

УДК 542.8, 544.6, 543.4

## БИС-(1-НАФТИЛ)-ИМИНОАЦЕНАФТЕН: РЕДОКС СВОЙСТВА И ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ<sup>§</sup>

© 2022 г. В. В. Хризанфорова<sup>1,\*</sup>, Т. П. Герасимова<sup>1</sup>, В. И. Морозов<sup>1</sup>,  
Д. Р. Исламов<sup>1</sup>, Ю. Г. Будникова<sup>1</sup>

Поступило 01.06.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принято к публикации 29.07.2022 г.

Редокс свойства бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена были изучены различными методами вольтамперометрии. Анион-радикал дииминового лиганда получен *in situ* в результате электрохимического восстановления, изучены его оптические свойства. Получен и структурно охарактеризован новый натриевый комплекс с анион-радикальной формой бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена. Обнаружено влияние природы растворителя на длинноволновую полосу поглощения натриевого комплекса, что обусловлено вкладом координированных молекул растворителя в энергию НСМО.

**Ключевые слова:** радикал, бис-иминоаценафтен, редокс-свойства, спектроэлектрохимия, натриевый комплекс

**DOI:** 10.31857/S2686953522600246

### ВВЕДЕНИЕ

Бис-иминоаценафтен (bian) — широкий класс хелатирующих лигандов для комплексов переходных и непереходных металлов, которые в свою очередь нашли применение в различных областях органической и прикладной химии [1–3]. Особую ценность этим лигандам придает их неинноцентная природа, а именно, способность менять степень окисления/восстановления в комплексе без его разрушения [4, 5]. Это становится возможным благодаря способности bian к ступенчатому обратимому четырехэлектронному восстановлению с образованием моно-, ди-, три- и тетраанион-радикалов. Комплексы натрия со всеми четырьмя восстановленными формами  $\text{dpp-bian}\{1,2\text{-бис}[(2,6\text{-дизопропилфенил})\text{имино}]\text{аценафтена}\}$  были синтезированы и структурно охарактеризованы [6]. Комплекс натрия с анион-радикалом  $\text{dpp-bian}$  имеет димерную структуру. В свою очередь, комплекс натрия с анион-радикальной формой лиганда  $\text{Ar}^{\text{big-bian}}$  ( $\text{Ar}^{\text{big}} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-добензгидрил-4-метил})\text{фенил}]\text{-иминоаценафтен}$ ) имеет мономерную структуру

и координирует только одну молекулу растворителя терагидрофурана (ТГФ), что обусловлено стерическим влиянием объемной  $\text{Ph}_2(\text{H})\text{C}$ -группы [7, 8]. Других примеров структурно охарактеризованных комплексов щелочных металлов с анион-радикалами бис-иминоаценафтен в литературе не найдено.

В данной работе методами циклической (ЦВА) и дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ) мы изучили редокс-свойства известного бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена **1** и провели его одноэлектронное восстановление металлическим натрием и электрохимически *in situ* при потенциале первого пика восстановления [9]. Полученный комплекс натрия **2** был выделен и структурно охарактеризован. Изучены оптические свойства натриевого комплекса **2** в разных растворителях и установлен вклад молекулы координированного растворителя в уровень энергии НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь) комплекса, что экспериментально подтверждено данными оптической спектроскопии в разных растворителях и теоретическими расчетами.

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Свободные радикалы в фундаментальной и прикладной химии”.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объекта исследования был выбран уже известный и структурно охарактеризованный ранее бис-(1-нафтил)-иминоаценафтен **1** [9]. Редокс-свойства соединения **1** в 0.1 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  были изучены в различных растворите-

