

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С.
КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Егоров Павел Андреевич

Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель Приходченко Петр Валерьевич, д.х.н.

Москва
2025 г.

Оглавление

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности	4
Научная новизна.....	7
Теоретическая и практическая значимость работы.....	9
Положения, выносимые на публичное представление	10
Степень достоверности и апробация результатов.	11
Публикации по теме исследования	11
Основное содержание работы.....	13
1. Обзор литературы.	13
1.1. Координационная способность пероксида водорода.....	13
1.2. Молекулярный комплекс пероксида водорода с цинком(II).....	16
1.3. Исследование комплексов молекулярного пероксида водорода с металлами в растворе.....	23
1.4. Комплексы р-элементов с пероксидом водорода и гидропероксо лигандами.....	27
1.5. Комплексообразование хлорида олова(IV) в водных растворах.	41
2. Экспериментальная часть.....	44
2.1. Получение безводного пероксида водорода (ПВ).	44
2.2. Синтез комплексов олова(IV) с пероксидом водорода	47
2.3. Приготовление растворов для ЯМР исследований.	50
3. Результаты и их обсуждение.	54
3.1. Способ получения безводного пероксида водорода.	54
3.2 Комплексы тетрахлорида олова с пероксидом водорода.	54
3.2.1 Равновесия в растворе по данным ^{119}Sn и ^{17}O ЯМР-спектроскопии....	54
3.2.2. Рентгеноструктурный анализ.....	57

3.2.3. Синергизм первичных и вторичных взаимодействий.	59
3.3. Комплексы оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода.	61
3.3.1. Комплексообразование в растворе.	61
3.3.2. Строение комплексов оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода по данным РСА.	63
3.3.3. Влияние изменений в составе координационной сферы олова(IV) и электронодонорных свойств органического заместителя на координационное взаимодействие пероксида водорода.	64
3.3.4. Роль водородных связей в усилении координирующей способности пероксида водорода. Бифуркатная водородная связь координированной с атомом олова(IV).молекулы пероксида водорода.	67
Выводы:	69
Методология и методы исследования	70
Список литературы:	73

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Комплексы с пероксидом водорода – интермедиаты важных биохимических реакций, в том числе реакций восстановления пероксида водорода в клетках с участием пероксидаз. Использование этих ферментов в промышленных биокаталитических процессах обусловлено высокой селективностью и энергоэффективностью реакций окисления с их участием и отсутствием токсичности. В последнее время ведутся разработки технологических процессов с участием пероксидаз для очистки сточных вод, а также отбели и обработки пульпы в целлюлозно-бумажной отрасли [1]. Кроме того, пероксидазы используются в аналитических системах для определения пероксида водорода и органических пероксидов, а также для анализа содержания ряда органических соединений, в том числе, глюкозы, спиртов, мочевой кислоты и других [2-4]. Вместе с тем, применение ферментов ограничено вследствие их низкой эксплуатационной стабильности, высокой стоимости получения и очистки. Поэтому актуальной задачей является разработка стабильных и дешевых синтетических аналогов, имитирующих активность ферментов, так называемых, нанозимов, в том числе, нанозимов с пероксидазной активностью. При этом для большинства нанозимов, имитирующих пероксидазу, остаются нерешенными проблемы высокого расхода пероксида водорода и селективности по отношению к пероксиду водорода и (или) органическому субстрату [5-7], и для решения этих вопросов необходимо детальное изучение механизма соответствующих реакций. Координация пероксида водорода металлоцентром, атомом железа(III) (Compound 0) является первой стадией ферментативного цикла ряда ферментов, каталаз и пероксидаз. Молекулярный механизм этого взаимодействия до конца не исследован, поскольку Compound 0 – короткоживущее соединение, быстро претерпевающее превращения в ходе ферментативного цикла, поэтому его строение до сих пор не охарактеризовано. Синтез и характеристика интермедиатов является признанным подходом при изучении механизмов каталитических реакций.

Однако синтез комплексов с пероксидом водорода осложняется тем, что вследствие слабо выраженных основных свойств пероксид водорода - это слабо координирующий лиганд и в равновесных условиях не образующий комплексов с металлами в большинстве полярных растворителей, в том числе, в водных растворах [8-11], а с неполярными растворителями пероксид водорода не смешивается. Поэтому число охарактеризованных комплексов с пероксидом водорода ограничено отдельными примерами. Первая кристаллическая структура комплекса с пероксидом водорода опубликована в 2015 году, но и в ней половина позиций пероксида водорода замещена молекулами воды, что привело к разупорядоченности по атомам кислорода и не позволило локализовать позиции атомов водорода объективно [9]. Системы, сочетающие в себе в качестве компонентов пероксид водорода и тетрагидрид олова, широко используются в органическом синтезе, однако вопрос о возможной координации пероксида водорода тетрагидридом олова остается открытым. В этой связи поиск условий образования и разработка подходов к синтезу комплексов с пероксидом водорода и характеристика их строения и реакционной способности в процессах окисления органических соединений представляется актуальной задачей современной координационной и неорганической химии.

Органические гидропероксиды можно рассматривать как лиганды-аналоги пероксида водорода, в котором один атом водорода замещён углеводородной группой, при этом, основность таких лигандов должна быть повышена за счет электронодонорных свойств органического заместителя. Однако, до настоящего времени отсутствовали сведения о комплексах с органическими гидропероксидами. Вместе с тем, для целого ряда элементов получены координационные соединения с анионами органических пероксидов ROO^- [12-13], хотя для олова(IV) такие соединения до настоящего времени структурно характеризованы не были. В этой связи представляется актуальным сравнить координирующие свойства пероксида водорода и органических гидропероксидов на примере систем, содержащих соединения олова(IV).

Цель работы заключается в разработке методов синтеза, получении и характеризации состава и строения комплексов олова(IV) с пероксидом водорода и анализе полученных данных.

В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка лабораторного способа получения чистого пероксида водорода.

2. Разработка нового метода синтеза комплексов олова(IV) с пероксидом водорода, основанного на использовании безводного пероксида водорода как лиганда и как растворителя и соединений координационно ненасыщенного олова(IV).

3. Исследование комплексообразования хлоридных соединений олова(IV) в растворах пероксида водорода, а также процессов замещения пероксида водорода в координационной сфере олова(IV) лигандами более основной природы (H_2O , CH_3OH , CH_3CN) методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{119}Sn и ^{17}O .

4. Кристаллизация комплексов олова(IV) с пероксидом водорода за счет добавления в реакционный раствор краун-эфира, молекулы которого стабилизируют комплексы с пероксидом водорода в качестве второй координационной сферы, и определение кристаллической структуры методом РСА.

5. Сопоставление геометрических параметров координационных и водородных связей с участием координированной молекулы пероксида водорода в кристаллических комплексах и определение роли второй координационной сферы в стабилизации комплексов.

6. Расчёт энергий и энтальпии нековалентных взаимодействий в системах с пероксидом водорода с применением квантово-химические расчетов методом теории функционала плотности (расчёты в газовой фазе, расчеты кристаллов методами теории функционала плотности с периодическими

граничными условиями). Выявление и характеристика кооперативного эффекта первичных и вторичных взаимодействий молекулы пероксида водорода, координированной с атомом олова(IV).

7. Исследование условий образования комплексов олова(IV) с органическими гидропероксидами, как аналогами пероксида водорода, в котором атом водорода замещён на углеводородную группу.

Научная новизна

1. Разработан двухстадийный метод получения безводного чистого пероксида водорода в лабораторных условиях из коммерчески доступного. На первом этапе дистилляцией водного раствора пероксида водорода получают чистый разбавленный пероксид водорода. Последующая отгонка воды в вакууме позволяет получить высококонцентрированный либо безводный пероксид водорода в количестве, достаточном для лабораторного использования. Данный метод получения можно считать безопасным при условии строго соблюдения специальных правил при работе с концентрированным пероксидом водорода.

2. Разработан новый способ получения комплексов с пероксидом водорода, основанный на использовании безводного пероксида водорода как растворителя и как лиганда, а в качестве второго реагента - соединения с координационно ненасыщенным атомом -комплексообразователем, устойчивого в растворах пероксида водорода и не вызывающего его разложение. В качестве соединений, содержащих координационно ненасыщенный атом, предложено использовать хлоридные соединения олова(IV): тетрахлорид олова и хлориды оловоорганических производных R_xSnCl_{4-x} .

3. Методом ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O доказано образование комплексов пероксида водорода и олова(IV) в системе $SnCl_4-H_2O_2$ и показано, что добавление воды, ацетонитрила и метанола к указанной системе приводит к замещению лигандов H_2O_2 в координационной сфере $Sn(IV)$. Впервые предложено

использовать диэтиловый эфир как среду для получения комплексов оловоорганических производных с пероксидом водорода. Методом ЯМР ^{119}Sn доказана координация пероксида водорода с атомами олова(IV) оловоорганических хлоридов в растворах диэтилового эфира.

4. Впервые предложено использовать 18-краун-6 эфир для кристаллизации комплексов с пероксидом водорода. Показано, что добавление краун-эфира в растворы, содержащие комплексы олова(IV) с пероксидом водорода, позволяет получить в их кристаллическом виде и охарактеризовать кристаллическую структуру методом РСА.

5. Структурно охарактеризовано 9 новых комплексов с пероксидом водорода, причем впервые получены структурные данные с локализованными атомами водорода для координированных молекул пероксида водорода. Получены первые структурные данные для элементоорганических комплексов с пероксидом водорода. При анализе кристаллических структур обнаружено, что пероксид водорода образует водородные связи как донор двух протонов, а молекула 18-краун-6 выступает в роли второй координационной сферы, стабилизирующей комплекс за счет водородных связей.

6. Результаты DFT расчетов показали наличие корреляции между суммой энергий двух водородных связей с участием одного лиганда H_2O_2 и соответствующего расстояния Sn-O: бóльшая сумма энергий водородных связей соответствует меньшему расстоянию Sn-O. Таким образом, показан синергетический (кооперативный) эффект между координацией лиганда H_2O_2 с атомом олова(IV) и водородными связями с его участием. Водородные связи лиганда H_2O_2 не только непосредственно стабилизируют образующуюся структуру, но и усиливают координационную связь с атомом Sn(IV).

7. Впервые показано, что органические гидропероксиды, как и пероксид водорода, являются слабыми лигандами и не образуют координационные соединений в отсутствии основания. Так, только после добавления основания NaNH_2 наблюдали образование комплекса олова(IV) с органическим пероксидом при реакции Ph_3SnCl с $t\text{-BuOOH}$ по данным ЯМР ^{119}Sn , в случае

использования в качестве исходного соединения Ph_3SnOH в качестве основания выступает исходный гидроксид. Таким образом разработаны методы синтеза комплексов олова(IV) с кумил и третбутил пероксидами взаимодействием гидроксопроизводных олова(IV) и соответствующих гидропероксидов. Получены и охарактеризованы комплексы трифенил олова с кумил и третбутил пероксолигандами.

Теоретическая и практическая значимость работы

Пероксид водорода – природный метаболит, который постоянно образуется в клетках в качестве побочного продукта восстановления кислорода, где выполняет ряд жизненно важных функций [14]. Однако при высоких концентрациях пероксид водорода повреждает белки, что приводит к смерти клеток [15-16]. Для обеспечения нормальной жизнедеятельности клеток большая часть пероксида водорода выводится как токсичные отходы при помощи ферментов, каталазы и пероксидазы, которые активируют молекулу пероксида водорода за счет координации с металлоцентром, и далее пероксид водорода подвергается дисмутации или восстанавливается, превращаясь в воду. Растущий интерес к использованию биокаталитических процессов в химической технологии обусловлен высокой селективностью, энергоэффективностью и отсутствием токсичности ферментов. Промышленное применение пероксидаз в основном связано с разложением красителей и очисткой сточных вод, а также с отбелкой и обработкой пульпы в целлюлозно-бумажной отрасли [6-7]. Кроме того, биосенсоры на основе пероксидазы используются для количественного определения пероксида водорода и органических пероксидов, а также в тестовых системах для определения содержания глюкозы, спиртов, мочевой кислоты и других органических соединений. Однако, широкое применение ферментов зачастую ограничивается невысокой эксплуатационной стабильностью, высокой стоимостью получения и очистки [6-7]. Изучение координационных соединений с пероксидом водорода важно не только с прикладной, но и с

фундаментальной точки зрения, поскольку позволяет выявить особенности координации и трансформаций H_2O_2 в составе металлокомплексов. Это способствует более глубокому пониманию механизмов каталитических и биомиметических процессов. Практическая значимость данной работы обусловлена необходимостью разработки нанозимов с пероксидазной активностью с улучшенными характеристиками, в том числе, повышенной селективностью и меньшим расходом окислителя, в которых получится реализовать обнаруженный в работе принцип синергизма первичных и вторичных взаимодействий лиганда пероксида водорода. Предложенный способ приготовления высококонцентрированных растворов пероксида водорода, не содержащих стабилизаторов, может использоваться для получения небольших количеств концентрированного пероксида водорода и представляет практический интерес для специалистов в области химического синтеза.

Положения, выносимые на публичное представление

- Метод получения безводного чистого пероксида водорода;
- Метод синтеза комплексов олова(IV) с пероксидом водорода из растворов пероксида водорода и безводных растворов пероксида водорода в диэтиловом эфире, а также метод кристаллизации полученных комплексов путём добавления макроциклического 18-краун-6 эфира;
- Кристаллическая структура комплексов олова(IV) с пероксидом водорода. Закономерности в образовании водородных связей молекулой пероксида водорода.
- Роль второй координационной сферы в стабилизации комплексов олова(IV) с пероксидом водорода;
- Анализ энергий и энтальпии нековалентных взаимодействии в комплексах олова(IV) с пероксидом водорода;
- Сопоставление координирующих свойств пероксида водорода и органических гидропероксидов на примере их взаимодействия с

соединениями олова(IV) по данным ^{119}Sn ЯМР-спектроскопии, РСА и других методов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Результаты работы докладывались на X Всероссийской конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022 (Нижний Новгород), XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (Москва), XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва).

Публикации по теме исследования

1. Egorov P. A. et al. SnCl_4 Complexation with Polyether Ligands: Crystal Structures of $[\text{SnCl}_4(\text{diglyme})]$, $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(15\text{-crown-5})$ and $[\text{SnCl}_4(15\text{-crown-5})] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ // Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya. 2025. Vol. 51. No. 1. pp. 1-8.

2. Medvedev, A.G., **Egorov, P.A.**, Mikhaylov, A.A. et al. Synergism of primary and secondary interactions in a crystalline hydrogen peroxide complex with tin. Nat Commun. 15, 5758 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50164-9>

3. Михайлов А.А., Медведев А.Г., Егоров П.А. [и др.] ЛАБОРАТОРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С НИМ. **Ж. общ. хим.** Том 94, №12, (2024). <https://doi.org/10.1134/S1070363224120235>.

4. **П.А. Егоров**, Д.А. Гришанов, А.Г. Медведев, П.В. Приходченко. Синтез и кристаллическая структура координационных соединений трифенил олова и свинца с органическими пероксидами, XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, 5-7 апреля, 2022, Москва.

5. **Егоров П.А.**, Медведев А.Г., Майоров Н.С., Приходченко П.В. Комплексы олова (IV) с молекулярным пероксидом водорода. XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2024, стр. 169.

6. **Егоров П.А.**, Медведев А.Г., Приходченко П.В. Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2024», Москва, 2024.

Основное содержание работы

1. Обзор литературы.

1.1. Координационная способность пероксида водорода

Согласно механизму, описанному Поулосом (Poulos) и Краутом (Kraut) в 1890 г., ключевую роль в образовании комплекса пероксида водорода с гемом является его белковое окружение, в частности фрагменты His52 и Arg48. При этом His52 способствует образованию предполагаемого комплекса гема с молекулярным пероксидом водорода H_2O_2 $[(\text{Por})\text{Fe}-\text{HOOH}]$ (Por = порфирин) за счет образования водородной связи с проксимальным водородом (Схема 1) [15]. Последующее депротонирование комплекса приводит к образованию гидропероксида $[(\text{Por})\text{Fe}-\text{OOH}]$ («соединение 0»). Предложенный механизм был подтверждён комбинированными QM/MM расчетами (quantum mechanics/molecular mechanics) [15-17, 33]. Затем за счёт взаимодействия с фрагментом Arg48 происходит гетеролиз связи O-O с выделением воды и образованием так называемого «соединения 1» (Compound 1). Исследования подтвердили ключевую роль белкового окружения для координации пероксида водорода в водной среде [16, 33-35]. Образование комплекса $[(\text{Por})\text{Fe}-\text{HOOH}]$ повышает кислотность пероксида водорода, что позволяет запустить каталитический цикл в активном центре пероксидазы [15].

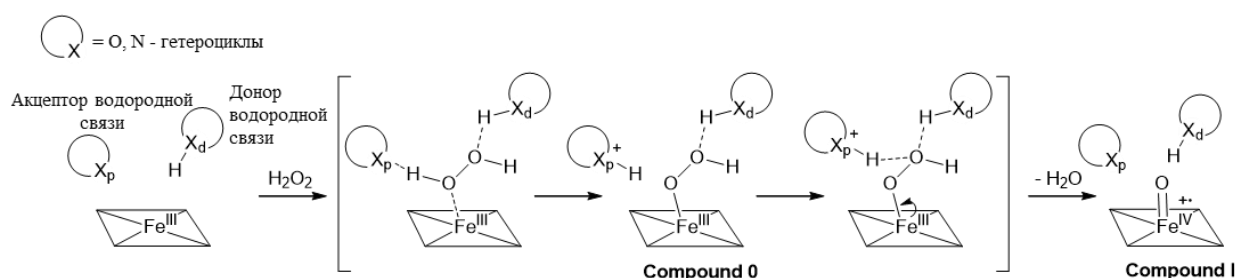


Схема 1. Механизм стабилизированного водородными связями превращения пероксида водорода (H_2O_2) пероксидазой в соединение I. Обнаружено, что комплекс $[(\text{Por})\text{Fe}-\text{HOOH}]$ участвует в ферментативной активации связей C-H и синтезе оксида азота(II), что позволило разработать

специальные системы, способные имитировать реакционную способность пероксидаз [36].

Высокая реакционная способность и короткое время жизни комплекса [(Por)Fe-НООН] и других промежуточных продуктов препятствует их экспериментальному обнаружению и, поэтому, их точное строение до сих пор не установлено. При этом, охарактеризованы только продукты распада этих комплексов [37]. В связи с этим, точный механизм процесса каталитического цикла пероксидазы не установлен полностью.

Комплексообразование можно рассматривать как реакцию между кислотами и основаниями Льюиса [38], при этом координационная способность лиганда зависит от его основности, которая может быть охарактеризована константой основности (pK_b , которую часто заменяют pK_a соответствующей сопряженной кислоты) или сродством к протону (то есть энтальпией реакции $B + H^+ \rightarrow BH^+$, где "B" = основание). Поскольку сродство к протону пероксида водорода на 4 ккал/моль меньше, чем у воды [25], то координация пероксида водорода с металлоцентром в водном растворе термодинамически невыгодна. В работе Уильямса (*Williams*) [22] сравнивалась координационная способность пероксида водорода, воды, гидроксид- и гидропероксид-анионов к кобальту. Показано, что комплексы кобальта (III) с пероксидом водорода термодинамически неустойчивы в водных растворах, и координация возможна лишь при высоких значениях pH, где происходит депротонирование пероксида водорода и образование гидропероксид анионов (OOH^-). Следует отметить, что в водных растворах пероксида водорода в присутствии оснований, помимо депротонирования пероксида водорода, происходит депротонирование воды с образованием гидроксид анионов, а поскольку последние являются более сильными основаниями, чем гидропероксид-анионы, то происходит образование гидроксо комплексов [22]. Это говорит о том, что для получения гидропероксо комплексов требуется использовать безводные растворы пероксида водорода, для предотвращения

конкурирующих процессов координации гидроксид- и гидропероксид-анионов. Действительно, для получения большинства структурно охарактеризованных гидропероксо комплексов р-элементов (14 кристаллических структур) используется большой избыток (как минимум 8-кратный избыток по отношению к р-элементу) пероксида водорода высокой концентрации (>95%) [39-41].

Проф. Майер (*Mayer*) [21] исследовал возможность замещения лигандов в комплексах галлия(III) на пероксид водорода (Схема 2). Для этого были синтезированы тетрафенилпорфириновые комплексы галлия, содержащие перхлоратные и водные лиганды, и приготовлен безводный раствор пероксида водорода в CD_2Cl_2 .

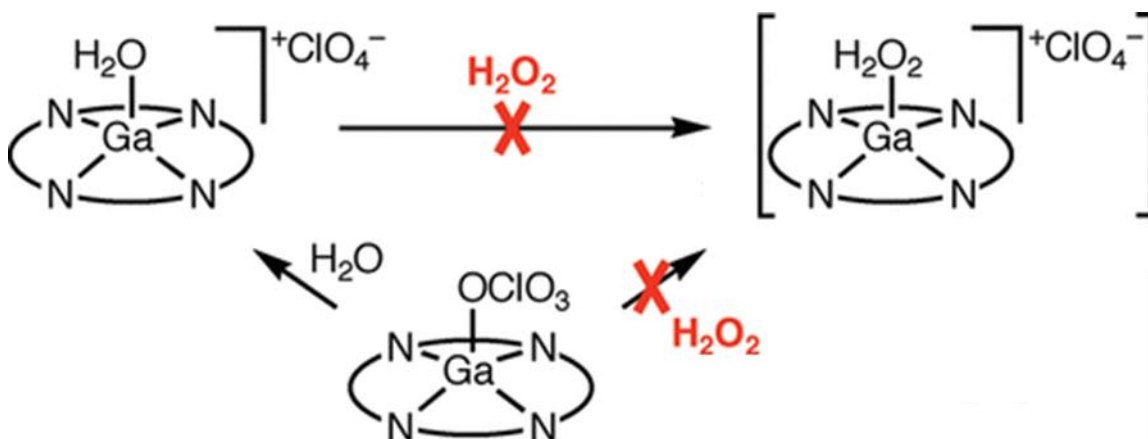


Схема 2. Исследование процесса возможности комплексообразования пероксида водорода к Ga(III)

При добавлении раствора H_2O_2 в CD_2Cl_2 к комплексу галлия (**1**), по данным 1H ЯМР спектроскопии, происходило уширение сигналов тетрафенилпорфирина **1**, без изменения химического сдвига сигналов. Добавление трифенилфосфина PPh_3 в систему (как известно, PPh_3 количественно реагирует с пероксидом водорода) приводит к выделению воды и количественному образованию Ph_3PO . С другой стороны вода количественно реагирует с комплексом **1** и происходит замещение слабого перхлоратного

лиганда на воду (2) в координационном окружении галлия(III). Попытки кристаллизации комплекса галлия (2) при добавлении безводного раствора пероксида водорода приводили к кристаллизации аквакомплекса (2). Авторы данной работы пришли к заключению: «Слабое связывание пероксида водорода, вероятно, является общей особенностью его химии. Но в присутствии основания образуются более реакционноспособные гидропероксо- или пероксо- лиганды».

Данное заключение подтверждается анализом кристаллографических баз данных. Согласно Кембриджской базе структурных данных (CSD [42]) и неорганической базе данных кристаллических структур (ICSD [43]), в настоящее время структурно охарактеризован единственный комплекс с молекулярным пероксидом водорода [23], в то время как количество структурно охарактеризованных гидропероксидных комплексов (с лигандом OON^-) превышает 26, а пероксидных 1500 (с лигандом O-O^{2-}).

Таблица 1. Структурно охарактеризованные пероксидные комплексы.

Лиганд	M- HOON^a	M- OON	M- OO-M
Число комплексов ^б	1	>24	>1500
^a где M - элемент			
^б без учёта фрагментов C-O-O, N-O-O, P-O-O, S-O-O)			

1.2. Молекулярный комплекс пероксида водорода с цинком(II).

В 2015 г. группой исследователей под руководством Проф. Скарборо (*Scarborough*) впервые выделен и структурно охарактеризован комплекс цинка(II) с молекулярным пероксидом водорода [7]. При этом авторы выполнили целенаправленный подбор подходящего исходного соединения цинка(II) с учетом возможной стабилизации комплекса с пероксидом водорода за счет водородных связей координированного пероксида водорода с акцепторными группами второй координационной сферы, что реализуется при

координации пероксида водорода с металлоцентром гема в биологических системах. В качестве исходного соединения выбран координационно ненасыщенный комплекс цинка с сульфаниламидными группами, содержащими шесть атомов кислорода, которые способны образовывать водородные связи как акцепторы протона (Рисунок 1). В свою очередь, sp^3 гибридизация тозилных фрагментов обеспечивает гибкость функциональных групп второй координационной сферы для обеспечения оптимальной геометрии пероксида водорода, координированного с металлоцентром. Лиганды такого типа известны и использовались ранее [32-34].

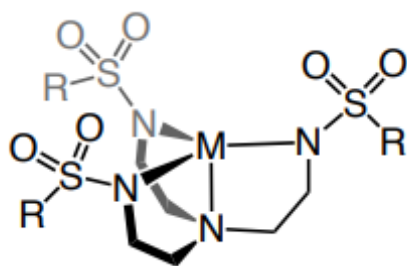


Рисунок 1. Структура исходного сульфаниламидного комплекса.

