VII	12.22	5.06/9.90	0.576	0.325	3.08	17.74

ляются ароматическими со средними длинами связей 1.393 и 1.405 Å в I, 1.398 и 1.401 Å в II, 1.395 и 1.404 Å в III, 1.398 и 1.404 Å в VI, 1.396 и 1.408 Å в VII. Связи C(7)–N(1) (1.287–1.312 Å) являются укороченными и соответствуют сопряженным иминным связям [14, 48–51]. Таким образом, O,N,O'-лиганд в комплексах является дианионом имино-*bis*-фенолятом. При этом в комплексах I, II, III, VI данный O,N,O'-лиганд тридентатно связан центральным атомом олова. Иная ситуация наблюдается в случае комплекса VII. Данный комплекс в кристаллическом виде формирует димеры за счет попарного мостикового связывания между атомами кислорода O(1) и олова Sn(1) мономерных комплексов (рис. 6). Расстояния Sn(1)–O(1)' составляют 2.794(3) Å, что несколько больше, чем в родственных димерных комплексах олова с мостиковыми алкилосигруппами (2.38–2.44 Å [52, 53]), но соответствует диапазону данных связей в димерных комплексах диорганилолова(IV) с мостиковыми фенолятными группами (2.7–3.1 Å, [43, 52, 53]). За счет данных взаимодействий координационная сфера атомов олова достраивается до

сильно искаженной октаэдрической, в которой этильные группы занимают аксиальные положения.

Для понимания процессов, протекающих в ходе редокс-превращений комплексов олова(IV), первоначально методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследовали электрохимические свойства свободных лигандов L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> (табл. 4). Электроокисление свободных оснований Шиффа в дихлорметане протекает в две стадии (рис. 7). Первый необратимый пик наблюдается в диапазоне потенциалов 1.20–1.23 В для L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub> и L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>.

Ранее было обнаружено, что для подобного типа соединений характерны реакции внутримолекулярной циклизации, протекающие в электрохимических условиях с образованием соответствующих бензоксазолов [54–56]. В зависимости от используемого растворителя, материала электрода данный процесс может протекать в одну двухэлектронную или две последовательные одноэлектронные стадии. В дихлорметане в указанном диапазоне потенциалов фиксируется один необратимый пик, что предполагает реализацию двухэлектронного процесса (схема 3).

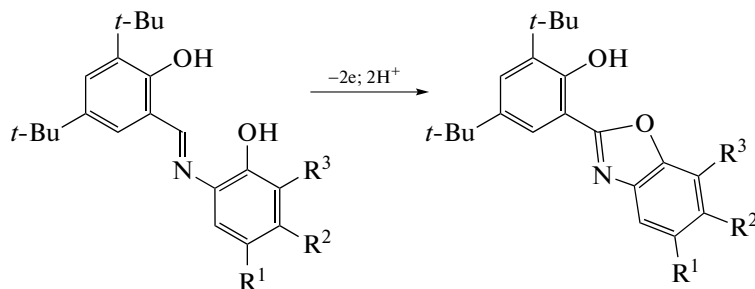


Схема 3.

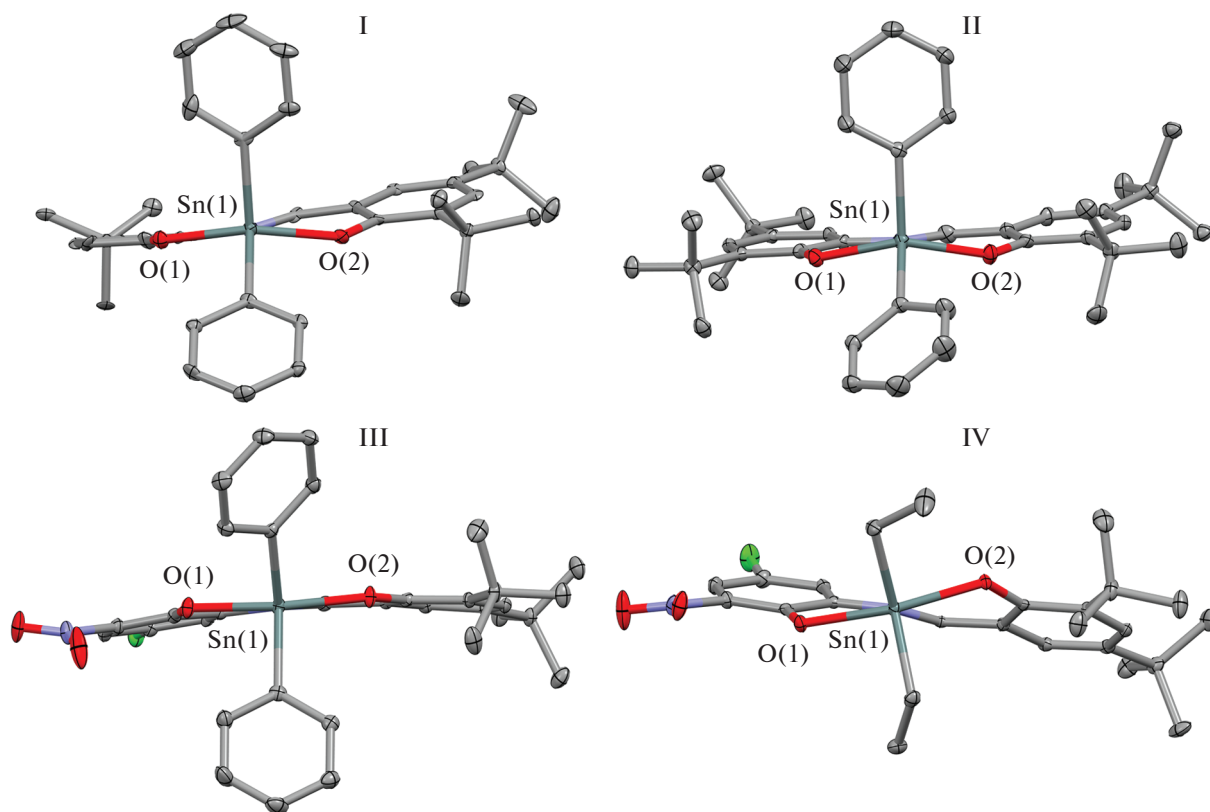


Рис. 5. Вид на молекулы I, II, III, VI вдоль связи Sn–N.

