

УДК 544.(174.3+18):547.567.4

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV)
НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИ-3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-ПАРА-БЕНЗОХИНОНА****Н.М. Хамалетдинова, И.Н. Мещерякова, А.В. Пискунов, О.В. Кузнецова***Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: nadia@iomc.ras.ru*Статья поступила 6 марта 2014 г.*

Исследованы спектры комбинационного рассеяния 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохиноновых комплексов олова L_2SnX_2 и $LSnX_3$ (L — 2-окси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон; $X = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9, C_6H_5$). Проведен сравнительный анализ экспериментальных и рассчитанных спектров и выполнено условное отнесение частот колебаний. Синтезирован новый комплекс олова(IV) на основе 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона ($L'H_2$), содержащий фенильные заместители при атоме металла. Интерпретированы полосы поглощения комплексов в ранее не изучавшейся низкочастотной области инфракрасного спектра.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, инфракрасная спектроскопия, теория функционала плотности, олово, 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон, 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач элементоорганической и координационной химии является детальное исследование физико-химических свойств комплексов непреходных металлов с редокс-активными лигандами. Интерес к изучению этих комплексов связан прежде всего с их реакционной способностью в окислительно-восстановительных превращениях [1—4], которая, в свою очередь, обусловлена электронным строением редокс-активных лигандов. Для установления структурных характеристик и особенностей электронного строения указанных комплексов широко используются различные спектроскопические методы (электронная, рентгеноэлектронная, ИК, ЭПР спектроскопия), однако практически не применяется спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), несмотря на ряд очевидных достоинств этого метода. По степени информативности спектроскопия КР не уступает инфракрасной, а в ряде случаев имеет преимущества, позволяя изучать колебательные состояния, связанные с частотами в дальней инфракрасной области ($600—30\text{ см}^{-1}$). С помощью спектра КР можно подтверждать наличие неполярной группы в структуре, а на основе интенсивности полос поглощения в ИК и КР спектрах сделать заключение о симметрии молекулы [5, 6]. Таким образом, ИК и КР спектроскопии позволяют получить важные сведения о структурных особенностях комплексов.

В данной работе предпринято экспериментальное и теоретическое изучение спектров комбинационного рассеяния комплексов олова(IV) на основе *пара*-бензохинонового лиганда, функционализированного одной или двумя гидроксидными группами (2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон и 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон) и сопоставление КР и ИК спектров указанных комплексов с целью выявления дополнительных структурных сведений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы олова(IV) на основе 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона (LH) синтезированы по известным методикам [7, 8]. Индивидуальность комплексов подтверждали методом ЯМР ^1H и ^{13}C (спектрометр Bruker Avance III (400 МГц), растворители CDCl_3 и $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 20 °С, внутренний эталон — тетраметилсилан).

Синтез 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона (L'H₂). 7,10-Ди-*трет*-бутил-2,5-диоксибицикло[4.4.0]дека-1,6-диен-8,9-дион (3 г, 0,0108 моля) растворяли в ледяной уксусной кислоте (50 мл). К полученному раствору добавляли концентрированный водный раствор HBr (20 мл). Реакционную смесь нагревали при 60 °С при перемешивании в течение 1 ч. При этом цвет раствора менялся от красного до оранжево-желтого. Образующийся дигидрокси-*пара*-бензохинон выделяли из реакционной смеси в виде оранжевого мелкокристаллического вещества. Продукт отделяли от маточного раствора фильтрованием, затем промывали на фильтре водой и сушили на воздухе. Аналитически чистый продукт получали перекристаллизацией из гексана. Выход составил 2,2 г (81,5 %). Найдено (%): С 66,69, Н 8,01. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (%): С 66,65, Н 7,99.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 20 °С, δ , м.д.): 1,37 (с, 18H, $\text{CH}_3(\text{Bu}')$), 8,68 (с, 2H, OH).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 20 °С, δ , м.д.): 30,05 ($\text{CH}_3(\text{Bu}')$), 34,81 ($\text{C}(\text{Bu}')$), 119,73 ($\text{C}_{\text{хинон}}-\text{Bu}'$), 168,40 (уширенный, $\text{C}_{\text{хинон}}-\text{OH}$ и $\text{C}_{\text{хинон}}=\text{O}$).

Синтез комплекса $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn})_2\text{L}'$. К раствору 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона (0,3 г, 1,19 ммоль) в метаноле (20 мл) при перемешивании добавляли трифенилоловогидроксид (0,8735 г, 2,38 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, при этом цвет раствора менялся от оранжево-желтого до фиолетового. Образующийся комплекс олова выделяли из реакционной смеси в виде мелкокристаллического вещества. Продукт отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Выход аналитически чистого продукта составил 1,05 г (93 %). Найдено (%): С 63,23, Н 5,11, Sn 24,94. Вычислено для $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{Sn}_2$ (%): С 63,19, Н 5,09, Sn 24,98.