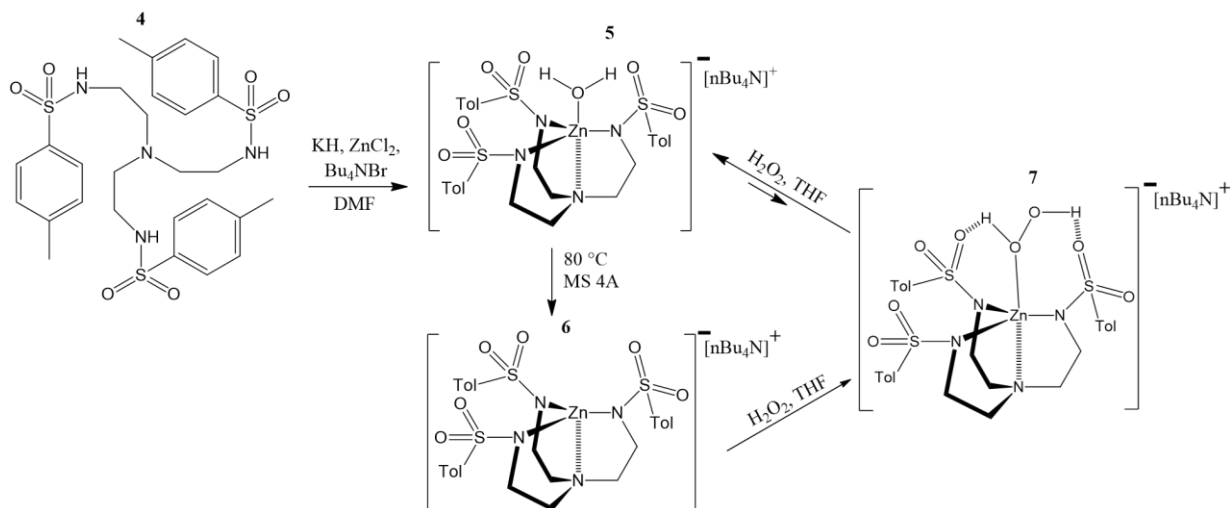


Схема 3. Схема синтез комплекса $Zn(II)$ с молекулярным пероксидом водорода.

Для получения молекулярного комплекса $Zn(II)$ с пероксидом водорода авторы использовали два синтетических подхода (Схема 3). Первый подход заключался в синтезе путём замещения воды пероксидом водорода в

координационном окружении $Zn(II)$, тогда как второй подход заключался в прямом получении комплекса с H_2O_2 путем координационного насыщения комплекса **6**.

Равновесие в растворе при осуществлении первого подхода исследовали методом ЯМР 1H . Приготовление растворов для исследований методом ЯМР спектроскопии осуществляли в сухом перчаточном боксе, заполненном аргоном. Добавление безводного раствора H_2O_2 в дейтерированном тетрагидрофуране (1 эквивалент) к раствору аквакомплекса **5** привело к сильнопольному сдвигу сигнала координированной воды на 0.72 м.д. относительно сигнала воды в чистом комплексе **5** с х.с. 6.52 м.д. При этом авторы наблюдали слабопольное смещение сигнала пероксида водорода на 0.05 м.д (относительно сигнала свободного пероксида водорода с х.с. 9.404 м.д.) (Рисунок 2). Это свидетельствует о возможном замещении воды на пероксид водорода в координационном окружении металлоцентра. Соотношение количества связанного H_2O к связанному H_2O_2 при эквимольном соотношении в растворе составляет ~6:1.

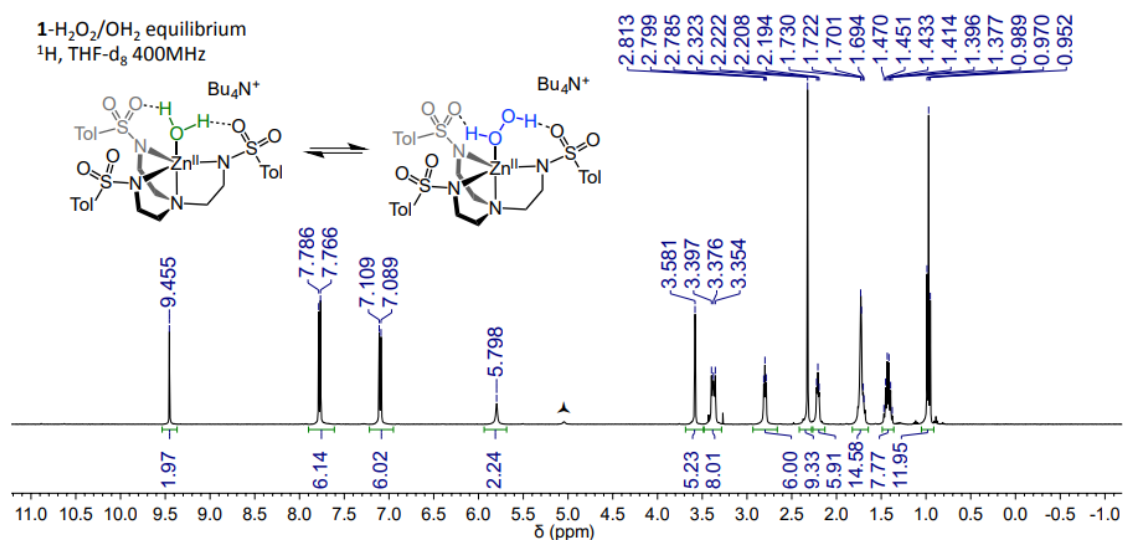


Рисунок 2. Спектры ЯМР 1H растворов аквакомплекса **5** с добавлением раствора пероксида водорода.

Для реализации второго подхода, заключающегося в координационном насыщении комплекса $Zn(II)$, авторы обезвоживали аквакомплекс **5** путём нагревания раствора этого соединения в диглиме при температуре $80^{\circ}C$ с молекулярными ситами (4A) под атмосферой аргона. Отсутствие воды в соединении **6** подтверждали методом ЯМР 1H спектроскопии. Добавление одного эквивалента безводного раствора пероксида водорода в ТГФ к раствору соединения **6** приводило к слабopольному смещению сигнала пероксида водорода на 0.45 м.д. относительно сигнала свободного пероксида водорода в том же растворителе (Рисунок 3, спектры а-б). Наблюдаемый сдвиг сигнала, отвечающий пероксиду водорода, косвенно подтверждает возможность координации. Однако, сдвиг может быть вызван и образованием водородных связей.

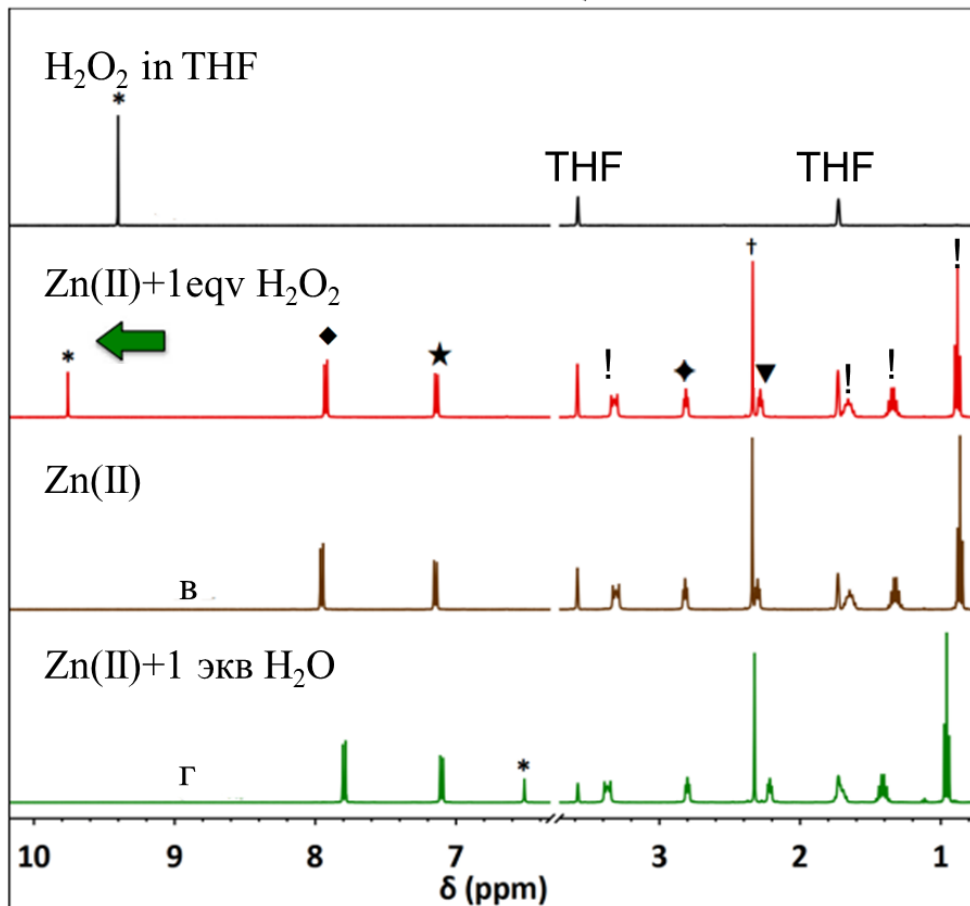
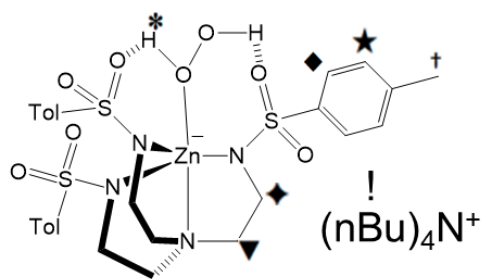


Рисунок 3. ^1H ЯМР спектроскопия растворов H_2O_2 в THF-d_8 (а), комплекса 6 с добавлением раствора пероксида водорода (б), комплекса 6 (в) и комплекса 6 с добавлением воды (г). Символом * отмечены сигналы свободного (а) и связанного H_2O_2 (б) и связанной H_2O в ТГФ-d_8 (г). Другими символами обозначены сигналы органического лиганда и катиона.

Авторами были предприняты попытки выделить комплекс 7. Для осаждения 7 из раствора использовали эфир, гексан. Попытки характеристики полученного порошка на воздухе методами ИК-спектроскопии, ДСК и ДТГ анализа привели к полному разрушению пероксидного комплекса 7 с образованием аквакомплекса 5. По данным ЯМР спектроскопии раствора 7 в

хлороформе выделенный кристаллический продукт содержит как пероксидный комплекс **7**, так и аквакомплекс **5** в соотношении 45 мас.% / 55 мас.%. По-видимому, соединение **7** неустойчиво в растворе и в атмосферном воздухе. Для установления структуры авторы провели рентгеноструктурный анализ ряда монокристаллов. Фрагмент кристаллической структуры представлен на Рисунок 4.

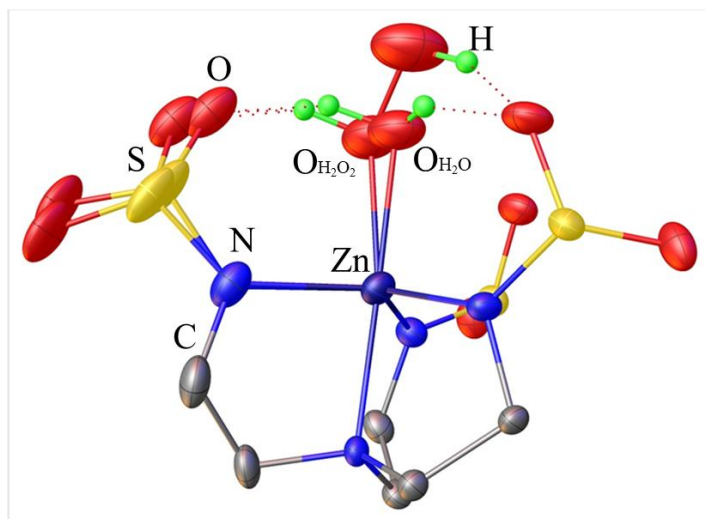


Рисунок 4. Строение аниона в $[\text{nBu}_4\text{N}^+][(\text{Ts}_3\text{tren})\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)]$ (**7**). Арильные группы не представлены для наглядности.

По данным рентгеноструктурного анализа часть позиций лиганда H_2O_2 замещена на воду в координационном окружении $\text{Zn}(\text{II})$ с максимальной степенью заселенности пероксида водорода равной 50%. Лиганды H_2O_2 и H_2O занимают апикальное положение в комплексе **7**. Длины связей $\text{Zn}-\text{OH}_2\text{O}$ и $\text{Zn}-\text{OH}_2\text{O}_2$ составляют $2.185(10)$ Å и $2.171(10)$ Å, соответственно. Интересно, что лиганды H_2O_2 в структуре **7** не образуют водородных связей в качестве акцепторов протонов. Длина связи O-O молекулы пероксида водорода составляет $1.445(14)$ Å, что немного меньше, чем в кристаллическом пероксиде водорода (1.455 Å). Следует отметить, что позиции атомов водорода лигандов рассчитаны геометрически. Таким образом, учитывая возможность явления переноса протона на вторую координационную сферу, анализ водородной связи с участием лиганда H_2O_2 в данном случае невозможен.

Методом ^1H ЯМР спектроскопии экспериментально установлена константа равновесия реакции свободной воды с комплексом **7** (Схема 4) по формуле 1.

$$K_{eq} = \frac{[\mathbf{5}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\mathbf{7}][\text{H}_2\text{O}]} \approx 37$$

где, K_{eq} – константа равновесия в системе при добавлении 1 эквивалента пероксида водорода к комплексу **5**; $[\mathbf{7}]$ – равновесная концентрация комплекса **7**; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ – равновесная концентрация свободного пероксида водорода; $[\mathbf{5}]$ – равновесная концентрация комплекса **5**; $[\text{H}_2\text{O}]$ – равновесная концентрация воды.

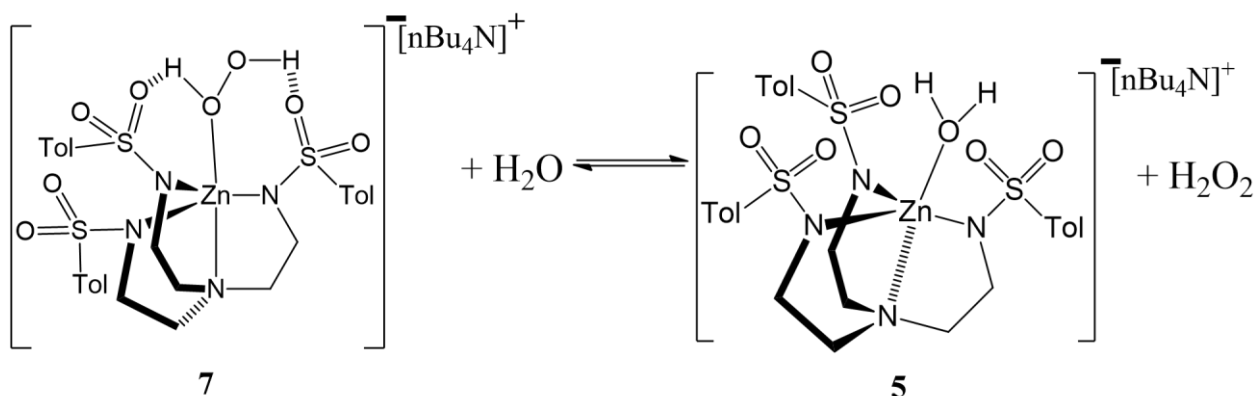


Схема 4. Реакция гидролиза комплекса **7**.

Равновесные концентрации определены по интегральным интенсивностям в ЯМР ^1H спектре. Величина изменения энергии Гиббса ΔG^0 составила -2.1 ккал/моль, что указывает на протекание реакции в сторону образования аквакомплекса **5**.

Таким образом, в представленной работе исследованы координационные свойства пероксида водорода в сравнении с таковыми для воды. Согласно полученным результатам, в данной системе вода является более сильным лигандом. При этом представляется возможным стабилизировать комплекс с молекулярным пероксидом водорода за счёт образования водородных связей лиганда со второй координационной сферой. Экспериментально показано, что полученный комплекс с H_2O_2 не стабилен как в растворе, так и на

воздухе. Однако, авторы не проводили исследования равновесий в системах с большим избытком пероксида водорода и получение кристаллического комплекса с молекулярным пероксидом водорода из таких систем.

1.3. Исследование комплексов молекулярного пероксида водорода с металлами в растворе

В работе [26] той же группы авторов было исследовано образование комплексов кобальта (II) с молекулярным пероксидом водорода. При этом использован аналогичный подход, основанный на внутримолекулярной стабилизации комплекса с H_2O_2 водородными связями со второй координационной сферой. Схема синтеза представлена на Схема 5.

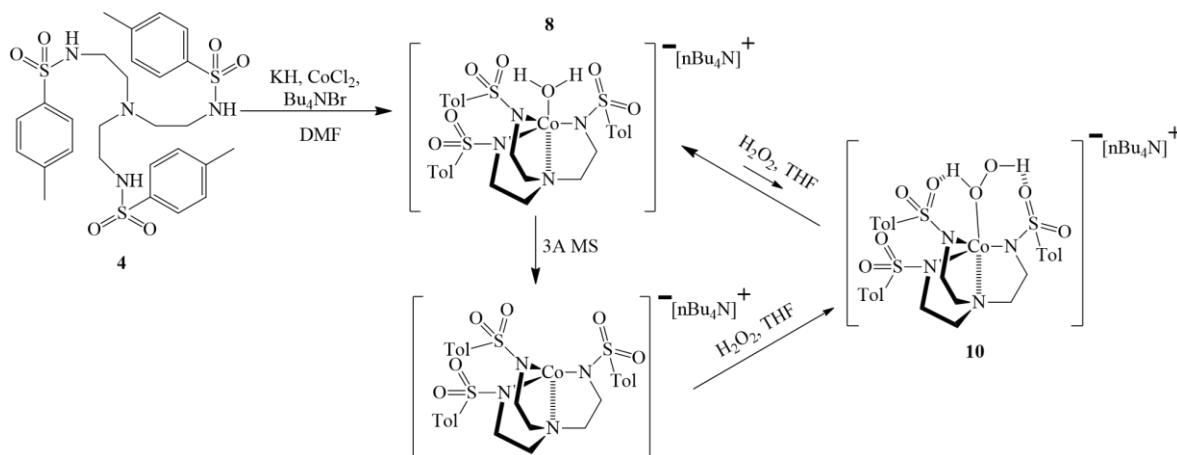


Схема 5. Схема синтеза комплексов кобальта (II).

Выбор переходного металла в качестве комплексообразователя позволяет моделировать фундаментальные процессы с участием «соединения 0» с атомом железа в качестве металлоцентра. Однако, многие переходные элементы способны каталитически разлагать пероксид водорода. В связи с этим, получение устойчивых комплексных соединений молекулярного пероксида водорода с переходными элементами представляется практически невозможной задачей [44].

Образование пероксидного комплекса при взаимодействии аквакомплекса (**8**) и безводного пероксида водорода в ТГФ подтверждено методами электронной и ^1H ЯМР спектроскопии анализа. В ^1H ЯМР спектрах

наблюдалось появление сигнала, отвечающего пероксиду водорода при 8.8 м.д., который смещался с течением времени в сторону 9.1 м.д., отвечающему свободному пероксиду водорода. При этом сигнал пероксида водорода исчезал с течением времени с периодом полураспада $t_{1/2} = 1190 \pm 10$ сек. Электронный спектр раствора, полученный при смешении аквакомплекса (8) с безводным пероксидом водорода, не отличался от спектра исходного соединения.

Электронные спектры раствора соединения, полученного при взаимодействии безводного комплекса 9 с пероксидом водорода не отличаются от спектров аквакомплекса 8. Образование комплексного соединения 8, по-видимому, связано с быстрым разложением комплекса с пероксидом водорода 10 в растворе.

Несмотря на парамагнитную природу исходных соединений, ^1H ЯМР спектроскопия оказалась пригодной для исследования координации H_2O_2 с безводным комплексом 9. ^1H ЯМР спектры растворов безводного комплекса 9 до (Рисунок 5а) и после добавления воды (Рисунок 5б) и пероксида водорода (Рисунок 5в) подтверждают образование соответствующих комплексов.

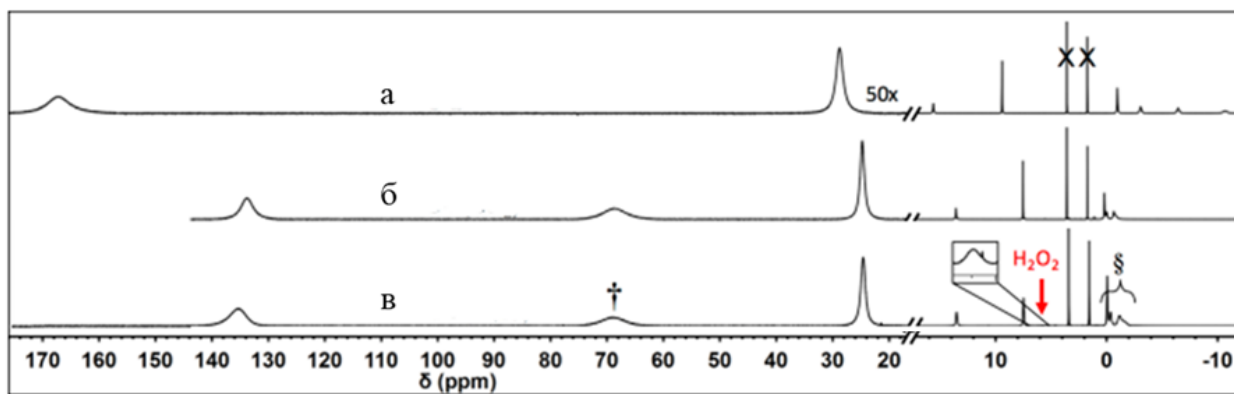


Рисунок 5. ^1H ЯМР спектры растворов комплекса 9 в THF-d_8 (а), комплекса 9 с добавлением воды (б), комплекса 9 с добавлением пероксида водорода (в). Сигналы, отвечающие алкильному мостиковому фрагменту, катиону $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^+$ и растворителю отмечены символами †, § и X, соответственно.

На Рисунок 6. ^1H ЯМР спектры раствора комплекса 9 с добавлением пероксида водорода в THF-d_8 , записанные через равные промежутки времени

в 4 мин. Спектр раствора комплекса **9** в ТГФ с добавлением с добавлением пероксида водорода содержит широкий сигнал при 5.9 м.д. (Рисунок 6, нижний спектр), который с течением времени смещается в область слабого поля и постепенно исчезает. Также наблюдается сильнополюное смещение сигнала с хим. сдвигом 7.7 м.д., отвечающего протонам CH_3 группы сульфонамидного лиганда. Конечное положение этого сигнала соответствует таковому для раствора аквакомплекса **8**. Расчетное время полураспада образованного комплекса **10** составило 353 ± 33 сек. Все попытки кристаллизации комплекса $\text{Co}(\text{H}_2\text{O}_2)$ (**10**) оказались безуспешными и приводили к кристаллизации аквакомплекса $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})$ (**8**). Авторы связывают низкую стабильность полученного соединения с окислительно-восстановительной природой переходного атома $\text{Co}(\text{II})$.

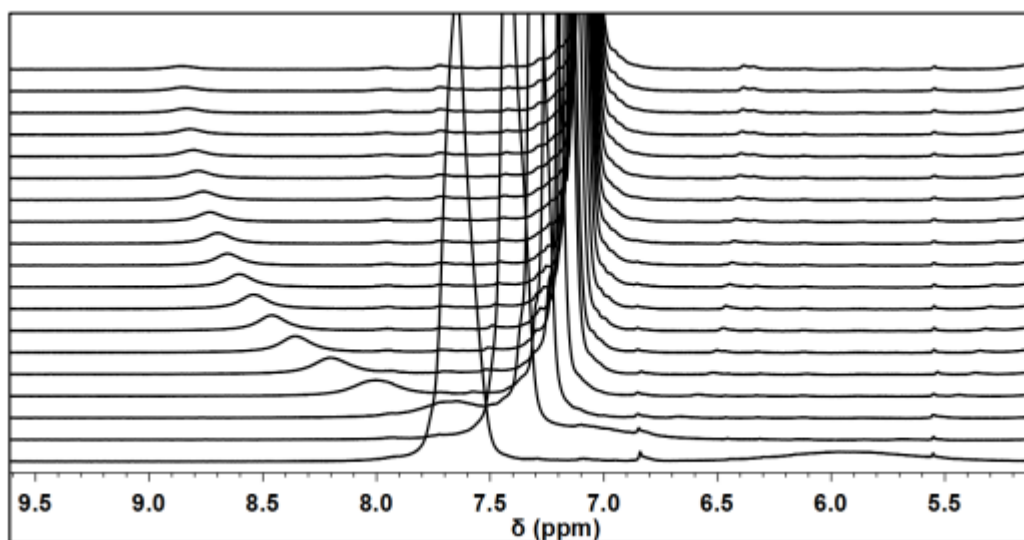


Рисунок 6. ^1H ЯМР спектры раствора комплекса **9** с добавлением пероксида водорода в THF-d_8 , записанные через равные промежутки времени в 4 мин.

По-видимому, для успешной кристаллизации пероксидного комплекса (**10**) необходимо его выделение из раствора при низких температурах до начала разложения.

Исследование образования комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ с молекулярным пероксидом водорода было продолжено в работе [24] методами электронной спектроскопии и электрохимии. Метод ^1H ЯМР спектроскопии не

информативен для растворов комплексов никеля и меди в связи с парамагнитными свойствами, что приводило к значительному уширению и наложению сигналов. Поскольку аналогичные комплексы Co(II) крайне не устойчивы в растворе при комнатной температуре, авторы проводили титрование растворов исходных соединений пероксидом водорода в ТГФ при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Электронные спектры растворов соединений Ni(II) и Cu(II) , полученных при взаимодействии соответствующих безводных комплексов с пероксидом водорода не отличаются от спектров соответствующих аквакомплексов. Для каждого комплекса были смоделированы кривые титрования для определения константы связывания (K_{eq}). Следует отметить, что авторам не удалось получить полностью безводный комплекс Cu(II) , что искажает полученные результаты. Время жизни комплексов с пероксидом водорода определяли по избыточному давлению в системе, поскольку разложение комплексов $\text{Ni(H}_2\text{O}_2\text{)}$, $\text{Cu(H}_2\text{O}_2\text{)}$ сопровождается выделением кислорода, что как раз и повышает давление. Расчетные значения составили 576.4 ± 5.2 и 53.4 ± 1.0 сек для комплексов $\text{Ni(H}_2\text{O}_2\text{)}$ и $\text{Cu(H}_2\text{O}_2\text{)}$, соответственно. Комплекс $\text{Ni(H}_2\text{O}_2\text{)}$ продемонстрировал самый высокий измеренный K_{eq} для реакции связывания пероксида водорода с ионом металла и самый большой период полураспада.