Для подтверждения механизма реакции был проведен микроэлектролиз L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> (1.15 В). Рассчитанное количество электронов, участвующих в электродных процессах, составило 2, что подтверждает протекание вышеуказанных превращений. Замена растворителя на ацетонитрил позволила наблюдать разделение одной двухэлектронной стадии

на два одноэлектронных процесса в случае соединений L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> и L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, причем второй из них является квазиобратимым и одноэлектронным (рис. 8).

Данный факт указывает на возможность образования соответствующего циклического радикала (схема 4), фиксируемого нами ранее для ферроценилзамещенных иминофенолов [2].

Таблица 4. Значения редокс-потенциалов оснований Шиффа L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, полученные методом ЦВА\*

Соединение	Растворитель	$E_p^{ox1}$ , В	$I_c/I_a$	$E_p^{ox2}$ , В	$I_c/I_a$	$E_p^{ox3}$ , В	$E_p^{red1}$ , В	$E_p^{red2}$ , В
L <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.22		1.56			-1.75	
	CH <sub>3</sub> CN	1.02		1.38**	0.50	1.66	-1.73	
L <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.23		1.56				
	CH <sub>3</sub> CN	1.05		1.33**	0.90	1.66		
L <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.30**	0.50	1.83			-0.69	-1.55
	CH <sub>3</sub> CN	1.21**	0.50	1.55		1.66	-0.67	-1.51
L <sup>4</sup> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.22		1.51			-1.60	
	CH <sub>3</sub> CN	1.21		1.48			-1.58	

\* СУ-электрод, 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>,  $c(LH_2) = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, Аг, относительно Ag/AgCl/KCl (нас.).

\*\* Значение потенциала полуволны для квазиобратимого процесса.

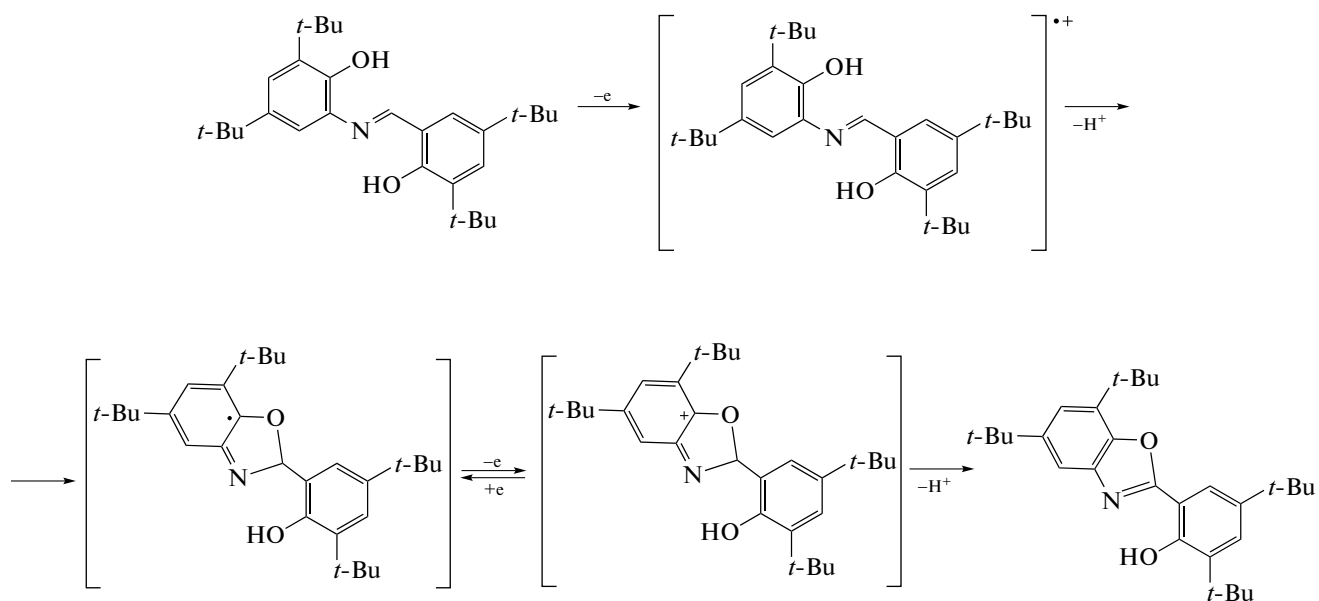


Схема 4.

Наличие *tert*-бутильных групп благоприятствует стабилизации интермедиата подобного типа, поскольку отношение токов возрастает до 0.9 по сравнению с данными для  $L^1H_2$ . Третий анодный пик отвечает окислению фенольной группы. Расчет числа электронов, участвующих в реакции, составляет 2. Электролиз при контролируемом значении потенциала (1.20 В) для соединения  $L^2H_2$  приводит к образованию продукта циклизации, для которого свойственны два анодных

пики (1.45 и 1.70 В). Анализ продуктов реакции с привлечением ИК-спектроскопии показал, что полосы валентных колебаний связи  $C=N$  ( $1584$ ,  $1615\text{ см}^{-1}$ ), фиксируемые в исходном основании Шиффа, после электролиза исчезают и появляется новая интенсивная полоса при  $1554\text{ см}^{-1}$ , более характерная для бензоксазолов.

В случае  $L^1H_2$ ,  $L^2H_2$  введение донорной гидроксильной и *tert*-бутильных групп приводит к смещению потенциалов окисления в катодную

