

УДК 546.814: 547.567.4: 544.653: 543.442.3

РЕДОКС-АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА(IV) НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ КАТЕХОЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ

© 2024 г. С. В. Барышникова^{1,*}, М. В. Арсеньев¹, Н. О. Дружков¹,
Г. К. Фукин¹, Е. В. Баранов¹, А. В. Пискунов¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: baryshnikova@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Реакция окислительного присоединения пространственно-экранированных 3,6-дициклогексил-*o*-бензохинона (L¹), 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинона (L²), 4-*трет*-октил-*o*-бензохинона (L³) и 3,5-*бис*(2-фенилпропил)-*o*-бензохинона (L⁴) к хлориду олова(II) в среде ТГФ независимо от мольного соотношения исходных реагентов позволяет получить соответствующие катехолатные комплексы олова(IV) с общей формулой RCatSnCl₂ · 2THF, где Cat – катехолатный фрагмент, R – 3,6-*c*-Hex (I), 3,5-*трет*-Oct (II), 4-*трет*-Oct (III), 3,5-*C*(Me)₂Ph (IV). Молекулярное строение замещенного *o*-бензохинона L⁴ и комплексов I и III в кристаллическом виде установлено с помощью PCA (CCDC № 2259370 (L⁴), № 2259371 (I), № 2259372 (III)). Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений I–IV изучены методом циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: катехолат, *o*-бензохинон, олово(IV), циклическая вольтамперометрия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24020049 **EDN:** ORPODO

В последние несколько десятилетий активно развивающийся раздел координационной химии, изучающий комплексы переходных и непереходных металлов на основе редокс-активных лигандов, привлекает пристальное внимание исследователей в областях как фундаментальной, так и прикладной науки [1–11]. Интерес к данным соединениям обусловлен главным образом тем, что редокс-активные лиганды способны обратимо окисляться и восстанавливаться, находясь в координационной сфере металла, образуя при этом анион-радикальную или дианионную форму.

Эта особенность позволила обнаружить много интересных особенностей и необычных свойств соединений данного класса. Среди них металлотропия и элементотропия, уникальная чувствительность параметров спектров ЭПР *o*-семихиноновых и *o*-иминосемихиноновых комплексов к природе и сольватирующей способности растворителя [12]; внутримолекулярная редокс-изомерия и феномен фото-/термомеханического эффекта (обратимый изгиб кристаллов комплекса под действием излучения

или тепла) [13–15]; внутримолекулярный перенос электрона, индуцируемый замещением нейтральных лигандов в координационной сфере металла [16]; необычные магнитные свойства, обусловленные различными типами магнитных взаимодействий “металл – парамагнитный лиганд” и “лиганд – лиганд” [1, 17, 18]. Подавляющее большинство среди соединений, демонстрирующих вышеперечисленные нетривиальные свойства относятся к производным переходных металлов, а сами процессы сопровождаются изменением степени окисления переходного металла. В отличие от последних, непереходные металлы не имеют множественных устойчивых степеней окисления. Комбинация в одной молекуле непереходного металла и редокс-активного лиганда в определенных условиях позволяет моделировать химическое поведение комплексов переходных металлов. Для таких соединений становится возможно участие в таких процессах как окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Так, впервые обнаружено уникальное явление обратимого связывания молекулярного кислорода [19, 20], окислительное присоединение галоидных алки-

лов [21–23] и обратимое присоединение фенилацетилену [24] к комплексам непереходных металлов. Также показано, что монокатехолатные комплексы металлов главных групп способны окисляться как моно-, так и диоксидом азота, образуя при этом моно-*o*-бензосемихиноновые производные [25, 26]. Таким образом, в зависимости от природы лиганда катехолатные комплексы непереходных металлов способны изменять свои окислительно-восстановительные свойства, что дает возможность в значительной степени расширить границы редокс-превращений, и делает их перспективными с точки зрения развития химии комплексов металлов главных групп с редокс-активными лигандами как пограничной области между химией комплексов переходных и непереходных металлов.

В настоящей работе представлен синтез нового пространственно-экранированного *o*-бензохинона, а также ряда редокс-активных комплексов олова(IV) с пространственно-затрудненными катехолами, установлено их молекулярное строение и изучены электрохимические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции по синтезу комплексов олова с замещенными *o*-бензохинонами проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Используемые в синтезах растворители очищали и обезвоживали согласно рекомендациям [27, 28]. *o*-Бензохиноны L¹–L³ получали по известной методике [29, 30]. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Bruker Avance Neo (300 МГц). Для регистрации спектров ЯМР использовали CDCl₃ в качестве растворителя. ИК-спектры в области 400–4000 см⁻¹ регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразователем ФСМ-1201 в вазелиновом масле. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке в растворе CH₂Cl₂ с использованием потенциостата Smartstat PS-50. В качестве рабочего электрода применялся стеклоуглеродный дисковый электрод (*d* = 2 мм). Платиновая проволока и Ag/AgCl/KCl (нас.) использовались как вспомогательный электрод и электрод сравнения соответственно. Все измерения проводили в атмосфере аргона. Скорость сканирования составляла 200 мВ/с. В качестве электролита использовали *n*-Bu₄NClO₄ (0.2 М). Концентрация комплексов – 2 × 10⁻³ моль/л.

Синтез 3,5-бис(2-фенилпропан-2-ил)-*o*-бензохинона (L⁴). Смесь пирокатехина (2.2 г, 0.02 моль), α-метилстирола (7.08 г, 0.06 моль) и бис-катехолат титана (0.3 г) нагревали при 160°C в течение 6 ч. Далее избыток α-метилстирола удаляли при пониженном давлении и реакционную смесь растворяли в 20 мл CH₃C(O)OH и окисляли добавлением концентрированной HNO₃ по каплям до прекращения выделения NO₂. Продукт экстрагировали горячим гексаном, промывали водой и перекристаллизовывали из метанола. Выход зеленых кристаллов, пригодных для PCA, – 2.34 г (34%).

Найдено, %:	C 83.85;	H 6.12.
Для C ₂₄ H ₂₄ O ₂		
вычислено, %:	C 83.69;	H 7.02.

ИК (ваз. масло, см⁻¹): 1664 с, 1662 ср, 1599 ср, 1567 ср, 1493 с, 1466 с, 1443 с, 1367 с, 1316 сл, 1265 с, 1234 ср, 1207 ср, 1189 ср, 1156 ср, 1142 ср, 1101 ср, 1077 ср, 1055 ср, 1026 с, 1004 ср, 988 сл, 965 с, 941 ср, 926 сл, 913 ср, 904 ср, 879 с, 846 с, 805 с, 768 с, 704 с, 660 ср, 614 ср, 599 ср, 573 с, 536 с, 502 ср, 479 ср.

