

На правах рукописи



ОХЛОПКОВА Людмила Сергеевна

**КАТЕХОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИАРИЛСУРЬМЫ(V),
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ И
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород

2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель: **Поддельский Андрей Игоревич,**

доктор химических наук,
профессор РАН

Официальные оппоненты: **Шарутин Ольга Константиновна,**

доктор химических наук, профессор,
Южно-Уральский государственный университет,
заведующий кафедрой теоретической и
прикладной химии химического факультета
Института естественных и точных наук

Сыроешкин Михаил Александрович

кандидат химических наук,
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д.
Зелинского РАН, старший научный сотрудник
лаборатории аналогов карбенов и родственных
интермедиатов №1

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН.

Защита диссертации состоится «24» января 2020 года в ____ часов на заседании объединённого диссертационного совета Д 999.130.02 на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/994>

Автореферат разослан «__» _____ 2019 года

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



А.В. Гушин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Современная элементоорганическая и координационная химия наиболее интенсивно развивается в области изучения производных переходных металлов. Это связано, преимущественно, со способностью элементов побочных подгрупп легко и обратимо изменять свою степень окисления, что, в свою очередь, обуславливает потенциальную перспективу их применения в разнообразных каталитических процессах трансформации органических молекул и активации малых молекул. Тем не менее, работы последнего десятилетия сразу нескольких исследовательских групп позволили вновь заговорить о химии непереходных металлов как весьма перспективной. И в этом ключевую роль сыграли, несомненно, редокс-активные лиганды, кардинальным образом изменяющие окислительно-восстановительные возможности соединений непереходных металлов.

Химия сурьмы в сравнении с более легкими элементами 15 группы не так широко используется. Это связано в первую очередь с токсичностью неорганических производных сурьмы. Однако, арильные сурьмаорганические соединения менее ядовиты и весьма устойчивы на воздухе, а также толерантны к влаге, что является их неоспоримым преимуществом. И последние исследования в области химии сурьмаорганических соединений подтверждают их перспективы.

В 2005 году в ИМХ РАН было открыто обратимое присоединение молекулярного кислорода катехолатными и о-амидофенолятными комплексами сурьмы(V). На основе катехолатов сурьмы(V) созданы колориметрические и флуоресцентные датчики на фторид-ионы, а стибораны способны связывать азиды и цианиды. Соединения сурьмы также используются как компоненты каталитических систем и реагенты в тонком органическом и металлоорганическом синтезе. Координационные комплексы сурьмы обладают широким спектром фармакологической активности.

Последние исследования показали, что препараты сурьмы(V) могут применяться не только против лейшманиоза, но и против различных видов рака человека. Было показано, что биологическая активность комплексов сильно зависит от типа лигандов, связанных с сурьмаорганическим фрагментом. Так, присутствие N-гетероциклических групп в координационной сфере сурьмы усиливает цитотоксические свойства ее соединений, а комплексы с серосодержащими лигандами (тионы и тиокарбаматы) демонстрируют хорошие показатели противоопухолевой активности.

Многие процессы (обмен веществ в живых организмах, фотосинтез, взаимодействие с лекарственными препаратами и мн.др.) протекающие в природе, в том числе и вышеупомянутые, являются окислительно-восстановительными. Одна из основных характеристик подобных процессов – окислительно-восстановительный потенциал, значение которого определяет возможность протекания процесса, его направление и т.п. Знание зависимости редокс-потенциалов от различных факторов позволяет прогнозировать поведение и возможности подобных систем.

Суммируя вышесказанное, нами была сформулирована **цель данной работы** - исследование окислительно-восстановительных свойств функционализированных катехолатных комплексов сурьмы(V) путем введения в молекулу N-гетероциклических и металлсодержащих групп.

В соответствии с поставленной целью в работе решались **следующие задачи**:

- Синтез моно- и биядерных катехолатных комплексов Sb(V) с нейтральными N-донорными лигандами;
- Исследование влияния природы N-донорного лиганда на окислительно-восстановительные свойства полученных соединений;
- Разработка синтетических подходов и дизайн гетерометаллических соединений, содержащих катехолаты сурьмы(V), изучение их строения и редокс-свойств.