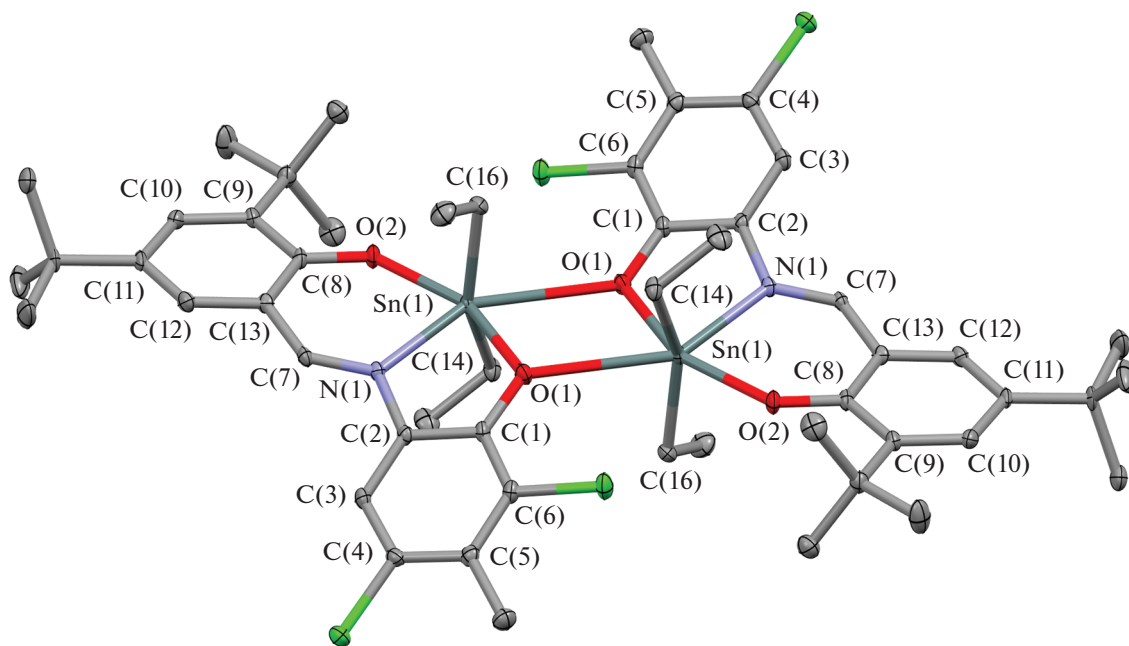
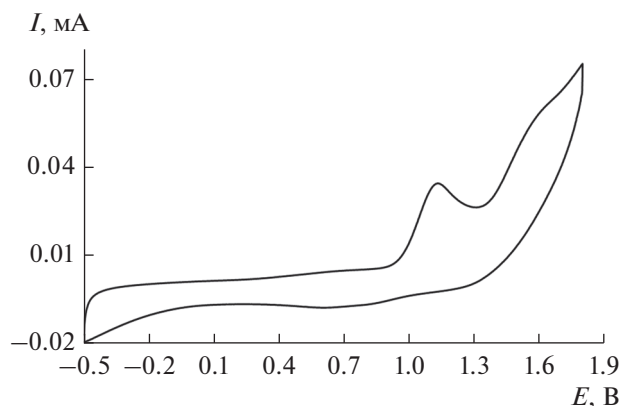
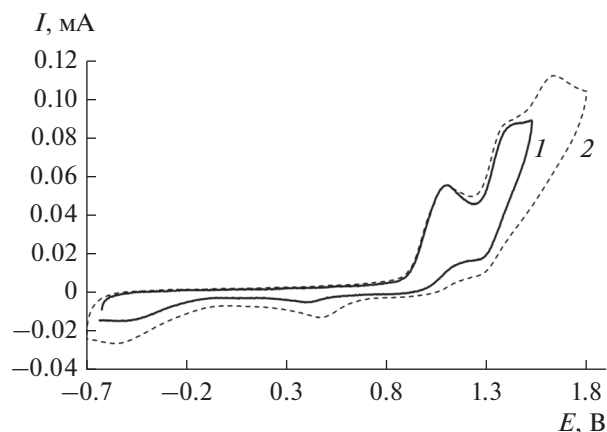


Рис. 6. Молекулярное строение димера VII в кристалле согласно данным РСА. Эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.



**Рис. 7.** Циклическая вольтамперограмма окисления L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> в диапазоне развертки потенциала от -0.5 до 1.8 В (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М n-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, c = 3 × 10<sup>-3</sup> моль/л, аргон).



**Рис. 8.** Циклические вольтамперограммы окисления L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>: в диапазоне развертки потенциала от -0.6 до 1.5 В (1); от -0.7 до 1.8 В (2). (CH<sub>3</sub>CN, СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М n-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, c = 3 × 10<sup>-3</sup> моль/л, аргон).

область по сравнению с ранее исследуемым ими-нофенолом (1.27 В) [54]. Окисление основания Шиффа L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> наблюдается при потенциалах, смещенных в анодную область, что обусловлено влиянием электроноакцепторной нитрогруппы. В отличие от рассмотренных выше соединений первый анодный пик для L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> является квазиобратимым, число переносимых электронов превышает единицу. Снижение отношения токов до 0.5 указывает на протекание быстрой химической стадии – депротонирования. В данном случае наличие электроноакцепторной нитрогруппы и дезактивирующего ароматическое кольцо атома хлора приводит к формированию малостабильного дикатиона, подвергающегося депротонированию и последующей циклизации. Наблюдаемый пик при 1.50–1.56 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) или 1.66 В (MeCN) можно от-

нести к окислению фенольного гидроксила в образующемся бензоксазоле.

В катодной области в диапазоне потенциалов от -1.58 до -1.75 В для исследуемых оснований Шиффа L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> регистрируется необратимый пик, характерный для восстановления азометинового линкера [57]. Для L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> катодная стадия фиксируется при потенциале, смещенном в анодную область (табл. 4), что связано с участием в электродной реакции редокс-активной нитрогруппы. При увеличении диапазона развертки потенциала наблюдали дополнительный квазиобратимый пик при -1.52 В, отвечающий более глубокому восстановлению свободного лиганда.

Методом ЦВА были исследованы электрохимические свойства комплексов олова(IV) (табл. 5).

**Таблица 5.** Значения редокс-потенциалов комплексов I–VII, полученные методом ЦВА\*

Соединение	$E_{1/2}^{ox1}$ , В	$I_c/I_a$	$E_{1/2}^{ox2}$ , В	$I_c/I_a$	$E_p^{ox3}$ , В	$E_{1/2}^{red1}$ , В	$I_a/I_c$	$E_{1/2}^{red2}$ , В	$\Delta E_{эл}$ , эВ
(L <sup>1</sup> )SnPh <sub>2</sub> (I)	1.16	0.94	1.45	0.50	1.69	-1.44	0.82		2.60
(L <sup>2</sup> )SnPh <sub>2</sub> (II)	1.07	1.00	1.55**			-1.49	0.78		2.56
(L <sup>3</sup> )SnPh <sub>2</sub> (III)	1.59**					-1.05**		-1.25	2.64
(L <sup>1</sup> )SnEt <sub>2</sub> (IV)	1.03	0.45	1.33**		1.58	-1.58	0.80		2.61
(L <sup>2</sup> )SnEt <sub>2</sub> (V)	0.96	1.00	1.32	0.45	1.61	-1.63	0.50		2.59
(L <sup>3</sup> )SnEt <sub>2</sub> (VI)	1.34**		1.55	0.76	1.82	-1.09**		-1.73	2.43
(L <sup>4</sup> )SnEt <sub>2</sub> (VII)	1.23**		1.40	0.70	1.74	-1.40	0.71		2.68
L'Sn'Bu <sub>2</sub> [20]	1.19**					-0.78**			1.97
L''Sn'Bu <sub>2</sub> [20]	0.92**		1.38**			-1.37**			2.29

\* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, СУ-электрод, 0.1 М n-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, c = 3 × 10<sup>-3</sup> моль/л, Ag, относительно Ag/AgCl/KCl (нас.).