ЯМР ¹H (CDCl₃; δ, м.д.): 1.40 (с, 6H, 2CH₃), 1.57 (с, 6H, 2CH₃), 6.41 (d, ⁴J(HH) = 2.2, 1H, CH_{аром}), 6.46 (d, ⁴J(HH) = 2.2, 1H, CH_{аром}), 7.00–7.45 (м, 10H, 2Ph). ЯМР ¹³C (CDCl₃; δ, м.д.): 27.16, 28.27, 42.02, 44.20, 122.82, 125.47, 125.97, 126.37, 127.26, 128.23, 128.97, 136.16, 144.38, 146.83, 148.56.

Общая методика синтеза комплексов I–IV на основе замещенных *o*-бензохинонов. Раствор замещенного *o*-бензохинона (1 экв) в ТГФ (10 мл) добавляли к раствору SnCl₂ · dioxane (1 экв) в 20 мл того же растворителя. Цвет реакционной смеси менялся от зеленого до желтого или коричневого. ТГФ упаривали при пониженном давлении досуха и остаток растворяли в смеси растворителей CH₂Cl₂-гексан в соотношении 1 : 1. Комплексы олова(IV) выделяли в виде желтых мелкокристаллических осадков, после выдерживания раствора при –18°C в течение ночи. Пригодные для PCA кристаллы получили для комплексов I и III. Все полученные катехолатные комплексы олова I – IV чувствительны к кислороду и влаге воздуха в растворе и твердом состоянии.

(3,6-*c*-HexCat)SnCl₂ · 2THF (I). Мелкокристаллический осадок желтого цвета, полученный из лиганда L¹ (0.250 г, 0.918 ммоль) и SnCl₂ · dioxane (0.254 г, 0.918 ммоль). Выход – 0.523 г (94%).

Найдено, %: C 51.76; H 6.84.
Для $C_{26}H_{40}O_4Cl_2Sn$
вычислено, %: C 51.51; H 6.65.

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 1456 с, 1414 с_p, 1377 с_p, 1364 с_p, 1325 с_л, 1276 с, 1252 с, 1178 с_л, 1137 с_p, 1075 с, 1053 с_л, 1024 с_л, 978 с, 955 с, 918 с_л, 893 с_p, 848 с_л, 816 с, 801 с_p, 742 с, 654 с, 602 с, 525 с.

ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д.): 0.71–1.53 и 1.60–2.07 (м., оба по 5H, $CH_{2\text{циклогекс}}$), 1.86 (м., 4H, $2CH_2(T-ГФ)$), 2.61–2.79 (м., 1H, $CH_{\text{циклогекс}}$), 3.83 (м., 4H, $2CH_2O(TГФ)$), 6.71 (с., 1H, $CH_{\text{аром}}$).

(3,5-*tret*-OctCat)SnCl₂ · 2THF (II). Мелкокристаллический осадок коричневого цвета, полученный из лиганда L²(0.250 г, 0.751 ммоль) и SnCl₂ · dioxane (0.208 г, 0.751 ммоль). Выход – 0.461 г (92%).

Найдено, %: C 54.36; H 7.98.
Для $C_{30}H_{52}Cl_2O_4Sn$
вычислено, %: C 54.07; H 7.87.

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 1567 с, 1465 с_p, 1416 с, 1395 с_p, 1378 с_p, 1363 с, 1349 с_p, 1333 с_p, 1300 с_p, 1289 с_p, 1253 с, 1234 с, 1213 с_л, 1182 с_л, 1134 с_p, 1103 с_л, 1043 с_л, 1002 с, 984 с, 969 с, 924 с_p, 909 с_p, 886 с_л, 834 с, 772 с, 741 с_p, 702 с, 680 с_л, 665 с_p, 637 с_p, 596 с, 525 с, 502 с.

ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д.): 0.73 и 0.75 (с., оба по 9H, $3CH_3$), 1.30 и 1.43 (с., оба по 6H, $2CH_3$), 1.67 и 1.93 (с., оба по 2H, CH_2), 1.88 (м., 8H, $2CH_2(T-ГФ)$), 3.86 (м., 8H, $2CH_2O(TГФ)$), 6.52 и 6.62 (д., $^4J(H, H) = 2$ Гц, оба по 1H, $CH_{\text{аром}}$).

(4-*tret*-OctCat)SnCl₂ · 2THF (III). Мелкокристаллический осадок бледно-желтого цвета, полученный из лиганда L³(0.117 г, 0.531 ммоль) и SnCl₂ · dioxane (0.147 г, 0.531 ммоль). Выход – 0.273 г (93%).

Найдено, %: C 47.81; H 6.64.
Для $C_{22}H_{36}Cl_2O_4Sn$
вычислено, %: C 47.68; H 6.55.

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 1577 с_л, 1465 с_p, 1415 с, 1378 с_p, 1365 с, 1348 с_p, 1313 с_p, 1254 с, 1205 с_p, 1129 с_p, 1115 с_p, 1082 с_л, 1043 с, 1005 с, 946 с_p, 933 с_л, 919 с_p, 902 с_л, 864 с_p, 838 с, 805 с, 723 с_p, 693 с_p, 660 с, 619 с_p, 572 с_л, 513 с_л.

ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д.): 0.71 (с., 9H, $3CH_3$), 1.30 (с., 6H, $2CH_3$), 1.94 (с., 2H, CH_2), 1.88 (м., 8H, $2CH_2(TГФ)$), 3.86 (м., 8H, $2CH_2O(TГФ)$), 6.56–7.11 (м., 3H, $CH_{\text{аром}}$).

(3,5-C(Me)₂Ph-Cat)SnCl₂ · 2THF (IV). Мелкокристаллический осадок желтого цвета, полученный из лиганда L⁴(0.250 г, 0.726 ммоль) и SnCl₂ · dioxane (0.201 г, 0.726 ммоль). Выход – 0.458 г (93%).

Найдено, %: C 56.95; H 6.05.
Для $C_{32}H_{40}Cl_2O_4Sn$
вычислено, %: C 56.66; H 5.94.