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук, 420088 Казань, Россия

\*E-mail: khrizanforovavera@yandex.ru

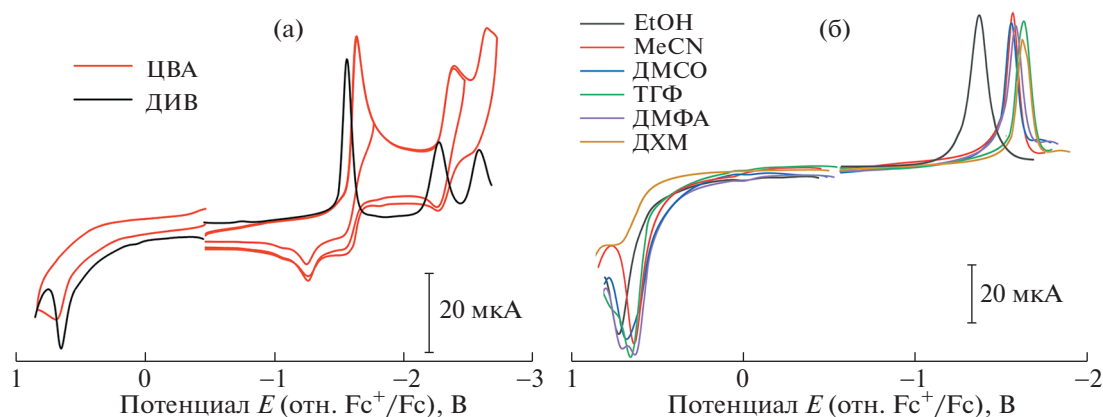


Рис. 1. ЦВА и ДИВ для соединения **1** в ацетонитриле (а), ДИВ для соединения **1** в разных растворителях (б).

лях методами циклической вольтамперометрии и дифференциально-импульсной вольтамперометрии. На ЦВА-кривых в катодной области потенциалов наблюдаются три обратимых (или квази-обратимых) одноэлектронных пика восстановления при потенциалах  $-1.62$ ,  $-2.38$ ,  $-2.63$  В (рис. 1), соответствующие образованию анион-, дианион-, трианион-радикалов в растворе. Восстановление до тетраанион-радикала в доступной области потенциалов перекрывается линией фона. В анодной области потенциалов присутствует необратимый пик окисления при потенциале  $0.70$  В, соответствующий образованию катион-радикала. Потенциалы окислительно-восстановительных пиков приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что природа растворителя оказывает сильное влияние на редокс-потенциалы, а именно на электрохимическую щель (разницу между первым потенциалом окисления и восстановления). Особенно это сильно заметно при переходе от этанола ( $\Delta E = 2.10$  В) к дихлорметану ( $\Delta E = 2.33$  В). Подобный эффект смены растворителя ранее наблюдался для некоторых Ag-bian [10]. Также из литературы известно, что величина первого пика окисления и восстановления во многих случаях коррелирует с энергией граничных орбиталей ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь

и НСМО соответственно [11]. Электрохимическая щель является аналогом энергетической щели – разницей между энергиями граничных орбиталей. Следуя описанному методу [11], потенциалы окисления и восстановления были также изучены методом ДИВ и приведены в табл. 1. Исходя из ДИВ-потенциалов была рассчитана величина  $\Delta E_{\text{ДИВ}}$  – экспериментальный аналог величины  $\Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}}$  (табл. 1). Таким образом, установлено, что  $\Delta E_{\text{эксп.}}$  варьируется в пределах  $2.10$ – $2.33$  В. Теоретическая величина  $\Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}}$ , рассчитанная в рамках нескольких теоретических подходов, варьируется в диапазоне  $3.18$ – $3.24$  эВ, что согласуется со значениями для Ag-bian [12].

Одноэлектронное восстановление металлическим натрием соединения **1** было проведено с целью структурно охарактеризовать образующийся продукт (схема 1). Натриевый анион-радикальный комплекс **2** был выделен и охарактеризован методом РСА. Комплекс имеет мономерную структуру, в которой ион натрия координирован атомами азота дииминового лиганда, а две молекулы растворителя выступают в качестве солигандов (рис. 2). Комплекс **2** по своей структуре занимает промежуточное положение между ранее охарактеризованными комплексами натрия с

Таблица 1. Электрохимические данные и полосы поглощения для соединения **1**, полученные в разных растворителях (потенциалы приведены относительно внутреннего стандарта – редокс-пары  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )

Растворитель	Потенциал восстановления, полученный по методу ДИВ, В	Потенциал окисления, полученный по методу ДИВ, В	$\Delta E_{\text{ДИВ}}$ , В
Ацетонитрил (MeCN)	$-1.56$	$0.63$	$2.19$
Тetraгидрофуран (ТГФ)	$-1.63$	$0.65$	$2.28$
Этанол (EtOH)	$-1.37$	$0.73$	$2.10$
Диметилформамид (ДМФА)	$-1.58$	$0.63$	$2.21$
Диметилсульфоксид (ДМСО)	$-1.56$	$0.68$	$2.24$
Дихлорметан (ДХМ)	$-1.62$	$0.71$	$2.33$

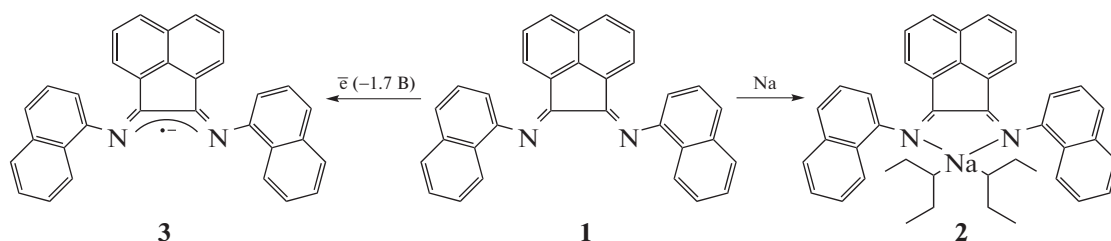


Схема 1. Графическое изображение продуктов химического и электрохимического восстановления соединения 1.

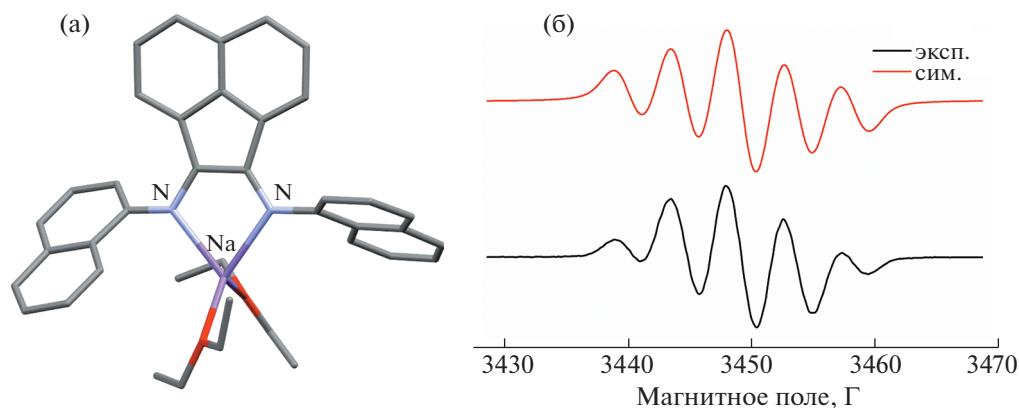


Рис. 2. Структура соединения 2 (а); ЭПР спектр соединения 2 (б).

dpp-bian и Ar<sup>big</sup>-bian [6–8]. Во-первых, комплекс имеет мономерное строение в твердой фазе, в отличие от комплекса с dpp-bian-лигандом, а во-вторых, с ионом натрия скоординированы две молекулы растворителя, что было невозможно из-за сильного экранирующего эффекта от лиганда в комплексе натрия с Ar<sup>big</sup>-bian.