Объекты и методы исследования.

Моно- и биядерные комплексы триарилсурьмы(V) с N-донорными лигандами. Гетерометаллические производные катехолатных комплексов сурьмы(V) с цинком, хромом и медью. В результате проведённых исследований синтезировано 35 новых соединений. Для идентификации полученных соединений, исследования их строения в кристаллическом состоянии и в растворе использованы современные физико-химические методы: ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР, ЭПР, УФ-видимая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, масс-спектроскопия, а также измерение магнитной восприимчивости. Молекулярное строение 23 новых соединений в кристаллическом состоянии установлено методом РСА.

Научная новизна работы и практическая ценность заключается в следующем:

- синтезирован и детально охарактеризован широкий ряд ранее неизвестных моно- и биядерных комплексов триарилсурьмы(V) с различными замещёнными пиридинами и бидентатными азотсодержащими лигандами. (арил = фенил, *пара*-толил).
- установлено, что природа вводимого N-донорного лиганда оказывает влияние на окислительно-восстановительные свойства полученных комплексов, понижая их потенциал окисления, а в случае 2,6-ди-изопропил-N-(пиридин-4-ил-метилен)анилина и 4,4'-дипиридила меняя и механизм электроокисления.
- разработаны подходы к синтезу гетерометаллических комплексов на основе катехолатов сурьмы(V), содержащих одинаковые и разные по природе редокс-активные центры.
- обнаружено, что в случае (2,5-ди-трет-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)трифенилсурьмы(V) присутствие трифенилстиболанового фрагмента (в качестве заместителя в формально 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноне)

приводит к дезактивации о-хинонового фрагмента, что подтверждается данными ЦВА.

- показано, что образование молекулярного комплекса (Q-Cat)SbPh₃ с йодидом цинка приводит к усилению акцепторных свойств о-хинона, в результате чего становится возможным протекание окислительно-восстановительной реакции, продуктом которой является комплекс, содержащий редокс-активный лиганд в радикальной форме.
- впервые получены и структурно охарактеризованы комплексы цинка и меди с катехолатом трифенилсурьмы(V), функционализированным в 4-ом положении замещенной диазидиеновой группой.
- установлено, что в полученных гетерометаллических комплексах редокс-активные центры различной природы остаются «независимыми» и открытыми для редокс-превращений.

На защиту выносятся следующие положения:

- синтез моно - и биядерных катехолатных комплексов сурьмы(V) с нейтральными N-донорными лигандами;
- результаты исследования строения и окислительно-восстановительных свойств полученных комплексов с N-донорными лигандами;
- методы получения гетерометаллических производных, содержащих катехолаты трифенилсурьмы(V);
- данные о молекулярном, электронном строении и редокс-свойствах синтезированных гетерометаллических соединений.

Личный вклад автора:

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Эксперименты, связанные с электронной спектроскопией поглощения, выполнены лично автором или совместно с к.х.н. Лопатиным М.А. (ИМХ РАН), эксперименты ЯМР выполнены совместно с д.х.н.

Поддельским А.И., эксперименты ЭПР - совместно с д.х.н. Поддельским А.И. и д.х.н. Бубновым М.П. (ИМХ РАН), ИК спектры записаны к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены к.х.н. Барановым Е.В., Черкасовым А.В. и Румянцевым Р.В. (ИМХ РАН), электрохимические исследования выполнены к.х.н. Смоляниновым И.В. (АГТУ, г. Астрахань), магнетохимические измерения проведены к.х.н. Богомяковым А.С. (МТЦ СО РАН, г. Новосибирск). Масс-спектры записаны д.х.н. Гришиным И.Д. (ННГУ им. Н.И.Лобачевского). Элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В..

Апробация работы:

Результаты исследования были представлены на следующих конференциях:

- XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017 г);
- Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 2018 г);
- Международная конференция «Металлоорганическая химия во всем мире» в рамках кластера международных конференций «ChemShip 2019» (Нижний Новгород, 2019 г).