\*\* Значение потенциала пика.

Электрохимическое окисление комплексов I, II, IV–VII на СУ-электроде в дихлорметане протекает в две или три последовательные стадии (рис. 9).

В отличие от ранее исследованных комплексов олова(IV) с O,N,O-донорными основаниями Шиффа [20, 58, 59] для комплексов I, II, IV и V первый анодный пик является квазиобратимым и одноэлектронным, что указывает на образование относительно устойчивых во времени ЦВА эксперимента монокаатионных частиц (рис. 10).

Особенностью используемых оснований Шиффа является присутствие объемных *трет*-бутильных групп, эффективно стабилизирующих окисленную форму лиганда. Исходя из величин отношений токов (табл. 5) для производных дифенилоло-

ва(IV) не наблюдается значительного влияния на увеличение стабильности генерированного монокатиона при переходе от комплекса I к II. В то же время в паре соединений IV и V более выражена стабилизация окисленной формы для V. На ЦВА комплексов I и V (рис. 11) вторая квазиобратимая стадия характеризует генерирование относительно стабильного дикатиона.

Возможность эффективной делокализации электронной плотности в структуре редокс-активного лиганда позволяет зафиксировать дважды окисленную форму лиганда. В случае комплекса II второй редокс-переход имеет двухэлектронный уровень по величине тока, а для соединений I, IV и V происходит разделение одного двухэлектронного процесса на две последовательные стадии (схема 5).

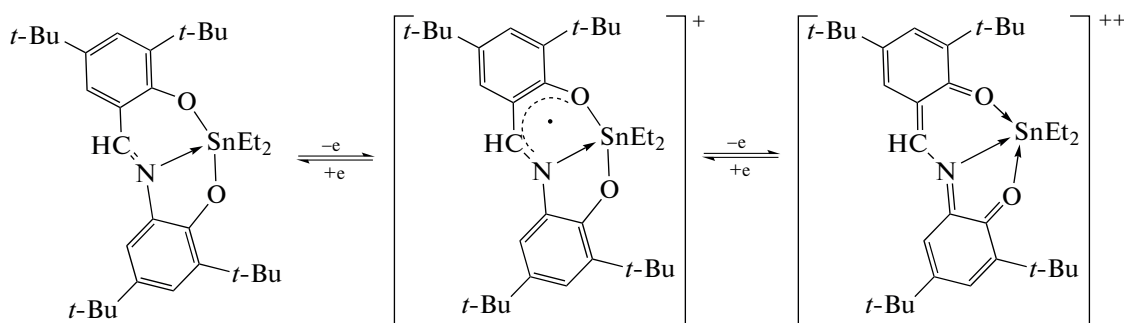


Схема 5.

Дикатион, образующийся при электроокислении комплексов I и V, обладает меньшей устойчивостью ( $I_c/I_a$ ) и на обратных ветвях вольтамперограмм фиксируются пики продуктов распада

комплекса. Третья анодная стадия отвечает более глубокому окислению лиганда.

Для комплексов III, VI и VII первая анодная стадия имеет необратимый характер. В случае со-

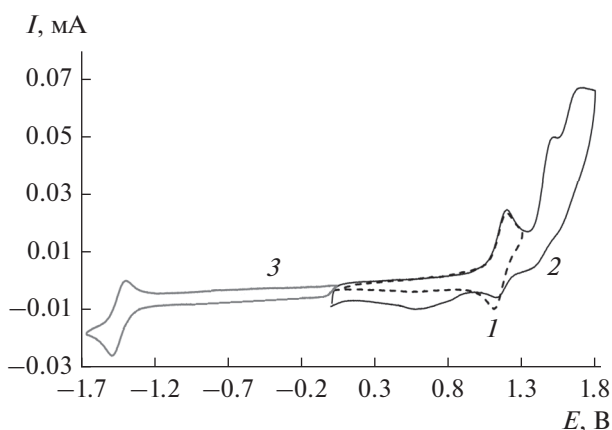


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы окисления–восстановления комплекса I: при развертке потенциала от 0 до 1.30 В (1); при развертке потенциала от 0 до 1.80 В (2); при развертке потенциала от 0 до –1.65 В (3) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>,  $c = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, аргон).

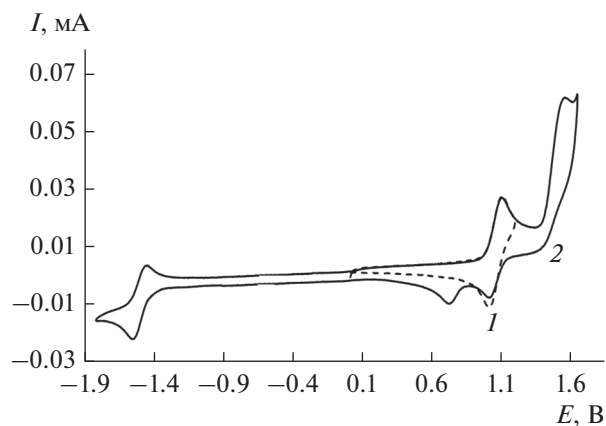
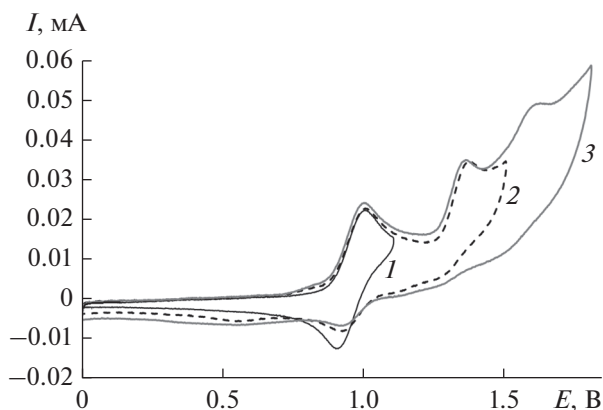


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы окисления–восстановления комплекса II: – при развертке потенциала от 0 до 1.20 В (1); при развертке потенциала от –1.80 до 1.70 В (2) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>,  $c = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, аргон).