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 1597 с_л, 1572 с_p, 1465 с_p, 1420 с, 1378 с, 1298 с, 1279 с, 1242 с_p, 1230 с_л, 1202 с_p, 1182 с_л, 1154 с_л, 1114 с_л, 1074 с_л, 1030 с_p, 999 с_p, 977 с, 919 с_p, 904 с_p, 812 с_p, 857 с_p, 828 с, 815 с, 767 с, 747 с_p, 722 с_p, 700 с, 662 с_л, 639 с_p, 614 с, 587 с_p, 562 с_p, 547 с_p, 534 с_p, 489 с_p.

ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д.): 1.61 и 1.70 (с., оба по 3H, CH_3), 1.86 (м., 8H, $2CH_2(TГФ)$), 3.84 (м., 8H, $2CH_2O(TГФ)$), 6.73 и 6.88 (д., $^4J(HH) = 2$ Гц, оба по 1H, $CH_{\text{аром}}$), 7.39–7.08 (м., 10H, $2C_6H_5$).

РСА *o*-бензохинона L⁴ и комплексов I и III проведен автоматических монокристаллических дифрактометрах Agilent Xcalibur E (для L⁴, $T = 298(2)$ К) и Bruker D8 Quest (для I и III, $T = 100(2)$ К) (ω - и ϕ -сканирование, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). Сбор дифракционных данных, начальное индицирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки произведены с использованием программ CrysAlisPro [31] (для L⁴) и APEX4 [32] (для I и III). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ CrysAlisPro [31] (для L⁴) и SAINT [33, 34] (для I и III). Структуры расшифрованы “dual-space” методом с применением программы SHELXT [35] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по $F_{kl}^{2\theta}$ в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника” с фиксированными тепловыми параметрами ($U_{\text{изо}}(H) = 1.5U_{\text{экв}}(C)$ для CH_3 -групп и $U_{\text{изо}}(H) = 1.2U_{\text{экв}}(C)$ для остальных групп). Уточнения структур L⁴, I и III проведены с использованием программного пакета SHELXTL [36, 37]. Алгоритм SCALE3 ABSPACK [38] использован для эмпирического учета поглощения L⁴. Учет поглощения для I и III произведен по программе SADABS [39]. В комплек-

се I один Су-заместитель катехолатного лиганда разупорядочен по двум положениям. Молекула A комплекса III содержит разупорядоченные фрагменты координированных молекул ТГФ. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2259370 (L⁴), № 2259371 (I), № 2259372 (III)) и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures.

Одноточечные DFT-расчеты периодических трехмерных структур I и III выполнены в рамках обменно-корреляционного функционала B3LYP [40, 41] в программе CRYSTAL17 [42] с использованием полноэлектронного базисного набора DGDZVP [43–46]. Координаты атомов для одноточечного DFT-расчета взяты из данных рутинных рентгеноструктурных экспериментов I и III. Коэффициент сжатия обратного пространства установлен равным 4, что соответствует 30 К точкам в неприводимой зоне

Бриллюэна, в которой была диагонализирована гамильтонова матрица.

Программа PLATON (версия 60119) [47] применена для генерирования соответственно 35168 и 64284 независимых индексов Миллера hkl для I и III с обратным разрешением до $s = 1.16 \text{ \AA}^{-1}$. Опция XFAC программы CRYSTAL17 использована для получения набора теоретических структурных факторов F_{hkl} из функции электронной плотности, полученной одноточечными расчетами неоптимизированных кристаллических структур I и III.

На основе рассчитанных структурных амплитуд F_{hkl} с помощью программы MoPro [48] в рамках мультипольного формализма Хансена–Коппенса [49] получены для каждого атома комплексов I и III заселенности сферически-симметричной валентной оболочки (P_{val}) и мультипольных параметров (P_{lm}), описывающих ее деформацию, вместе с соответствующими коэффициентами расширения-сжатия (k, k'). Уровни мультипольного разложения были гексадекапольными для

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединения L4 и комплексов I и III

Параметр	Значение			Параметр	Значение		
	L ⁴	I	III		L ⁴	I	III
Бруто-формула	C ₂₄ H ₂₄ O ₂	C ₂₆ H ₄₀ O ₄ Cl ₂ Sn	C ₂₂ H ₃₆ O ₄ Cl ₂ Sn	Размеры кристалла, мм	0.97 × 0.49 × 0.21	0.44 × 0.39 × 0.21	0.44 × 0.35 × 0.05
<i>M</i>	344.43	606.17	554.10	Количество измеренных/независимых отражений	32345 / 9319	56520 / 5112	81105 / 11866
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Триклинная	<i>R</i> _{int}	0.0150	0.0426	0.0479
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	Количество независимых отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7652	4795	10001
<i>T</i> , К	298(2)	100(2)	100(2)	Число уточняемых параметров/ограничений	477 / 0	315 / 12	553 / 32
λ , Å	0.71073	0.71073	0.71073	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0430, 0.1146	0.0239, 0.0552	0.0280, 0.0613
<i>a</i> , Å	10.6231(2)	6.9833(5)	7.7893(6)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0535, 0.1204	0.0271, 0.0573	0.0403, 0.0651
<i>b</i> , Å	11.2965(2)	10.7268(8)	12.9674(10)	<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.054	1.073	1.053
<i>c</i> , Å	18.3795(2)	19.4323(14)	25.298(2)	Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.260 / -0.157	0.385 / -0.721	1.299 / -0.676
α , град	80.619(1)	100.432(2)	85.554(2)				
β , град	83.776(1)	100.0950(19)	88.569(2)				
γ , град	62.917(2)	104.8902(19)	74.870(2)				
<i>V</i> , Å ³	1936.03(6)	1345.31(17)	2459.2(3)				
<i>Z</i>	4	2	4				
ρ (выч.), г/см ³	1.182	1.496	1.497				
μ , мм ⁻¹	0.074	1.177	1.280				
<i>F</i> (000)	736	624	1136				
Размеры кристалла, мм	0.97 × 0.49 × 0.21	0.44 × 0.39 × 0.21	0.44 × 0.35 × 0.05				

атома олова, октупольными для всех остальных атомов, не являющихся водородными, и одним дипольным для атомов водорода. Полученные значения P_{val} , P_{lm} , k и k' использованы (но сами не уточнялись) для мультипольного уточнения координат и тепловых параметров атомов комплексов I и III по экспериментальным наборам отражений ($\sin \theta / \lambda = 0.61$ (I) и 0.66 (III) \AA^{-1}) в реальной симметрии кристалла.