Полученные данные показывают, что кинетика распада комплексов металлов $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ не зависит напрямую от прочности связывания H_2O_2 с ионом металла. По-видимому, стабильность комплексов обусловлена следующими факторами – энергия связи металла с пероксидом водорода и энергии водородных связей, которые образует координированный пероксид водорода со второй координационной сфера. Низкая стабильность исследованных комплексов Ni(II) и Cu(II) с пероксидом водорода не позволила выделить их из раствора. Как и в случае с Co(II) , все попытки кристаллизации вели к образованию соответствующих аквакомплексов.

Таким образом, правильный выбор координационно ненасыщенного соединения (кислоты Льюиса), сухого неполярного растворителя и лигандов второй координационной сферы, способных выступать в роли акцепторов водородных связей позволят обеспечить стабилизацию комплексов молекулярного пероксида водорода в растворе и кристаллическом состоянии.

1.4. Комплексы р-элементов с пероксидом водорода и гидропероксо лигандами.

В отличие от переходных элементов, р-элементы не катализируют разложение пероксида водорода в растворе. Известно, что соединения олова(IV) используются как стабилизаторы растворов пероксида водорода и олово(IV) способно образовывать гидропероксо комплексы с высоким содержанием активного кислорода [48-50].

Химия водно-пероксидных растворов соединений олова(IV) подробно изучена в диссертации зав. лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН Приходченко П.В. [45]. В ходе работы проводилось исследование взаимодействия гексагидроксо станнатов щелочных металлов ($M_2Sn(OH)_6$) с пероксидом водорода различной концентрации методом ^{119}Sn ЯМР спектроскопии. При низких концентрациях пероксида водорода (<25%) наблюдалось образование олигомерных форм с концевыми гидропероксо лигандами, что проявляется в виде широких резонансных сигналов в спектрах ЯМР (Рисунок 7, спектр Е). Образование олигомерных форм объясняется снижением рН за счет кислотных свойств пероксида. При использовании растворов пероксида водорода высокой концентрации происходит последовательное замещение гидроксогрупп гидропероксо группами в координационном окружении атомов олова(IV) (Схема 6), что приводит к образования гексагидропероксо комплексов.

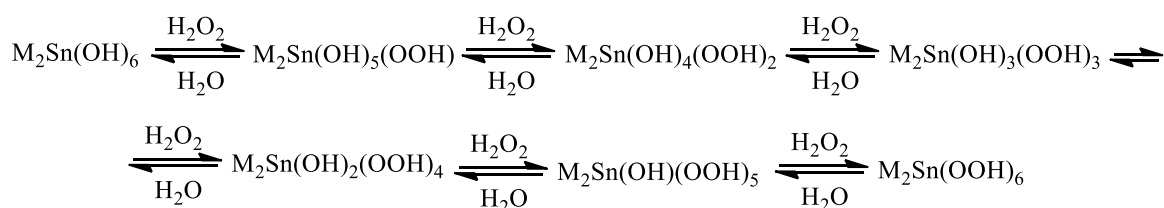


Схема 6. Замещение гидроксогрупп в координационной сфере атомов олова (IV) в системе $M_2Sn(OH)_6-H_2O_2$.

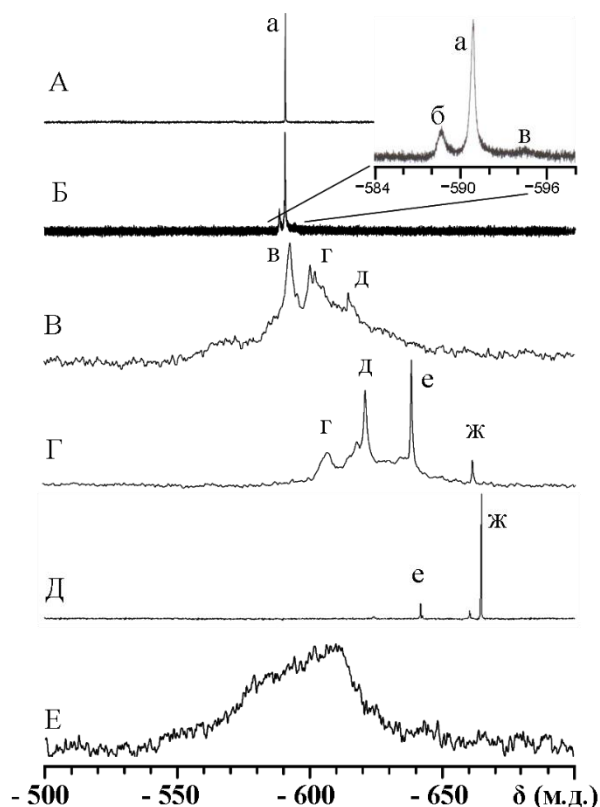


Рисунок 7. ^{119}Sn ЯМР спектры 1М растворов $K_2Sn(OH)_6$ в H_2O и 1%, 18% и 70% H_2O_2 (кривые А – Г, соответственно), 1М раствора $K_2Sn(OOH)_6$ в 96% H_2O_2 (кривая Д) и олигомерного гидроксостанната в H_2O (кривая Е). Отнесение сигналов: а - ($\delta = -590.5$ м.д.), от $[Sn(OH)_6]^{2-}$; б - ($\delta = -588.5$ м.д.), от $[Sn(OOH)(OH)_5]^{2-}$; в - ($\delta = -594.4$ м.д.), от $[Sn(OOH)_2(OH)_4]^{2-}$; г - ($\delta = -604.6$ м.д.), от $[Sn(OOH)_3(OH)_3]^{2-}$; д - ($\delta = -621.0$ м.д.), от $[Sn(OOH)_4(OH)_2]^{2-}$; е - ($\delta = -638.2$ м.д.), от $[Sn(OOH)_5(OH)]^{2-}$; ж - ($\delta = -660.9$ м.д.), от $[Sn(OOH)_6]^{2-}$ [45].

Таблица 2. Анализ спектров ЯМР ^{119}Sn системы $Rb_2Sn(OH)_6-H_2O-H_2O_2-Rb_2Sn(OOH)_6$ с соотношением $[H_2O_2]/[H_2O] = 1/2$.

	Коэффициенты аддитивности		
--	------------------------------	--	--

Анион	OOH- OOH	OOH- OH	OH-OH	$\delta_{\text{вычисл.}}$, м.д.	$\delta_{\text{эксперим.}}$, м.д.
$[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$	12	0	0		-660.9
$[\text{Sn}(\text{OOH})_5(\text{OH})]^{2-}$	8	4	0		-638.2
<i>цис</i> $[\text{Sn}(\text{OOH})_4(\text{OH})_2]^{2-}$	5	6	1	-621.0	-621.0
<i>транс</i> $[\text{Sn}(\text{OOH})_4(\text{OH})_2]^{2-}$	4	8	0	-615.5	
<i>гран</i> $[\text{Sn}(\text{OOH})_3(\text{OH})_3]^{2-}$	3	6	3	-609.3	-604.6
<i>реберн</i> $[\text{Sn}(\text{OOH})_3(\text{OH})_3]^{2-}$	2	8	2	-603.8	
<i>цис</i> $[\text{Sn}(\text{OOH})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	1	6	5	-597.5	
<i>транс</i> $[\text{Sn}(\text{OOH})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	0	8	4	-592.0	-594.4
$[\text{Sn}(\text{OOH})(\text{OH})_5]^{2-}$	0	4	8	-591.3	-588.5
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	0	0	12		-590.5

Полное замещение гидроксогрупп в исходном анионе $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ гидропероксогруппами с образованием $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$ возможно благодаря использованию в качестве растворителя и реагента безводного раствора пероксида водорода высокой концентрации, что обеспечивает смещение равновесия в сторону образования гексагидропероксо комплекса.

Промежуточным продуктам замещения соответствует характерный резонансный сигнал на спектрах ^{119}Sn (Рисунок 7), положение которых рассчитано с использованием цис модели парной аддитивности (таблица 2). Как упоминалось ранее, для получения гидропероксо комплексов требуется наличия основания в системе для депротонирования пероксида водорода и образования гидропероксо анионов (OOH^-). В исследованной системе в качестве основания выступает исходных гидроксидо комплекс $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$.

В работе [45] приведены результаты исследования комплексообразования хлорида олова(IV) в 100% растворе пероксида водорода методом ^{119}Sn ЯМР спектроскопии (Рисунок 8).

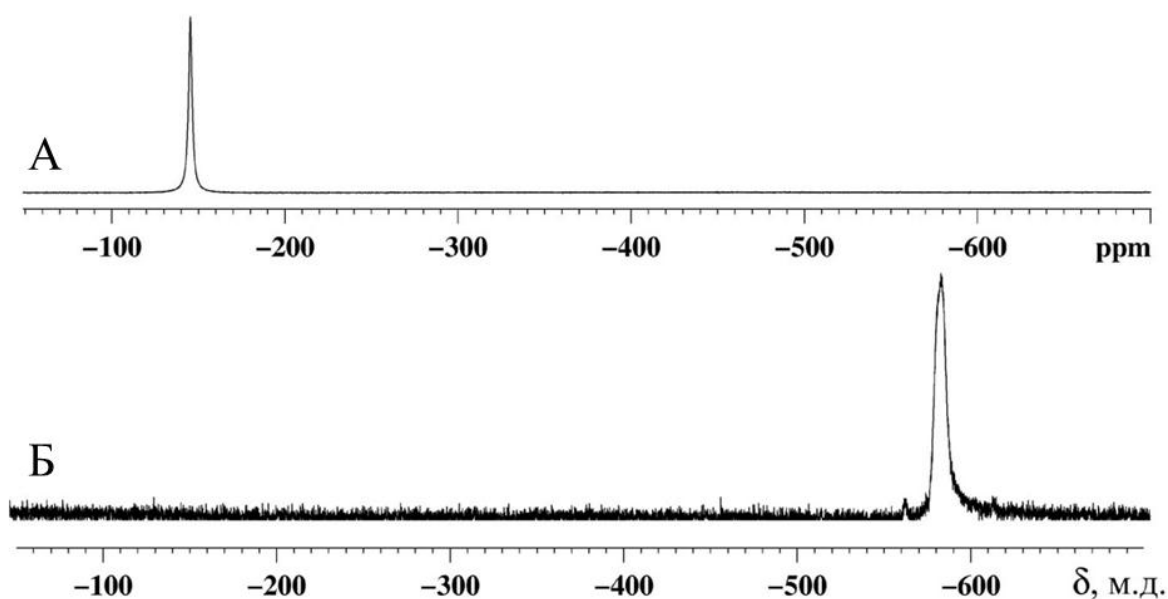


Рисунок 8. Спектры ЯМР ^{119}Sn тетрахлорида олова (А) и 2М раствора тетрахлорида олова в 100 мас.% пероксиде водорода (Б).

В спектре раствора хлорида олова(IV) в 100 мас.% пероксиде водорода отсутствует сигнал с хим. сдвигом -150 м.д., отвечающий исходному хлориду олова(IV) с к.ч. 4 и регистрируется новый ранее не описанный в литературе интенсивного сигнала при -590.5 м.д. (Рисунок 8), которые авторы отнесли к комплексу пероксида водорода $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)$ (положение сигнала около -600 м.д. доказывает координационное насыщение атома олова в данной системе). Действительно, при исследовании гидролиза в системах $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ в работах [46-47], авторы не регистрировали резонансный сигнал с хим. сдвигом при -590.5 м.д., что подтверждает образование в системе нового комплекса. Все попытки выделения из раствора кристаллических продуктов приводили к образованию кристаллов пентагидрата хлорида олова $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, в растворе происходило частичное разложение пероксида водорода с образованием воды и замещение пероксида водорода на воду в координационном окружении

олова(IV). Исследование системы тетрахлорид олова – метанол – пероксид водорода показало, что пероксид водорода не способен вытеснять метанол из координационного окружения олова(IV). Однако, добавление воды ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}]=1:1$) к комплексу хлорида олова(IV) с метанолом приводило к появлению новых сигналов на спектрах ЯМР ^{119}Sn , которые отвечают образованию авкаомплекса $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

В работе [51] исследована координация органических пероксидов с элементарными комплексами олова(IV), такими как Ph_3SnCl , Ph_3SnOH . Авторы впервые показали, что органические гидропероксиды проявляют координационные свойства, аналогичные пероксиду водорода и не координируются к элементам главных групп в отсутствие основания в системе (спектры а-б, рисунок 9).

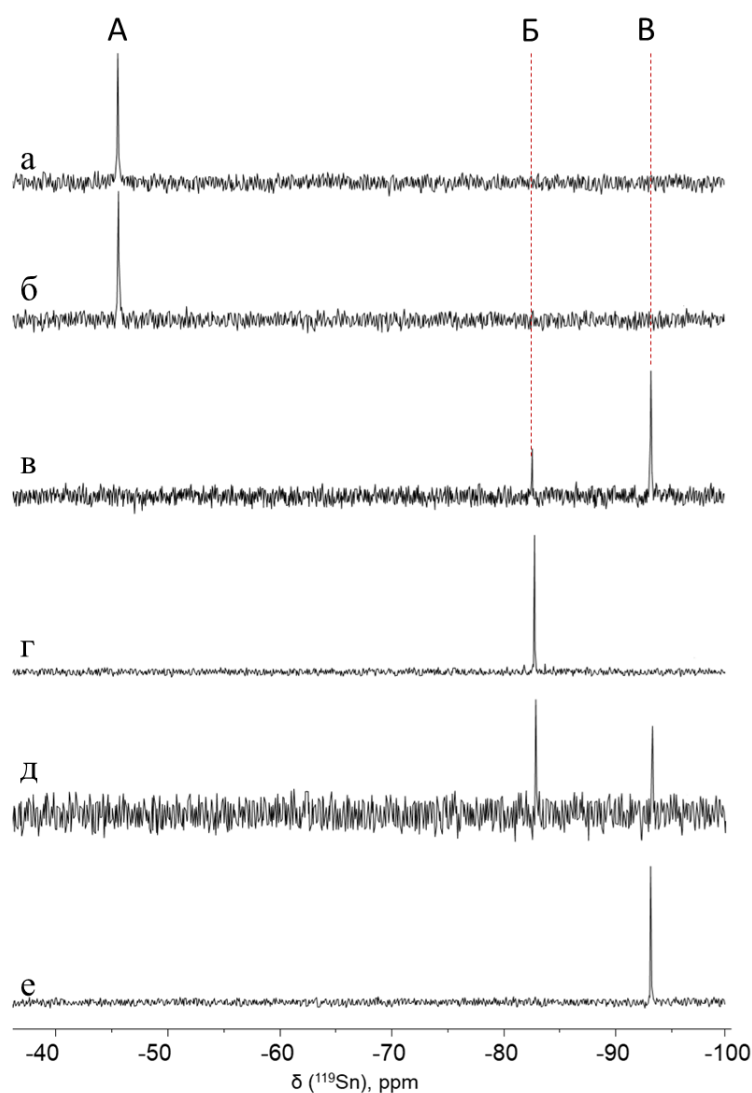


Рисунок 9. ^{119}Sn ЯМР спектры растворов Ph_3SnCl в бензоле (0.1 М) до (а) и после последовательного добавления tBuOOH (0.4 М, б) и амида натрия (0.4 М, в); ^{119}Sn ЯМР спектры растворов Ph_3SnOH в бензоле (0.05 М) до (г) и после добавления 0.075 М и 0.2 М tBuOOH (д и е соответственно). Отнесение сигналов: А - ($\delta = -45.5$ м.д.), от Ph_3SnCl ; Б - ($\delta = -82.8$ м.д.), от Ph_3SnOH ; В – ($\delta = -92.9$ м.д.), от $\text{Ph}_3\text{SnOOCtBu}$ [51]

В присутствии оснований (Ph_3SnOH , NaNH_2) в спектрах наблюдается исчезновение (спектры а-е, Рисунок 9) исходных сигналов комплексов и появление новых сигналов. Рентгеноструктурный анализ выделенных из растворов кристаллических продуктов подтвердил образование комплексов Sn(IV) с органическими пероксидами в качестве лиганда: $\text{Ph}_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$, $\text{Ph}_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_3$.

Авторы [52] выделили и охарактеризовали гидроперексо комплексы Ph_3SnOOH и Me_3SnOOH из систем, содержащих исходные гидроксо соединения олова и избыток безводного пероксида водорода в сухом органическом растворителе (Схема 7). Исходные соединения олова являются основаниями (Ph_3SnOH , Me_3SnOH) и для координации гидроперексо групп не требуется дополнительного введения оснований в систему.

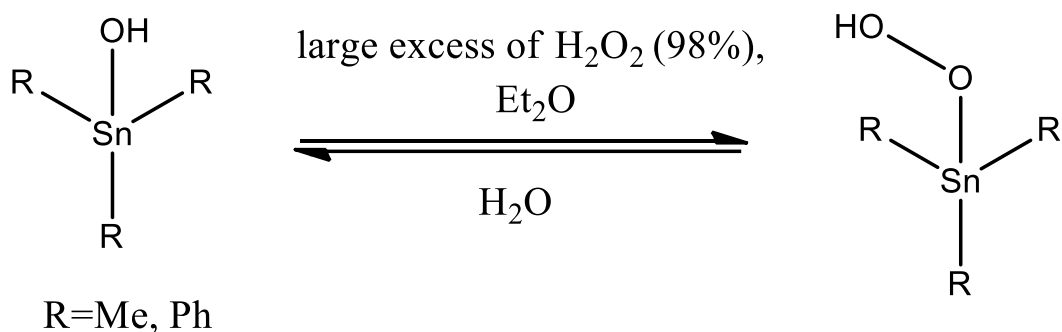


Схема 7. Синтез гидроперексо комплексов органических соединений олова(IV).

В работе [40] описаны синтез гидропероксида трифенилсвинца(IV) Ph_3PbOOH - первого структурно охарактеризованного дикислородного комплекса свинца. Для получения гидроперексо комплекса использовали многократный избыток пероксида водорода, а в качестве основания выступал исходный гидроксо комплекс свинца Ph_3PbOH (Схема 8). Органическое производное свинца(IV) не вызывает каталитическое разложение пероксида водорода, тогда как неорганические соединения свинца вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие с H_2O_2 . По данным рентгеноструктурного анализа гидроперексокомплекс свинца является 1D координационным пероксополимером с гидроперексогруппами в качестве мостиковых лигандов (Рисунок 10). При этом атом водорода гидроперексо группы участвует в образовании водородной связи с арильной группой соседнего фрагмента Ph_3Pb (Рисунок 10).

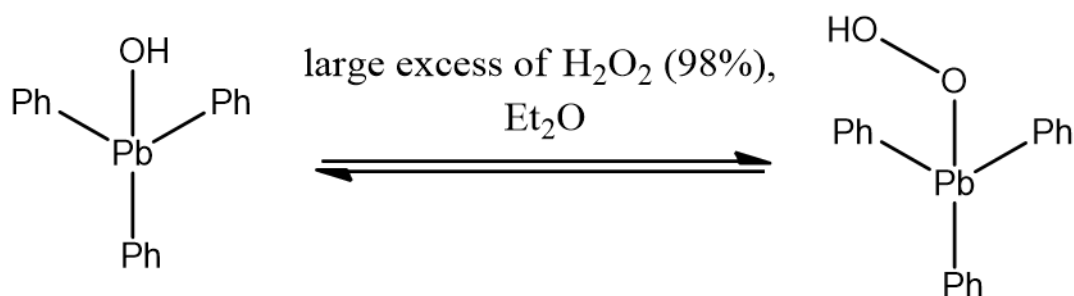


Схема 8. Схема синтеза гидропероксо комплекса трифенил свинца(IV).

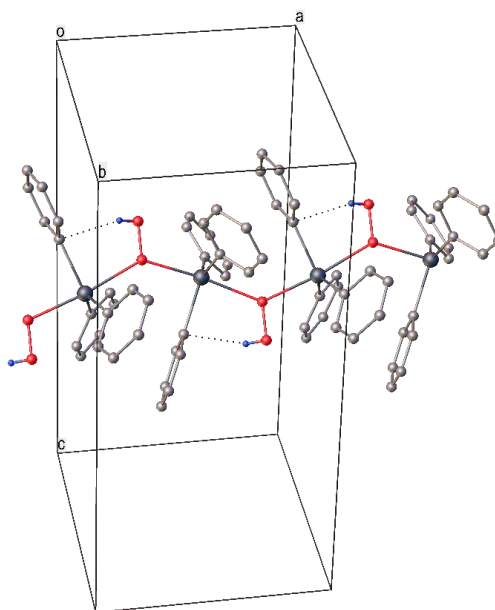


Рисунок 10. Фрагмент кристаллической структуры Ph_3PbOOH .

В работе также показано фотолитическое разложение гидропероксо комплекса свинца в смешанный гидроксо/супероксо комплекс $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{OO})_{0.45}(\text{OH})_{0.55}$ и далее в гидроксо комплекс Ph_3PbOH (Рисунок 11). Последовательные превращения были показаны методами рентгеноструктурного анализа и электронного парамагнитного резонанса, подтверждающий образование радикалов при облучении образца Ph_3PbOOH ультрафиолетом (264 нм). Показано, что гидропероксо комплекс трифенилсвинца может применяться в качестве окислителя в асимметричном энантиоселективном эпексидировании олефинов с энантиомерным выходом эпексидов до 99.5%.

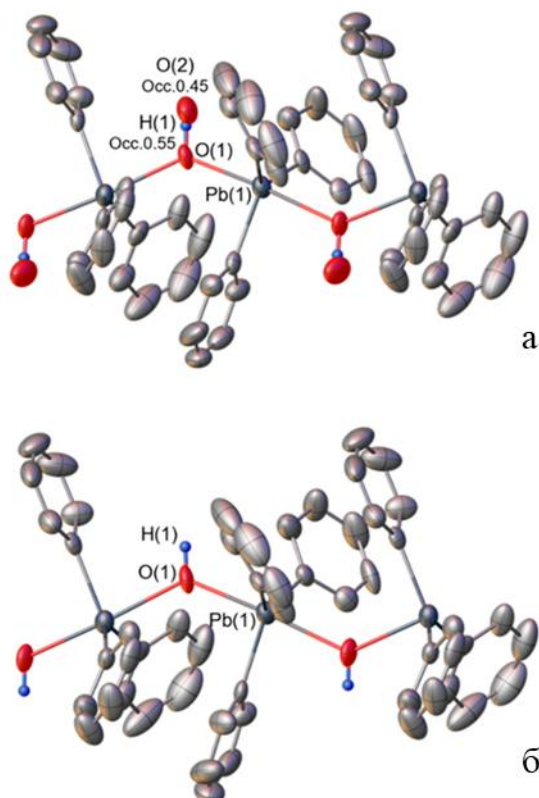


Рисунок 11. Фрагменты кристаллической структуры смешанного гидроксо/супероксо комплекса $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{OO})_{0.45}(\text{OH})_{0.55}$ (а) и гидроксо комплекса Ph_3PbOH (б).

В работе [41] представлен общий синтетический подход к получению дигидропероксо комплексов сурьмы(V) из соответствующих дибромидных комплексов R_3SbBr_2 при взаимодействии с большим избытком безводного раствора пероксида водорода в Et_2O (Схема 9). Для депротонирования пероксида водорода над реакционной смесью продувался сухой газообразный аммиак. Выделены и охарактеризованы 6 новых дигидропероксо комплексов сурьмы(V): $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$ (Рисунок 12), $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 13), $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2 \cdot 0.75(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ (Рисунок 14), $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Рисунок 15), $p\text{Tol}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$ (Рисунок 16), $p\text{Tol}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ (Рисунок 17).

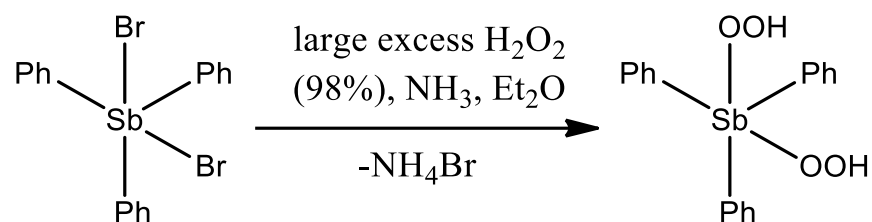


Схема 9. Схема синтеза дигидропероксо комплексов сурьмы (V) $\text{R}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}, p\text{Tol}$).

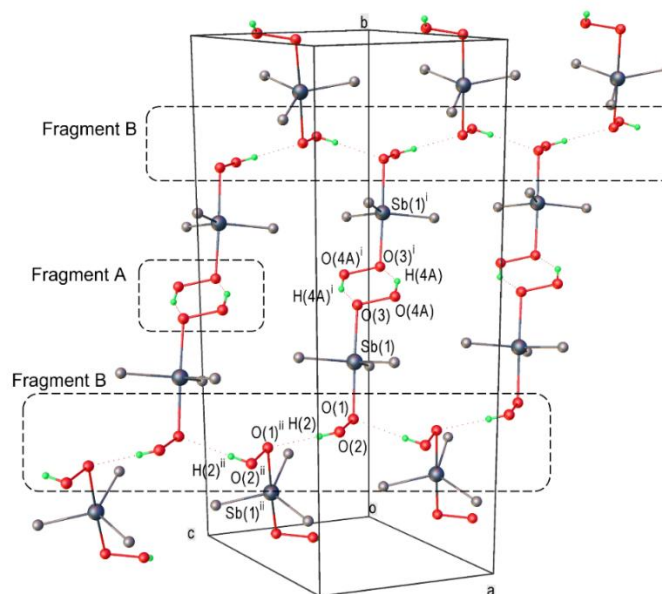


Рисунок 12. Мотивы водородных связей в $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$. Один из неупорядоченных гидропероксо лигандов не показан для наглядности. Н-связи показаны пунктирными линиями. Операции симметрии: (i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$.