Публикации:

Материалы диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых российских и международных журналах и 4 тезисах.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 127 наименований. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста и включает 9 таблиц и 50 рисунков. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1, 2 и 6 паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Соответствие диссертации паспорту специальностей. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам:

1. Синтез, выделение и очистка новых соединений;
2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений;
6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием (Пункт программы ФНИ №44 «Фундаментальные основы химии: природа химической связи, реакционная способность и механизмы реакции основных классов химических соединений») ИМХ РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность темы работы, научная и практическая значимость, выбор объектов и методов исследования, цели и задачи. В литературном обзоре собраны основные сведения о строении и свойствах катехолатных комплексах сурьмы(V), а также гетерометаллических производных. В экспериментальной части представлены методики синтеза и аналитические данные новых соединений.

Моноядерные катехолатные комплексы сурьмы(V) с N-донорными лигандами

Как следует из литературных данных, сурьма в высшей степени окисления стремится к шестикординатному окружению. По реакции присоединения замещенных пиридинов к соответствующим катехолатам сурьмы(V) нами была синтезирована серия моноядерных комплексов с N-донорными лигандами (схема 1), охарактеризованными физико-химическими методами анализа.

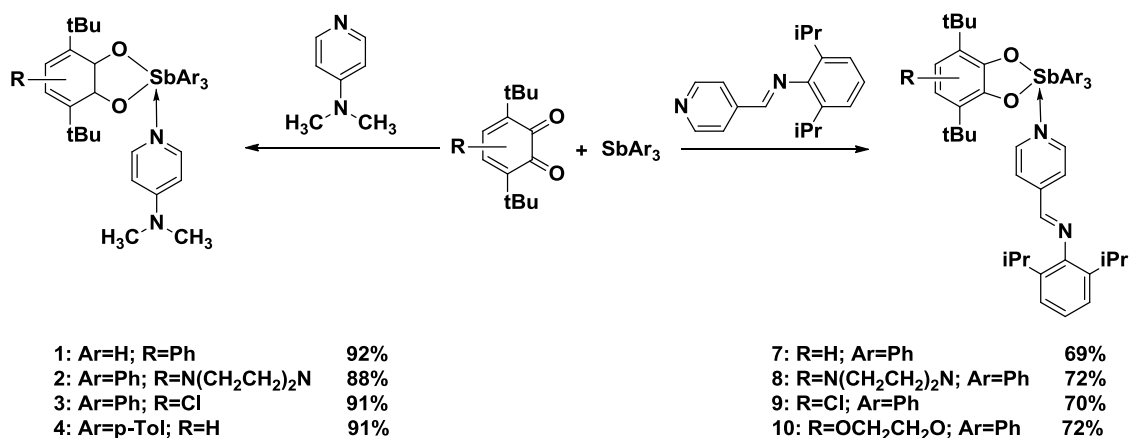


Схема 1

Все соединения представляют собой мелкокристаллические вещества желтого цвета, хорошо растворимые в полярных растворителях, немного хуже в неполярных. Полученные комплексы диамагнитны и в растворе имеют хорошо разрешенные спектры ЯМР, соответствующие предложенным формулам. Молекулярное строение комплексов **1-2,7-9** установлено методом РСА (рис.1).



Рис.1 Молекулярные структуры комплексов **1** (слева) и **8** (справа). Водородные атомы и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны.

Согласно данным РСА, атом сурьмы находится в октаэдрическом окружении, длины связи (C(1)-O(1), C(2)-O(2)) во всех соединениях характерны для катехолатной формы *o*-хинонового лиганда, а расстояние Sb...N типично для координационного связывания.

В случае орто- и пара-цианопиридинов также были получены комплексы с практически количественными выходами. Однако, п-CN-пиридин скоординирован азотом пиридина, в то время как о-CN-Пу азотом нитрильной группы (рис.2).