Анализ топологии экспериментально-теоретической функции $\rho(r)$ проведен с помощью пакета программ WINXPRO [50].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Замещенные *o*-бензохиноновые лиганды I и III синтезировали по известным методикам [29, 30]. 3,5-бис(2-фенилпропан-2-ил)-*o*-бензохинон (L^4) получали по реакции алкилирования пирокатехина α -метилстиролом в присутствии бис-катехолата титана с последующим окислением образующегося на первой стадии пирокатехина азотной кислотой (схема 1).

Строение лиганда L^4 подтверждено комплексом физико-химических методов исследования. В ИК-спектрах бензохинона L^4 имеются интенсивные полосы в области $1640\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний карбонильных групп в стерически экранированных бензохинонах. Строение *o*-хинона L^4 также подтверждено данными спектроскопии ^1H , ^{13}C ЯМР. Спектр ^1H ЯМР L^4 представлен узкими интенсивными синглетами от протонов метильных групп, дублетами от ароматических протонов с константами $^4J_{\text{HH}} = 2$ Гц, а также мультиплетами от протонов фенильных фрагментов в положениях 3 и 5 ароматического кольца.

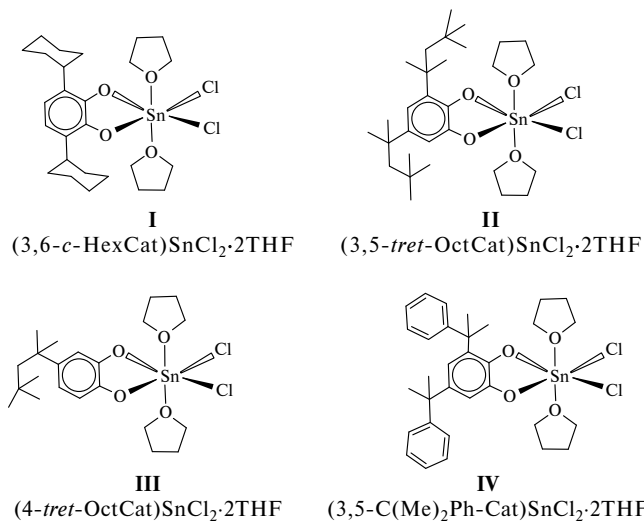
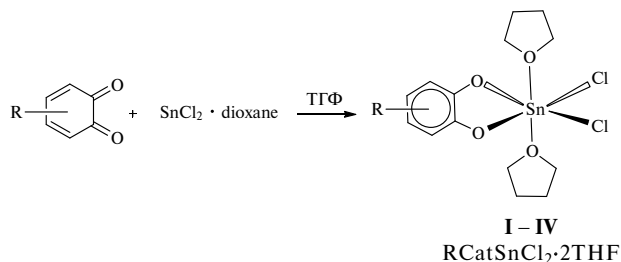
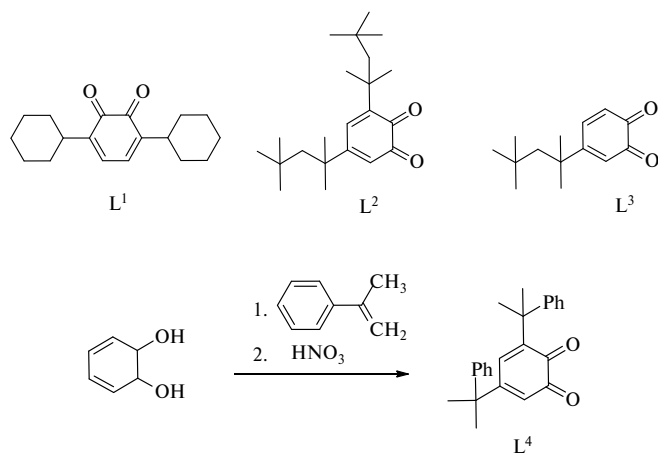


Схема 2.

Полученные замещенные *o*-бензохиноны $L^1\text{--}L^4$ легко взаимодействуют с диоксидом олова в растворе ТГФ (схема 2).

В ходе реакции происходит окисление низковалентного атома олова(II) до олова(IV) и восстановление *o*-бензохинона до дианионного состояния, при этом образуются соответствующие катехолатные комплексы I–IV (см. схему 2). Окисление Sn(II) в Sn(IV) *o*-бензохиноном не зависит от мольного соотношения исходных реагентов и сопровождается восстановлением одной молекулы *o*-бензохинона до катехолата.

Строение комплексов I–IV подтверждено различными физико-химическими методами (спектроскопия ИК, ЯМР ^1H , РСА, элементный анализ). Восстановление *o*-бензохинона подтверждается исчезновением полос в ИК-спектрах комплексов I–IV, отвечающих валентным колебаниям групп С=О *o*-бензохинона в области 1650 см^{-1} , а также наличием полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям одинарных связей С–О, характерных для катехолатных комплексов (1245 см^{-1}).

Все комплексы являются диамагнитными и имеют хорошо разрешенные спектры ЯМР,

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и углы (град) в *o*-бензохиноне (L⁴) и катехолатах олова(IV) (I) и (III) согласно данным РСА

Связь	L ⁴		I	III	
	Молекула А	Молекула В		Молекула А	Молекула В
	d, Å				
n(1)—O(1)	—	—	2.0163(16)	2.0289(14)	2.0271(14)
Sn(1)—O(2)	—	—	2.0118(16)	2.0211(14)	2.0212(14)
Sn(1)—O(3)	—	—	2.1694(16)	2.1849(14)	2.1839(14)
Sn(1)—O(4)	—	—	2.1891(16)	2.1520(14)	2.1549(14)
Sn(1)—Cl(1)	—	—	2.3756(6)	2.3629(6)	2.3620(5)
Sn(1)—Cl(2)	—	—	2.3663(6)	2.3453(5)	2.3426(5)
O(1)—C(1)	1.2090(13)	1.2118(14)	1.375(3)	1.361(2)	1.363(2)
O(2)—C(2)	1.2139(13)	1.2099(14)	1.373(3)	1.359(2)	1.360(2)
C(1)—C(6)	1.4859(14)	1.4802(16)	1.393(3)	1.382(3)	1.378(3)
C(1)—C(2)	1.5472(16)	1.5483(18)	1.410(3)	1.414(3)	1.411(3)
C(2)—C(3)	1.4490(15)	1.4502(17)	1.396(3)	1.381(3)	1.373(3)
C(3)—C(4)	1.3419(15)	1.3374(15)	1.396(3)	1.401(3)	1.400(3)
C(4)—C(5)	1.4769(14)	1.4723(15)	1.385(3)	1.393(3)	1.397(3)
C(5)—C(6)	1.3445(14)	1.3393(15)	1.399(3)	1.395(3)	1.394(3)
Угол	ω, град				
O(1)—Sn(1)—O(2)	—	—	83.33(6)	83.12(6)	83.38(6)
Cl(1)—Sn(1)—Cl(2)	—	—	95.29(2)	94.61(2)	96.01(2)
O(3)—Sn(1)—O(4)	—	—	176.08(6)	178.67(5)	179.21(6)
O(1)—Sn(1)—Cl(1)	—	—	90.17(5)	173.15(4)	171.05(4)
O(2)—Sn(1)—Cl(1)	—	—	172.20(5)	90.25(4)	87.75(4)
O(1)—Sn(1)—Cl(2)	—	—	174.07(5)	92.00(4)	92.83(4)
O(2)—Sn(1)—Cl(2)	—	—	91.39(5)	175.09(4)	175.91(4)