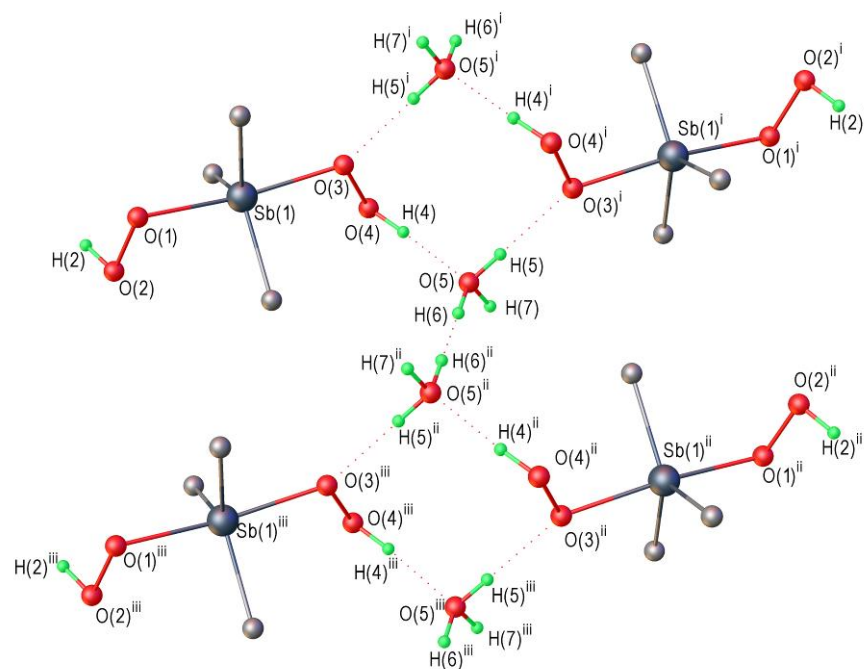


Рисунок 13. Водородно-связанные 1D двойные цепи, образованные $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$ и молекулами воды в кристаллической структуре $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Н-связи показаны пунктирными линиями. Н-атомы метильных фрагментов опущены для наглядности. Операции симметрии: (i): $-x+1, -y+1, -z$; (ii): $-x+2, -y+1, -z$; (iii) $x+1, y, z$.

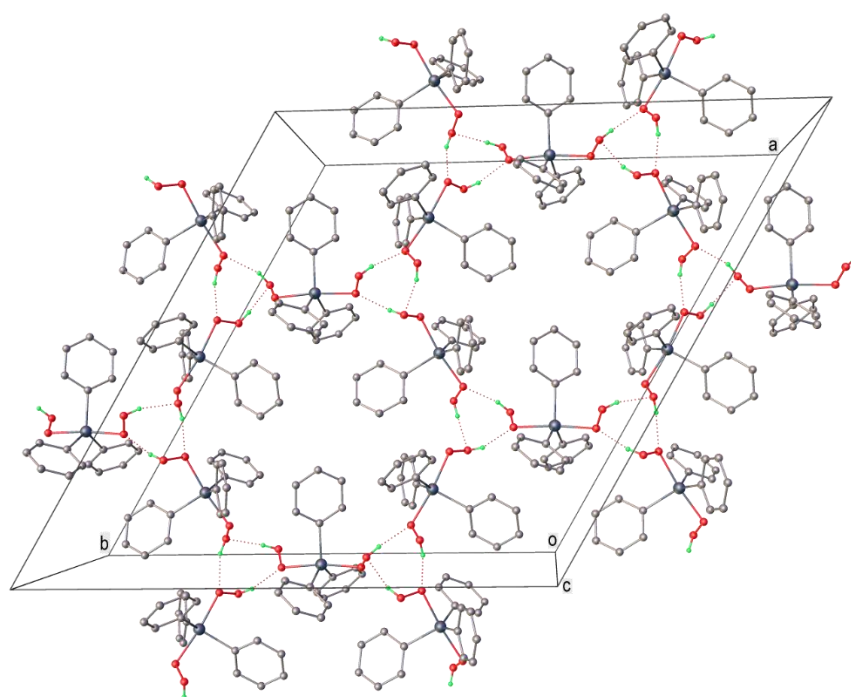


Рисунок 14. 2D слои в $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOH}) \cdot 0.75(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$, образованные водородными связями. Н-атомы фенильных фрагментов опущены для наглядности. Н-связи показаны пунктирными линиями.

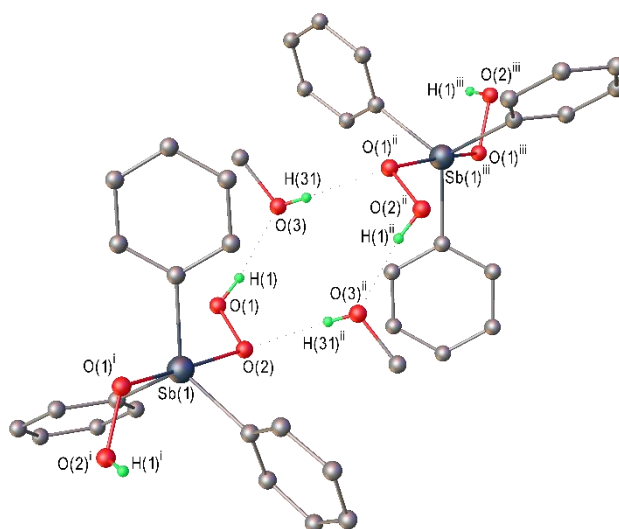


Рисунок 15. Водородная связь в $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Н-атомы арильных и алкильных фрагментов опущены для наглядности. Н-связи показаны пунктирными линиями. Операции симметрии: (i) $1-x, y, 3/2-z$; (ii) $1-x, -y, 1-z$; (iii) $x, -y, -1/2+z$.

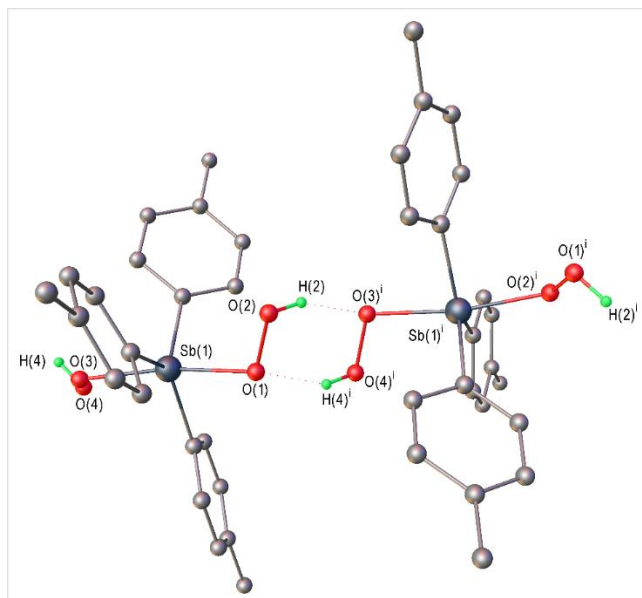


Рисунок 16. Гидроперексо-двойные водородные связи в структуре $p\text{Tol}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$. Н-связи показаны пунктирными линиями. Операции симметрии: (i) $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$.

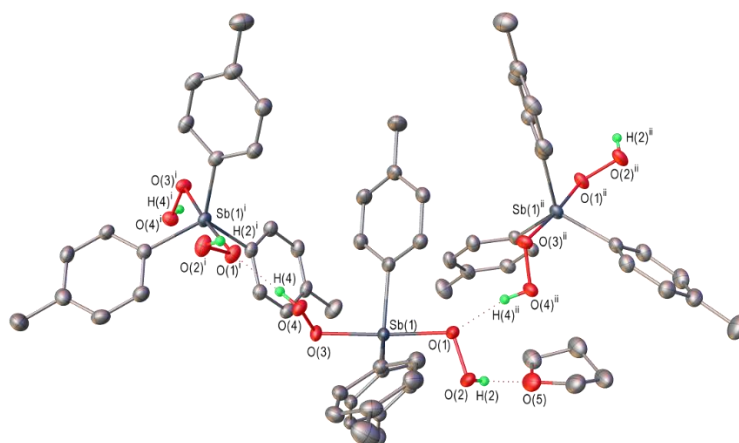


Рисунок 17. Водородные связи в кристаллической структуре $p\text{Tol}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$. Н-атомы толильных фрагментов не представлены для наглядности. Н-связи показаны пунктирными линиями. Операции симметрии: (i) $x-y+2/3, x+1/3, -z+4/3$; (ii) $y-1/3, -x+y+1/3, -z+4/3$.

Наличие двух гидроперексогрупп при одном атоме сурьмы(V) обеспечивает разнообразие водородно-связанных мотивов с участием гидроперексо фрагментов и молекул растворителя. Авторы проанализировали кристаллическую структуру синтезированных соединений и выявили ряд

мотивов, образованных с участием двух (Рисунки 12, 13, 15, 16) и трех гидропероксолигандов (Рисунок 14), а также обнаружили бесконечные цепи из таких комплексов (Рисунок 12). Кроме того, рассчитаны энергии водородных связей с участием -ООН групп, обеспечивающих стабильность исследуемых соединений.

В работе также продемонстрировано, что дигидропероксо комплексы сурьмы(V) также могут служить двухэлектронными окислителями для высокоэнантиоселективного эпоксидирования олефинов.

Аналогичный подход в замещении галогенида в присутствии оснований на гидропероксо группу использован в работе [39], в которой впервые приведено описание кристаллических структур изоструктурных гидропероксо комплексов Ph_3SiOOH (Рисунок 18) и Ph_3GeOOH . В кристаллической структуре гидропероксокомплексов трифенилкремния и германия гидропероксо группы соседних молекул участвуют в образовании двух водородных связей (по одной как донор и акцептор протона), что также обнаружено в ряде гидропероксо комплексов триалкил и арил сурьмы(V) (Рисунок 12Рисунок 17).

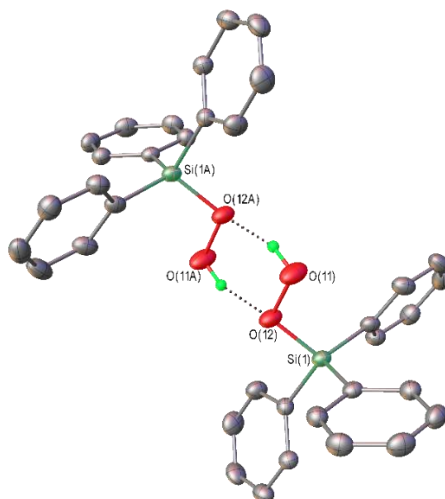


Рисунок 18. Фрагмент кристаллической структуры Ph_3SiOOH .

Таким образом, использование избытка безводного пероксида водорода в присутствии оснований приводит к депротонированию пероксида водорода и получению гидропероксо комплексов.

1.5. Комплексообразование хлорида олова(IV) в водных растворах.

Хлорид олова(IV) SnCl_4 - неорганическое соединение, впервые полученное в конце XVI в. нагревом сулемы HgCl_2 с оловом. Полученная бесцветная жидкость была названа «дымящимся спиртом Либавия», поскольку, при контакте с влагой воздуха он активно выделял хлороводород. В настоящее время его получают нагревом олова в токе газообразного хлора.

SnCl_4 – кислота Льюиса, поскольку хлор, будучи более электроотрицательным атомом, оттягивает общую пару электронов, что приводит к дефициту электронов на атоме олова. При этом свободные электронные орбитали Sn(IV) позволяют принимать электронные пары от таких молекул, как NH_3 , H_2O образуя тем самым координационную связь. Таким образом, SnCl_4 представляет собой координационно ненасыщенное соединение, в котором атомы хлора занимают вершины тетраэдра, а Sn находится в его центре. Связь Sn-Cl полярна, но из-за симметрии молекулы дипольный момент его равен нулю.

В литературе описано несколько гидратов тетрахлорида олова, включая три-, тетра- и пентагидрат, из которых последний является коммерчески доступным реактивом. Это связано с невозможностью получения индивидуальной фазы три- и тетра-гидратов из-за наличия примесных фаз других гидратов. Гидраты хлоридов олова - комплексные соединения в которых две молекулы воды координируются к атому олова как лиганды, а остальные молекулы воды являются сольватными. При этом, две молекулы координационной воды занимают только транс-положение.

В работах [46-47] было исследовано равновесие в системе $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O-HCl}$ методом ^{119}Sn ЯМР спектроскопии (Рисунок 19-Рисунок 20).

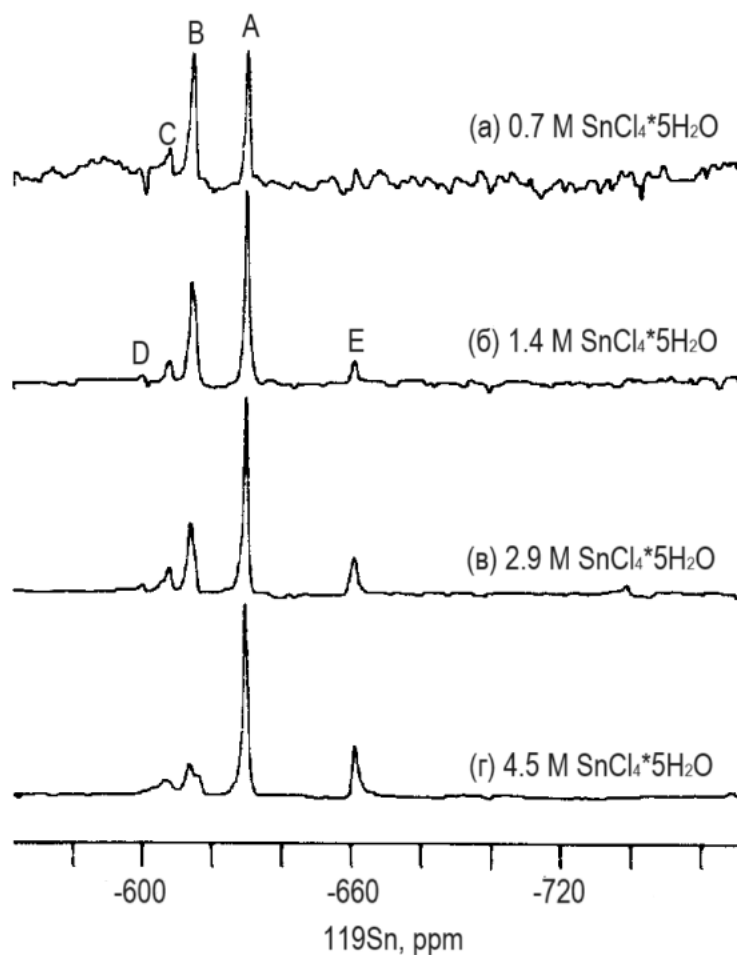


Рисунок 19. ^{119}Sn ЯМР спектры водных растворов $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0.7 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в H_2O (а); 1.4 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в H_2O (б); 2.9 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в H_2O (в); 4.5 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в H_2O (г); Отнесение сигналов: А – ($\delta = -630$ м.д.) $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$; В – ($\delta = -614$ м.д.) $\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$; С – ($\delta = -605$ м.д.) $\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$; D – ($\delta = -600$ м.д.) $\text{SnCl}_1(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$; E – ($\delta = -660$ м.д.) $\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ [38].

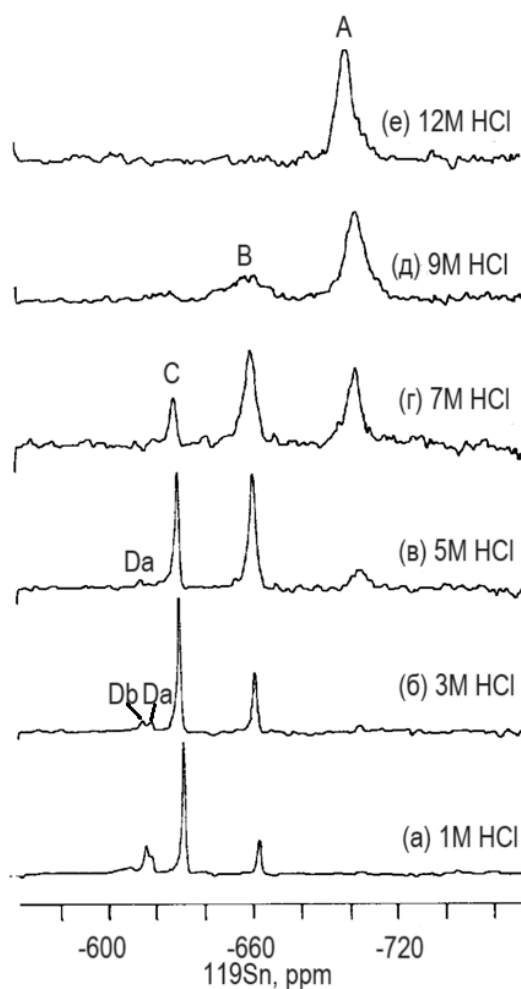


Рисунок 20. ^{119}Sn ЯМР спектры растворов 2.9 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (концентрация Sn остается постоянной) в HCl различной концентрации. 2.9 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 1М HCl (а); 2.9 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 3М HCl (б); 2.9 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 5М HCl (в); 2.9 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 7М HCl (г); 2.9 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 9М HCl (д); 2.9 М $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 12М HCl (е). Отнесение сигналов: А – ($\delta = -700$ м.д.) SnCl_6^{2-} ; В – ($\delta = -660$ м.д.) $\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$; С – ($\delta = -630$ м.д.) $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$; Da – ($\delta = -618$ м.д.) $\text{cis-SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$; Db – ($\delta = -614$ м.д.) $\text{trans-SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$ [38].

Согласно ЯМР спектроскопии в концентрированных растворах HCl происходит полная координация хлорид анионов с атомами олова с образованием SnCl_6^{2-} , которому на спектрах соответствует один резонансный сигнал с х.с. при -700 м.д. Резонансный сигнал с х.с. при -660 м.д. отвечает аниону $\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. При дальнейшем снижении концентрации HCl в системе

регистрируется новый сигнал с х.с. при -630 м.д., отвечающий $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Дальнейшее снижение концентрации HCl в системе до концентрации 1-3 М приводит к исчезновению сигнала SnCl_6^{2-} и появлению двух новых сигналов с х.с. при -618 и -614 м.д, которые отвечают *цис*- и *транс* изомерам $\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$.

В спектрах ^{119}Sn ЯМР водных растворов $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $[\text{Sn}]$ 0.7 М - 4.5 М регистрируются сигналы, отвечающие $\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Кроме того, в разбавленных растворах проявляются два новых сигнала при -605 и -600 м.д., которые авторы связывают с образованием в системе $\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и $\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$. Равновесие в системе $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O-HCl}$ представлено на Схема 10):

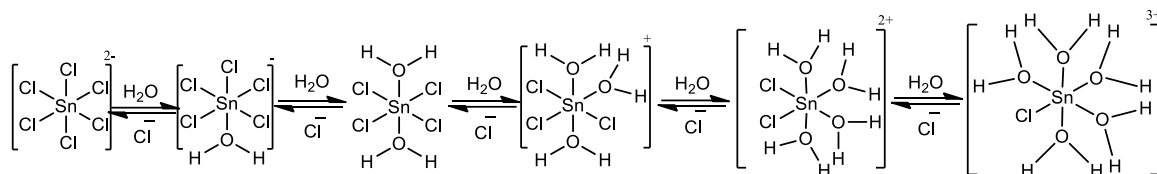


Схема 10. Равновесие в системе $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O-HCl}$.

Таким образом, ^{119}Sn ЯМР спектроскопия позволяет качественно и количественно исследовать равновесие в системе $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O-HCl}$, и, предположительно, может использоваться для исследования координации молекулярного пероксида водорода к Sn(IV) .

2. Экспериментальная часть.

2.1. Получение безводного пероксида водорода (ПВ).

Концентрирование ПВ осуществляется в две стадии. На первой стадии осуществляется перегонка ПВ с потерей концентрации для очистки от примесей, в том числе, от стабилизаторов. На второй стадии осуществляется отгонка воды и концентрирование. Обе стадии осуществляются в вакууме для снижения температуры кипения ПВ.

Стадия перегонки пероксида водорода с потерей концентрации. Стадия прямой перегонки ПВ с потерей концентрации для очистки от примесей, в том числе, от стабилизаторов, имеющихся в коммерческом ПВ, осуществляется на

вакуумном ротационном испарителе (Рисунок 21). Для перегонки используется ПВ с концентрацией 30-60% масс., полученный электрохимическим методом (квалификации ОСЧ). ПВ заливали в перегонную колбу K1, который помещали в водяную баню и нагревали до 55°C. Отгонку продолжали до уменьшения объема жидкости в K1 на 2/3 от исходного. В ходе перегонки в приемнике П1 собирается очищенный от примесей ПВ с массовой концентрацией 8-20% в зависимости от концентрации исходного ПВ. В колбе K1 остается небольшое количество ПВ с концентрацией 50-75% масс. Очищенный пероксид водорода направляется на стадию концентрирования. ПВ из колбы K1 после разбавления водой можно использовать повторно для отгонки чистого ПВ с потерей концентрации.

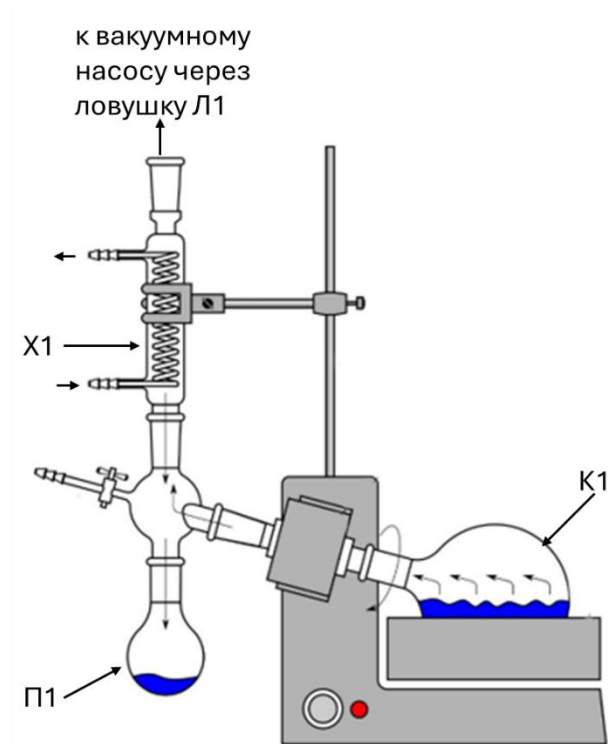


Рисунок. 21. Схема установки 1 для перегонки ПВ с потерей концентрации (очистка от стабилизаторов). K1-перегонная колба, П1-приемник, X1 - холодильник

Стадия концентрирования пероксида водорода. Концентрирование очищенного от примесей и стабилизаторов ПВ осуществляется путем отгонки воды в вакууме на установке 2 (рисунок 22). ПВ с концентрацией 8-20% масс.

загружается в круглодонную колбу K2, снабженную дефлегматором Д1, в котором осуществляется разделение воды и ПВ. Пары воды, сконденсировавшиеся в прямом холодильнике Х2 собираются в приемнике П2. Система подключается к вакуумному мембранному насосу, перед которым ставится ловушка с жидким азотом для улавливания паров воды и ПВ. Для интенсификации процесса и предотвращения неконтролируемого выделения растворенного кислорода через раствор в колбе K2 пропускают аргон как показано на схеме. Температура в K2 постепенно повышается с 30 до 60°C. Отгонку продолжают до достижения необходимой концентрации ПВ. Данный метод позволяет получать ПВ до 100% масс.

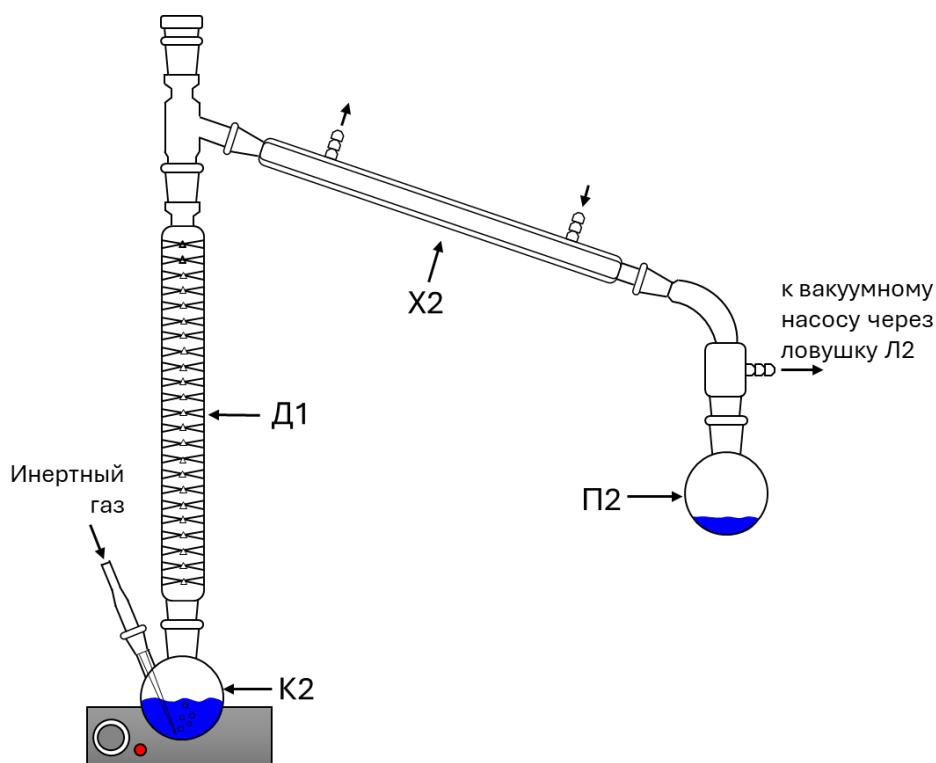


Рисунок. 22. Схема установки 2 для концентрирования ПВ. K2-колба, П2-приемник, X2 – холодильник, Д2-дефлегматор.