^1H ЯМР (400 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 20 °С, δ , м.д.): 1,35 (с, 18H, $\text{CH}_3(\text{Bu}')$), 7,38 (мультиплет, 18H, $\text{CH}(\text{Ph})$), 7,71 (мультиплет, 12H, $\text{CH}(\text{Ph})$).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 20 °С, δ , м.д.): 30,38 ($\text{CH}_3(\text{Bu}')$), 34,39 ($\text{C}(\text{Bu}')$), 119,15 ($\text{C}_{\text{хинон}}-\text{Bu}'$), 128,45, 129,42, 136,90 ($\text{C}_{\text{Ph}}-\text{H}$), 142,66 ($\text{C}_{\text{Ph}}-\text{Sn}$), 172,52 ($\text{C}_{\text{хинон}}-\text{O}$ и $\text{C}_{\text{хинон}}=\text{O}$).

^{119}Sn ЯМР (149 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 20 °С, δ , м.д.): -155,86.

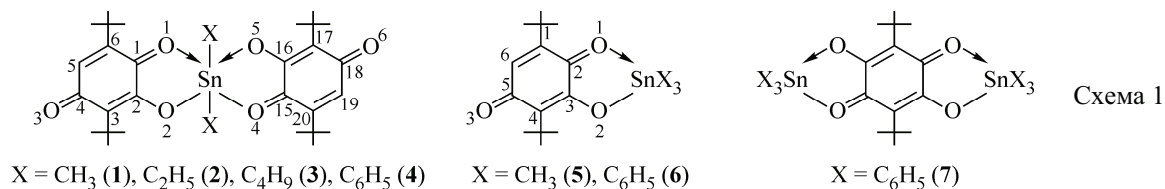
КР спектры хиноновых комплексов регистрировали на КР приставке RAM II к ИК Фурье-спектрометру Vertex 70 (Bruker). Длина волны лазера (Nd:YAG) 1064 нм. Детектор индий—галлий—арсенид InGaAs. Мощность лазера до 500 мВ.

Регистрацию ИК спектров поглощения проводили на ИК Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker) в спектральном диапазоне от 150 до 4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} ; число сканов 32. Для записи спектров в среднем ИК диапазоне (400—4000 cm^{-1}) образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле, а в ряде случаев в виде растворов в растворителях разной полярности (циклогексан, ундекан, тетрагидрофуран, хлороформ, диоксан, диглим) с концентрацией 0,01—0,02 моль/л. Разделение налагающихся полос на лоренцевы и гауссовы составляющие проводили с помощью программы OPUS 6.5. Для растворов были проведены температурные измерения в температурной ячейке Spescas.

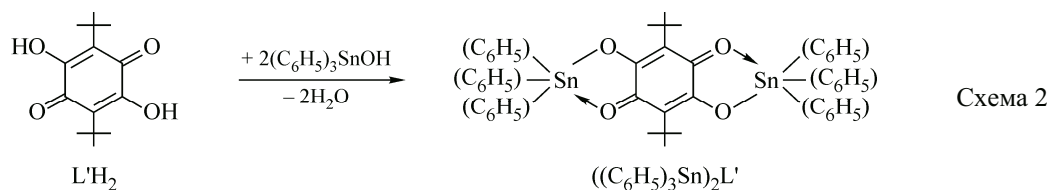
Отнесение полос в спектрах проводили на основании теоретического анализа и литературных данных. Для уточнения отнесения полос в КР и ИК спектрах комплексов проведены квантово-химические расчеты с использованием программы GAUSSIAN 03. Оптимизацию геометрии комплексов и расчет колебательных спектров проводили в рамках метода теории функционала плотности на уровне B3LYP/DGDZVP. Для всех структур матрица Гесса определена положительно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные комплексы (1)—(4) содержат два моногидрокси-*para*-бензохиноновых лиганда и различные углеводородные заместители, связанные с атомом олова [7]. Комплексы (5) и (6) являются цепными координационными полимерами с мостиковыми окси-*para*-хиноновыми лигандами [7, 8].



Синтезированный комплекс (7) представляет собой биядерное соединение, в котором каждый атом олова связан ковалентно с одним из атомов кислорода лиганда, а атомы кислорода карбонильных групп координированы на атом металла. Таким образом, в данном комплексе нет свободных концевых карбонильных фрагментов в отличие от комплексов (1)—(6). Новый комплекс олова(IV) на основе 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*tert*-бутил-*para*-бензохинона (L'H₂) получен в результате взаимодействия дигидрокси-*para*-бензохинона с трифенилоловогидроксидом в мольном соотношении 1:2 (схема 2) и охарактеризован методами ИК и ЯМР спектроскопии на магнитных ядрах ¹H, ¹³C и ¹¹⁹Sn.