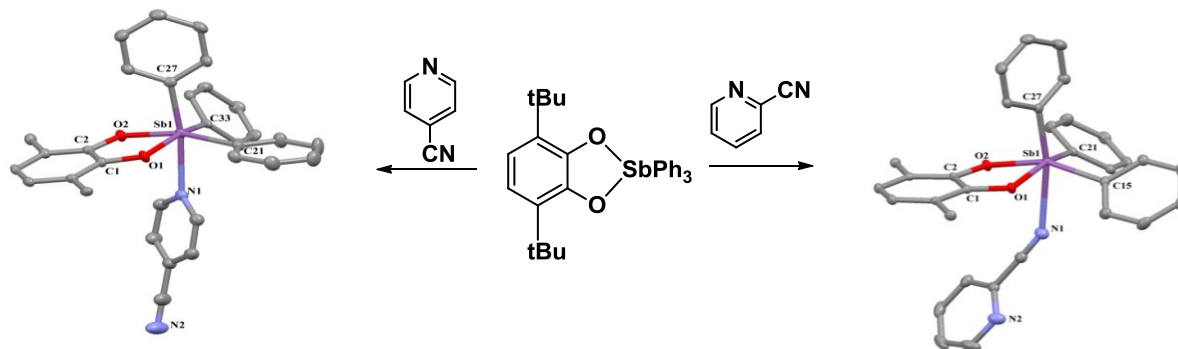


Рис.2. Схема реакций и молекулярные структуры комплексов **11** (слева) и **14** (справа). Водородные атомы и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны

Рентгеноструктурное исследование кристаллов комплексов показало, что их геометрические характеристики подобны вышеописанным. Можно отметить, что в случае с о-CN-Пу наблюдается увеличение длины связи Sb...N в сравнении с аналогичными комплексами п-цианопиридина.

Исследования окислительно-восстановительных свойств полученных комплексов (табл.1) показали, что введение в молекулу комплекса п-диметиламинопиридина и п-цианопиридина не изменяет механизм электроокисления комплексов относительно исходных катехолатов — одноэлектронный, двухстадийный (схема 2). В то время как присутствие иминопиридинового лиганда приводит к одностадийному двухэлектронному окислению, исключение комплексы на основе пиперазинового катехолата сурьмы(V) (схема 3). Для всех комплексов происходит сдвиг обоих потенциалов окисления в катодную область.

Таблица 1. Электрохимические потенциалы комплексов **16-20, 22** (СУ-электрод, CH₂Cl₂, V=0.2 В/с, 0.1 М NВu₄ClO₄, C=3·10⁻³ моль/л, Аг, Аг/АгCl/КCl(нас.)).

Соединение	E ¹ _{ра} , В	n	E ² _{ра} , В	E ³ _{ра} , В
(3,6-DBCat)SbPh ₃	0.96	1	1.40	-
1 (3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)	0.75	1	0.96	-
7 (3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar)	0.94	2	1.83	
11 (3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-CN-Py)	0.91	1	1.40	
(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃	0.71	1	1.23	1.48
2 (4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)	0.63	1	0.81	1.49
8 (4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar)	0.74	1	1.15	1.49, 1.85
(4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃	1.03	1	1.33	
3 (4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)	0.85	1	1.02	-
9 (4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar)	0.99	2	1.84	-
4 (3,6-DBCat)Sb(p-Tol) ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)	0.74	1	0.93	-

E¹_{ра} – потенциал первого анодного процесса; n – число электронов, участвующих в окислении относительно стандарта-ферроцена; E²_{ра} E³_{ра}– потенциалы второго и третьего анодных процессов.