Также *in situ* было проведено спектроэлектрохимическое восстановление соединения 1 в ТГФ при потенциале первого пика (схема 1). На ЭПР-спектре продукта одноэлектронного восстановления 3 присутствует сигнал с *g*-фактором 2.004, состоящий из 5 линий с константой сверхтонкого взаимодействия от двух атомов азота. Спектры ЭПР для комплекса 2 и анион-радикала 3, полученного *in situ* в растворе ТГФ, совпадают и согласуются с литературными данными [13]. На УФ/видимых спектрах анион-радикала 3 в ТГФ появляется новая полоса поглощения при 583 нм и регистрируется рост ее интенсивности в ходе электролиза (рис. 3а). Натриевый комплекс 2 в ТГФ характеризуется полосой поглощения при 510 нм. Для натриевого комплекса 2 была изучена зависимость длинноволновой полосы поглощения от растворителя, который сильно влияет на окраску комплекса в растворе. Например, раствор комплекса 2 в диэтиловом эфире и ТГФ имеет фиолетовую окраску, а в ацетонитриле и ДМФА – зеленую. Величины длинноволновой полосы погло-

щения в УФ/видимых спектрах для комплекса 2 в различных растворителях приведены в табл. 2 и на рис. 3. Согласно данным, приведенным в табл. 2, длинноволновая полоса поглощения для комплекса 2 в зависимости от растворителя лежит в диапазоне 470–690 нм.

Были проведены расчеты УФ/видимых спектров, которые неплохо согласуются с экспериментальными данными (рис. 4). Расчеты предсказывают самый длинноволновый переход для 1 на длине волны 423 нм, что соответствует экспериментальной полосе 430 нм. В эту же полосу вносит вклад и следующий переход с длиной волны 413 нм. Эти переходы обусловлены переносом заряда с высшей занятой на низшую свободную молекулярные орбитали (ВЗМО → НСМО) и ВЗМО<sup>-1</sup> → НСМО, локализованных на нафтильных заместителях и биановом остове соответственно (рис. 5) и, таким образом, соответствуют внутримолекулярному переносу заряда.

Таблица 2. Полосы поглощения для соединений 1 и 2 в разных растворителях (нм)

Соединение	Толуол	ТГФ	ДХМ	Et <sub>2</sub> O	MeCN	ДМФА
1	430	430	440	430	430	430
2	470	510	450	495	570	690

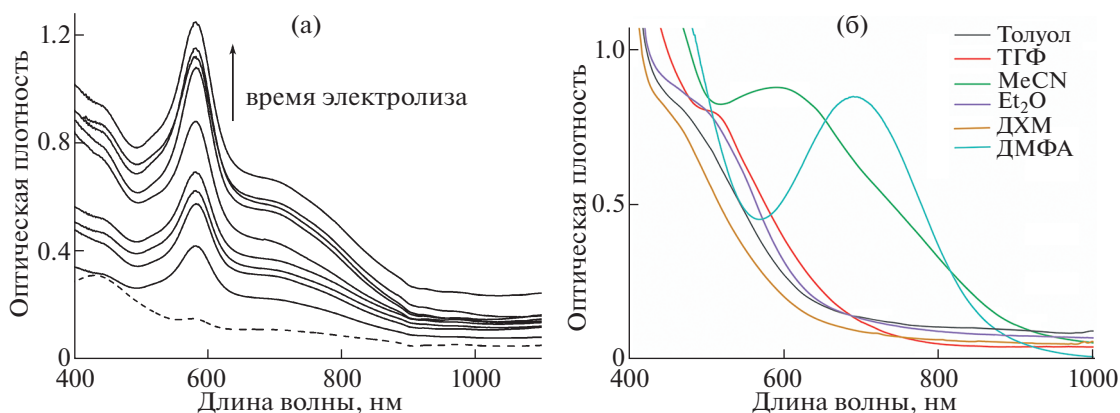


Рис. 3. Спектры поглощения, полученные при электрохимическом восстановлении (электролизе) соединения **1** в ТГФ (а); спектры поглощения для комплекса **2** в разных растворителях (б).