Полные экспериментальные и теоретические колебательные спектры комплексов (1)—(7) представлены в табл. 1 и 2. Рассчитанные колебательные спектры удовлетворительно согласуются с полученными экспериментально (рис. 1).

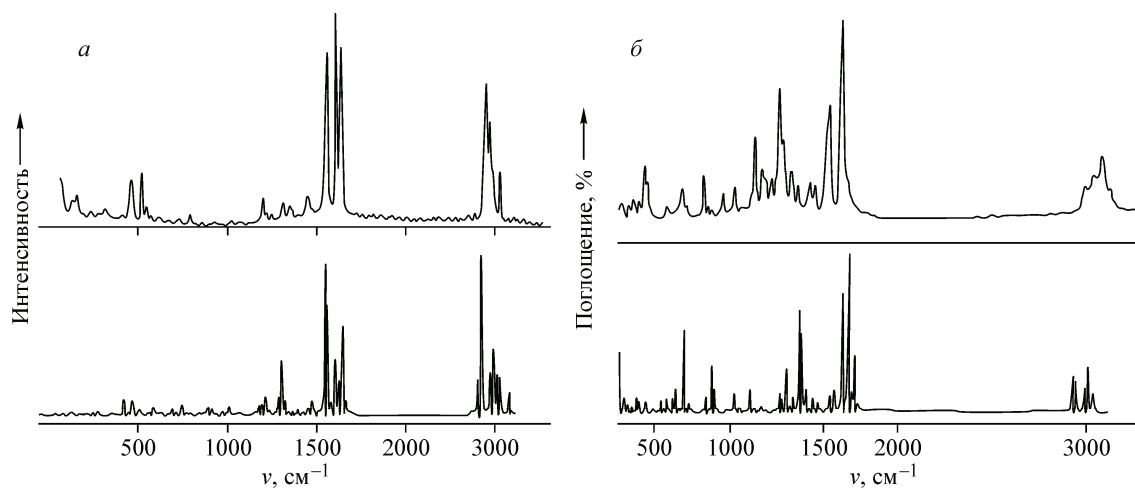


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические спектры КР (а) и ИК (б) комплекса L₂Sn(CH₃)₂

Т а б л и ц а 1

Частоты колебаний в спектрах комплексов (1)—(4), ν (см⁻¹)

Отнесение	L ₂ Sn(CH ₃) ₂ (1)			L ₂ Sn(C ₂ H ₅) ₂ (2)			L ₂ Sn(C ₄ H ₉) ₂ (3)			L ₂ Sn(C ₆ H ₅) ₂ (4)		
	ИК	КР	DFT	ИК	КР	DFT	ИК	КР	DFT	ИК	КР	DFT
$\delta(\text{CSnC})$	141ср	133ср 152ср	142 158									
$\delta(\text{C}_{\text{хин. к}}\text{C}_{\text{tBu}})$	198сл		200	176сл		198	194сл		191			
$\delta(\text{CC})_{\text{хин. к}}$	222сл		228	197сл		201						
$\delta(\text{CC})_{\text{tBu}}$	310		429	298сл		308	294сл		319			
$\delta(\text{CC})_{\text{хин. к}}$	418сл			419сл		430	416сл		430			
$\delta(\text{CC}, \text{CH})_{\text{tBu}}$												
$\delta(\text{C}_{\text{ар}}\text{SnC}_{\text{ар}})$										229сл	197сл	193
$\nu(\text{SnC}_{\text{ар}})$										245сл	242сл	221
$\delta(\text{CC})_{\text{ар, непл}}$										273сл	298сл	275
										442сл	470ср	456
										450сл		461
$\delta(\text{OSnO})$	484сл	462ср	494	484сл	466ср	483	483сл	464ср	480	480сл	467ср	487
$\nu(\text{CC})_{\text{хин. к}}$												
$\delta(\text{OSnO})$	542сл	548ср	552	540сл	548сл	547	542сл	542ср	551	550сл	552сл	551
$\nu_{\text{s}}(\text{SnC})$	521сл	522ср	509	496оч.сл	496ср	488	515сл	515сл	497			
$\nu_{\text{as}}(\text{SnC})$	573сл		535	522оч.сл								
$\delta(\text{CC})_{\text{хин. к}}$	600сл		605	600сл		603	608сл		603	604ср		600
$\delta(\text{CO})$	615сл								608			611
$\nu(\text{SnO})$												
$\delta(\text{CC})_{\text{ар}}$										998сл	1002сл	1011
										1023ср		1039
										1075с		1091
$\delta(\text{CH})$	1008сл		1118	1008сл		1009	1011сл		1021	1009сл		1020
$\nu(\text{CC})_{\text{хин. к}}$	1066ср		1087	1067ср		1087	1070ср		1089	1066ср		1087
$\delta(\text{CH})_{\text{хин. к, плоск}}$	1173ср		1202	1170с		1202	1170с		1201	1176ср		1178
$\delta(\text{CO})$												1209
$\nu(\text{CH})_{\text{SnAlk}}$												
$\delta(\text{CC})_{\text{tBu, скел}}$	1215ср 1255сл	1205сл	1231	1212ср 1255ср	1203сл	1228	1213сл 1251сл	1203сл	1230 1252	1216сл 1250сл		1229 1242
$\delta(\text{CH})_{\text{хин. к}}$	1354ср	1352сл	1341	1354ср	1315сл	1340	1355ср	1351сл	1343	1356сл	1355сл	1371
$\nu(\text{CC})_{\text{хин. к}}$	1360ср 1367ср	1320сл	1371	1367ср 1393ср	1358сл	1370	1363сл 1392ср		1371	1364сл 1392сл		1376
$\nu(\text{COSn})$	1315ср	1320сл	1326	1311сл	1315сл	1328	1316сл	1322сл	1324	1314ср	1322сл	1330
$\nu(\text{CC})_{\text{ар}}$										1430ср	1579оч.сл	1619
$\delta(\text{CH})$										1480ср	1570сл	1621
										1570сл	1593ср	1631
										1592с		
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1554с	1559с	1594	1548с	1551с	1595	1545с	1556с	1595	1557с	1556с	1579
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{коорд}}$	1623с	1612с	1635	1619с	1612с	1635	1616с	1611с	1640	1619с	1611с	1605
			1646			1647			1662		1622ср	1657
$\nu(\text{C}=\text{O})$		1641с	1672		1641с	1672		1641с	1672		1638с	1679