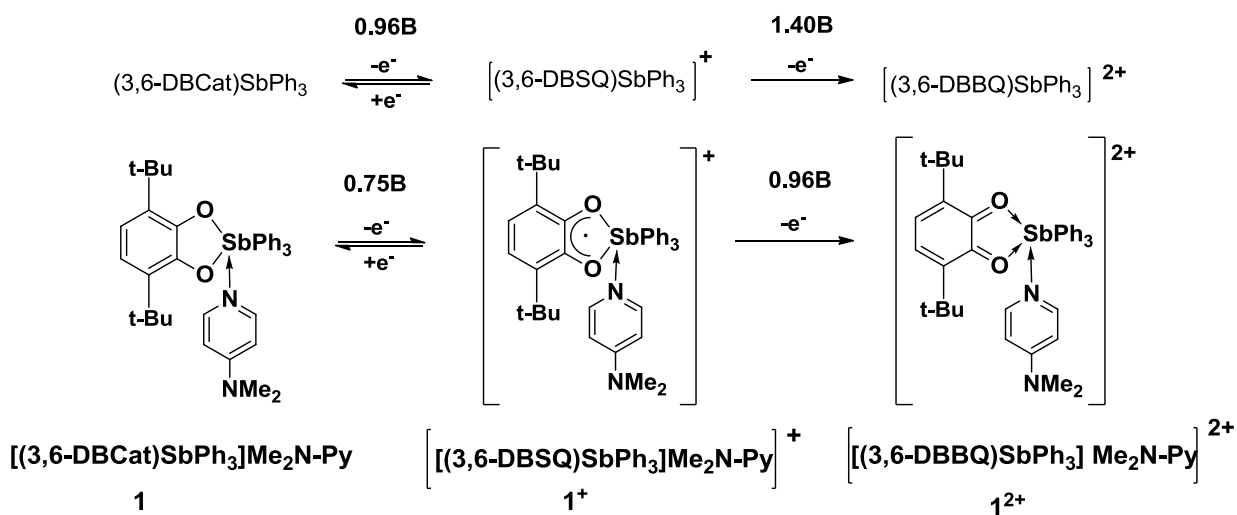


Схема 2

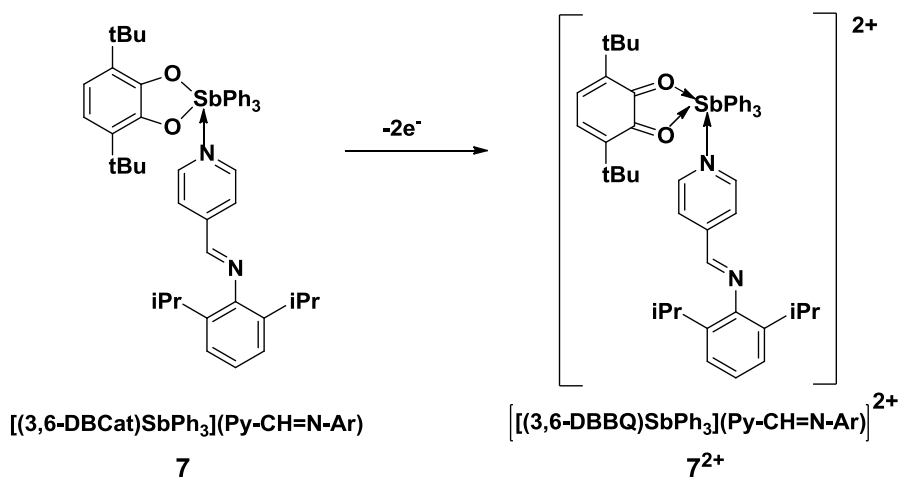


Схема 3

Во всех выбранных нами N-донорных лигандах присутствует два азотных центра, способных к координации. В случае п-диметиламинопиридина и 2,6-диизопропил-N-(пиридин-4-ил-метилен)анилина наличие объемных заместителей у атомов азота препятствует образованию биядерных соединений. В случае п-цианопиридина стерический фактор нивелируется и появляется вероятность образования таких производных. К сожалению, нам не удалось получить их, что возможно связано с перераспределением электронной плотности при координации азотом пиридинового кольца и понижением донорной способности циано-группы.

Биядерные катехолатные комплексы сурьмы(V)

Реализация различных типов координационной сферы комплексов сурьмы(V) и формирование сложных надмолекулярных структур с различными типами связывания позволяет рассматривать катехолаты сурьмы(V) как модельные объекты для построения координационных полимеров с помощью бидентатных лигандов. В качестве последних нами были выбраны пиразин, 4,4'-дипиридил, диазобицикло[2, 2, 2]октан и бис-(пиридин-4-ил)-дисульфид (схема 4).