которые также подтверждают их строение. Спектры ¹H ЯМР соединений в растворе дихлорметана содержат набор сигналов от протонов групп (фенильные, метильные, *трет*-октильные и циклогексильные группы), входящих в состав органических лигандов комплексов I–IV. Протоны арильного кольца в комплексах проявляются в спектрах ¹H ЯМР в виде сигналов, химические сдвиги которых находятся в диапазоне 6.5–7.1 м.д.

В случае комплексов II и IV на основе 3,5-дизамещенных *o*-бензохиноновых лигандов, сигналы от ароматических протонов катехолатного кольца являются дублетами с константами ⁴J_{HH} = 2 Гц.

Молекулярное строение *o*-бензохинона L⁴ и комплексов I и III в кристаллическом состоянии установлено с помощью РСА (рис. 1 и 2). Основные длины связей и углы приведены в табл. 2.

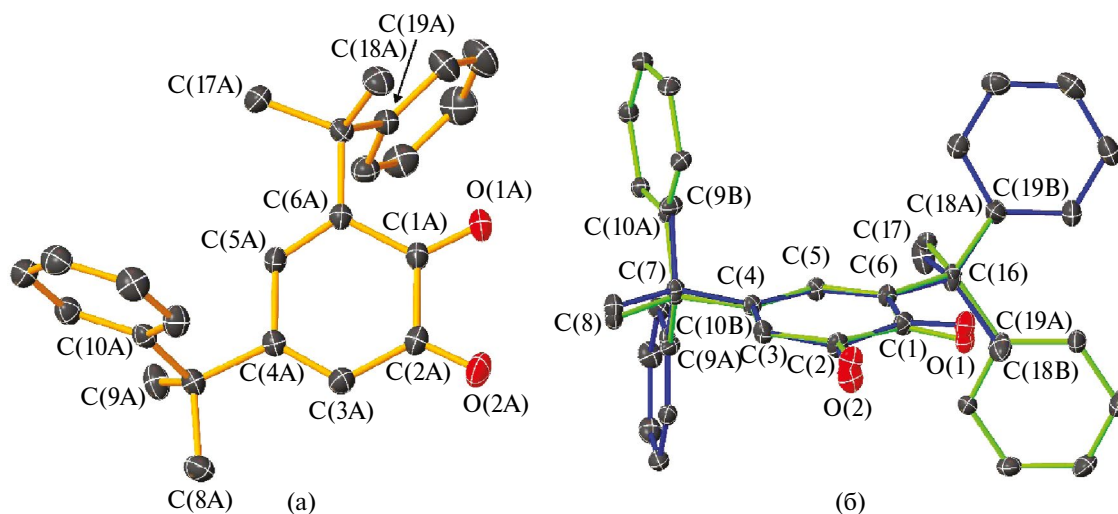


Рис. 1. Строение молекулы А *o*-бензохинона L⁴ (приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности) а; б – суперпозиция структур молекул А и В (зеленые и синие связи соответственно) соединения L⁴ с тепловыми эллипсоидами атомов 15%-ной вероятности (атомы водорода не показаны).

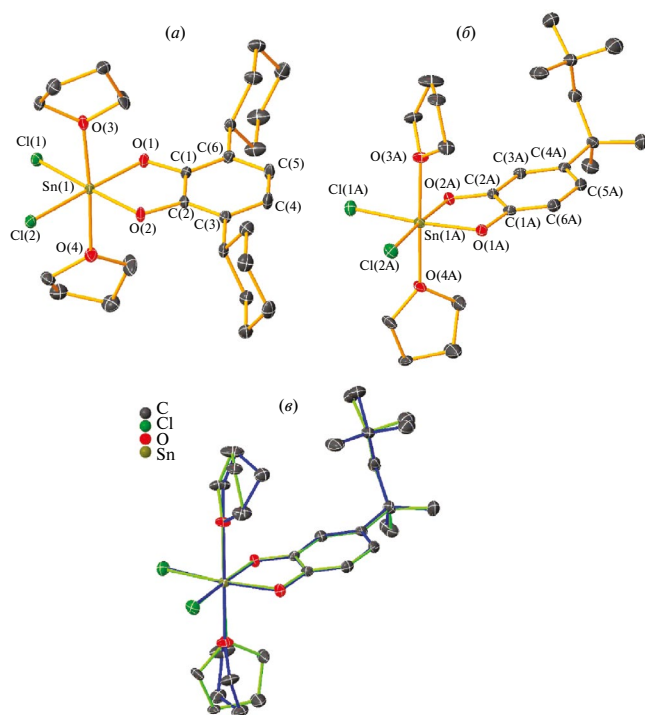


Рис. 2. Молекулярное строение комплексов I (а) и III (б, молекула А); суперпозиция структур молекул А и В комплекса III (зеленые и синие связи соответственно) (в). Приведены тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Ассиметричная часть элементарной ячейки кристалла *o*-бензохинона L^4 содержит две независимые молекулы А и В, отличающиеся положением метильных (атомы С(9) и С(18)) и фенильных (С(10) и С(19)) заместителей относительно плоскости *o*-бензохинона (см. рис. 1, б). В молекулах А и В метильные группы С(8) и С(17) находятся в плоскости *o*-бензохинонового цикла. Фенильные группы с атомами С(10), С(19) и, соответственно, метильные атомы С(9), С(18) расположены в *транс*-позициях относительно плоскости хинонового фрагмента. Структурные характеристики соединения L^4 типичны для стерически экранированных *o*-бензохинонов (см. рис. 1, табл. 2). В частности, расстояния С–О соответствуют двойным связям и наблюдается альтернирование одинарных и двойных связей С–С в центральном шестичленном цикле С(1)–С(6). Фенильные группы пропильных заместителей в положениях 3 и 5 ароматического кольца вследствие необходимости минимизации стерических взаимодействий расположены перпендикулярно плоскости *o*-бензохинонового фрагмента. Двугранные углы между ними варьируются в диапазоне 87.0° – 90.0° .