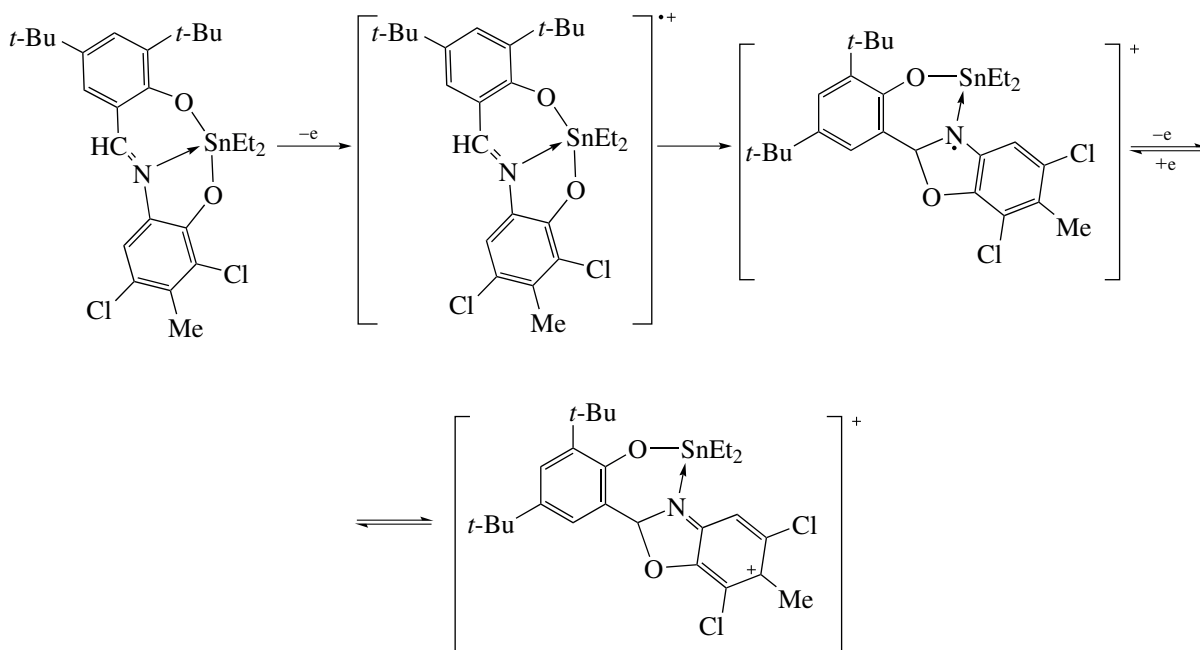
**Рис. 11.** Циклические вольтамперограммы окисления комплекса V: при развертке потенциала от 0 до 1.15 В (1); в диапазоне от 0 до 1.50 В (2); при развертке потенциала от 0 до 1.80 В (3) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>,  $c = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, аргон).

единения III это многоэлектронный процесс, приводящий к распаду комплекса (рис. 12).

Замена фенильных групп на этильные при атоме олова в комплексе VI приводит к фиксации

трех редокс-переходов (рис. 13). Аналогичная электрохимическая картина наблюдается и для соединения VII.

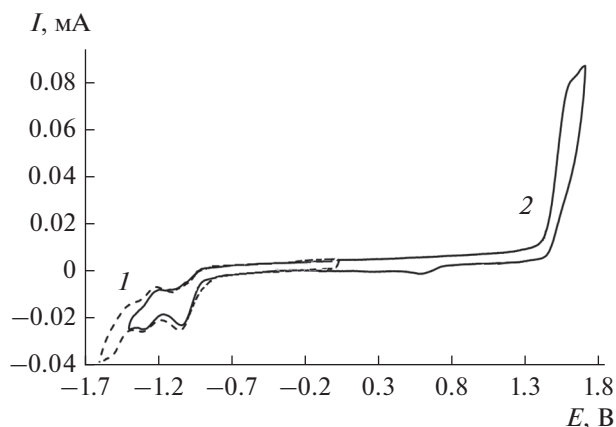
Особенностью электрохимического поведения является необратимость первого одноэлектронного редокс-перехода, указывающая на протекание последующей химической стадии, в результате которой происходит формирование интермедиата, относительно устойчивого во времени ЦВА-эксперимента. Второму редокс-процессу свойственно более высокое отношение токов, чем в случае комплексов I и II. В данном случае возможно два параллельно протекающих процесса: реакции внутримолекулярной циклизации лиганда в координационной сфере металла или разрыв лабильной связи Sn—C и отрыв этильного радикала, что ранее наблюдалось для комплексов олова(IV), сурьмы(V) с редокс-активными лигандами [60, 61]. Увеличение стабильности частицы, генерируемой на второй стадии окисления, может косвенно указывать на большую вероятность реализации внутримолекулярной циклизации в координационной сфере металла с формированием гетероциклического радикала (схема 6).



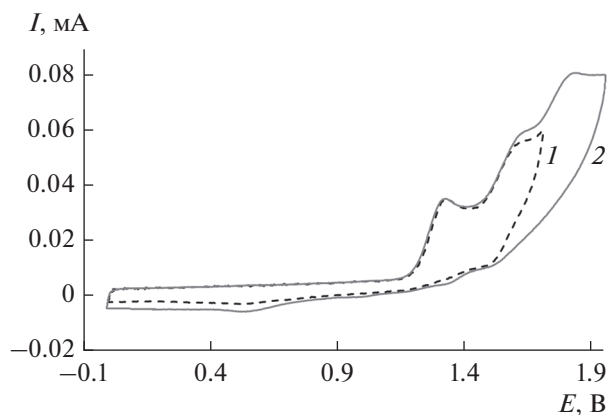
**Схема 6.**

Однако отношение токов для второй стадии составляет менее единицы, что предполагает протекание последующей химической стадии — депротонирование третичного атома углерода с образованием бензоксазола. Третий анодный пик отвечает дальнейшему более глубокому окислению лиганда. Для подтверждения данной схемы проведен микроэлектролиз комплекса VI при по-

тенциале 1.40 В (1.5 ч). В результате реакции не наблюдалось выделения газообразных продуктов, что косвенно указывает на отсутствие стадии разрыва связи Sn—C. Интенсивность первого пика окисления снижалась в ходе электролиза при постоянной величине второго анодного пика. Количество электронов, участвующих в электродном процессе составляло единицу.