В спектре анион-радикальной формы **3** появляется заметная полоса поглощения при 583 нм. В рассчитанном спектре ей соответствует переход в области 554 нм. Анализ граничных орбиталей показывает, что эта полоса обусловлена  $\pi-\pi^*$ -переходом (рис. 5). В спектре натриевого комплекса **2** появляется заметная полоса при 510 нм, которой соответствует предсказанный переход в области 525 нм. В этом случае в переходе задействованы атомные орбитали молекул диэтилового эфира. То есть в натриевом комплексе вклад в энергию НСМО вносят молекулы растворителя, которые выступают в качестве со-лигандов. Таким образом, это объясняет зависимость величины поло-

сы поглощения натриевого комплекса от природы растворителя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты, а именно: 1-нафтиламин (CAS 134-32-7), аценафтенхинон (CAS 82-86-0),  $ZnCl_2$  (CAS 7646-85-7), ледяная уксусная кислота, — использовали без дополнительной очистки. Очистку диэтилового эфира проводили системой натрий–бензофенон.

Соединение **1** получено по методике, описанной ранее [9]. Спектр  $^1H$  ЯМР для соединения **1** идентичен описанному ранее [9]. Все реакции и манипуляции с соединением **1** проводили в инертной атмосфере азота с использованием стандартной вакуумной линии Шленка и главбокса. Комплекс **2** был получен в инертной атмосфере азота в результате взаимодействия 1 экв. лиганда **1** с 1 экв. металлического натрия в диэтиловом эфире при комнатной температуре.

Спектры ЭПР натриевого комплекса регистрировали в атмосфере азота в стеклянной запаянной ампуле при комнатной температуре на спектрометре Bruker Elexsys E500.

Электрохимические измерения (ЦВА и ДИВ) проводили на потенциостате E2P фирмы BASi Epsilon в инертной атмосфере азота. В качестве рабочего электрода использовали стационарный электрод из стеклоуглерода площадью 3 мм<sup>2</sup>. Электродом сравнения при вольтамперметрических измерениях служила система  $Ag/AgCl/KCl$ , потенциалы были пересчитаны относительно внутреннего стандарта — ферроцена. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку диаметром 0.5 мм. В качестве фонового электролита использовали  $Bu_4NBF_4$ .

Анион-радикал **3** получен в результате одно-электронного электрохимического восстановления

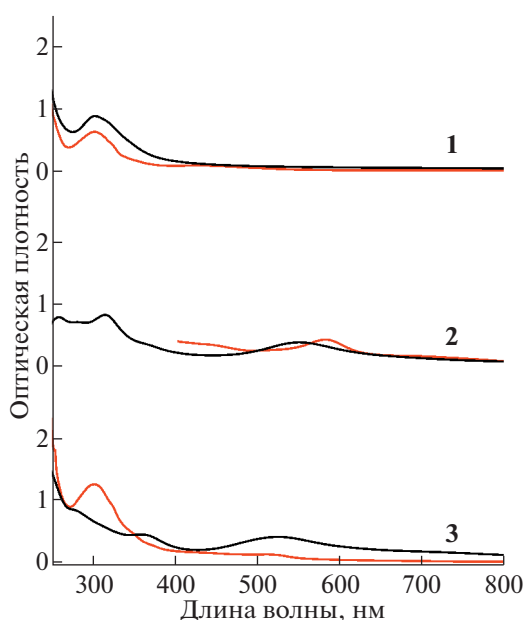


Рис. 4. Рассчитанные (черные кривые) и экспериментальные (красные кривые) спектры поглощения для соединений **1–3**.