Аналогично L^4 , в кристалле III обнаружены две независимые молекулы А и В комплекса оло-

Таблица 3. Основные топологические параметры электронной плотности в координационной сфере атома олова, полученные экспериментально-теоретически*

Связь	$\nu(\mathbf{r})$, а.е.	$\rho(\mathbf{r})$, а.е.	$\Delta^2\rho(\mathbf{r})$, а.е.	$h_e(\mathbf{r})$, а.е.
I				
Sn(1)–O(1)	–0.178	0.109	0.408	–0.038
Sn(1)–O(2)	–0.180	0.110	0.411	–0.038
Sn(1)–O(3)	–0.098	0.076	0.239	–0.019
Sn(1)–O(4)	–0.092	0.073	0.223	–0.018
Sn(1)–Cl(1)	–0.099	0.081	0.145	–0.031
Sn(1)–Cl(2)	–0.100	0.081	0.150	–0.031
III				
Sn(1A)–O(1A)	–0.167	0.105	0.394	–0.034
Sn(1A)–O(2A)	–0.172	0.107	0.406	–0.035
Sn(1A)–O(3A)	–0.093	0.073	0.230	–0.017
Sn(1A)–O(4A)	–0.103	0.078	0.254	–0.020
Sn(1A)–I(1A)	–0.103	0.083	0.153	–0.032
Sn(1A)–I(2A)	–0.107	0.085	0.161	–0.034

*Плотность потенциальной энергии ($\nu(\mathbf{r})$), электронная плотность ($\rho(\mathbf{r})$), лапласиан электронной плотности ($\Delta^2\rho(\mathbf{r})$) и плотность электронной энергии ($h_e(\mathbf{r})$) в критических точках (3,–1).

ва(IV), которые отличаются геометрией координированных молекул ТГФ (см. рис. 2, в). Атомы олова в комплексах I и III имеют искаженное октаэдрическое окружение (см. рис. 2, а, б). Атомы кислорода О(1) и О(2) катехолатного фрагмента и атомы хлора Cl(1), Cl(2) находятся в экваториальной плоскости, в то время как атомы кислорода О(3) и О(4) двух молекул координированного ТГФ располагаются в апикальных позициях. Циклопентадиенильные заместители катехолатного лиганда в комплексе I находятся в конформации “кресло”. Длины связей Sn(1)–O(1,2) в I и III (2.0118(16)–2.0289(14) Å) близки к сумме ковалентных радиусов атомов кислорода и олова(IV) (2.09 Å) [51] и достаточно близки к аналогичным длинам связей в различных катехолатных комплексах олова(IV) (1.995(8)–2.079(3) Å) [52–56]. Длины связей Sn–Cl (2.3426(5)–2.3756(6) Å) в I и III типичны для связей Sn^{IV}–Cl (сумма ковалентных радиусов атомов олова и хлора составляют 2.39 Å [51]) и находятся в интервале аналогичных значений для комплексов Sn(IV) (2.34–2.46 Å) [57–60]. Напротив, длины Sn–O_{ТГФ} для координированного тетрагидрофурана в комплексах I и III превышают сумму ковалентных радиусов атомов олова и кислорода и демонстрируют донорно-акцепторный характер взаимодействия [51, 53]. Длины связей С–О (1.359(2)–1.375(3) Å) катехолатного фрагмента лежат в диапазоне длин связей для координированных дианионных производных катехолат-

Таблица 4. Атомные заряды (q/e) в координационной сфере олова, полученные экспериментально-теоретически

Комплекс	$q(\text{Sn}(1))$	$q(\text{O}(1))$	$q(\text{O}(2))$	$q(\text{O}(3))$	$q(\text{O}(4))$	$q(\text{Cl}(1))$	$q(\text{Cl}(2))$
I	1.89	-0.95	-0.96	-0.86	-0.85	-0.58	-0.56
III*	1.92	-0.96	-0.96	-0.84	-0.88	-0.56	-0.56

*Заряды приведены для одной независимой молекулы (A).

ных комплексов различных металлов (от 1.33 до 1.39 Å) [1, 12, 61]. Расстояния C–C в ароматических кольцах катехолатных лигандов близки к аналогичным значениям в бензоле (1.40 Å).

Для комплексов I и III была исследована экспериментально-теоретическая топология электронной плотности. Для этого мы использовали асферический рассеивающий фактор независимой области ячейки (кристаллический инвариом), который позволяет адекватно воспроизвести топологию экспериментальной электронной плотности и энергию межмолекулярных взаимодействий в кристалле [62, 63]. Согласно теории Р. Бейдера [64], все взаимодействия в координационной сфере атомов олова в I и III являются промежуточными ($\Delta^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$; ковалентная полярная связь; табл. 3). Это согласуется с распределением зарядов в координационной сфере атомов олова (табл. 4). Подобная ситуация имеет место в катехолатных и амидофенолятных комплексах сурьмы(V) [65, 66]. Полный заряд на катехолатном центре комплекса I составляет -0.68 e и несколько меньше, чем аналогичная величина в III (-0.76 e).

Окислительно-восстановительные свойства комплексов I – IV исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе хлористого метилена в атмосфере аргона (рис. 3, табл. 5). На рис. 3 представлены типичные для данных соединений кривые ЦВА в интервале 0.2–1.6 В.