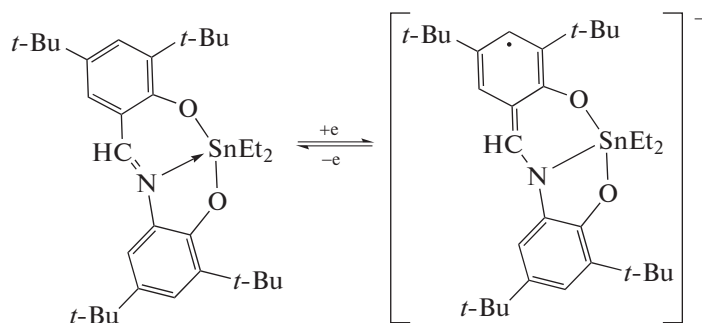
**Рис. 12.** Циклические вольтамперограммы окисления–восстановления комплекса III: при развертке потенциала от 0 до  $-1.60$  В (1); при развертке потенциала от  $-1.40$  до  $1.70$  В (2) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , СУ-анод,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ,  $0.1$  М  $n\text{-Bu}_4\text{ClO}_4$ ,  $c = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, аргон).



**Рис. 13.** Циклические вольтамперограммы окисления комплекса VI (1) при развертке потенциала от 0 до  $1.70$  В (1); при развертке потенциала от 0 до  $1.95$  В (2) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , СУ-анод,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ,  $0.1$  М  $n\text{-Bu}_4\text{ClO}_4$ ,  $c = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, аргон).

В катодной области для комплексов I, II, IV, V, VII свойственны общие закономерности: на ЦВА-кривых наблюдается одноэлектронный квазиоб-

ратимый пик в диапазоне потенциалов от  $-1.40$  до  $-1.63$  В (рис. 9, 10), отвечающий образованию относительно устойчивого анион-радикала (схема 7).



**Схема 7.**

В отличие от свободных оснований Шиффа, где процесс восстановления протекает в двухэлектронную необратимую стадию, координация атома азота иминогруппы на металлоцентр способствует стабилизации анион-радикальной формы лиганда. На значения потенциалов восстановления оказывают влияние органические заместители при атоме олова. В случае пар соединений I и II, а также III и IV (табл. 5) замена фенильной группы на этильную способствует смещению величин  $E_{1/2}^{\text{red1}}$  в катодную область на  $0.14$  В. Для комплексов V и VII замещение двух *трет*-бутильных групп в лиганде на атомы хлора, наоборот, приводит к сдвигу катодных пиков в анодную область на  $0.18$  В, что, соответственно, предполагает облегчение процесса восстановления. Фиксируемые значения  $E_{1/2}^{\text{red1}}$  хорошо согласуются с ранее полученными

данными для комплексов олова(IV) ( $-1.32$ ... $-1.48$  В) [7].

Ввиду наличия электроактивной  $\text{NO}_2$ -группы механизм восстановления комплексов III и VI усложняется. На ЦВА, как и для  $\text{L}^3\text{H}_2$ , наблюдается необратимый катодный пик, смещенный в катодную область по сравнению со свободным лигандом (рис. 12). Учитывая фиксируемое значение потенциала, можно предположить, что в электродный процесс вовлекается нитрогруппа. В свою очередь, необратимость данной стадии связана с возможностью реализации внутримолекулярного переноса электрона и последующего элиминирования хлорид-аниона. Второй катодный пик ( $-1.25$  В) для комплекса III, имеющий квазиобратимый характер и смещенный в соответствии с акцепторным влиянием заместителей, можно отнести к восстановлению азометинового линкера. Третий редокс-

**Таблица 6.** Спектральные данные для комплексов I–VII и лигандов L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> в CHCl<sub>3</sub> при 293 К

Соединение	Поглощение $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ , 10 <sup>3</sup> л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ , эВ
(L <sup>1</sup> )SnPh <sub>2</sub> (I)	324 (8.26), 390 пл (5.42), 473 (14.80)	2.62
(L <sup>2</sup> )SnPh <sub>2</sub> (II)	321 (18.80), 393 пл (5.81), 477 (16.51)	2.60
(L <sup>3</sup> )SnPh <sub>2</sub> (III)	317 (8.52), 418 (8.82), 483 (17.24)	2.57
(L <sup>1</sup> )SnEt <sub>2</sub> (IV)	316 (7.51), 390 пл (5.51), 476 (15.61)	2.61
(L <sup>2</sup> )SnEt <sub>2</sub> (V)	328 (6.99), 394 пл (5.29), 481 (15.51)	2.58
(L <sup>3</sup> )SnEt <sub>2</sub> (VI)	313 (7.95), 393 пл (5.66), 420 (7.93), 493 (17.58)	2.52
(L <sup>4</sup> )SnEt <sub>2</sub> (VII)	328 (6.98), 394 пл (5.34), 482 (17.57)	2.57
L <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	378 (6.82)	
L <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	382 (8.45)	
L <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	405 (6.91)	
L <sup>4</sup> H <sub>2</sub>	378 (9.68)	

переход для комплекса III при  $-1.51$  В совпадает по величине потенциала со свободным лигандом L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> (табл. 4), что указывает на участие восстановленной формы группы NO<sub>2</sub> в дальнейших превращениях. Для комплекса VI второй катодный пик имеет многоэлектронную природу и характеризуется участием обоих редокс-активных фрагментов.

Ранее было обнаружено, что комплексы олова(IV) с O,N,O'-донорными основаниями Шиффа, выступающими в качестве лигандов, поглощают видимой области спектра при 480–490 нм наиболее близкой к максимальному солнечному излучению [20]. Данная особенность позволяет рассматривать подобного рода соединения как основу для получения электроно-акцепторных материалов, участвующих в работе органических фотоэлектрических устройств. Одним из основных показателей, который используется для оценки возможности применения веществ в фотоэлектрических устройствах, является энергетическая щель ( $\Delta E$ ), представляющая собой разность энергий граничных орбиталей. Данный параметр определяет эффективность, с которой солнечное излучение может поглощаться, а также цвет излучаемого света в оптоэлектронных устройствах [62].

Величину  $\Delta E$  можно определить теоретически с привлечением квантово-химических расчетов, или измерить экспериментально с помощью электрохимии или УФ-видимой спектроскопии. Электрохимические методы широко для определения электрохимической щели  $\Delta E_{\text{эл}}$ , поскольку значения стандартных потенциалов восстановления и окисления коррелируют с энергиями НВМО и ВЗМО. В случае комплексов I, II, IV, V данную величину определяли как разность потенциалов полуволн для первых редокс-процессов, а для соединений III, VI, и VII, как разность

пиков. Значения  $\Delta E_{\text{эл}}$  варьируются в диапазоне от 2.43 до 2.68 эВ (табл. 5), при этом минимальный показатель получен для комплекса (L<sup>3</sup>)SnEt<sub>2</sub>. Рассчитанные величины превышают результаты, полученные для родственных комплексов олова (табл. 5). В большинстве случаев параметр  $\Delta E$ , определенный на основании электрохимических данных, бывает завышен по сравнению с спектральными измерениями для полимеров и кристаллических материалов [62]. Нами была исследована активность комплексов и лигандов в УФ-видимом диапазоне спектра (300–600 нм) в хлороформе (табл. 6).