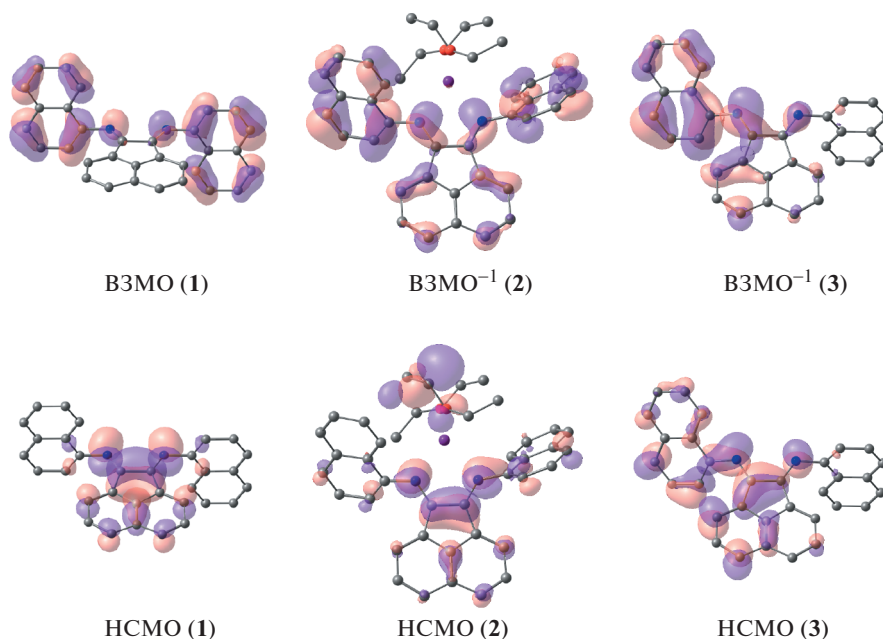


Рис. 5. Граничные орбитали соединений 1–3, участвующие в переходах.

ния соединения **1** в растворе ТГФ при потенциале  $-1.7$  В (отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) в режиме потенциостатического электролиза. Для УФ-спектроскопического исследования использовали тонкослойную спектроскопическую ячейку фирмы Biologic. УФ-спектры регистрировали в диапазоне 250–1100 нм в потенциостатическом режиме при потенциале  $-1.7$  В на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 365.

Рентгеноструктурный анализ кристалла натриевого комплекса **2** был проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S с детектором HyPix и микрофокусной рентгеновской трубкой PhotonJet с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.54184 \text{ \AA}$ ) при температуре 100 К. Полученные данные проиндексированы и интегрированы с помощью пакета программ CrysAlisPro. Учет поглощения проведен с использованием модуля ABSPACK: численная коррекция поглощения на основе гауссовского интегрирования по многогранной кристаллической модели и эмпирическая коррекция поглощения на основе сферических гармоник в соответствии с симметрией кристалла. Для анализа систематических загибов и определения пространственной группы симметрии использовали модуль GRAL. Структура была решена прямым методом с использованием SHELXT [14] и уточнена методом наименьших квадратов с использованием SHELXL [15]. Все не водородные атомы были уточнены анизотропно. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели наездника. Изображения сгенерированы с помощью про-

граммы Mercury 4.1 [16]. Кристаллы для PCA получены из концентрированного раствора комплекса **2** в диэтиловом эфире при комнатной температуре.

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры **2**  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{NaO}_2$  ( $M = 603.73$  г моль $^{-1}$ ): ромбическая сингония, пространственная группа  $Pbca$  (no. 61),  $a = 24.6417(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.5269(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.5892(14) \text{ \AA}$ ,  $V = 6732.9(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $T = 102(3) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.679 \text{ mm}^{-1}$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.191 \text{ g cm}^{-3}$ , 23980 отражений измерено ( $7.174^\circ \leq 2\theta \leq 152.776^\circ$ ), 6681 уникальных отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0992$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.0770$ ).  $R_1 = 0.1151$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) и  $wR_2 = 0.3664$ . Идентификатор CCDC: 2176113.

Квантово-химические расчеты проведены с использованием программного пакета Gaussian-16 [17]. Оптимизацию структур соединений **1–3** проводили с использованием гибридного функционала B3LYP [18, 19] в сочетании с базисным набором 6-311+G\* [20–23]. Соответствие полученных стационарных точек поверхности потенциальной энергии минимумам проверяли вычислением матрицы Гессе и анализом полученных частот на отсутствие мнимости. Расчет УФ-спектров проводили с помощью функционала cam-B3LYP [24] и базисного набора def-TZVP [25].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Редокс свойства бис-(1-нафтил)-иминоацетона изучены различными методами вольтамперометрии. Определены потенциалы восстано-