Таблица 5. Электрохимические потенциалы (В) окисления I–IV (298 К, Ag/AgCl/KCl, CH₂Cl₂, $c = 1 \times 10^{-3}$ М, 0.2 М [n-Bu₄N]ClO₄, $V = 0.2$ В/с, Ar)

Комплекс	E_p , В*
I	1.24
II	1.14
III	1.22
IV	1.20

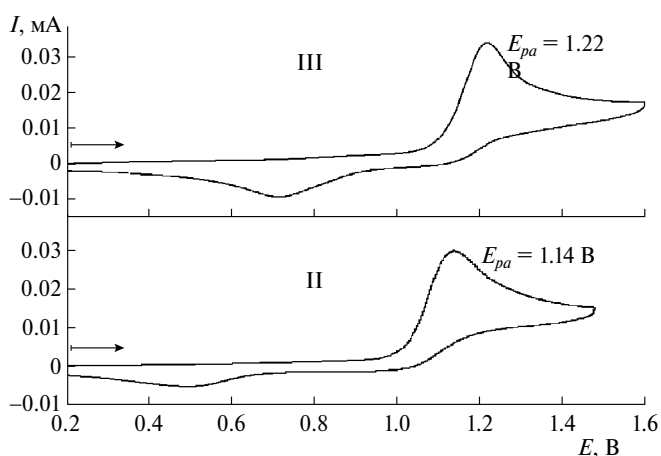
* E_p – потенциал пика для необратимого процесса.

Циклическая вольтамперограмма комплексов олова(IV) I–IV демонстрирует одну необратимую стадию электрохимического окисления в интер-

вале от 0.95 до 1.30 В, которая соответствует окислению катехолатного центра. Следует отметить, что величины зарядов на катехолатных центрах в I (-0.68 e) и III (-0.76 e) коррелируют с электрохимическим потенциалом окисления (см. табл. 5). Чем больше отрицательный заряд, тем меньше электрохимический потенциал окисления. Это подтверждает корректность использования кристаллических инвариомов для исследования топологии электронной плотности.

Таким образом, получен пространственно-экранированный *o*-бензохинон (L⁴) и комплекс (3,5-C(Me)₂Ph-Cat)SnCl₂ · 2THF (IV) на его основе, а также ряд монокатехолатных комплексов олова(IV) с замещенными *o*-бензохиноновыми лигандами, молекулярное строение лиганда L⁴ и двух комплексов (3,6-*c*-HexCat)SnCl₂ · 2THF (I) и (4-*tret*-OctCat)SnCl₂ · 2THF (III) в кристаллическом виде установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений исследованы с помощью ЦВА. Показано, что электрохимическое окисление комплексов происходит в области 1.14–1.24 В как одностадийный процесс, в котором принимают участие катехолатный центр.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**Рис. 3.** Кривые ЦВА для комплексов II и III (стеклоуглеродный электрод, Ag/AgCl/KCl, 0.2 М [n-Bu₄N]ClO₄, CH₂Cl₂, $c = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, $V = 0.2$ В/с, Ar).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (проект № НШ-403.2022.1.3). Исследование экспериментально-теоретической электронной плотности поддержано Российским научным фондом № 21-13-00336.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierpont C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 415.
2. *Kaim W.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 9752.
3. *Mao G., Song Y., Hao T. et al.* // *Chin. Sci. Bull.* 2014. V. 59. P. 2936.
4. *Starikova A.A., Minkin V.I.* // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. P. 1049.
5. *Fomenko I.S., Gushchin A.L.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. P. 966.
6. *Broere D.L., Plessius R., Van der Vlugt J.I.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6886.
7. *Luca O.R., Crabtree R.H.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 1440.
8. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I.* // *Molecules.* 2022. V. 27. 3928.
9. *Ершова И.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К.* // *Успехи химии.* 2020. V. 89. P. 1157.
10. *Pashanova K.I., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 459. P. 214399.
11. *Zanello P., Corsini M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 2000.
12. *Поддельский А.И., Абакумов Г.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 6. С. 1142.
13. *Абакумов Г.А., Неводчиков В.И.* // *Докл. АН СССР.* 1982. Т. 266. № 6. С. 1407.
14. *Lange C.W., Foldeaki M., Nevodchikov V.I. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 4220.
15. *Jung O.-S., Pierpont C.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 2229.
16. *Nevodchikov V.I., Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Razuvaev G.A.* // *J. Organomet. Chem.* 1981. V. 214. P. 119.
17. *Pierpont C.G., Buchanan R.M.* // *Coord. Chem. Rev.* 1981. V. 38. P. 45.
18. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 291.
19. *Abakumov G.A., Poddel'sky A.I., Grunova E.V. et al.* // *Angew. Chem.* 2005. V. 117. P. 2827.
20. *Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 3916.
21. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2013. V. 38. № 12. P. 127.
22. *Пискунов А.В., Пискунова М.С., Чегерев М.Г.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 4. С. 912.
23. *Fedushkin I.L., Dodonov V.A., Skatova A.A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 8. P. 1877.
24. *Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 255.
25. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // *Mendeleev Commun.* 2012. V. 22. P. 208.
26. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 394. P. 282.
27. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. С. 437.
28. *Райхардт К.* *Растворители и эффекты среды в органической химии.* М.: Мир, 1991. 763 с.
29. *Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Мартьянов К.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. P. 2383.
30. *Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Арсеньев М.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72. № 5. С. 1192.
31. *Data Collection, Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.38.46 – Software Package. Rigaku OD, 2015.*
32. *APEX4. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2021.4–0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2021.*
33. *SAINT Data Reduction and Correction Program. Version 8.40B. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2019.*
34. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
35. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
36. *Sheldrick G.M.* // *SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.*
37. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
38. *SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction. CrysAlisPro 1.171.38.46 – Software Package, Rigaku OD, 2015.*
39. *SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS., 2016.*
40. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
41. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785.

42. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // WIREs Comput Mol Sci. 2018. V. 8. e1360.
43. Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 560.
44. Pritchard B.P., Altarawy Doaa et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. P. 4814.
45. Feller D. // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 1571.
46. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. № 3. P. 1045.
47. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
48. Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A., Lecomte C. // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 38.
49. Hansen N.K., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. P. 909.
50. Stash A.I., Tsirelson V.G. // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 2086.
51. Batsanov S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694.
52. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6774.
53. Lado A.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. P. 4443.
54. Piskunov A.V., Lado A.V., Ilyakina E.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 128.
55. Turek J., Kampová H., Padelkova Z., Ruzicka A. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 745–746. P. 25.
56. Annan T.A., McGarvey B.R., Ozarowski A. et al. // Dalton Trans. 1989. V. 3. P. 439.
57. Zubieta J.A., Zuckerman J.J. // Prog. Inorg. Chem. New York: Wiley Interscience, 1978. V. 24. P. 251.
58. Archer S.J., Koch K.R., Schmidt S. // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 126. P. 209.
59. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 33. P. 5230.
60. Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5284.
61. Brown S.N. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. C. 1251.
62. Fukin G.K., Cherkasov A.V. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 182.
63. Pochekutova T.S., Fukin G.K., Baranov E.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 531. P. 120734.
64. Bader R.F.W. Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ. Press., 1990.
65. Fukin G.K., Baranov E.V., Jelsch C. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 8271.
66. Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. P. 54.