Анализ проб из K2, П2 и Л2 на содержание ПВ (Таблица 3) показал, что около 80% ПВ остается в кубе, остальные 20% конденсируются и собираются в виде разбавленных водных растворов в приемнике и ловушке.

Таблица 3. Содержание пероксида водорода в различных фракциях процессов очистки и концентрирования ПВ.

Стадия 1 (очистка)				
Фракция	Масса фракции, г	w (H ₂ O ₂), % масс	Масса H ₂ O ₂ , г	Доля H ₂ O ₂ от исх., %
Исходная	556	31.4	174.6	100
K1	191	75.0	143.3	82.1
П1	324	8.6	27.9	16.0
Л1	41	0.02	0.01	0.005
Стадия 2 (концентрирование)				
Исходная	324	8.6	27.9	100
K2	21.1	99.5	21.0	75.2
П2	33.7	10.1	3.4	12.2
Л2	260	1.1	2.9	10.4

2.2. Синтез комплексов олова(IV) с пероксидом водорода

Синтез [SnCl₄(H₂O₂)₂]·H₂O₂·18-краун-6 (1)

В перчаточном боксе, заполненном аргоном 18-краун-6 эфир (100 мг, 0.38 ммоль) добавляли к 3М раствору тетрахлорида олова в 99.9% H₂O₂ (**раствор 3**, 0.126 мл, содержащий 0.38 ммоль SnCl₄). Наблюдалась немедленная кристаллизация реакционной массы. Осадок переносили в перфторированное масло на стеклянном предметном стекле, которое помещали в закрытую емкость и переносили для проведения рентгеноструктурного анализа.

Синтез 2[SnCl₄(H₂O₂)(H₂O)]·18-краун-6 (2)

В перчаточном боксе, заполненном аргоном 18-краун-6 эфир (100 мг, 0.38 ммоль) добавляли к 3М раствору тетрахлорида олова в 99.9% H₂O₂ (**раствор 5**, 0.126 мл, содержащий 0.38 ммоль SnCl₄). Наблюдалась немедленная кристаллизация реакционной массы. Осадок переносили в перфторированное масло на стеклянном предметном стекле, которое помещали в закрытую емкость и переносили для проведения рентгеноструктурного анализа.

Синтез 2[Me₃SnCl(H₂O₂)]·18-краун-6 (3)

В перчаточном боксе, заполненном аргоном Me₃SnCl (0.100 г, 0.50 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (0.1 мл). Затем добавляли H₂O₂ (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.850 г, 2.50 ммоль), после чего добавляли 18-краун-6 (0.067 г, 0.25 ммоль) и полученный раствор перемешивали в течение 3 минут. Полученный раствор концентрировали в открытой вials до

начала кристаллизации. Вials с раствором неплотно закрывали полиэтиленовой пробкой, доставали из перчаточного бокса и помещали в эксикатор над P_2O_5 и выдерживали в холодильнике при $0-5^{\circ}C$ в течение ночи. Однородные бесцветные кристаллы выделяли фильтрованием на воронке Шотта в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Выход 32.2% (0.059 г).

Синтез $2[Me_2SnCl_2(H_2O_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (4)

В перчаточном боксе, заполненном аргоном Me_2SnCl_2 (0.100 г, 0.46 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (0.1 мл). Затем добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.770 г, 2.26 ммоль), после чего добавляли 18-краун-6 (0.060 г, 0.23 ммоль) и полученный раствор перемешивали в течение 3 минут. Наблюдали выпадение кристаллов в растворе. Однородные бесцветные кристаллы выделяли фильтрованием на воронке Шотта в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Выход 80.1% (0.140 г).

Синтез $2[MeSnCl_3(H_2O_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (5)

В перчаточном боксе, заполненном аргоном $MeSnCl_3$ (0.100 г, 0.42 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (0.1 мл). Затем добавляли 10% раствор перекиси водорода в диэтиловом эфире (0.710 г, 2.08 ммоль), после чего добавляли 18-краун-6 (0.055 г, 0.21 ммоль) и полученный раствор перемешивали в течение 3 минут. Вials с раствором неплотно закрывали полиэтиленовой пробкой, доставали из перчаточного бокса и помещали в эксикатор над P_2O_5 и выдерживали в морозильнике при $-20^{\circ}C$ в течение ночи. Однородные бесцветные кристаллы выделяли фильтрованием на воронке Шотта. Выход 58.5% (0.123 г.).

Синтез $2[Ph_3SnCl(H_2O_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (6)

В перчаточном боксе, заполненном аргоном Ph_3SnCl (0.100 г, 0.26 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (1 мл). Затем добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.440 г, 1.30 ммоль), после чего добавляли 18-краун-6 (0.034 г, 0.13 ммоль) и полученный раствор перемешивали в течение 3 минут. Полученный раствор концентрировали в открытой вials до начала кристаллизации. Вials с раствором неплотно закрывали

полиэтиленовой пробкой, доставали из перчаточного бокса и помещали в эксикатор над P_2O_5 и выдерживали в морозильнике при $-20^{\circ}C$ в течение ночи. Однородные бесцветные кристаллы выделяли фильтрованием на ворошке Шотта в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Выход 69.1% (0.099 г).

Синтез $2[p\text{-}Tol_3SnCl(H_2O_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot H_2O_2$ (7)

В перчаточном боксе, заполненном аргоном $p\text{-}Tol_3SnCl$ (0.050 г, 0.12 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (1 мл). Затем добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.119 г, 0.35 ммоль), после чего добавляли 18-краун-6 (в виде 50% раствора в диэтиловом эфире, 0.031 г, 0.06 ммоль) и полученный раствор перемешивали в течение 3 минут. Полученный раствор концентрировали в открытой вiale до начала кристаллизации. Вialу с раствором неплотно закрывали полиэтиленовой пробкой, доставали из перчаточного бокса и помещали в эксикатор над P_2O_5 и выдерживали в холодильнике при $0\text{-}5^{\circ}C$ в течение ночи. Однородные бесцветные кристаллы выделяли фильтрованием на ворошке Шотта в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Выход 82.6% (0.061 г).

Синтез $2[(p\text{-}FPh)_3SnCl(H_2O_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot H_2O_2$ (8)

В перчаточном боксе, заполненном аргоном $[(p\text{-}FPh)_3SnCl$ (0.050 г, 0.11 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (0.5 мл). Затем добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.116 г, 0.34 ммоль), после чего добавляли 18-краун-6 (в виде 50% раствора в диэтиловом эфире, 0.060 г, 0.11 ммоль) и полученный раствор перемешивали в течение 3 минут. Полученный раствор концентрировали в открытой вiale до начала кристаллизации. Вialу с раствором неплотно закрывали полиэтиленовой пробкой, доставали из перчаточного бокса и помещали в эксикатор над P_2O_5 и выдерживали в холодильнике при $0\text{-}5^{\circ}C$ в течение ночи. Однородные бесцветные кристаллы выделяли фильтрованием на ворошке Шотта в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Выход 52.3% (0.036 г).

Синтез $2[(p\text{-}FPh)_3SnCl(H_2O_2)_{0.7}(H_2O)_{0.3}] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot H_2O_2$ (9)

В перчаточном боксе, заполненном аргоном $[(p\text{-FPh})_3\text{SnCl}]$ (0.050 г, 0.11 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (0.5 мл). Затем добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.105 г, 0.31 ммоль) и H_2O (в виде 1% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.062 г, 0.03 ммоль), после чего добавляли 18-краун-6 (в виде 50% раствора в диэтиловом эфире, 0.060 г, 0.11 ммоль) и полученный раствор перемешивали в течение 3 минут. Полученный раствор концентрировали в открытой вiale до остаточного объема примерно 0.3 мл. Вialу с раствором неплотно закрывали полиэтиленовой пробкой, доставали из перчаточного бокса и помещали в эксикатор над P_2O_5 и выдерживали в холодильнике при $0\text{--}5^\circ\text{C}$ в течение ночи. Однородные бесцветные кристаллы выделяли фильтрованием на воронке Шотта в перчаточном боксе, заполненным аргоном. Выход 52.3% (0.036 г).

Синтез $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 18\text{-краун-6}\cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (**10**)

Ph_3SnCl (0.050 г, 0.26 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (1.5 мл). Затем добавляли H_2O (0.023 г, 1.30 ммоль), после чего добавляли 18-краун-6 (0.034 г, 0.13 ммоль) и полученный раствор перемешивали в течение 3 минут. Вialу с раствором закрывали полиэтиленовой пробкой и выдерживали в морозильнике при -20°C в течение ночи. Однородные бесцветные кристаллы выделяли фильтрованием на воронке Шотта и промывали холодным диэтиловым эфиром (5 мл.). Выход 89.1% (0.124 г). т.р. 40.4°C . Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Sn}_2$: С, 53.82; Н, 5.46. Найдено: С, 54.0; Н, 5.26.

2.3. Приготовление растворов для ЯМР исследований.

Раствор 1. Растворяли 0.7 мл SnCl_4 .

Раствор 2. К SnCl_4 (0.352 мл, 0.784 г, 3.0 ммоль) по каплям добавляли 99.9% H_2O_2 (0.353 мл, 0.512 г, 15.0 ммоль).

Раствор 3. К SnCl_4 (0.245 мл 0.545 г, 2.1 ммоль) по каплям добавляли 99.9% H_2O_2 (0.452 мл, 0.655 г, 19.2 ммоль).

Раствор 4. Смешивали 99.9% H_2O_2 (0.190 мл, 0.276 г, 8.1 ммоль) с 95.0% H_2O_2 (0.265 мл, 0.376 г, 10.5 ммоль), затем эту смесь по каплям добавляли к

SnCl_4 0.245 мл (0.545 г, 2.1 ммоль), получая молярное соотношение $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}] = 0.5/1$.

Раствор 5. Смешивали 99.9% H_2O_2 (0.182 мл, 0.264 г, 7.8 ммоль) с 90.0% H_2O_2 (0.273 мл, 0.380 г, 10.1 ммоль), затем эту смесь по каплям добавляли к SnCl_4 (0.245 мл, 0.545 г, 2.1 ммоль) с молярным соотношением $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}] = 1/1$.

Раствор 6. Смешивали 99.9% H_2O_2 (0.048 мл, 0.070 г, 2.0 ммоль) с 90.0% H_2O_2 (0.407 мл, 0.567 г, 15.0 ммоль), затем эту смесь по каплям добавляли к SnCl_4 (0.245 мл, 0.545 г, 2.1 ммоль) с молярным соотношением $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}] = 1.5/1$.

Раствор 7. Смешивали 99.9% H_2O_2 (0.033 мл, 0.048 г, 1.4 ммоль) с 80.0% H_2O_2 (0.422 мл, 0.566 г, 13.3 ммоль), затем эту смесь по каплям добавляли к SnCl_4 (0.245 мл, 0.545 г, 2.1 ммоль) с молярным соотношением $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}] = 3/1$.

Раствор 8. К SnCl_4 (0.245 мл, 0.545 г, 2.1 ммоль) по каплям добавляли 99.9% H_2O_2 (0.452 мл, 0.655 г, 19.2 ммоль). Затем к 0.7 мл этого раствора добавляли метанол (0.254 мл, 0.201 г, 6.3 ммоль).

Раствор 9. 0.90 мл бензола добавляли к Me_3SnCl (в виде 10% масс. раствора в бензоле, 0.100 г). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 10. 0.71 мл бензола добавляли к Me_3SnCl (в виде 10% масс. раствора в бензоле, 0.100 г, 0.05 ммоль), затем к этому раствору добавляли диэтиловый эфир (в виде 10% масс. раствора в бензоле, 0.185 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 11. 0.87 мл диэтилового эфира добавляли к Me_3SnCl (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.100 г, 0.05 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 12. 0.77 мл диэтилового эфира добавляли к Me_3SnCl (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.100 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.085 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 13. 0.25 мл диэтилового эфира добавляли к Me_3SnCl (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.100 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O (в виде 1% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.450 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 14. 0.86 мл диэтилового эфира добавляли к Me_2SnCl_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.110 г, 0.05 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 15. 0.75 мл диэтилового эфира добавляли к Me_2SnCl_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.110 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.085 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 16. 0.24 мл диэтилового эфира добавляли к Me_2SnCl_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.110 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O (в виде 1% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.450 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 17. 0.85 мл диэтилового эфира добавляли к MeSnCl_3 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.120 г, 0.05 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 18. 0.74 мл диэтилового эфира добавляли к MeSnCl_3 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.120 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.085 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 19. 0.22 мл диэтилового эфира добавляли к MeSnCl_3 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.120 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O (в виде 1% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.450 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 20. 0.76 мл диэтилового эфира добавляли к Ph_3SnCl (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.193 г, 0.05 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 21. 0.65 мл диэтилового эфира добавляли к Ph_3SnCl (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.193 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.085 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 22. 0.13 мл диэтилового эфира добавляли к Ph_3SnCl (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.193 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O (в виде 1% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.450 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 23. 0.73 мл диэтилового эфира добавляли к $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}$ (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.214 г, 0.05 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 24. 0.62 мл диэтилового эфира добавляли к $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}$ (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.214 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.085 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 25. 0.11 мл диэтилового эфира добавляли к $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}$ (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.214 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O (в виде 1% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.450 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 26. 0.72 мл диэтилового эфира добавляли к $(p\text{-F-Ph})_3\text{SnCl}$ (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.220 г, 0.05 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 27. 0.62 мл диэтилового эфира добавляли к $(p\text{-F-Ph})_3\text{SnCl}$ (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.220 г, 0.05 ммоль), затем к полученному раствору добавляли H_2O_2 (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.085 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

Раствор 28. 0.10 мл диэтилового эфира добавляли к $(p\text{-F-Ph})_3\text{SnCl}$ (в виде 10% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.220 г, 0.05 ммоль), затем к

полученному раствору добавляли H_2O (в виде 1% масс. раствора в диэтиловом эфире, 0.450 г, 0.25 ммоль). Итоговая концентрация по олову $C_{\text{Sn}} = 0.05 \text{ M}$.

3. Результаты и их обсуждение.

3.1. Способ получения безводного пероксида водорода.

На первом этапе дистилляцией водного раствора пероксида водорода получают чистый разбавленный пероксид водорода. Последующая отгонка воды в вакууме позволяет получить высококонцентрированный либо безводный пероксид водорода в количестве, достаточном для лабораторного использования. Для интенсификации процесса и предотвращения неконтролируемого выделения растворенного кислорода через раствор в колбу пропускают аргон. Отгонку продолжают до достижения необходимой концентрации H_2O_2 . Данный метод позволяет получать H_2O_2 с массовой долей до 99.9%, что подтверждается по данным титрования. На рисунке 1В представлены спектры ^{17}O безводного пероксида водорода до (а) и после добавления 1 масс. % воды (б), которые подтверждают, что содержание воды в полученном образце составляет менее 1% масс.

Данный метод получения можно считать безопасным при условии строго соблюдения определенных правил при работе с концентрированным пероксидом водорода [1].

3.2 Комплексы тетрахлорида олова с пероксидом водорода.

3.2.1 Равновесия в растворе по данным ^{119}Sn и ^{17}O ЯМР-спектроскопии

Осторожное добавление до четырехкратного мольного избытка безводного H_2O_2 к SnCl_4 приводило к образованию двух фаз, тогда как добавление пятикратного мольного избытка безводного H_2O_2 (в соотношении 1:1 по объему) к SnCl_4 приводило к получению однородной смеси. ЯМР-спектроскопия по ^{119}Sn для системы $\text{SnCl}_4\text{--}5\text{H}_2\text{O}_2$ выявила новый сигнал в

более сильном поле ($\delta_{\text{Sn}} = -554.7$ м.д.), относительно исходного SnCl_4 ($\delta_{\text{Sn}} = -150.1$ м.д.) который был отнесён к комплексу $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ (1', рисунок 23А, 1Бб), а также слабый сигнал (интенсивность 3%), соответствующий остаточному SnCl_4 . Этот сигнал отсутствовал в ^{119}Sn ЯМР-спектрах смесей с более высокими концентрациями H_2O_2 (рисунок 23Бв). Лиганд H_2O_2 в комплексе со SnCl_4 содержит два неэквивалентных соседних атома кислорода, поэтому его сигналы в ^{17}O ЯМР сильно уширены за счет квадрупольного взаимодействия и, как следствие, не детектируются. Таким образом, в ^{17}O ЯМР-спектре наблюдался только один сигнал ($\delta_{\text{O}} = 185.3$ м.д.), который был отнесён к свободному H_2O_2 (рисунок 23Вв).

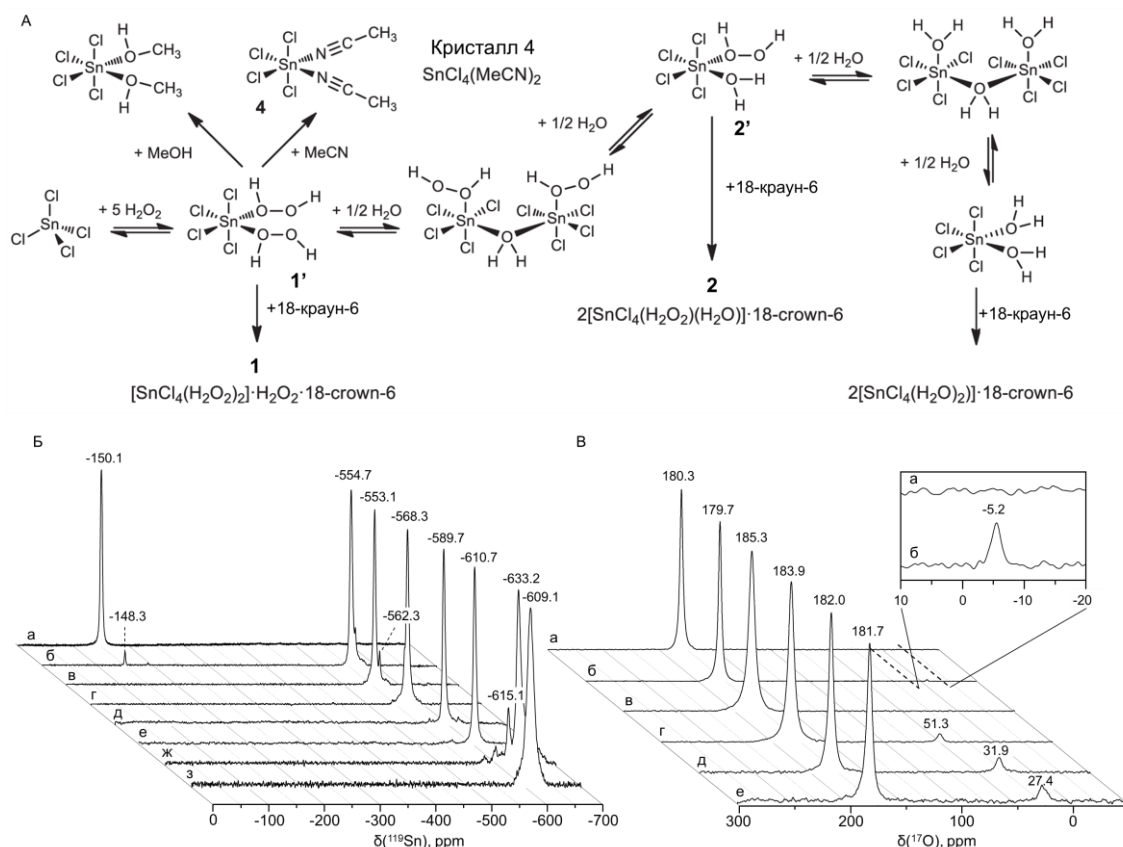


Рисунок 21. А - Координация пероксида водорода тетрахлоридом олова, образование кристаллических соединений 1–4 и предполагаемых промежуточных комплексов, подтвержденное данными ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O . Б - Спектры ЯМР ^{119}Sn чистого SnCl_4 (а); системы $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (99.9%) с мольным соотношением $\text{SnCl}_4\text{:H}_2\text{O}_2 = 1\text{:}5$ (б); 3М SnCl_4 в 99.9 масс.% H_2O_2 с мольным

соотношением $\text{SnCl}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$ до (в) и после добавления 0.5 эквивалента (экв.) (г), 1 экв. (д), 1.5 экв. (е) и 3 экв. воды по отношению к Sn (ж), а также после добавления 3 экв. метанола по отношению к Sn (з). В - Спектры ЯМР ^{17}O 99.9 масс.% H_2O_2 до (а) и после добавления 1 масс.% воды (H_2O) (б); 3М SnCl_4 в 99.9 масс.% H_2O_2 до (в) и после добавления 0.5 экв. (г), 1 экв. (д) и 3 экв. воды по отношению к Sn (е).

В ^{119}Sn ЯМР-спектрах сигнал около -562 м.д., ранее слабо выраженный (рисунок 23Бб), становился более интенсивным по мере увеличения отношения $\text{H}_2\text{O}_2:\text{SnCl}_4$ до 9:1 (рисунок 23Бв) и был отнесён к комплексу с мостиковым аква-лигандом $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$ (рисунок 23А). Добавление воды в количестве, соответствующем 0.5 моль на 1 моль SnCl_4 , приводило к преобладанию комплекса $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -568.3$ м.д.; рисунок 23Бг), и в его ^{17}O ЯМР-спектре наблюдались сигналы, немного смещённые в сильное поле, соответствующие свободному H_2O_2 ($\delta_{\text{O}} = 183.9$ м.д.) и мостиковому аква-лиганду ($\delta_{\text{O}} = 51.3$ м.д.; (Рис 23Бг)).

Последующее добавление ещё половины эквивалента воды приводило к появлению нового сигнала в более сильном поле на спектрах ^{119}Sn ЯМР ($\delta_{\text{Sn}} = -589.7$ м.д.; рисунок 23Бд) и нового сигнала воды в ^{17}O ЯМР-спектре ($\delta_{\text{O}} = 31.9$ м.д.; рисунок 23Бд), который был отнесён к комплексу $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (**2'**; рисунок 23А). Существенное смещение химического сдвига атомов кислорода воды указывает на переход от мостикового к концевому типу координации аквалиганда.

Постепенное увеличение концентрации воды (до трёхкратного мольного избытка по сравнению со SnCl_4) приводило к появлению новых сигналов в более сильном поле на спектрах ^{119}Sn ЯМР, что указывает на полное замещение лигандов H_2O_2 в координационной сфере Sn с образованием $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -610.7$ м.д.; рисунок 23Бе), а затем и известного диаква-комплекса $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\delta_{\text{Sn}} = -633.2$ м.д.; рисунок 23Бж) [18]. В ^{17}O ЯМР-спектре этого соединения наблюдались сигналы, соответствующие аква-лиганду и H_2O_2 при $\delta_{\text{O}} = 27.4$ и 181.7 м.д., соответственно (рисунок 23Ве).

Единственный сигнал аква-лиганда указывает на быструю обменную реакцию между растворителем и лигандом.

Лиганды H_2O_2 также могут быть замещены молекулами других полярных растворителей. Например, добавление трёхкратного мольного избытка метанола (относительно Sn) к системе $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ приводило к образованию комплекса $\text{SnCl}_4(\text{MeOH})_2$, что подтверждено ^{119}Sn ЯМР ($\delta_{\text{Sn}} = -609.1$ м.д.; рисунок 23Бз) [19]. Кроме того, добавление ацетонитрила к аналогичной системе $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ приводило к немедленному осаждению известного кристаллического комплекса $\text{SnCl}_4(\text{MeCN})_2$ (4; рисунок 23А), что подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [21]. Наблюдаемая способность лигандов H_2O_2 к замещению другими лигандами согласуется с большой разницей в сродстве к протону (РА) между H_2O_2 (161.2 ккал/моль) и H_2O , MeOH и MeCN (165.2, 180.3 и 186.2 ккал/моль, соответственно) [22].

3.2.2. Рентгеноструктурный анализ

Кристаллизация (высаживание, выдерживание при пониженных температурах над осушителями) систем $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ не приводила к кристаллизации желаемых нами комплексов с пероксидом водорода, были получены только известные аквакомплексы ($\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Известно, что октаэдрические комплексы тетрахлорида олова могут кристаллизоваться в виде аддуктов с крупными органическими молекулами, такими как циклодекстрины, кукурбитурилы, криптанды, бис- и макроциклические эфиры [23]. В нашей работе исследована возможность стабилизации комплексов с 18-краун-6 эфиром, поскольку это соединение не окисляется пероксидом водорода и содержит шесть атомов кислорода, которые могут выступать в качестве акцепторов протонов. Кроме того, известен кристаллический пероксосольват 18-краун-6 эфира, полученный из концентрированных растворов пероксида водорода [24].