ления, соответствующие образованию анион-радикальной, ди- и трианионных форм в растворе. *In situ* в потенциостатическом режиме был получен и изучен в условиях спектроэлектрохимии анион-радикал бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена. Впервые синтезирован и структурно охарактеризован анион-радикальный натриевый комплекс бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена. Оптические свойства обеих анион-радикальных форм были изучены методом УФ/видимой спектроскопии. Для расчетов величины электрохимической щели в различных растворителях в случае нейтрального лиганда использовали методы электрохимии. Для натриевого комплекса **2** установлена зависимость положения длинноволновой полосы поглощения от природы растворителя. На основании расчетных данных сделан вывод, что вклад в энергию НСМО вносят молекулы растворителя, координированные с натрием.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за предоставленное оборудование для проведения физико-химических исследований.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10186.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yakub A.M., Moskalev M.V., Bazyakina N.L., Fedushkin I.L. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 473–478. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2095-6>
2. Bernauer J., Pölker J., Jacobi von Wangelin A. // Chem-CatChem. 2022. V. 14. e202101182. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101182>
3. Wang J., Soo H.S., Garcia F. // Commun. Chem. 2020. V. 3. P. 113. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-00359-0>
4. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G., Dechert S., Demeshko S., Meyer F. // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 10584–10587. <https://doi.org/10.1002/anie.201204452>
5. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 2355–2357. <https://doi.org/10.1021/ic900022s>
6. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Fukin G.K. // Angew. Chem., Int. Ed. 2003. V. 42. P. 3294–3298. <https://doi.org/10.1002/anie.200351408>
7. Moskalev M.V., Razborov D.A., Koptseva T.S., Skatova A.A., Rumyantsev R.V., Fedushkin I.L. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 309–315. <https://doi.org/10.1134/S002247662002016X>
8. Moskalev M.V., Razborov D.A., Skatova A.A., Bazanov A.A., Fedushkin I.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. P. 458–463. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000909>
9. Rosa V., Avile's T., Aullon G., Covelo B., Lodeiro C. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 7734–7744. <https://doi.org/10.1021/ic800790u>
10. Vigan M., Ferretti F., Caselli A., Ragaini F., Rossi M., Mussini P., Macchi P. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 14451–14464. <https://doi.org/10.1002/chem.201403594>
11. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C. // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 2367–2371. <https://doi.org/10.1002/adma.201004554>
12. Hasan K., Zysman-Colman E. // J. Phys. Org. Chem. 2013. V. 26. P. 274–279. <https://doi.org/10.1002/poc.3081>
13. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Cherkasov V.K., Fukin G.K., Lopatin M.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 2004. P. 388–393. <https://doi.org/10.1002/ejic.200300351>
14. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2007. V. 64. P. 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
16. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. P. 453–457. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>
17. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta J., Ogliaro J.E.F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. // Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
18. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
19. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. 1988. B37. P. 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
20. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
21. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta 1973. V. 28. P. 213–222. <https://doi.org/10.1007/BF00533485>

22. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.v.R. // J. Comput. Chem. 1983. V. 4. P. 294–301. <https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>
23. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 3265. <https://doi.org/10.1063/1.447079>
24. Yanai T., Tew D., Handy N. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
25. Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5829–5835. <https://doi.org/10.1063/1.467146>

## BIS(1-NAPHTHYLIMINO)ACENAPHTHENE: REDOX PROPERTIES AND ONE-ELECTRON REDUCTION

V. V. Khrizanforova<sup>a,\*</sup>, T. P. Gerasimova<sup>a</sup>, V. I. Morozov<sup>a</sup>, D. R. Islamov<sup>a</sup>, and Yu. H. Budnikova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation

\*E-mail: [khrizanforovavera@yandex.ru](mailto:khrizanforovavera@yandex.ru)

Redox properties of bis(1-naphthylimino)acenaphthene were studied by different voltammetric methods. Anion-radical of diimine ligand was obtained *in situ* by electrochemical reduction reaction and its optical properties were studied. The new sodium complex with anion-radical of bis(1-naphthylimino)acenaphthene was obtained and structurally characterized. The influence of solution on position of longwave absorption band of sodium complex due to the contribution of coordinated solvent molecules to the LUMO energy was found.

**Keywords:** anion-radical, bis(imino)acenaphthene, redox properties, spectroelectrochemistry, sodium complex, cyclic voltammetry