Для оснований Шиффа L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> наблюдается максимум поглощения при 378–382 нм, обусловленный внутрелигандным  $\pi$ – $\pi^*$ -переходом, свойственным для енолиминовой формы данного типа соединений [21]. Присутствие электроноакцепторной группы NO<sub>2</sub> в L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> приводит к батохромному сдвигу данной полосы поглощения до 405 нм. В отличие от свободных оснований Шиффа для исследуемых комплексов олова(IV) в данном спектральном диапазоне наблюдаются две или три полосы поглощения с интенсивным максимумом в области 473–493 нм (табл. 6, рис. 14).

Взаимодействие депротонированной формы лигандов с металлоорганическими производными олова(IV) приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения в длинноволновую область, что визуально выражается в изменении окраски растворов от бледно-желтой до ярко-красной. Для соединений I, II, IV, V, VII свойственны две полосы поглощения, первая из которых связана с внутримолекулярным переносом заряда в лиганде ( $\pi$ – $\pi^*$  и  $n$ – $\pi^*$ ), а вторая – более



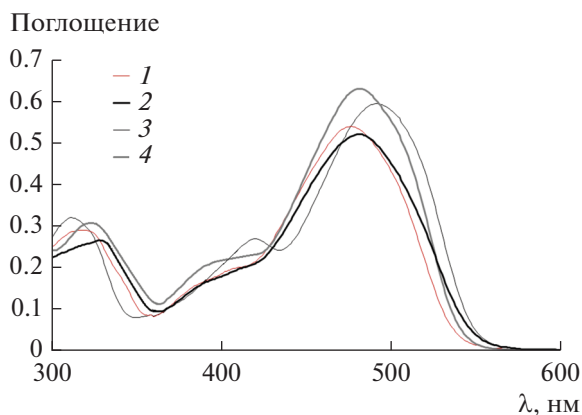


Рис. 14. Электронные спектры поглощения комплексов: IV (1), V (2), VI (3), VII (4) в  $\text{CHCl}_3$  при 293 К ( $c = 3.5 \times 10^{-5}$  моль/л).

интенсивная (473–493 нм) – характеризует перенос заряда “металл–лиганд”. Фиксируемые значения  $\lambda_{\text{max}}$  хорошо согласуются с известными литературными данными для родственных комплексов олова(IV) [33, 63, 64]. Для соединений III и VI наличие хромофорной нитрогруппы обуславливает дополнительный внутрилигандный  $n-\pi^*$  перенос заряда при 418 или 420 нм [22].

Отметим влияние заместителей в редокс-активном лиганде на положение максимума в области 463–493 нм. Для комплексов IV–VII замена *tert*-бутильных заместителей на атомы хлора практически не сказывается на величине  $\lambda_{\text{max}}$ , тогда как введение нитрогруппы ведет к bathochromному сдвигу до 493 нм. Аналогичные закономерности характерны и для комплексов I–III, однако данный эффект менее выражен. Подобное поведение можно объяснить участием редокс-активной нитрогруппы в перераспределении электронной плотности в сопряженной системе лиганда. Органические группы при атоме олова(IV) также оказывают влияние на смещение полосы поглощения, при этом данный эффект более заметен для диэтилпроизводных по сравнению с дифенилзамещенными комплексами олова.

Значения энергетической щели для комплексов были определены по формуле:  $\Delta E$  (эВ) =  $1240/\lambda_{\text{max}}$  и наблюдаются в узком диапазоне от 2.52 до 2.62 эВ. Величины  $\Delta E$  хорошо согласуются со значениями  $\Delta E_{\text{эл}}$ , полученными на основании электрохимических результатов, что характерно для низкомолекулярных соединений, для которых погрешность измерения двумя различными способами обычно варьируется в диапазоне 5–7% [62]. Показатель  $\Delta E$  имеет близкие значения с ранее исследованными комплексами олова, обладающими свойствами полупроводников [20], что открывает возможности для конструирования новых

соединений и дальнейшего исследования их фотофизических свойств.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, получены редокс-активные O,N,O-донорные основания Шиффа, изучены их электрохимические и спектральные свойства. Обнаружено, что электроокисление лигандов может приводить к протеканию реакций внутримолекулярной циклизации. Взаимодействием Шиффовых оснований с  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  синтезирована серия комплексов олова(IV). Методом РСА изучено молекулярное строение комплексов I–IV и VII. Для соединений I и II координационное окружение атома олова представляет собой искаженное тетрагонально-пирамидальное, а для комплексов III и IV – искаженное тригонально-бипирамидальное. Комплекс VII формирует кристаллы в виде димеров, при этом координационная сфера металла достраивается до искаженной октаэдрической. Редокс-активный лиганд в данных соединениях находится в дианионной имино-*бис*-фенолятной форме.

Для соединений I, II, IV, V с *tert*-бутильными группами в редокс-активном лиганде впервые зафиксировано образование относительно устойчивых во времени ЦВА эксперимента монокатионных, моноанионных комплексов. Для соединений I и V возможность делокализации электронной плотности в лиганде обуславливает стабилизацию также дикатионной, дважды окисленной формы лиганда. Координация атома азота азометиновой группы способствует протеканию одноэлектронного квазиобратимого процесса в катодной области и формирование соответствующих моноанионных комплексов в случае соединений I, II, IV, V и VII. В присутствии электроакцепторной нитрогруппы в структуре лиганда для комплексов III и VI наблюдается дестабилизация окисленных монокатионных форм комплексов. В катодной области развертки потенциалов, как и в случае свободных оснований Шиффа, фиксировался дополнительный пик, отвечающий участию группы  $\text{NO}_2$  в редокс-процессе.