Примечание. Сокращения: асим — асимметричные, сим — симметричные колебания, с — сильные, ср — средние, сл — слабые полосы, неплоск — неплоскостные, плоск — плоскостные, веер — веерные, ножн — ножничные, крут — крутильные, скел — скелетные колебания, коорд — координированная, некоорд — некоординированная группа C=O, хин. к — хиноновые кольца.

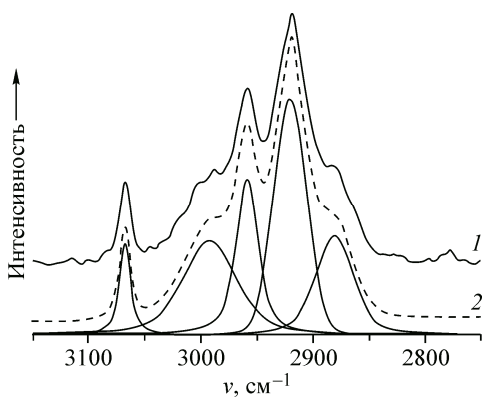
О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\delta(\text{CH})$				1430	1481сл	1497	1430ср	
$\delta(\text{CC})_{\text{Ph}}$				1480			1480ср	
$\delta(\text{CH})$	1325ср	1348сл	1335	1353сл		1335	1356сл	1357сл
$\nu(\text{CC})_{\text{хин. к}}$	1349ср			1393сл			1395сл	
	1366ср							
$\nu(\text{COSn})$	1336ср		1325	1315ср		1321	1320ср	
$\nu(\text{CC})_{\text{ар}}$					1569ср	1619		1569ср
$\delta(\text{CH})_{\text{ар}}$					1579ср	1632		1579ср
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1535с	1535с	1584	1530с	1535с	1583	1523с	1530с
	1595ср	1595с		1595с	1556сл		1605ср	1591ср
					1595ср			
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{коорд}}$				1627сл	1616ср	1659		
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1640ср	1660с	1679	1646с	1643с	1680		
	1660ср			1660с	1655с			

Область 3100—2800 см^{-1} . Для идентификации исследуемых комплексов в спектральной области 3100—2800 см^{-1} наиболее полезны спектры КР, так как образцы регистрируются без использования вазелинового масла и растворителей, имеющих полосы поглощения в данной области.