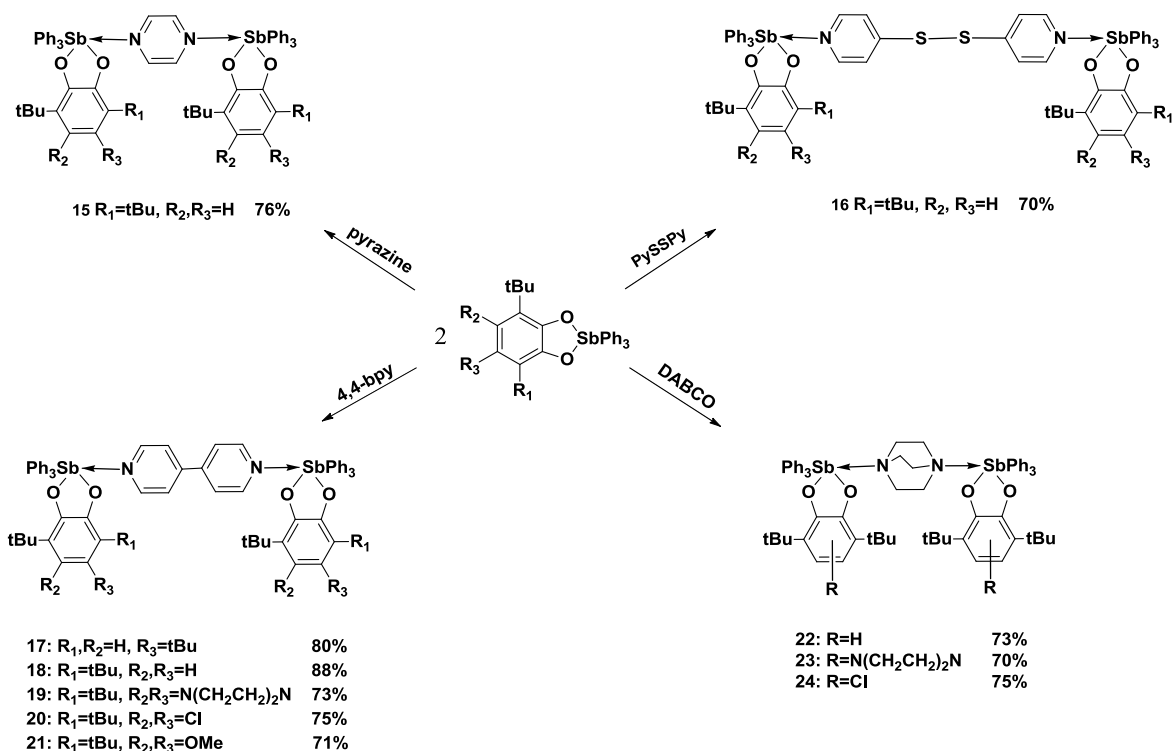


Схема 4

Согласно данным РСА, биядерные комплексы имеют геометрические характеристики подобные монокатехолатным производным.

Результаты ЦВА показали, что присутствие дипиридила и бис-(пиридин-4-ил)-дисульфида в молекуле приводит к многоэлектронному необратимому процессу окисления (рис. 2). При этом, как и в случае монокатехолатных производных, потенциалы практически не изменяются (табл. 2). Введение алифатического бидентатного лиганда не изменяет общую электрохимическую картину - окисление комплекса **22** с DABCO протекает в три последовательные одноэлектронные стадии (схема 5, рис.3).