Redox-Active Tin(IV) Complexes Based on Sterically Hindered Catecholate Ligands

S. V. Baryshnikova^{1, *}, M. V. Arsen'eva¹, N. O. Druzhkov¹, G. K. Fukin¹,
E. V. Baranov¹ and A. V. Piskunov¹

¹Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: baryshnikova@iomc.ras.ru

The oxidative addition of sterically hindered 3,6-dicyclohexyl-*o*-benzoquinone (L¹), 3,5-di-*tert*-octyl-*o*-benzoquinone (L²), 4-*tert*-octyl-*o*-benzoquinone (L³), and 3,5-*bis*(2-phenylpropyl)-*o*-benzoquinone (L⁴) to tin(II) chloride in THF affords the corresponding tin(IV) catecholate complexes with the general formula RCatSnCl₂ · 2THF, where Cat is the catecholate fragment; and R is 3,6-*c*-Hex (I), 3,5-*tert*-Oct (II), 4-*tert*-Oct (III), and 3,5-C(Me)₂ Ph (IV), regardless of the molar ratio of the starting reactants. The molecular structures of substituted *o*-benzoquinone L⁴ and complexes I and III in the crystalline form are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2259370 (L⁴), 2259371 (I), and 2259372 (III)). The oxidation-reduction properties of synthesized compounds I–IV are studied by cyclic voltammetry.

Keywords: catecholate, *o*-benzoquinone, tin(IV), cyclic voltammetry, XRD

REFERENCES

1. Pierpont C. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 415.
2. Kaim W. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9752.
3. Mao G., Song Y., Hao T. et al. // Chin. Sci. Bull. 2014. V. 59. P. 2936.
4. Starikova A.A., Minkin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1049.
5. Fomenko I.S., Gushchin A.L. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 966.
6. Broere D.L., Plessius R., Van der Vlugt J. I. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6886.
7. Luca O.R., Crabtree R.H. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 1440.
8. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I. // Molecules. 2022. V. 27. P. 3928.
9. Ershova I.V., Piskunov A.V., and Cherkasov V.K. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 1157.
10. Pashanova K.I., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 459. P. 214399.
11. Zanello P., Corsini M. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 2000.

12. *Poddel'skii A.I., Abakumov G.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., and Abakumova L.G.* // *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* 2004. № 6. P. 1142.
13. *Abakumov G.A., and Nevodchikov V.I.* // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1982. V. 266. № 6. P. 1407.
14. *Lange C.W., Foldeaki M., Nevodchikov V.I. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 4220.
15. *Jung O.-S., Pierpont C.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 2229.
16. *Nevodchikov V.I., Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Razuvaev G.A.* // *J. Organomet. Chem.* 1981. V. 214. P. 119.
17. *Pierpont C.G., Buchanan R.M.* // *Coord. Chem. Rev.* 1981. V. 38. P. 45.
18. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 291.
19. *Abakumov G.A., Poddel'sky A.I., Grunova E.V. et al.* // *Angew. Chem.* 2005. V. 117. P. 2827.
20. *Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 3916.
21. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2013. V. 38. № 12. P. 127.
22. *Piskunov A.V., Piskunova M.S., and Chegerev M.G.* // *Russ. Chem. Bull.* 2014. № 4. P. 912.
23. *Fedushkin I.L., Dodonov V.A., Skatova A.A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 8. P. 1877.
24. *Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 255.
25. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // *Mendeleev Commun.* 2012. V. 22. P. 208.
26. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 394. P. 282.
27. *Gordon A., and Ford R.* *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References.* New York: Wiley, 1972.
28. *Раїхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
29. *Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Mart'yanov K.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. № 12. P. 2383.
30. *Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Arsen'ev M.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. № 5. P. 1192.
31. *Data Collection, Reduction and Correction Program.* CrysAlisPro 1.171.38.46 – Software Package. Rigaku OD, 2015.
32. *APEX4.* Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2021.4–0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2021.
33. *SAINT Data Reduction and Correction Program.* Version 8.40B. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2019.
34. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
35. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
36. *Sheldrick G.M.* // *SHELXTL.* Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
37. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
38. *SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction.* CrysAlisPro 1.171.38.46 – Software Package, Rigaku OD, 2015.
39. *SADABS.* Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS., 2016.
40. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
41. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785.
42. *Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al.* // *WIREs Comput Mol Sci.* 2018. V. 8. P. 1360.
43. *Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E.* // *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. P. 560.
44. *Pritchard B.P., Altarawy D. et al.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. V. 59. P. 4814.
45. *Feller D.* // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 1571.
46. *Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. V. 47. № 3. P. 1045.
47. *Spek A.L.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
48. *Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A., Lecomte C.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2005. V. 38. P. 38.
49. *Hansen N.K., Coppens P.* // *Acta Crystallogr. A.* 1978. V. 34. P. 909.
50. *Stash A.I., Tsirelson V.G.* // *J. Appl. Cryst.* 2014. V. 47. P. 2086.
51. *Batsanov S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. V. 36. P. 1694.
52. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 6774.
53. *Lado A.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2005. V. 358. P. 4443.
54. *Piskunov A.V., Lado A.V., Ilyakina E.V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. P. 128.
55. *Turek J., Kampová H., Padelkova Z., Ruzicka A.* // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 745–746. P. 25.
56. *Annan T.A., McGarvey B.R., Ozarowski A. et al.* // *Dalton Trans.* 1989. V. 3. P. 439.
57. *Zubieta J.A., Zuckerman J.J.* // *Prog. Inorg. Chem.* New York: Wiley Interscience, 1978. V. 24. P. 251.
58. *Archer S.J., Koch K.R., Schmidt S.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1987. V. 126. P. 209.
59. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. № 33. P. 5230.
60. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 5284.
61. *Brown S.N.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. C. 1251.
62. *Fukin G.K., Cherkasov A.V.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 182.
63. *Pochekutova T.S., Fukin G.K., Baranov E.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. V. 531. P. 120734.
64. *Bader R.F.W.* *Atoms in Molecules – A Quantum Theory.* Oxford: Oxford Univ. Press., 1990.
65. *Fukin G.K., Baranov E.V., Jelsch C. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. P. 8271.
66. *Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 1. P. 54.