Полосы поглощения в области 3100—3000 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей С—Н хиноновых колец ($\nu_{\text{хинон-Н}}$) лиганда и фенильных заместителей при атоме олова ($\nu_{\text{Саром-Н}}$) [6]. В экспериментальных КР спектрах комплексов (1)—(3) и (5) валентные колебания $\nu_{\text{Схинон-Н}}$ проявляются в виде одной полосы средней интенсивности с частотой 3067 см^{-1} . В КР спектрах комплексов (4), (6) и (7) наблюдается интенсивная полоса с частотой 3055 см^{-1} , которая относится к валентному колебанию $\nu_{\text{Саром-Н}}$. В области 3000—2800 см^{-1} полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями связей С—Н алифатических групп ($\nu_{\text{С-Н}}$). В спектрах наблюдается также группа полос с максимумами при 2992, 2958, 2920, 2881 см^{-1} , которые относятся к антисимметричным ($\nu_{\text{С-Н}}^{\text{ас}}$) и симметричным ($\nu_{\text{С-Н}}^{\text{с}}$) колебаниям метильных групп *трет*-бутильных заместителей лиганда L (рис. 2). Идентификация алкильных заместителей CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , связанных с атомом олова, в спектрах комплексов (1)—(3) и (5) в данной области затруднена вследствие перекрывания полос.

Область 1700—1500 см^{-1} . Сравнительный анализ КР и ИК спектров в области 1700—1500 см^{-1} позволяет получить дополнительные сведения о структурных особенностях исследуемых соединений. В ИК и КР спектрах 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона и комплексов (1)—(6) на его основе валентным колебаниям свободной карбонильной группы



($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) соответствует сложная полоса поглощения, состоящая из двух компонентов с максимумами при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{ас}}$) и $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{с}}$) (см. табл. 1, 2). Соотношение интенсивностей этих двух полос в ИК и КР спектрах существенно различается и зависит от типа комплекса.

Исходный моногидрокси-*пара*-хинон (LH), используемый в качестве лиганда в исследуемых комплексах,

Рис. 2. Разделение полос валентных колебаний $\nu_{\text{С-Н}}$ КР спектра в комплексе $\text{L}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ на составляющие: экспериментальный спектр (1), теоретический контур (2)

существует в виде двух таутомеров (*para* и *ortho*) бензохинонового типа. В кристаллическом состоянии присутствуют обе формы, тогда как в растворе преобладает одна из изомерных форм в зависимости от природы растворителя. Так, *para*-изомер стабилизируется за счет хелатного эффекта, который усиливается с понижением полярности растворителя [10]. В ИК спектре гидрокси-*para*-хинона в растворе CCl_4 валентные колебания свободной карбонильной группы проявляются в виде двух полос поглощения с частотами при 1655 и 1638 см^{-1} , причем низкочастотная полоса является более интенсивной. В КР спектре соотношение интенсивностей полос 1651 и 1638 см^{-1} является противоположным.

Из табл. 1 видно, что валентным колебаниям свободной карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}}$) в КР спектрах бис-лигандных комплексов (1)–(4) соответствует интенсивная полоса поглощения с частотой $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$, а коротковолновая компонента ($\nu_{\text{as}} 1651 \text{ см}^{-1}$) в спектрах отсутствует, хотя она имеется в спектре исходного лиганда. В КР спектрах комплексов (1)–(3) наблюдается интенсивная полоса с максимумом $\sim 1612 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям группы C=O ($\nu_{\text{C=O}}^{\text{коорд}}$), координированной с атомом олова. В спектре КР комплекса (4) $\nu_{\text{C=O}}^{\text{коорд}}$ соответствуют две полосы с максимумами 1622 и 1611 см^{-1} (см. табл. 1).

В экспериментальных ИК спектрах комплексов (1)–(4) в области 1690 – 1590 см^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения, которую мы разделили на четыре составляющие линии с максимумами 1651 , 1640 , 1621 и 1610 см^{-1} (рис. 3). Две первые малоинтенсивные компоненты относятся к валентным колебаниям свободной карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}}$), а третья (наиболее интенсивная) и четвертая — к валентным колебаниям $\nu_{\text{C=O}}^{\text{коорд}}$. Из рис. 3 видно, что идентификация свободной карбонильной группы в исследуемых комплексах затруднена, поскольку малоинтенсивная полоса $\nu_{\text{C=O}}$ перекрывается интенсивной полосой поглощения $\nu_{\text{C=O}}^{\text{коорд}}$. Частоты свободной и координированной карбонильных групп в комплексах заметно различаются ($\Delta = \nu_{\text{C=O}} - \nu_{\text{C=O}}^{\text{коорд}} = 30 \text{ см}^{-1}$). Согласно рентгеноструктурным данным [7], донорно-акцепторное взаимодействие между атомами кислорода O(1), O(4) и атомом олова не сопровождается изменением длины связи C=O лиганда. Поэтому наблюдаемая в ИК спектре полоса поглощения является результатом смешивания валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}^{\text{коорд}}$ и $\nu_{\text{C=C}}$ с преобладающим вкладом последнего. Полоса средней интенсивности с максимумом около 1560 см^{-1} в ИК и КР спектрах комплексов (1)–(3) характеризует валентные колебания связей ($\nu_{\text{C=C}}$) хиноновых колец (см. табл. 1). В комплексе $\text{L}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в указанном диапазоне присутствуют дополнительные