Добавление 18-краун-6 эфира к системам, содержащим координированный пероксид водорода и тетрахлорида олова, приводило к кристаллизации из реакционной массы соответствующих комплексов олова, кристаллическая структура которых была установлена методом РСА. РСА большинства соединений выполнен к.х.н. Медведевым А.Г. (ИОНХ РАН)

Состав и строение комплексов олова $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ (рисунок 24А) и $2[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ (рисунок 24Б), соответствует предположенным по данным ^{119}Sn и ^{17}O ЯМР спектроскопии. Соединение **1** кристаллизуется в виде аддукта с одной сольватной молекулой пероксида водорода. В исследованных кристаллах, координированный пероксид водорода участвует в образовании только двух водородных связей как донор протона, причем донорами самых коротких водородных связей выступают координированные с атомами олова(IV) атомы кислорода.

По данным РСА соединение **1**, $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $Pbca$ с параметрами элементарной ячейки $a = 15.945(2)$, $b = 16.039(2)$, $c = 18.256(1)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 4669.0(7)$ Å³, $Z = 8$; соединение **2**, $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P-1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 9.169(1)$, $b = 9.692(1)$, $c = 9.825(1)$ Å, $\alpha = 90.898(2)$, $\beta = 110.985(2)$, $\gamma = 116.749(2)^\circ$, $V = 484.4(2)$ Å³, $Z = 2$.

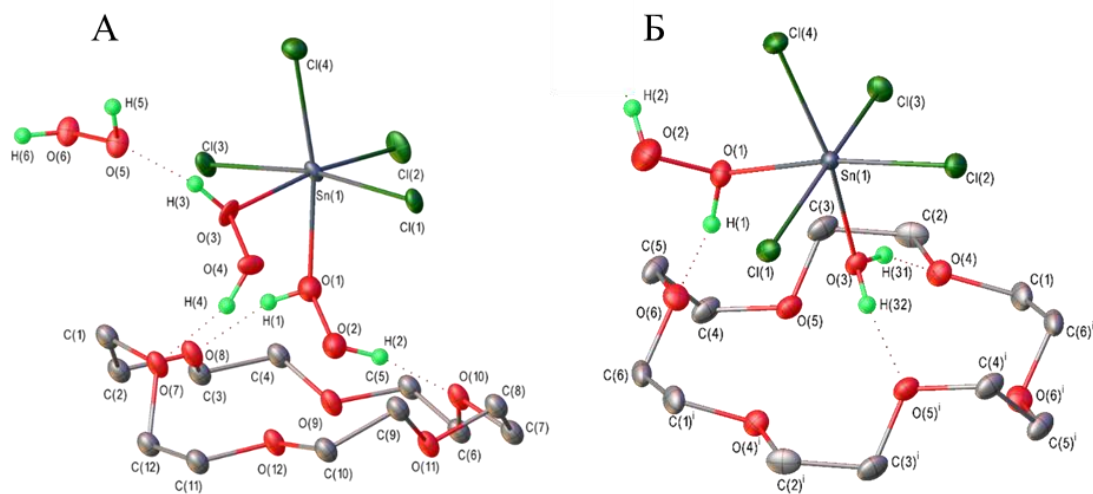


Рисунок 24. Асимметрическая единица элементарной ячейки в кристаллических структурах $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ (А) и $2[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ (Б). Водородные связи показаны пунктирными линиями. Все атомы водорода, кроме водорода в составе пероксида водорода, упущены для наглядности.

3.2.3. Синергизм первичных и вторичных взаимодействий.

На основании полученных структур были выполнены расчеты в газовой фазе в рамках теории функционала плотности, позволяющие оценить энергии нековалентных взаимодействий с участием лигандов пероксида водорода на уровне теории $\omega\text{B97X-D3/TZVPP}$ [25]. Расчеты выполнены д.х.н. Филипповым О.А. (ИНЭОС РАН) и к.х.н. Медведевым А.Г. (ИОНХ РАН). Оптимизированная геометрия хорошо согласуется с экспериментальными данными (Таблица 4)

Соединение	$d(\text{Sn}-\text{O}_2\text{H}_2), \text{\AA}$		Н-связь	$d(\text{D} \dots \text{A}), \text{\AA}$		$d(\text{H} \dots \text{A}), \text{\AA}$		$E_{\text{НВ}}^b$ ккал моль ⁻¹	$\Sigma E_{\text{НВ}}$, ккал моль ⁻¹
	X-ray	DFT		X-ray	DFT	X-ray	DFT		
$\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$	2.179(4)	2.261	O(1)H... O(8)	2.583(5)	2.642	1.74(3)	1.683	9.7	17.8
			O(2)H... O(10)	2.671(5)	2.733	1.82(3)	1.761	8.1	
	2.200(3)	2.323	O(3)H... O(5)	2.542(5)	2.690	1.74(3)	1.726	8.9	16.4
			O(4)H... O(7)	2.730(5)	3.110	1.91(3)	2.419	2.0 ^c	
			O(4)H... O(12)	3.156(5)	2.837	2.60(4)	1.945	5.5	
$\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 18\text{-краун-6}$	2.225(3)	2.358	O(1)H... O(6)	2.548(4)	2.631	1.70(3)	1.704	9.4	13.4
			O(2)H... Cl(3)	3.114(4)	3.142	2.33(4)	2.267	4.0	

Таблица 4. Выбранные геометрические параметры, полученные методом РСА (X-ray) и расчётами DFT (в газовой фазе), а также энергии

взаимодействий с участием лиганда H_2O_2 в **1** и **2**, определённые методом QTAIM на уровне теории $\omega\text{B97X-D3/TZVPP}$.

Согласно выполненным расчетам, лигандам с меньшими значениями расстояния Sn-O соответствуют большие значения суммарной энергии водородных связей молекул пероксида водорода как доноров протона, что указывает на синергетический эффект координационной и водородных связей лиганда пероксида водорода.

Для описания механизма координации пероксида водорода с металлоцентрами ферментов были выполнены DFT расчеты в газовой фазе на уровне теории $\omega\text{B97X-D3/TZVPP}$ комплекса $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ с имидазолом и катионом имидазолия, выбранных в качестве модельных соединений для анализа водородных связей координированных молекул пероксида водорода как доноров и акцепторов протона со второй координационной сферой. Имидазол в предложенных модельных системах выступает акцептором протонов, а катион имидазолия – донором протонов.

По данным расчётов в аддукте $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$ лиганд H_2O_2 выступает акцептором протона катиона имидазолия, с расстоянием Sn–O_p 2.432 Å. В аддукте $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ формирование лигандом H_2O_2 водородной связи в качестве донора протона с имидазолом приводит к укорочению расстояния Sn–O_p до 2.284 Å. Это подтверждает взаимное влияние первичных (Sn–O) и вторичных (водородная связь) взаимодействий, что дополнительно подтверждается оценкой энергий всех взаимодействий.

Величина и знак кооперативного эффекта, $\Delta\Delta\text{H}_{\text{coop}}$, для аддукта $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ со второй координационной сферой, включающей акцептор протонов (молекулу имидазола), или донор протонов (катион имидазолия) была оценена и использована в качестве меры синергетического или антагонистического эффекта первичных и вторичных взаимодействий. Водородная связь между катионом имидазолия и дальней ОН группой пероксида водорода оказывает антагонистический эффект ($\Delta\Delta\text{H}_{\text{coop}} = +1.06$

ккал/моль). Напротив, водородная связь координированного H_2O_2 и имидазола оказывает синергетический эффект ($\Delta\Delta H_{\text{coop}} = -3.06$ ккал/моль).

3.3. Комплексы оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода.

3.3.1. Комплексообразование в растворе.

Для оловоорганических хлоридов взаимодействие с пероксидом водорода исследовали в растворах диэтилового эфира, поскольку они не растворяются в чистом и безводном пероксиде водорода. Известно, что диэтиловый эфир, несмотря на свою слабую донорную способность, способен образовывать комплексы с координационно ненасыщенными кислотами Льюиса. Например, Et_2O легко образует комплексы с сильными кислотами Льюиса, такими как SnCl_4 , BF_3 , Et_3Al , TiCl_4 и другими [25-27]. Для подтверждения отсутствия координационного взаимодействия между диэтиловым эфиром и оловоорганическими хлоридами был зарегистрирован спектр ЯМР ^{119}Sn соединения Me_3SnCl в бензоле (как некоординирующем растворителе), и в диэтиловом эфире. Незначительная разница в химических сдвигах сигналов в бензоле ($\delta_{\text{Sn}} = 159.9$ м.д., рисунок 25а) и диэтиловом эфире ($\delta_{\text{Sn}} = 154.9$ м.д., рисунок 25б) подтверждает отсутствие сильного взаимодействия между диэтиловым эфиром и атомами олова(IV) в исследуемых хлоридах и возможность использования диэтилового эфира для изучения координации пероксида водорода в данных системах.

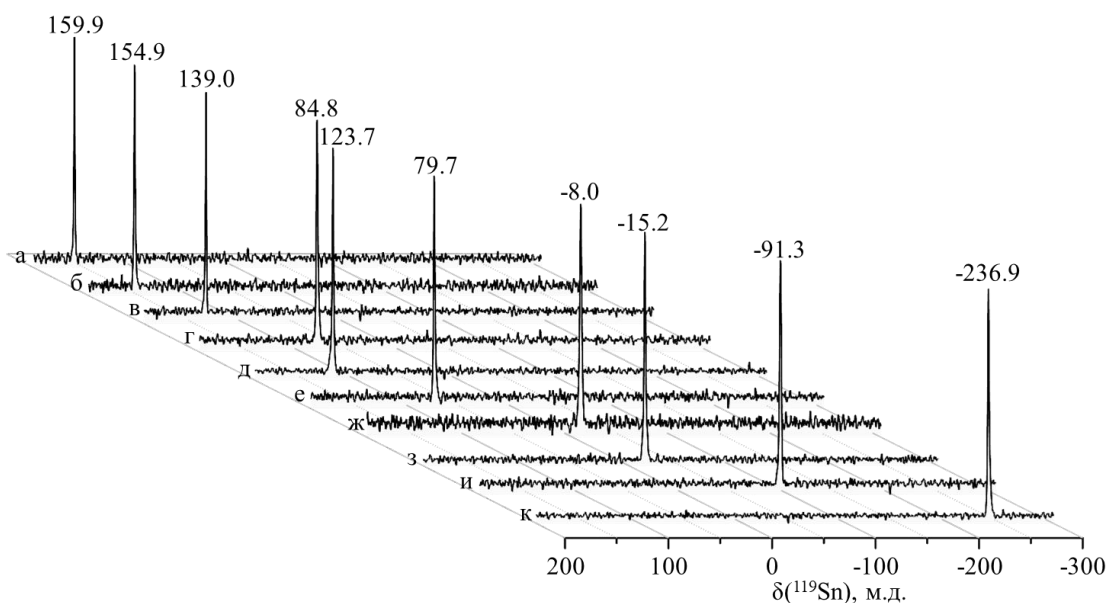


Рисунок 25. Спектры ЯМР ^{119}Sn 0.05M Me_3SnCl в бензоле (а); 0.05M Me_3SnCl в Et_2O до (б) и после добавления 5 экв. H_2O_2 (в), а также после добавления 5 молей H_2O по отношению к Sn (г); 0.05M Me_2SnCl_2 в Et_2O до (д) и после добавления 5 экв. H_2O_2 (е), а также после добавления 5 экв. H_2O по отношению к Sn (ж); 0.05M MeSnCl_3 в Et_2O до (з) и после добавления 5 экв. H_2O_2 (и), а также после добавления 5 экв. H_2O по отношению к Sn (к).

Добавление пятикратного избытка пероксида водорода по отношению к Me_3SnCl в диэтиловом эфире приводило к появлению нового сигнала в области сильного поля ($\delta_{\text{Sn}} = 139.0$ м.д., рисунок 25в) относительно исходного Me_3SnCl ($\delta_{\text{Sn}} = 154.9$ м.д., рисунок 25б), который был отнесён к комплексу с олова(IV) с координированной молекулой пероксида водорода, $\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$. Аналогично, добавление пятикратного избытка воды к Me_3SnCl в диэтиловом эфире также приводило к образованию комплекса $\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})$, которому соответствует сигналом в спектре ЯМР ^{119}Sn с химсдвигом $\delta_{\text{Sn}} = 84.8$ м.д. (рисунок 25г). Аналогичное образование пятикоординированных комплексов с пероксидом водорода и водой также происходит для Me_2SnCl_2 , MeSnCl_3 , Ph_3SnCl , $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}$, $(p\text{-FPh})_3\text{SnCl}$: $\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = 79.7$ м.д., рисунок 23е); $\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -8.0$ м.д., рисунок 23ж); $\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = -91.3$ м.д., рисунок 25и); $\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O})$

($\delta_{\text{Sn}} = -236.9$ м.д., рисунок 25й); $\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = -48.3$ м.д.), $\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -69.1$ м.д.), $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = -39.2$ м.д.), $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -47.1$ м.д.), $(p\text{-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\delta_{\text{Sn}} = -44.7$ м.д.), $(p\text{-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{Sn}} = -99.0$ м.д.) (рисунок 9П).

3.3.2. Строение комплексов оловоорганических хлоридов с пероксидом водорода по данным РСА.

Как и в случае с тетрахлоридом олова, для кристаллизации комплексов с пероксидом водорода в систему оловорганический хлорид – пероксид водорода – диэтиловый эфир добавляли 18-краун-6-эфира. Последующая кристаллизация позволила выделить ряд новых комплексов с пероксидом водорода: $2[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (**3**), $2[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (**4**), $2[\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (**5**), $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (**6**), $2[p\text{Tol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (**7**), $2[(p\text{-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (**8**), $2[(p\text{-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}] \cdot 18\text{-краун-6}$ (**9**).

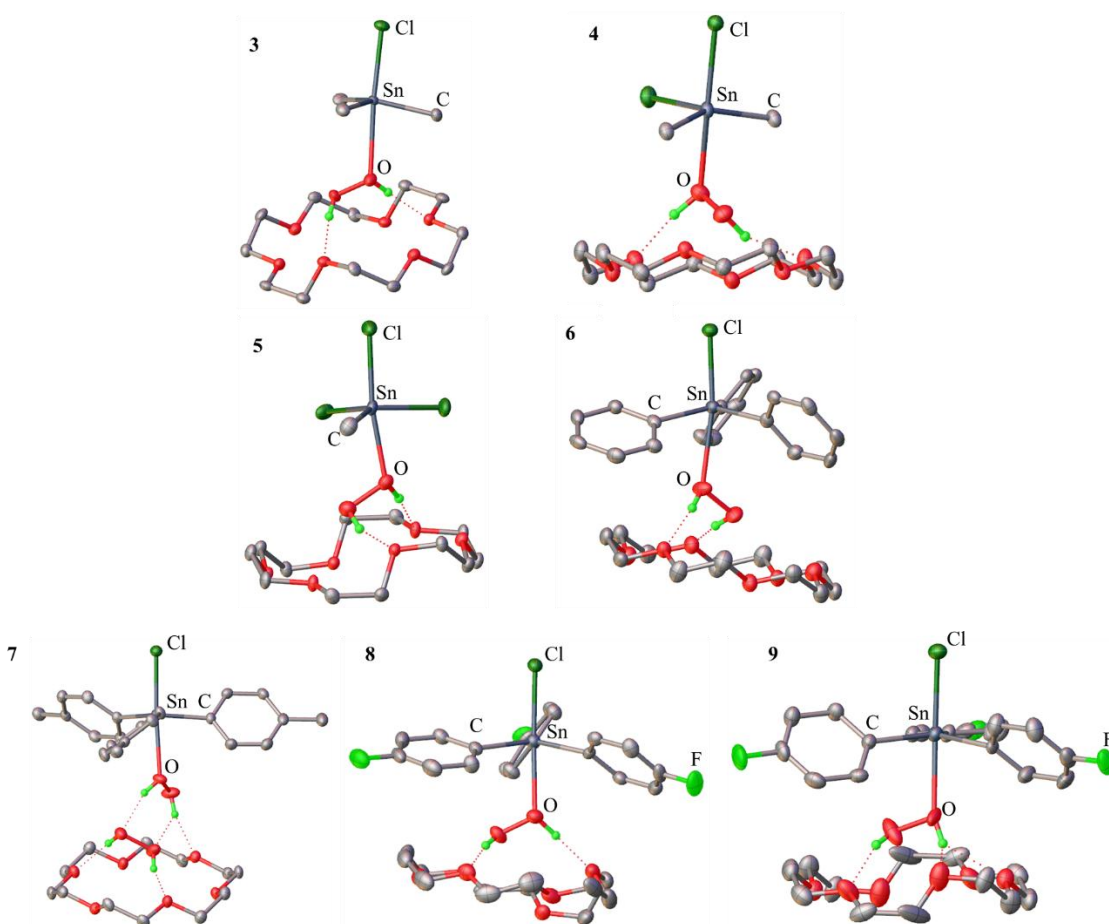


Рисунок 26. Асимметрическая единица элементарной ячейки в кристаллических структурах аддуктов: $2[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (3), $2[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (4), $2[\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (5), $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (6), $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (7), $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$ (8), $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}] \cdot 18\text{-краун-6}$ (9). Водородные связи показаны пунктирными линиями. Все атомы водорода, кроме водорода в составе пероксида водорода, опущены для наглядности.

В исследованных кристаллах, координированный пероксид водорода участвует в образовании только двух водородных связей как донор протона.

3.3.3. Влияние изменений в составе координационной сферы олова(IV) и электронодонорных свойств органического заместителя на координационное взаимодействие пероксида водорода.

Таблица 5. Отдельные геометрические параметры по данным РСА анализа в структурах комплексов **1-9** с пероксидом водорода: расстояния Sn-O ($d(\text{Sn-O})$), O-O ($d(\text{O-O})$), торсионные углы и расстояние между донором-акцептором (D...A) водородных связей координированной молекулы пероксида водорода.

* - два значения обусловлены наличием двух фрагментов $\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)$ в элементарной ячейке.

Соединение	$d(\text{Sn-O})$	$d(\text{O-O})$	Торсионный угол Н-О-О-Н	D...A ближнего атома кислорода в H_2O_2	D...A дальнего атома кислорода в H_2O_2

[SnCl ₄ (H ₂ O ₂) ₂] •H ₂ O ₂ •18- краун-6	2.179(4) 2.200(3)	1.422(5) 1.443(5) 1.469(5)*	122.215 110.445 99.172*	2.671(5) 2.730(5)	2.583(5) 2.542(5)
2[SnCl ₄ (H ₂ O ₂)(H ₂ O)]•18- краун-6	2.225(3)	1.445(4)	125.197	3.114(4)	2.548(4)
2[Me ₃ SnCl(H ₂ O ₂)]•18-краун- 6	2.616(4)	1.463(6)	91.686	2.869(5)	2.802(5)
2[Me ₂ SnCl ₂ (H ₂ O ₂)]•18-краун- 6	2.444(5)	1.439(6)	85.595	2.750(6)	2.691(6)
2[MeSnCl ₃ (H ₂ O ₂)]•18-краун- 6	2.302(3)	1.424(5)	94.655	2.840	2.708(4)
2[Ph ₃ SnCl(H ₂ O ₂)]•18-краун-6	2.628 2.619 [#]	1.454(5) 1.456(5) [#]	83.515 86.110 [#]	2.859(6) 2.916(6) [#]	2.691(5) 2.757(5) [#]
2[pTol ₃ SnCl(H ₂ O ₂)]•18-краун- 6•H ₂ O ₂	2.477(2)	1.458(3) 1.454(3)*	54.357 92.121*	2.793(3)	2.672(3)
2[pFPh ₃ SnCl(H ₂ O ₂)]•18-краун- 6	2.463(7) 2.432(7) [#]	1.415(9) 1.442(9) [#]	106.352 60.013 [#]	2.730(8) 2.794(9) [#]	2.715(11) 2.644(9) [#]

2[pFPh ₃ SnCl(H 2O ₂) _{0.7} (H ₂ O) _{0.3}]• 18-краун-6	2.47(2)	1.460(15)	64.441	2.817(7)	2.731, 2.809
---	---------	-----------	--------	----------	-----------------

* - для сольватной молекулы, # - данные для второй кристаллографической единицы.

Расстояние Sn-O в кристаллических структурах комплексов с пероксидом водорода напрямую коррелирует с природой лиганда, связанного с оловом: электроноакцепторные группы в органическом заместителе приводят к усилению координационной связи пероксида водорода, что проявляется в укорочении соответствующего расстояния Sn-O. Так, расстояние Sn-O коррелирует с числом хлоридных лигандов в координационной сфере олова(IV) с самым коротким расстоянием Sn-O для комплекса с 4 хлоридными лигандами [SnCl₄(H₂O₂)₂]•H₂O₂•18-краун-6 с расстояниями 2.179(4), 2.200(3), а максимальное расстояние Sn-O наблюдается для комплексом с меньшим количеством хлоридных лигандов - 2[Ph₃SnCl(H₂O₂)]•18-краун-6 и 2[Me₃SnCl(H₂O₂)]•18-краун-6. Влияние также оказывается акцепторная природа органического заместителя при атоме олова(IV). При переходе к более акцепторному заместителю — от 2[Ph₃SnCl(H₂O₂)]•18-краун-6 к 2[pFPh₃SnCl(H₂O₂)]•18-краун-6 — наблюдается значительное укорочение связи Sn-O: с 2.628 и 2.619 Å для фенильного производного и 2.463(7) и 2.432(7) Å для пара-фторфенильного, соответственно. Помимо этого, во всех случаях соблюдается обнаруженная ранее для комплексов **1** и **2** корреляция между расстоянием Sn-O и расстояниями донор-акцептор, отвечающие водородным связям координированных с атомами(IV) молекул пероксида водорода: более короткому расстоянию Sn-O соответствуют более короткие расстояния между атомами, участвующими в образовании водородной связи.

3.3.4. Роль водородных связей в усилении координирующей способности пероксида водорода. Бифуркатная водородная связь координированной с атомом олова(IV).молекулы пероксида водорода.

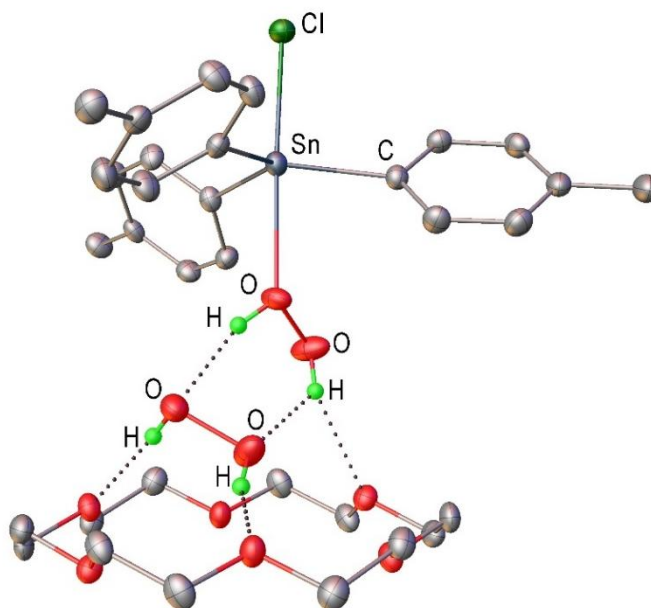


Рисунок. 27. Независимая часть элементарной ячейки в кристаллической структуре $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (**9**). Водородные связи показаны пунктирными линиями. Все атомы водорода, кроме водорода в составе пероксида водорода, опущены для наглядности.

Особый интерес представляет структура комплекса $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (**9**), в которой присутствует дополнительная сольватная молекула пероксида водорода. Анализ геометрических параметров показывает существенное расхождение с ранее предложенной корреляцией между акцепторной природой лиганда и длиной координационной связи (см. **Табл. 5**). При переходе от Ph_3SnCl к более донорному заместителю pTol_3SnCl наблюдается укорочение расстояния $\text{Sn}-\text{O}$, вопреки ожиданиям, что усиление донорных свойств лиганда должно приводить к его увеличению. Такое поведение, по-видимому, объясняется кооперативным эффектом ансамбля водородных связей с участием сольватной и координированной с атомом олова(IV) молекул пероксида водорода, а также молекулой краун эфира. Дополнительно, наблюдается образование бифуркатной водородной связи,

которая, по-видимому, также вносит вклад в увеличение суммарной энергии водородных связей с участием лиганда H_2O_2 . Совокупность этих факторов приводит к усилению взаимодействия между атомом олова(IV) и координированной молекулой пероксида водорода, что отражается в уменьшении соответствующего расстояния Sn–O.

Выводы:

1. Разработан эффективный двухстадийный лабораторный метод получения безводного пероксида водорода из коммерчески доступного водного раствора. На первом этапе очищение осуществляется путем перегонки разбавленного водного раствора пероксида водорода, что позволяет избавиться от растворенных примесей и стабилизаторов. На втором этапе удаление воды осуществляется методом вакуумной отгонки, в результате чего получают высококонцентрированный или безводный пероксид водорода.

2. Разработан новый способ получения координационных соединений с пероксидом водорода, основанный на использовании безводного пероксида водорода в качестве как растворителя, так и лиганда. Взаимодействие проводится с координационно ненасыщенными соединениями олова(IV), устойчивыми в среде пероксида водорода и не вызывающими его разложение. В качестве таких соединений использованы SnCl_4 и оловоорганические хлориды состава $\text{R}_x\text{SnCl}_{4-x}$.

3. Методами ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O установлено образование координационных соединений пероксида водорода с оловом(IV) в системе $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ и системах оловороганический хлорид – H_2O_2 – диэтиловый эфир. Показано, что добавление лигандов более основной природы приводит к замещению лиганда H_2O_2 из координационной сферы атома олова(IV). Впервые предложено использовать диэтиловый эфир в качестве инертной среды для получения оловоорганических комплексов с пероксидом водорода.

4. Впервые предложено использовать 18-краун-6 эфир для кристаллизации комплексов с пероксидом водорода. Структурно охарактеризовано 9 новых комплексов с пероксидом водорода - $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ и $2[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}] \cdot 18\text{-краун-6}$. Установлено, что пероксид водорода образует водородные связи как донор

двух протонов, в то время как молекула 18-краун-6 выполняет роль второй координационной сферы, стабилизируя комплекс посредством водородных связей.