Анализ значений потенциалов предполагает, что ряд комплексов, с одной стороны, являются донорами электронов и окисляются в доступном диапазоне потенциалов до 1.20 В, а с другой – выступают в качестве слабых акцепторов электронов. Подобное двойное поведение обуславливает возможность их применения для инициирования фотоиндуцированных редокс-превращений или в качестве электрокатализаторов. Расчетные величины энергетической щели между граничными редокс-орбиталями исследуемых комплексов олова(IV), полученные на основании двух различных методов (электрохимического и спектрального), ха-

рактируются достаточно близкими значениями (2.43–2.68 эВ). Обнаружено, что положение полосы поглощения, отвечающей переносу заряда металл-лиганд, зависит как от природы заместителей в редокс-активном лиганде, так и от строения углеводородных групп при атоме олова.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-13-00118).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen W., Ou W., Wang L. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 15678.
2. *Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Baryshnikova S.V. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. P. e4121.
3. *Smolyaninov I.V., Burmistrova D.A., Arsenyev M.V. et al.* // ChemistrySelect. 2021. № 6. P. 10609.
4. *Dehghani-Firouzabadi A.A., Sobhani M., Notash B.* // Polyhedron. 2016. V. 119. P. 49.
5. *Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 33. P. 5230.
6. *Berrones-Reyes J.C., Munoz-Flores B.M., Uscanga-Palomeque A.C. et al.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 1623.
7. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6774.
8. *Zoubi W.A., Ko Y.G.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 822. P. 173.
9. *Liu X., Manzur C., Novoa N. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 357. P. 144.
10. *Zhang J., Xu L., Wong W.-Y.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. P. 180.
11. *Berhanu A.L., Gaurav I., Mohiuddin I. et al.* // Trends Anal. Chem. 2019. V. 116. P. 74.
12. *Oiye É.N., Ribeiro M.F.M., Katayama J.M.T. et al.* // Crit. Rev. Anal. Chem. 2019. V. 49. P. 488.
13. *Kaczmarek M.T., Zabiszak M., Nowak M. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 370. P. 42.
14. *More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K. et al.* // Mater. Today Chem. 2019. V. 14. P. 100195.
15. *Zoubi W.A., Al-Hamdani A.A.S., Kaseem M.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. P. 810.
16. *Zafar W., Sumrra S.H., Chohan Z.H.* // Eur. J. Med. Chem. 2021. V. 222. P. 113602.
17. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 394. P. 282.
18. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5284.
19. *Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Piskunova M.S. et al.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1195. P. 417.
20. *Cantón-Díaz A.M., Muñoz-Flores B.M., Moggio I. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 14586.
21. *Zugazagoitia J.S., Maya M., Damian-Zea C. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 704.
22. *Lopez-Espejel V., Gomez-Trevino A., Munoz-Flores B.M. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 7698.
23. *Khan H.Y., Maurya S.K., Siddique H.R. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 15218.
24. *Khatkar P., Asija S.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2017. V. 192. P. 446.
25. *Jiang W., Qin Q., Xiao X. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 232. P. 111808.
26. *Antonenko T.A., Shpakovsky D.B., Vorobyov M.A. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. P. e4381.
27. *Galván-Hidalgo J.M., Ramírez-Apan T., Nieto-Camacho A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 848. P. 332.
28. *Nath M., Saini P.K.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 7077.
29. *Vinayak R., Dey D., Ghosh D. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. P. e4122.
30. *Basu S., Masharing C., Das B.* // Heteroat. Chem. 2012. V. 23. P. 457.
31. *Gonzalez A., Gomez E., Cortes-Lozada A. et al.* // Chem. Pharm. Bull. 2009. V. 57. P. 5.
32. *Basu S., Gupta G., Das B. et al.* // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 2098.
33. *Tan Y.-X., Zhang Z.-J., Liu Y. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1149. P. 874.
34. *Devi J., Pachwania S., Yadav J. et al.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2020. V. 196. P. 119.
35. *Jimenez-Perez V.M., Camacho-Camacho C., Guizado-Rodriguez M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 614–615. P. 283.
36. *Гордон А., Форт П.* Спутник химика. М.: Мир, 1976, 437 с.
37. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
38. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
39. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
40. *Chans G.M., Nieto-Camacho A., Ramirez-Apan T. et al.* // Aust. J. Chem. 2015. V. 69. № 3. P. 279.
41. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // Dalton Trans. 1984. V. 7. P. 1349.
42. *González-Hernández A., Barba V.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 284.
43. *Zhang Zh.-J., Zeng H.-T., Liu Y. et al.* // Inorg. Nano-Met. Chem. 2018. V. 48. P. 486.
44. *Yenişehirli G., Öztaş N.A., Şahin E. et al.* // Heteroat. Chem. 2010. V. 21. P. 373.
45. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
46. *Galván-Hidalgo J.M., Chans G.M., Ramírez-Apan T. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. P. e3704.
47. *García-López M.C., Muñoz-Flores B.M., Jiménez-Pérez V.M. et al.* // Dyes Pigm. 2014. V. 106. P. 188.
48. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2016. V. 69. P. 94.
49. *Celebier M., Sahin E., Ancin N. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2007. V. 21. P. 913.
50. *Beltrán H.I., Damian-Zea C., Hernández-Ortega S. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. P. 1070.

51. *Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 325. P. 103.
52. *Baul T.S.B., Addepalli M.R., Lyčka A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 512. P. 119892.
53. *Baul T.S.B., Addepalli M.R., Lyčka A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. P. 121522.
54. *Shih Y., Ke C., Pan C. et al.* // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 7330.
55. *Salehzadeh H., Nematollahi D.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 24207.
56. *Salehzadeh H., Nematollahi D., Hesari H.* // Green Chem. 2013. V. 15. P. 2441.
57. *Lund H., Hammerich O.*, Organic Electrochemistry. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. 1393 p.
58. *Grusenmeyer T.A., King A.W., Mague J.T. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 17754.
59. *Yenisehirli G., Oztas N.A., Sahin E. et al.* // Heteroat. Chem. 2010. V. 21. № 6. P. 373.
60. *Смолянинова С.А., Поддельский А.И., Смолянинов И.В. и др.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 5. С. 274  
(*Smolyaninova S.A., Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 5. P. 273).  
<https://doi.org/10.1134/S107032841405011X>
61. *Пискунов А.В., Чегерев М.Г.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 109 (*Chegerev M.G., Piskunov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem., 2018. V. 44. № 4. P. 258.).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>
62. *Budnikova Y.H., Dudkina Y.B., Kalinin A.A. et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 368. P. 137578.
63. *González-Hernández A., León-Negrete A., Galván-Hidalgo J.M. et al.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1242. P. 130807.
64. *Пискунов А.В., Трофимова О.Ю., Малеева А.В., Черкасов А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 3. С. 158 (*Piskunov A.V., Trofimova O.Y., Maleeva A.V., Cherkasov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 3. P. 188).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419020040>