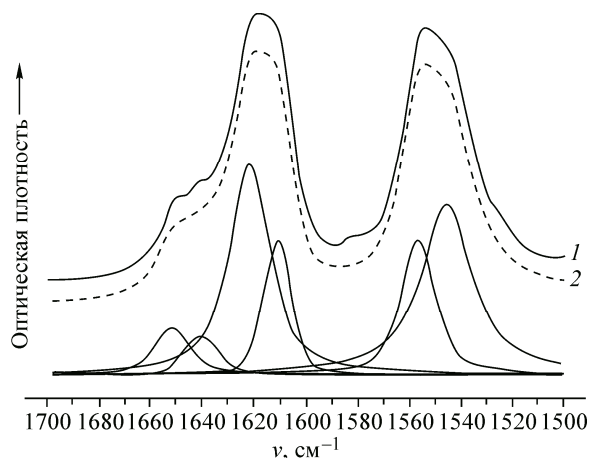


Рис. 3. Разложение полос поглощения валентных колебаний связей C=O и $\text{C}_{\text{хинон}}=\text{C}_{\text{хинон}}$ в ИК спектре комплекса $\text{L}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ (растворитель — хлороформ): экспериментальный спектр (1), теоретический контур (2)

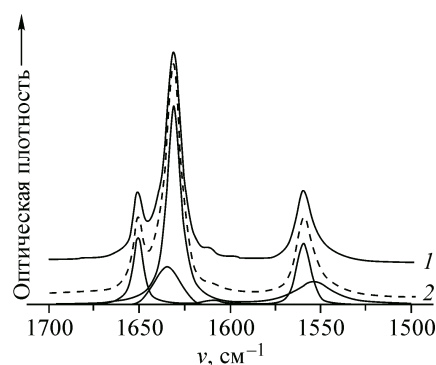


Рис. 4. Разложение полос поглощения валентных колебаний связей C=O и $\text{C}_{\text{хинон}}=\text{C}_{\text{хинон}}$ в ИК спектре комплекса $\text{LSn}(\text{CH}_3)_3$, растворитель — хлороформ: экспериментальный спектр (1), теоретический контур (2)

полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям ν_{C-H} бензольных колец (см. табл. 1).

Приведенные отнесения полос в спектральной области $1700-1500\text{ см}^{-1}$ находятся в довольно хорошем согласии с выполненными нами квантово-химическими расчетами (см. табл. 1).

В отличие от комплексов (1)–(4) область $1700-1500\text{ см}^{-1}$ в ИК и КР спектрах комплекса $LSn(CH_3)_3$ (5) более сложная для интерпретации (см. табл. 2). Данное соединение является координационным полимером с межмолекулярными донорно-акцепторными связями олово–кислород [7]. Эти связи разрушаются при растворении, что подтверждается различием ИК спектров комплекса (5) в кристаллическом состоянии и в растворе. Аналогичные различия наблюдались для 2-(трифенилстаннилокси)-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,4 $LSn(C_6H_5)_3$ (6), который в монокристалле имеет структуру цепного металлополимера с мостиковыми гидроксипара-хиноновыми лигандами и шестикоординационным атомом олова в качестве металлоцентра [8].