5. По результатам DFT-расчётов установлена прямая корреляция между суммарной энергией двух водородных связей, образованных лигандом H_2O_2 , и длиной координационной связи $\text{Sn}-\text{O}$: большая суммарная энергия Н-связей соответствует более короткой длине $\text{Sn}-\text{O}$. Это свидетельствует о синергетическом (кооперативном) эффекте, при котором водородные связи не только стабилизируют кристаллическую структуру, но и усиливают координационное взаимодействие между атомом олова(IV) и H_2O_2 . Оценён кооперативный эффект ($\Delta\Delta H_{\text{coop}}$) для аддукта $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ при образовании водородной связи с акцептором протонов (молекулой имидазола) или донором протонов (катионом имидазолия). Водородная связь между катионом имидазолия имеет антагонистический эффект ($\Delta\Delta H_{\text{coop}} = +1,06$ ккал/моль), тогда как взаимодействие координированного H_2O_2 с имидазолом носит синергетический характер ($\Delta\Delta H_{\text{coop}} = -3,06$ ккал/моль), что подчеркивает важность выбора второй координационной сферы акцепторной природы для получения комплексов с пероксидом водорода.

Методология и методы исследования

Элементный анализ. Содержание углерода и азота определяли на CHN-анализаторе EuroVector EA3000, Italia, анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН. Содержание олова определяли в виде SnO_2 по стандартной методике. Содержание пероксидных групп определяли йодометрией.

Термический анализ.

Исследование образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Shimadzu DSC-60 Plus, а синхронное ДСК и термогравиметрическое исследование (ДТА) проводили на приборе Shimadzu DTG-60.

Спектральные методы исследования.

ИК спектроскопия.

ИК и УФ-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометр FT/IR-4600

Раман-спектроскопия.

Измерения проводились при комнатной температуре с использованием Раман-микроскопа Renishaw inVia. Облучение осуществлялось светом с длиной волны 633 нм и мощностью 0,1 мВт. Стандартные спектры записывались с использованием объектива 50х.

ЯМР спектроскопия.

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР были зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-500 при резонансных частотах 500.1 и 125.8 МГц соответственно. Спектры ЯМР ^{17}O и ^{119}Sn (δ , м.д.) измеряли при 303 К на спектрометре Bruker AVANCE III 600 (Bruker, Германия) при частотах 81.36 МГц и 223.79 МГц соответственно.

Порошковая дифракция.

Измерения методом рентгеновской порошковой дифракции проводились на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с радиусом гониометра 280 мм. Порошковые образцы помещали в кюветы из кварца с низким фоном. Масса образца составляла 0.2 г. Дифрактограммы в диапазоне 5° – 40° по 2θ регистрировали при комнатной температуре, используя излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при следующих условиях: напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА, режим пошагового сканирования с шагом $0.02^\circ 2\theta$ и временем счета 0.5 с/шаг. Обработка дифрактограмм проводилась с помощью программного обеспечения DiffraPlus.

Измерения для комплексов с пероксидом водорода проводились методом Дебая - Шеррера (метод порошков) на Bruker D8 Venture с использованием графитированного монохроматора и излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при

температуре 100 К. Интегрирование колец Дебая выполнялось с использованием программного обеспечения SAINT (V8.38A, Bruker). Это было обусловлено нестабильной образцов, которые под воздействием влаги воздуха переходят в соответствующие аква комплексы.

Рентгеноструктурный анализ.

Монокристаллы соединений **1-9**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были отобраны из соответствующих маточных растворов без дополнительной перекристаллизации, помещены на предметные стекла и покрыты перфторированным маслом (Fomblin YR-1800). Отбор кристаллов проводился с использованием поляризационного микроскопа OLYMPUS SZ61. Подходящие кристаллы затем монтировали на держатели MicroMeshes™ (MiTeGen) и немедленно помещали в поток холодного азота. Анализ проводили на дифрактометрах Bruker SMART APEX II и Bruker D8 Venture с использованием графитированного монохроматора и излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) в режиме ω -сканирования при температуре 100 К. Были применены поправки на поглощение на основе измерений эквивалентных отражений. Структуры решались методом прямого фазового определения и уточнялись методом наименьших квадратов по F^2 с анизотропными температурными параметрами для всех неводородных атомов. Водородные атомы лигандов пероксида водорода были найдены по разностной электронной плотности и только в случае комплекса были посажены геометрически.

Квантово-химические

расчёты

Для оптимизации геометрии комплексов использовалась программа ORCA v5.0.4. Для учета релятивистских эффектов применялся гамильтониан ZORA, в качестве функционала — ωB97X с коррекцией DFT-D3 Гримма. В качестве базисного набора для лёгких атомов (H, C, N, O, Cl) использовался ZORA-TZVPP, а для атома Sn — скалярный всеэлектронный релятивистский базис SARC-ZORA-TZVPP с общим вспомогательным базисом SARC/J. Неявную сольватацию в воде ($\epsilon = 80.4$) моделировали с помощью CPCM.

Дополнительно те же комплексы были оптимизированы в Gaussian09 с функционалами ω B97XD, B3LYP и PBE0 и базисным набором def2-TZVPP, снабжённым эффективным потенциалом (ECP) для атома Sn. Оптимизация выполнялась в газовой фазе, а также в средах бензола ($\epsilon = 2.2706$) и воды ($\epsilon = 78.3553$).

Список литературы:

1. Wu S. Biocatalysis: Enzymatic Synthesis for Industrial Applications / S. Wu, R. Snajdrova, J. C. Moore, K. Baldenius, U. T. Bornscheuer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021 – Vol. 60 – P. 88–119 – DOI: 10.1002/ANIE.202006648.
2. Lopes G. R. Horseradish peroxidase (HRP) as a tool in green chemistry / G. R. Lopes, D. C. G. A. Pinto, A. M. S. Silva // *RSC Adv.* – 2014 – Vol. 4 – P. 37244–37265 – DOI: 10.1039/C4RA06094F.
3. Hydrogen peroxide driven biocatalysis / B. O. Burek, S. Bormann, F. Hollmann [et al.] // *Green Chem.* – 2019 – Vol. 21 – P. 3232–3249 – DOI: 10.1039/C9GC00633H.
4. Biocatalytic Oxidation Reactions: A Chemist's Perspective / J. J. Dong, E. Fernández-Fueyo, F. Hollmann [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2018 – Vol. 57 – P. 9238 – DOI: 10.1002/ANIE.201800343
5. Komkova M. A. Catalytically Synthesized Prussian Blue Nanoparticles Defeating Natural Enzyme Peroxidase / M. A. Komkova, E. E. Karyakina, A. A. Karyakin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018 – Vol. 140 – P. 11302–11307 – DOI: 10.1021/JACS.8B05223
6. Karyakin A. A. Catalytic Properties of Peroxidase Mimicking Nanozymes / // *Russ. Chem. Rev.* – 2023 – Vol. 92 – Article RCR5088 – DOI: 10.59761/RCR5088
7. Huang Y. Nanozymes: Classification, Catalytic Mechanisms, Activity Regulation, and Applications / Y. Huang, J. Ren, X. Qu // *Chem. Rev.* – 2019 – Vol. 119 – P. 4357–4412 – DOI: 10.1021/ACS.CHEMREV.8B00672

8. DiPasquale A.G. Hydrogen Peroxide: A Poor Ligand to Gallium Tetraphenylporphyrin / A. G. DiPasquale, J. M. Mayer // J. Am. Chem. Soc. – 2008 – Vol. 130 – № 6 – P. 1812–1813 – DOI: 10.1021/JA077598W
9. Wallen C. M. Hydrogen Peroxide Complex of Zinc / C. M. Wallen, J. Bacsa, C. C. Scarborough // J. Am. Chem. Soc. – 2015 – Vol. 137 – № 46 – P. 14606–14609 – DOI: 10.1021/JACS.5B10450
10. Wallen C. M. Coordination of Hydrogen Peroxide with Late-Transition-Metal Sulfonamido Complexes / C. M. Wallen, J. Bacsa, C. C. Scarborough // Inorg. Chem. – 2018 – Vol. 57 – № 9 – P. 4841–4848.
11. Wallen C. M. Hydrogen Peroxide Coordination to Cobalt(II) Facilitated by Second-Sphere Hydrogen Bonding / C. M. Wallen, L. Palatinus, J. Bacsa, C. C. Scarborough // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016 – Vol. 55, № 39 – P. 11902–11906
12. Dahlmann J. Bis-organoantimonyl-peroxyde und Organoantimonyl-hydroperoxyde / J. Dahlmann, A. Rieche // Chem. Ber. – 1967 – Vol. 100, № 5 – P. 1544–1549
13. Dahlmann J. Zersetzung von Bis-(triphenyl-brom-antimonyl)-peroxid — eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff / J. Dahlmann, K. Winsel // Z. f. Chem. – 2010 – Vol. 14, № 6 – P. 232–233 – DOI: 10.1002/zfch.19740140607
14. Babcock G.T. How Oxygen Is Activated and Reduced in Respiration // Proc. Natl. Acad. Sci. – 1999 – Vol. 96 – P. 12971–12973
15. Sies, H. Hydrogen Peroxide as a Central Redox Signaling Molecule in Physiological Oxidative Stress: Oxidative Eustress // Redox Biol. – 2017 – Vol. 11 – P. 613–619
16. Taniyama, Y. Reactive Oxygen Species in the Vasculature / Y. Taniyama, K. Griendling // Hypertension – 2003 – Vol. 42 – P. 1075–1081
17. Chelikani, P. Diversity of Structures and Properties among Catalases / P. Chelikani, I. Fita, P. C. Loewen // Cell. Mol. Life Sci. – 2004 – Vol. 61 – P. 192–208

18. Xi-an, M. ^{119}Sn NMR Spectra of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ Solutions / M. Xi-an, Y. Xiao-zeng, D. An-bang // *Inorg. Chim. Acta* – 1989 – Vol. 156 – P. 177–178
19. Blunden, S. J. Studies on the Interaction of Inorganic Tin Compounds with Methyl 4,6-O-benzylidene- α -D-glucopyranoside and Related Molecules / S. J. Blunden, P. A. Cusack, P. J. Smith, P. W. C. Barnard // *Inorg. Chim. Acta* – 1983 – Vol. 72 – P. 217–222
20. Webster, M. Crystal Structure and Vibrational Spectrum of Tetrachlorotin(IV)–Bisacetonitrile / M. Webster, H. E. Blayden // *J. Chem. Soc. A* – 1969 – P. 2443–2451
21. Sheldrick G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. C* – 2015 – Vol. 71 – P. 3–8.
22. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update / E. P. L. Hunter, S. G. Lias // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1998 – Vol. 27 – P. 413–656.
23. Groom, C. R. The Cambridge Structural Database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallogr. B* – 2016 – Vol. 72 – P. 171–179
24. Fast Quantum Approach for Evaluating the Energy of Non-Covalent Interactions in Molecular Crystals: The Case Study of Intermolecular H-Bonds in Crystalline Peroxosolvates / A. G. Medvedev, A. V. Churakov, M. A. Navasardyan [et al.] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 13. – P. 4082.
25. Lin Y.-S. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections / Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao & J.-D. Chai // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013 – Vol. 9 – P. 263–272.
26. Fărcașiu D. The 1:1 and 2:1 complexes of diethyl ether with tin tetrachloride and their stability, studied by ^{119}Sn NMR spectroscopy / D. Fărcașiu, R. Leu, P. J. Ream // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 2001 – P. 427–432.

27. Shugurova N. V. Reaction of TiCl_4 with diethyl ether. Experimental and quantum-chemical study / N. V. Shugurova, E. I. Davydova, T. N. Sevast'yanova [et al.] // Russ. J. Gen. Chem. – 2016. – Vol. 86. – P. 9–17.
28. Miki T. Kinetic Studies of the Solution Polymerization of Trioxane Catalyzed by $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. VI. The Catalytic Mechanism of Boron Trifluoride Coordination Complexes in Ethylene Dichloride / T. Miki, T. Higashimura, S. Okamura // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1966 – Vol. 39, № 11 – P. 2480–2485 – DOI: 10.1246/bcsj.39.2480.
29. Bindoli, A. Principles in redox signaling: from chemistry to functional significance / A. Bindoli, M. P. Rigobello // Antioxid Redox Signal. – 2013. – Vol. 18. – I. 13. – P. 1557–1593.
30. Bhunia, S. Second Sphere Effects on Oxygen Reduction and Peroxide Activation by Mononuclear Iron Porphyrins and Related Systems / S. Bhunia, A. Ghatak, A. Dey // Chem. Rev. – 2022. – Vol. 122. P. 12370–12426.
31. Kovaleva, E. G. Versatility of biological non-heme Fe(II) centers in oxygen activation reactions / E. G. Kovaleva, J. D. Lipscomb // Nat. Chem. Biol. – 2008. – Vol. 4. – P. 186–193.
32. Glasauer, A. ROS / A. Glasauer, N. S. Chandel // Curr. Biol. – 2013. – Vol. 23. – P. R100–R102.
33. Dickinson, B. C. Chemistry and biology of reactive oxygen species in signaling or stress responses / B. C. Dickinson, C. J. Chang // Nat. Chem. Biol. – 2011. – Vol. 7. – P. 504–511.
34. D'Autréaux, B. ROS as signalling molecules: mechanisms that generate specificity in ROS homeostasis / B. D'Autréaux, M. B. Toledano // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. – 2007. – Vol. 8. – P. 813–824.
35. Rhee, S. G. H_2O_2 , a Necessary Evil for Cell Signaling / S. G. Rhee // Science. – 2006. – Vol. 312. – I. 5782. – P. 1882–1883.
36. Sies, H. Role of metabolic H_2O_2 generation: Redox signaling and oxidative stress / H. Sies // J. Biol. Chem. – 2014. – Vol. 289. – P. 8735–8741.
37. Predominant role of catalase in the disposal of hydrogen peroxide within

- human erythrocytes / G. F. Gaetani, A. M. Ferraris, M. Rolfo // *Blood*. – 1996. – Vol. 87. – P. 1595–1599.
38. Antunes, F. Quantitative biology of hydrogen peroxide signaling / F. Antunes, P. M. Brito // *Redox Biol.* – 2017. – Vol. 13. – P. 1–7.
39. Derat, E. The Poulos–Kraut Mechanism of Compound I Formation in Horseradish Peroxidase: A QM/MM Study. / E. Derat, S. Shaik // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. - P. 10526–10533.
40. Emergence of Function in P450-Proteins: A Combined Quantum Mechanical/Molecular Mechanical and Molecular Dynamics Study of the Reactive Species in the H₂O₂-Dependent Cytochrome P450 SP α and Its Regio- and Enantioselective Hydroxylation of Fatty Acids / R. Ramanan, K. D. Dubey, B. Wang, D. [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – P. 6786–6797.
41. Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Calculated Reactivity Networks Reveal How Cytochrome P450cam and Its T252A Mutant Select Their Oxidation Pathways / B. Wang, C. Li, K. D. Dubey, S. Shaik // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – I. 23. – P. 7379-7390.
42. Serial Femtosecond Crystallography Reveals the Role of Water in the One- or Two-Electron Redox Chemistry of Compound I in the Catalytic Cycle of the B-Type Dye-Decolorizing Peroxidase DtpB / M. Lučić, M. T. Wilson, T. Takehiko [et al.] // *ACS Catal.* – 2022. – Vol. 12. – P. 13349–13359.
43. Investigations of the Roles of the Distal Heme Environment and the Proximal Heme Iron Ligand in Peroxide Activation by Heme Enzymes via Molecular Engineering of Myoglobin / S. Ozaki, M. P. Roach, T. Matsui, Y. Watanabe [et al.] // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 34. – P. 818–825.
44. A designed second-sphere hydrogen-bond interaction that critically influences the O–O bond activation for heterolytic cleavage in ferric iron–porphyrin complexes / S. Bhunia, A. Rana, S. G. Dey [et al.] // *Chem. Sci.* – 2020. – Vol. 11. – P. 2681–2695.
45. Reactivity of the Coordinated Hydroperoxo Ligand / S. A. Mirza, B. Bocquet, C. Robyr [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. – I. 5. – P. 1332-1337.

46. Oxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Bismuth Salts: A Mechanistic Study / M. L. Kuznetsov, B. G. Rocha, B. A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin // *ACS Catal.* 2015. – Vol. 5. – P. 3823–3835.
47. Simple Soluble Bi Salts as Efficient Catalysts for the Oxidation of Alkanes with H₂O₂ / B. G. Rocha, M. L. Kuznetsov, Y. N. Kozlov [et al.] // *Catal. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 5. – P. 2174–2187.
48. Oxidation of Olefins with H₂O₂ Catalysed by Salts of Group III Metals (Ga, In, Sc, Y and La): Epoxidation versus Hydroperoxidation / A. S. Novikov, M. L. Kuznetsov, B. G. M. Rocha [et al.] // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 6. – P. 1343–1356.
49. Peroxides in Metal Complex Catalysis / Z. Ma, K. T. Mahmudov, V. A. Aliyeva [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – Vol. 437. – I. 15. – P. 213859.
50. Goldsmith, C. R. Aluminum and Gallium Complexes as Homogeneous Catalysts for Reduction/Oxidation Reactions / C. R. Goldsmith // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 377. – P. 209–224.
51. Reichert J.S., Hawkinson A.J. Stabilization of peroxide solutions. Патент США 2426154. - 19.VIII. – 1947.
52. Sengupta, K. Catalytic H₂O₂ Disproportionation and Electrocatalytic O₂ Reduction by a Functional Mimic of Heme Catalase: Direct Observation of Compound 0 and Compound I in Situ / K. Sengupta, S. Chatterjee, A. Dey // *ACS Catal.* – 2016. – Vol. 6. - P. 1382–1388.
53. Poulos, T. L. Heme Enzyme Structure and Function / T. L. Poulos // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. - P. 3919–3962.
54. On the Role of Water in Peroxidase Catalysis: A Theoretical Investigation of HRP Compound I Formation / P. Vidossich, G. Fiorin, M. Alfonso-Prieto [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114. – P. 5161–5169.
55. The Biologically Relevant Coordination Chemistry of Iron and Nitric Oxide: Electronic Structure and Reactivity / N. Lehnert, E. Kim, H.T. Dong [et al.] // *Chem. Rev.* – 2021. – Vol. 121. – P. 14682–14905.
56. Pearson R. G. Hard and Soft Acids and Bases / R. G. Pearson // *Jour. Am.*

Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85. – I. 22. – P. 3533-3539.

57. Hydroperoxo double hydrogen bonding: Stabilization of hydroperoxo complexes exemplified by triphenylsilicon and triphenylgermanium hydroperoxides / A. G. Medvedev, D.A. Grishanov, A. V. Churakov [et al.] // CrystEngComm. - 2020. - Vol. 22. – №. 11. – P. 1922-1928.

58. Triphenyllead Hydroperoxide: A 1D Coordination Peroxo Polymer, Single-Crystal-to-Single-Crystal Disproportionation to a Superoxo/Hydroxo Complex, and Application in Catalysis / A. G. Medvedev, D. A. Grishanov, A. A. Mikhaylov [et al.] // Inorg. Chem. - 2022. - Vol. 61. - № 21. – P. 8193-8205.

59. Organoantimony Dihydroperoxides: Synthesis, Crystal Structures, and Hydrogen Bonding Networks / P. A. Egorov, D. A. Grishanov, A. G. Medvedev [et al.] // Inorg. Chem. - 2023. - Vol. 62. - № 25. – P. 9912-9923.

60. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features / D. Zagorac, H. Müller, S. Ruehl [et al.] // J. Appl. Cryst. – 2019. – Vol. 52. – P. 918-925.

61. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides / C. Lousada, M. Yang, K. Nilsson, M. Jonsson // Journal of Mol. Cat. A Chem. - 2013. - Vol. 379. – P. 178-184.

62. Приходченко П.В. ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА И СУРЬМЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ : специальность 02.00.01 : диссертация на соискание доктора химических наук / Приходченко Петр Валерьевич. – Москва, 2014. – 237 с.

63. Xi-an, M. ^{119}Sn NMR spectra of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ solutions / M. Xi-an, Y. Xiao-zeng, D. An-bang // Inorg. Chim. Acta. – 1988. Vol. 156. – I. 2. – P. 177–178.

64. Mao, X.-A. Study of hydrolytic kinetics of the hexachlorostannate anion by two-dimensional ^{119}Sn exchange spectroscopy / X.-A. Mao, X.-Z. You, A.-B. Dai // Magnetic Resonance in Chemistry. – 1989. Vol. 27. – I. 9. - P. 836–840.

65. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Иностранная Литература, 1958. 541 с.
66. Reichert J.S., Hawkinson A.J. Stabilization of peroxide solutions. Патент США 2426154 (19.VIII. 1947).
67. Giguere P.A., Geoffrion P. Refractive index of hydrogen peroxide solutions. A revision // Can. J. Res. 1949. V. 27B. P. 168.
68. Synthesis and crystal structure of triphenyltin and lead complexes with organic peroxides / A. G. Medvedev, M. Yu. Sharipov, D. A. Grishanov [et al] // Mend. Comm. - 2022. - Vol. 32. – I. 1. - P. 57-59.
69. Dannley R. L. The Synthesis and Properties of Tin Hydroperoxides / R. L. Dannley, W. A. Aue // J. Org. Chem. – 1965. – Vol. 30. – I. 11. – P. 3845.
70. Радионов Б. Индий в водных растворах / Б. Радионов, Г. Мальцев Г. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. – KG. - 2014. - 352 с.
71. Seward T.M. Indium(III) chloride complexing and solvation in hydrothermal solutions to 350°C: an EXAFS study / T. M. Seward, C. M. B. Henderson, J. M. Charnock // Chem. Geol. – 2000. – Vol. 167. – P. 117-127.
72. Indium(III) hydration in aqueous solutions of perchlorate, nitrate and sulfate. Raman and infrared spectroscopic studies and ab-initio molecular orbital calculations of indium(III)– water clusters / W. W. Rudolph, D. Fischer, M. R. Tomney, C. C. Pye // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 6. – I. 22. – P. 5145-5155.
73. Квантово-химическое изучение хлоро-комплексов индия(III) / М. С. Шапник, Т. Т. Зинкичева, Р. Р. Назмутдинов, О. И. Малючева // Журн. неорганической химии. – 1999. Т. 44. - № 1. - С. 83-89.
74. Ukhov, S. Chemical Thermodynamics and Calculation of Parameters of Ionic Equilibria of Indium(III) in Perchlorate, Chloride and Sulphate Aqueous Solutions // Fine Chemical Technologies. – 2019. – Vol. 14. – P. 5-32.
75. Šmirous F. Contributions to the chemistry of highly concentrated aqueous electrolyte solutions. XXV. Ionophoretic investigation of the association of Al^{3+} ,

- Sc³⁺, Ga³⁺ and In³⁺ ions in concentrated solutions of NaClO₄ and LiCl. Collect / F. Šmirous, J. Čeleda, M. Palek // Czech. Chem. Commun. – 1971. – Vol. 36. – I. 12. – P. 3891-3899.
76. Hester R.E. Raman spectra of aqueous solutions of indium sulfate, nitrate, and perchlorate / R. E. Hester, R. A. Plane, G. E. Walrafen // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 38. – I. 1 P. 249-250.
77. Baes C.F. Jr. The hydrolysis of cations / C. F. Jr. Baes, R. E. Mesmer // New York: John Wiley and Sons. - 1976. - 489 p
78. Иванова В.Ю. Комплексообразование индия(III) с лимонной кислотой в водном растворе / В. Ю. Иванова, В. В. Чевела, С. Г. Безрядин // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2015. - № 8. - С. 1842–1849.
79. Давыдов Ю.П. Формы нахождения металл-ионов (радионуклидов) в растворе / Ю. П. Давыдов, Д. Ю. Давыдов // Минск: Беларуская навука. - 2011. - 302 с.
80. Petrosyants S.P. Indium(III) coordination compounds / S. P. Petrosyants, A. B. Ilyukhin // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. Vol. 56. – I. 13. – P. 2047-2069.
81. Davidovich R.L. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium(III) / R. L. Davidovich, P. P. Fedorov, A. I. Popov // Rev. Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 36. – I. 3. P. 105- 133.
82. Tuck D.G. Critical evaluation of equilibrium constants in solution. Part A: Stability constants of metal complexes. Critical survey of stability constants of complexes of indium / D. G. Tuck // Pure Appl. Chem. – 1983. - Vol. 55. – I. 9. P. 1477-1528.
83. Шека И.А. Галогениды индия и их координационные соединения / И. А. Шека, З. А. Шека / Отв. ред. Н.А. Костромина. Киев: Наукова думка. - 1981. - 300 с.
84. Федоров П.И. Индий / П. И. Федоров, Р. Х. Акчурин // М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика». - 2000. - 276 с

Приложения

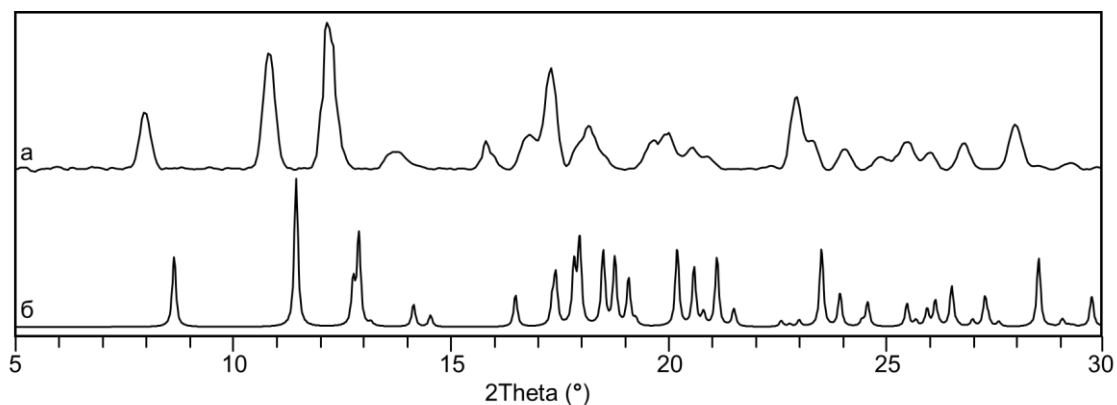


Рисунок 1П. Рентгеновские дифракционные картины, интегрированные по кольцам Дебая, полученные из группы кристаллов **3** при 100 К (а), и смоделированные на основе соответствующих данных PCA (б)

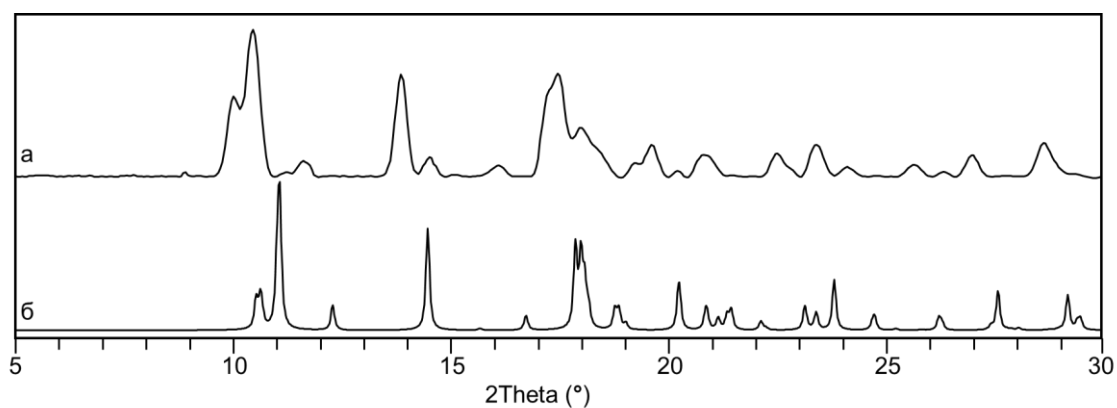


Рисунок 2П. Рентгеновские дифракционные картины, интегрированные по кольцам Дебая, полученные из группы кристаллов **4** при 100 К (а), и смоделированные на основе соответствующих данных PCA (б)

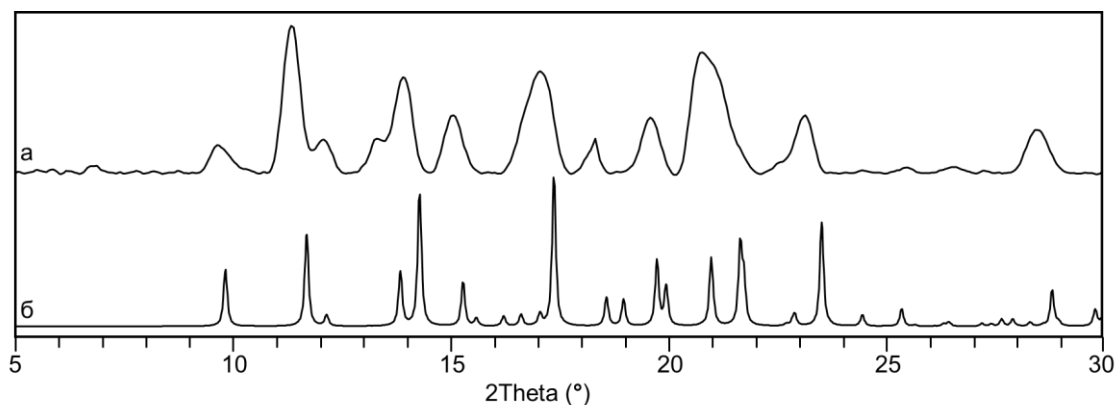


Рисунок 3П. Рентгеновские дифракционные картины, интегрированные по кольцам Дебая, полученные из группы кристаллов **5** при 100 К (а), и смоделированные на основе соответствующих данных PCA (б)

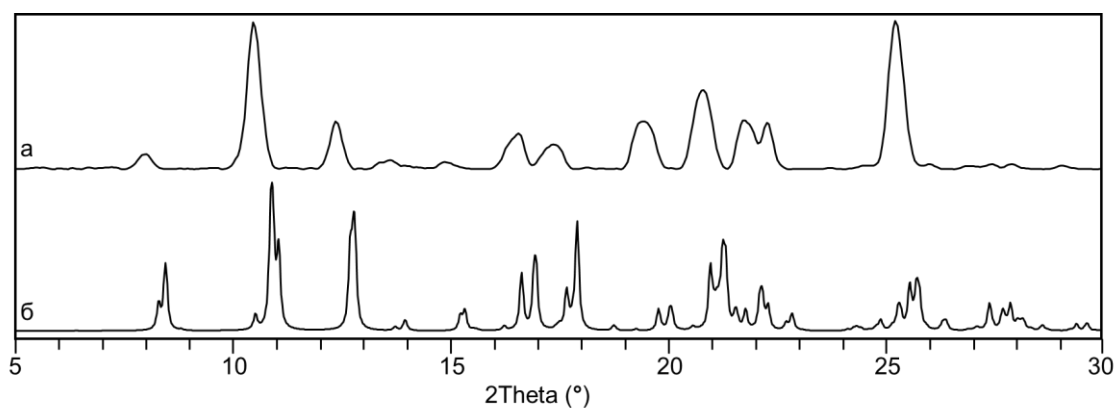


Рисунок 4П. Рентгеновские дифракционные картины, интегрированные по кольцам Дебая, полученные из группы кристаллов **6** при 100 К (а), и смоделированные на основе соответствующих данных PCA (б)

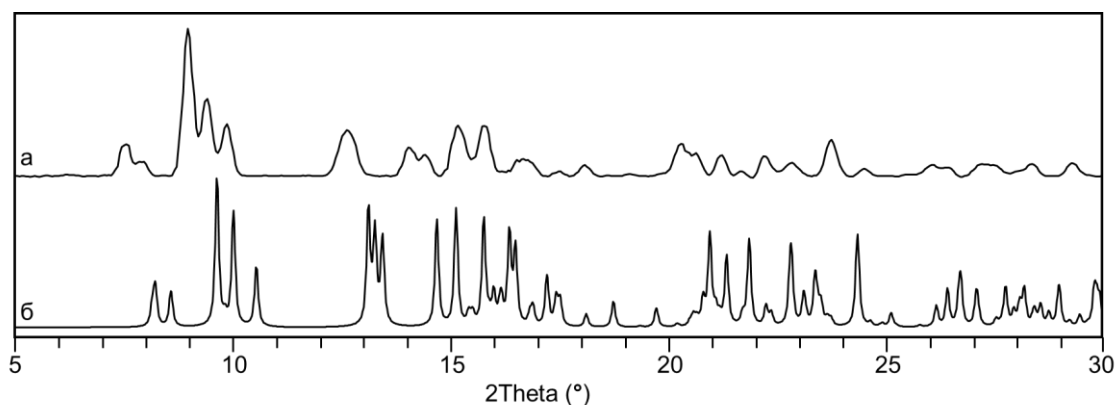


Рисунок 5П. Рентгеновские дифракционные картины, интегрированные по кольцам Дебая, полученные из группы кристаллов **7** при 100 К (а), и смоделированные на основе соответствующих данных PCA (б)

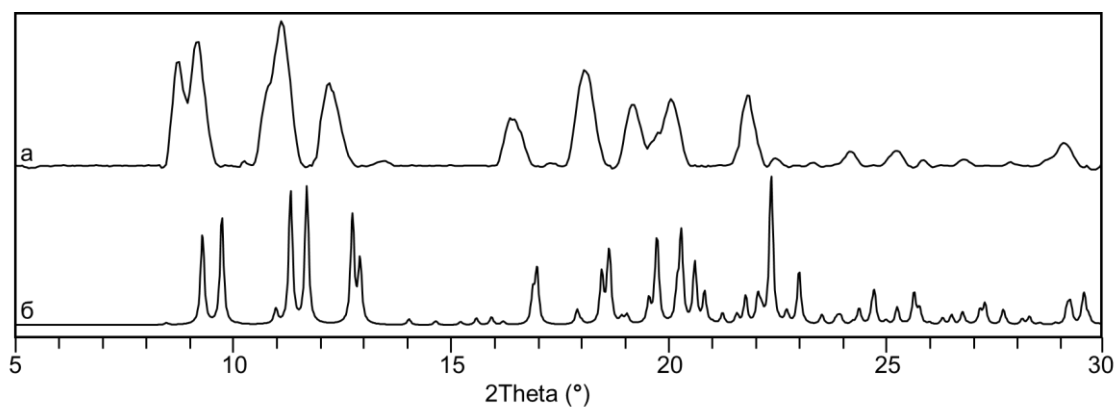


Рисунок 6П. Рентгеновские дифракционные картины, интегрированные по кольцам Дебая, полученные из группы кристаллов **8** при 100 К (а), и смоделированные на основе соответствующих данных PCA (б)

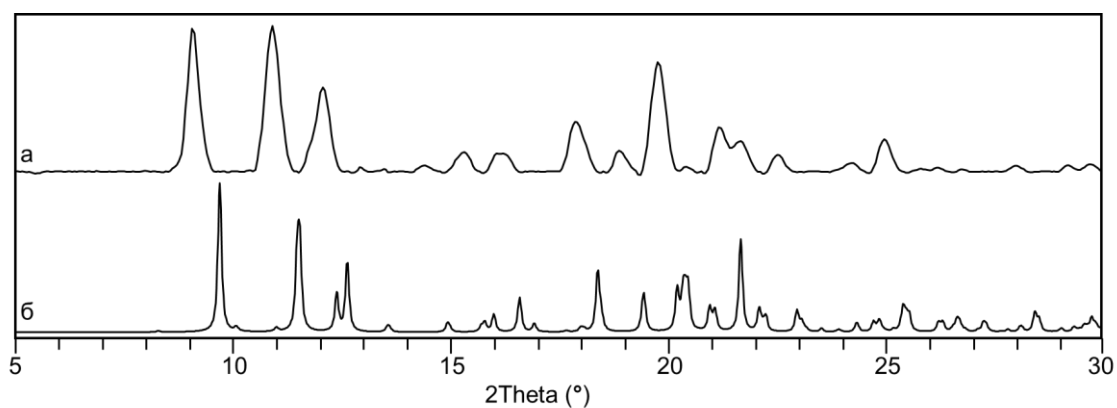


Рисунок 7П. Рентгеновские дифракционные картины, интегрированные по кольцам Дебая, полученные из группы кристаллов **9** при 100 К (а), и смоделированные на основе соответствующих данных PCA (б)

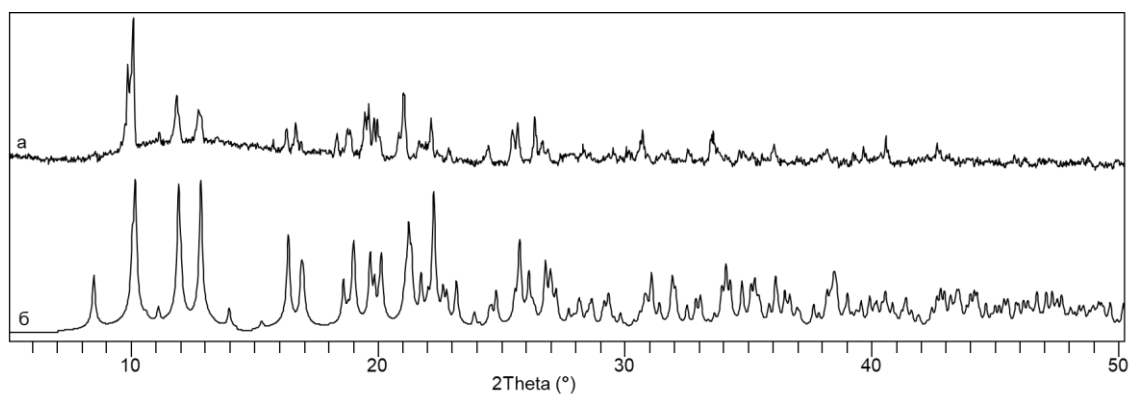


Рисунок 8П. Порошковые дифрактограммы $2[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ (**10**) (а), полученный при комнатной температуре, и смоделированный на основе соответствующих данных PCA (б).

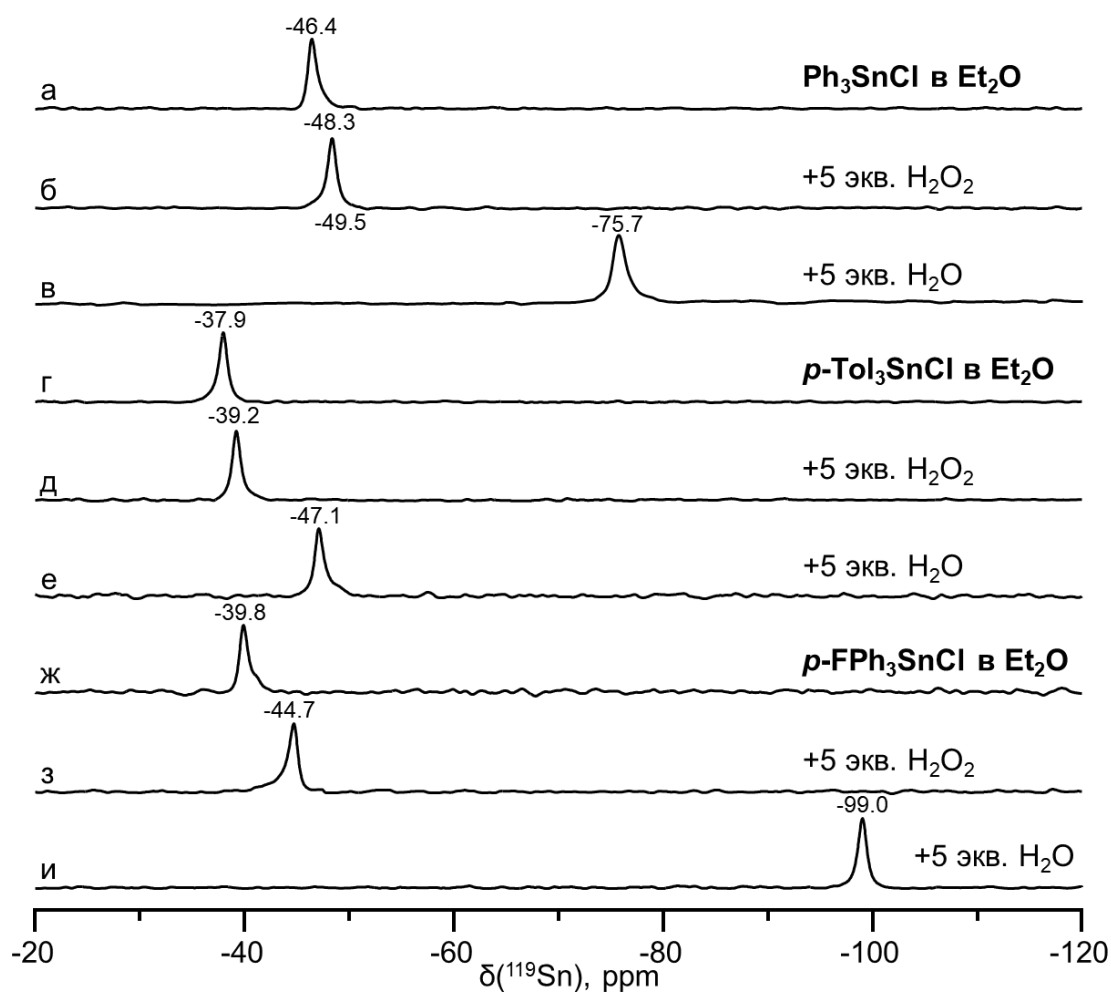


Рисунок 9П. Спектры ЯМР ^{119}Sn для 0.05 М Ph_3SnCl в Et_2O до (а) и после (б) добавления 5 эквивалентов H_2O_2 , 5 эквивалентов H_2O (в); 0.05 М $p\text{-Tol}_3\text{SnCl}$ в Et_2O до (г) и после добавления 5 эквивалентов H_2O_2 (д), и 5 эквивалентов H_2O (е); 0.05 М $(p\text{-F-Ph})_3\text{SnCl}$ в Et_2O до (ж) и после добавления 5 эквивалентов H_2O_2 (з), и 5 эквивалентов H_2O (и).

Таблица 1П – Кристаллографические данные и детали уточнения структур 1-5.

	1	2	3	4	5
Брутто-формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{Cl}_4\text{Sn}_1$	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_{12}\text{Cl}_8\text{Sn}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Sn}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{Sn}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{Cl}_6\text{Sn}_2\text{O}_{10}$
<i>Fw</i>	626.85	889.35	730.83	771.66	812.49
Цвет, тип кристаллов	бесцветны е призмы	бесцветные призмы	бесцветные призмы	бесцветные призмы	бесцветные призмы
Размер образца, мм	0.02×0.02 ×0.01	0.04×0.02×0 .01	0.31×0.10×0. 06	0.08×0.08×0. 04	0.20×0.18×0. 15

Температура, К	100	100	100	100	100
Сингония	ромбическая	триклинная	триклинная	триклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	15.945(2)	9.169(1)	7.6507(7)	9.4620(6)	10.1677(3)
<i>b</i> (Å)	16.039(2)	9.692(1)	10.0316(9)	9.4615(6)	12.4348(4)
<i>c</i> (Å)	18.256(1)	9.825(1)	10.7660(9)	10.3720(6)	12.3398(4)
α (град)	90	90.898(2)	96.685(3)	109.716(2)	90
β (град)	90	110.985(2)	103.736(3)	114.720(2)	109.5650(10)
γ (град)	90	116.749(2)	108.615(3)	99.402(2)	90
<i>V</i> (Å ³)	4669.0(7)	711.35(8)	743.89(11)	741.99(8)	1470.08(8)
<i>Z</i>	8	1	1	1	2
ρ (выч), (г/см ³)	1.784	2.076	1.631	1.727	1.836
μ (MoK α), мм ⁻¹	1.605	2.557	1.900	2.084	2.285
<i>F</i> (000)	2528	436	368	384	800
Область θ , град	2.54 to 28.14	2.27 to 30.44	2.2 to 25.1	2.4 to 26.0	2.3 to 24.2
Всего отражений	18120	5424	6440	9122	9746
Независимых отражений / <i>R</i> _{int}	4477 / 0.081	2753 / 0.026	2624/0.045	2900/0.041	2368/0.029
Отражений с <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)	3024	2416	2302	2784	2183
Число уточняемых параметров	274	169	154	156	154
GOOF	1.021	1.094	1.110	1.106	1.051
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0438	0.0347	0.0483	0.0386	0.0308
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0867	0.0621	0.0800	0.0861	0.0737
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, e/Å ³	0.51 / -0.59	0.70 / -0.78	0.93 / -2.08	1.38 / -0.86	2.52 / -1.88

Таблица 2П – Кристаллографические данные и детали уточнения структур 6-9.

	6	7	8	9
Брутто-формула	C ₄₈ H ₅₈ Cl ₂ Sn ₂ O ₁₀	C ₂₇ H ₃₇ ClSnO ₇	C ₄₈ H ₅₂ Cl ₂ F ₆ Sn ₂ O ₁₀	C ₄₈ H ₅₂ Cl ₂ F ₆ Sn ₂ O _{9.41}
<i>F</i> _w	1103.22	627.70	1211.17	1201.73
Цвет, тип кристаллов	бесцветные призмы	бесцветные призмы	бесцветные призмы	бесцветные призмы
Размер образца, мм	0.10×0.10×0.10	0.15×0.15×0.10	0.10×0.10×0.08	0.10×0.08×0.08
Температура, К	100	100	100	100
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pn</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	10.9751(6)	11.3981(6)	11.0673(8)	11.3471(9)
<i>b</i> (Å)	13.8265(7)	11.9826(6)	16.0694(11)	13.6969(11)
<i>c</i> (Å)	16.4902(9)	12.3137(6)	14.2795(10)	16.1385(14)
<i>α</i> (град)	90.079(2)	66.8190(10)	90	90
<i>β</i> (град)	103.696(2)	67.8330(10)	90.379(2)	92.834(2)
<i>γ</i> (град)	90.381(2)	70.6830(10)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	2431.1(2)	1398.54(12)	2539.5(3)	2505.2(4)
<i>Z</i>	2	2	2	2
ρ(выч), (г/см ³)	1.507	1.491	1.584	1.593
μ(МоK _α), мм ⁻¹	1.192	1.051	1.165	1.180
<i>F</i> (000)	1120	644	1216	1207
Область <i>θ</i> , град	1.5 to 26.0	1.9 to 28.0	1.4 to 28.0	2.2 to 27.0
Всего отражений	34432	18217	32500	18806
Независимых отражений / <i>R</i> _{int}	9538/0.051	6716/0.041	12048/0.040	5463/0.063
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7963	5798	11255	3840
Число уточняемых параметров	575	343	614	318
GOOF	1.113	1.042	1.078	1.042
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0493	0.0356	0.0354	0.0494
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.1199	0.0832	0.0816	0.0937
Δρ _{min} /Δρ _{max} , e/Å ³	1.84 / -1.36	1.39 / -0.72	1.06 / -0.85	1.06 / -1.16

Таблица 3П. Геометрические параметры водородных связей в структуре 1.

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠ D–H...A, °
O(1)–H(1)...O(8)	0.85(3)	1.74(3)	2.583(5)	168(6)
O(2)–H(2)...O(10)	0.86(3)	1.82(3)	2.671(5)	167(5)
O(3)–H(3)...O(5)	0.85(3)	1.74(3)	2.542(5)	158(5)
O(4)–H(4)...O(7)	0.85(3)	1.91(3)	2.730(5)	162(3)
O(5)–H(5)...O(12) ⁱ	0.84(3)	2.00(3)	2.823(5)	166(3)
O(6)–H(6)...O(9) ⁱ	0.85(3)	1.99(3)	2.825(5)	166(4)

Symmetry operation: (i) $x+1/2, y, -z+3/2$.

Таблица 4П. Геометрические параметры водородных связей в структуре 2.

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠ D–H...A, °
O(1)–H(1)...O(6)	0.86(2)	1.70(3)	2.548(4)	168(8)
O(2)–H(2)...Cl(3) ⁱ	0.88(2)	2.33(4)	3.114(4)	149(7)
O(3)–H(31)...O(4)	0.84(2)	1.86(4)	2.664(4)	161(5)
O(3)–H(32)...O(5) ⁱⁱ	0.85(2)	1.79(4)	2.640(4)	173(6)

Symmetry operations: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Таблица 5П. Геометрические параметры водородных связей в структуре 3.

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠ D–H...A, °
O1—H1...O4	0.83 (2)	1.97 (2)	2.802 (5)	177 (7)
O2—H2...O5 ⁱ	0.84 (2)	2.04 (2)	2.869 (5)	169 (6)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z$.

Таблица 5П. Геометрические параметры водородных связей в структуре 4.

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠ D–H...A, °

O1—H1···O4	0.83 (2)	1.97 (2)	2.802 (5)	177 (7)
O2—H2···O5 ⁱ	0.84 (2)	2.04 (2)	2.869 (5)	169 (6)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$.

Таблица 6П. Геометрические параметры водородных связей в структуре 5.

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠ D— H...A, °
O1—H1···O4	0.99 (6)	1.72 (6)	2.708 (4)	173 (5)
O2—H2···O5 ⁱ	1.00 (6)	1.87 (6)	2.840 (4)	161 (6)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Таблица 7П. Геометрические параметры водородных связей в структуре 6.

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠ D— H...A, °
O4—H4···O9 ⁱⁱ	0.90 (4)	2.23 (6)	2.859 (6)	126 (6)
O3—H3···O8	0.91 (4)	1.87 (5)	2.691 (5)	149 (7)
O1—H1···O5	0.91 (4)	1.86 (4)	2.757 (5)	169 (7)
O2—H2···O6 ⁱ	0.91 (4)	2.05 (5)	2.916 (6)	159 (8)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$.

Таблица 8П. Геометрические параметры водородных связей в структуре 7.

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠ D— H...A, °
O1—H1···O3	0.82 (4)	1.88 (4)	2.672 (3)	162 (3)
O4—H4···O6	0.89 (4)	1.89 (4)	2.754 (3)	162 (3)
O2—H2···O5 ⁱ	0.87 (4)	2.24 (4)	2.870 (3)	129 (3)
O2—H2···O4	0.87 (4)	2.12 (4)	2.793 (3)	134 (3)
O3—H3···O7 ⁱ	0.83 (3)	1.95 (4)	2.761 (3)	165 (4)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Таблица 9П. Геометрические параметры водородных связей в структуре 8.

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠ D— H...A, °
O2—H2...O7 ⁱ	0.84	2.03	2.794 (9)	150
O1—H1...O9 ⁱ	0.89	1.79	2.644 (9)	160
O3—H3...O10	0.98	1.74	2.715 (11)	176
O4—H4...O6	0.84	1.90	2.730 (8)	170

Symmetry code: (i) $x-1/2, -y+2, z+1/2$.

Таблица 10П. Геометрические параметры водородных связей в структуре **9**.

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠ D— H...A, °
O1b—H1b...O5 ⁱ	0.85	2.14	2.808 (18)	135
O1b—H1b...O6b ⁱ	0.85	2.14	2.73 (2)	127
O2b—H2b...O4	0.84	2.00	2.817 (7)	164
O3a—H31a...O7a	0.88	1.92	2.77 (4)	161
O3a—H32a...O5 ⁱ	0.88	2.14	2.98 (5)	160

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.