В ИК спектрах поликристаллического комплекса (5), как и в случае $LSn(C_6H_5)_3$ [8], наблюдаются четыре полосы $1660, 1640, 1595$ и 1535 см^{-1} (см. табл. 2). Две наиболее высокочастотные полосы соответствуют валентным колебаниям карбонильных групп, участвующих в слабом межмолекулярном взаимодействии с атомом олова соседней молекулы ($\nu_{C=O}$). Две другие полосы, по нашему мнению, отвечают валентным колебаниям $\nu_{C=C}$ хиноновых колец. В КР спектре полоса с частотой 1640 см^{-1} отсутствует. ИК и КР спектры растворов комплекса (5) содержат три полосы $1655, 1637$ (в КР 1612 см^{-1}) и 1555 см^{-1} . На рис. 4 показано разделение сложной полосы на четыре составляющих. Полосы поглощения $\nu_{C=O}$ в растворе смещаются с понижением частоты примерно на 5 см^{-1} . Величина сдвига полосы поглощения свободных карбонильных групп $\nu_{C=O}$ зависит от полярности растворителя и оказывается максимальной (10 см^{-1}) в случае неполярных растворителей. Валентные колебания $\nu_{C=O}^{\text{коорд}}$ проявляются в ИК спектре в виде интенсивной узкой полосы с максимумом $\sim 1630\text{ см}^{-1}$, а в спектре КР — с максимумом 1612 см^{-1} . Следует отметить, что в ИК спектрах комплекса (5) вторая компонента $\nu_{C=O}^{\text{коорд}}$ (1612 см^{-1}) проявляется в виде слабого плеча на интенсивной полосе 1630 см^{-1} в полярных растворителях (тетрагидрофуран, хлороформ), а в случае неполярных растворителей (гексан, ундекан) она отсутствует. В отличие от координационного полимера (5) (см. табл. 2) в мономерных молекулах валентным колебаниям $\nu_{C=C}$ хиноновых колец соответствует частота 1555 см^{-1} . Для подтверждения отнесения колебаний получены КР и ИК спектры для вновь полученного комплекса $((C_6H_5)_3Sn)_2L'$, в котором свободные группы $C=O$ отсутствуют. В области $1700-1500\text{ см}^{-1}$ ИК спектров наблюдаются только две полосы: 1605 и 1530 см^{-1} (см. табл. 2, рис. 5), а полосы поглощения валентных колебаний свободных карбонильных групп отсутствуют. Наблюдаемые в спектре полосы (1605 и 1530 см^{-1}) относятся к валентным колебаниям двойных связей хиноновых колец ($\nu_{C=C}$) и проявляются в тех случаях, когда лиганды L или L' находятся между двумя атомами олова. Частоты данных полос в ИК спектре комплекса $((C_6H_5)_3Sn)_2L'$ близки к частотам соответствующих полос в ИК спектре поликристаллического образца комплекса (5) (см. рис. 5, кривые 2, 3).

В КР спектре комплекса $LSn(C_6H_5)_3$ валентные колебания свободных карбонильных групп $\nu_{C=O}$ наблюдаются в виде двух интенсивных полос с частотой 1655 и 1643 см^{-1} . Кроме того, в спектре присутствуют полосы поглощения 1595 и 1535 см^{-1} . Однако в отличие от ИК спектра [8] в КР спектре имеются полосы поглощения с максимумами 1616 ($\nu_{C=O}^{\text{коорд}}$) и 1556 см^{-1} ($\nu_{C=C}$ хиноновое кольцо) (см. табл. 2, рис. 6). КР спектры мономерного и полимерного комплекса (6), как и ИК спектры [8], различаются (см. рис. 6, кривые 1, 2).

Температурные измерения растворов комплексов (6) и (7) не показали изменений спектров в области $1700-1500\text{ см}^{-1}$.

В спектре КР комплекса $LSn(C_6H_5)_3$ интенсивные полосы с частотами 1580 и 1570 см^{-1} соответствуют полностью симметричным колебаниям ароматических колец.

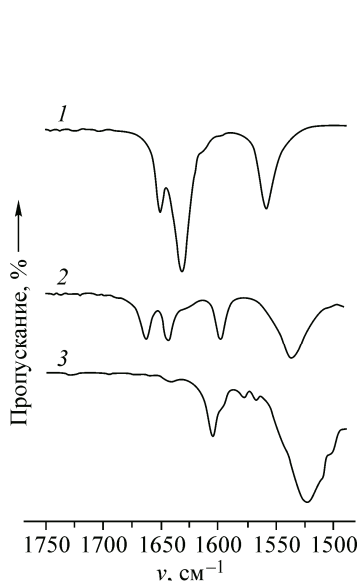


Рис. 5. ИК спектры комплекса $\text{LSn}(\text{CH}_3)_3$ (раствор в циклогексане (1), кристаллическое состояние (2)) и ИК спектр комплекса $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn})_2\text{L}'$ (суспензия в вазелиновом масле (3))

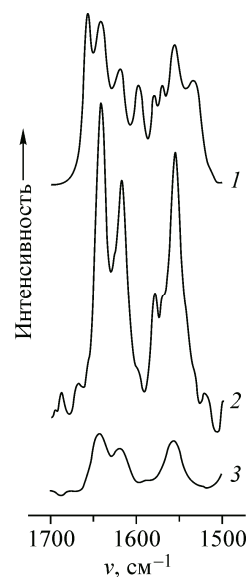


Рис. 6. КР спектры комплекса $\text{LSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: кристаллическое состояние (1), раствор в хлороформе (2), раствор в тетрагидрофуране (3)

Область $600\text{—}150\text{ см}^{-1}$. Для исследования строения 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохиновых комплексов олова (5) и (6), а также комплекса $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn})_2\text{L}'$ большой интерес представляет область $600\text{—}150\text{ см}^{-1}$, в которой находятся полосы валентных колебаний связей Sn—C ($\nu_{\text{Sn—C}}$) и Sn—O ($\nu_{\text{Sn—O}}$) [11—17]. При сопоставлении теоретических и экспериментальных спектров установлено, что в спектрах КР комплексов (1)—(3) и (5) проявляются только симметричные валентные колебания олово—углерод (см. табл. 1, 2). Полоса поглощения 298 см^{-1} относится к валентным колебаниям $\nu(\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5))$.

Деформационным колебаниям связей $\delta(\text{OSnO})$ в комплексах (1)—(7) отвечают малоинтенсивные полосы с частотами 540 и 470 см^{-1} .

Проведенные нами квантово-химические расчеты частот КР спектров показали, что полосы поглощения с частотами 197 и 242 см^{-1} в спектре комплекса $\text{L}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ относятся к деформационным веерным и ножничным колебаниям $\delta(\text{C}_{\text{ap}}\text{SnC}_{\text{ap}})$. Колебания фенильных колец характеризуются полосой средней интенсивности с максимумом при 470 см^{-1} , которая сохраняет свое положение и в комплексе $\text{LSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. В дальней ИК области они проявляются дублетом 450 и 442 см^{-1} . В спектре комплекса $\text{LSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ деформационным колебаниям $\delta(\text{C}_{\text{ap}}\text{SnC}_{\text{ap}})$ соответствуют слабая полоса поглощения с частотой 233 см^{-1} и интенсивное поглощение при 209 см^{-1} .

ВЫВОДЫ

На основании сравнительного анализа колебательных спектров и проведенных квантово-химических расчетов интерпретированы полосы поглощения в спектрах КР комплексов олова(IV) на основе 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона. Установлено, что в КР спектрах бис-лигандных комплексов валентные колебания свободной ($\nu_{\text{C=O}}$) и координированной с атомом олова ($\nu_{\text{C=O}}^{\text{коорд}}$) карбонильных групп проявляются интенсивными полосами поглощения с частотой 1640 и 1612 см^{-1} соответственно. В КР спектре комплекса $\text{L}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ эти полосы имеют частоты 1622 и 1611 см^{-1} . Сопоставлены ИК и КР спектры комплексов LSnX_3 (L — 2-окси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон; $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) и впервые синтезированного

комплекса олова(IV) на основе 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона, содержащего фенильные заместители у атома металла. Установлено, что полосы поглощения с максимумом ~ 1600 и ~ 1530 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям двойных связей хиноновых колец ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$).

Публикация подготовлена по результатам работы, выполненной на оборудовании центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН" (г. Нижний Новгород).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-31361 мол_а и № 14-03-31069-мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abakumov G.A., Poddel'sky A.I., Grunova E.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – 44. – P. 2767.*
2. *Piskunov A.V., Mescheryakova I.N., Fukin G.K. et al. // Chem. Eur. J. – 2008. – 14. – P. 10085.*
3. *Piskunov A.V., Mescheryakova I.N., Fukin G.K. et al. // Dalton Trans. – 2013. – 42. – P. 10533.*
4. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2013. – 38. – P. 127.*
5. *Беккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009.*
6. *Смит А.А. Прикладная ИК спектроскопия. – М.: Мир, 1982.*
7. *Пискунов А.В., Мещерякова И.Н., Фукин Г.К. и др. // Координац. химия. – 2014. – 40. – С. 205.*
8. *Кабарова Н.Ю., Черкасов В.К., Захаров Л.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1992. – 12. – С. 2798.*
9. *Каталог спектров комбинационного рассеяния углеводов / Под ред. Г.Н. Жижины. – М.: Наука, 1976.*
10. *Шурыгина М.П., Маркина О.В., Дружков Н.О. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2012. – 6. – С. 1202.*
11. *Alvarez-Boo P., Casas J. S., Castineiras A. et al. // Inorg. Chem. Acta. – 2003. – 353. – P. 8.*
12. *Дернова В.С., Ковалев И.Ф. Колебательные спектры соединений элементов IVБ группы. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1979.*
13. *Чумаевский Н.А. Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVБ и VB групп. – М.: Наука, 1971.*
14. *Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R., Martini D., Drozdov A., Troyanov S. // Inorg. Chem. Acta. – 2001. – 325. – P. 103.*
15. *Kolb U., Drager M. // Spectrochim. Acta A. – 1997. – 53. – P. 517.*
16. *Bishop M.E., Schaeffer C.D., Zuckerman Jr. et al. // Spectrochim. Acta A. – 1976. – 32. – P. 1519.*
17. *Poller R.C. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1962. – 24. – P. 539; Spectrochim. Acta. – 1966. – P. 935.*