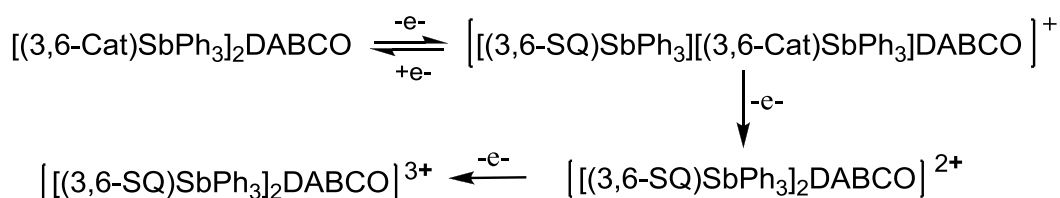


Схема 5

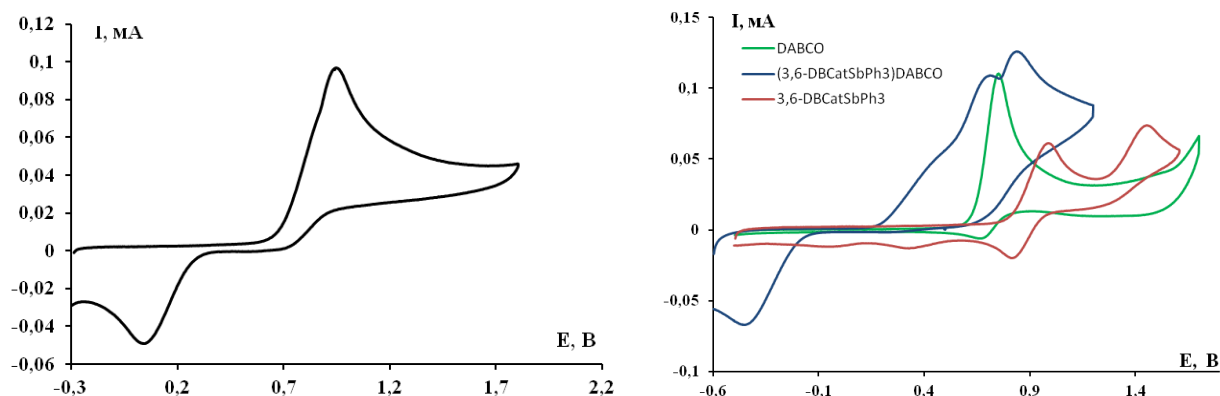


Рис. 3. ЦВА комплексов **17** (слева) и **22** (справа) (CH_2Cl_2 , СУ-анод, $C = 3 \cdot 10^{-3}$ М, 0.1 М NBu_4ClO_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.)).

Таблица 2. Электрохимические потенциалы комплексов **16-20, 22** (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , $V=0.2$ В/с, 0.1 М NBu_4ClO_4 , $C=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Ar , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.)).

Соединение	E^1_{pa} , В	n	E^2_{pa} , В	E^3_{pa} , В
(3,6-DBCat)SbPh ₃	0.96	1	1.40	
16 [(3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ PySSPy	0.86	>2	-	-
4,4'-bpy	1.92			
17 [(3,5-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·4,4'-bpy	0.94	>2	-	-
18 [(3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·4,4'-bpy	0.94	>2	-	-
19 [(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·4,4'-bpy	0.76	1	1.22	1.48
20 [(4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·4,4'-bpy	1.05	>2	-	-
DABCO	0.74	1		
22 [(3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·DABCO	0.37	1	0.66	0.89
E^1_{pa} – потенциал первого анодного процесса; n – число электронов, участвующих в окислении относительно стандарта-ферроцена; E^2_{pa} E^3_{pa} – потенциалы второго и третьего анодных процессов.				

При этом наблюдается существенное смещение потенциалов окисления в катодную область по сравнению с исходными катехолатами, что объясняется значительным увеличением общей электронной плотности шестикординационного металлического узла.

Электронное строение ряда соединений было исследовано квантово-химическими расчетами методом DFT, согласно которым граничные

орбитали, отвечающие за окислительно-восстановительное поведение комплексов, имеют четко выраженную лигандную природу: ВЗМО располагается на катехолатном лиганде, а НСМО - на азотсодержащем. Исключение - комплекс **22** с диазобидикло[2,2,2]октаном, в случае которого ВЗМО расположена на диоксоленовом фрагменте молекулы, а НСМО – на металле, как и в исходном катехолате сурьмы(V) (3,6-DBCat)SbPh₃.

Взаимодействие с кислородом

Ранее было обнаружено, что некоторые катехолатные комплексы сурьмы (V) обратимо присоединяют молекулярный кислород. Для оценки влияния дополнительного N-донорного лиганда в молекуле на процесс связывания с кислородом было исследовано взаимодействие комплексов **8**, **10** и **21** с O₂.

Во всех случаях появление следов кислорода приводит к изменению окраски растворов комплексов практически сразу. Образование спироэндопероксидов **25** и **26** также подтверждается ИК- (850-950 см⁻¹) и ЯМР-спектроскопией.

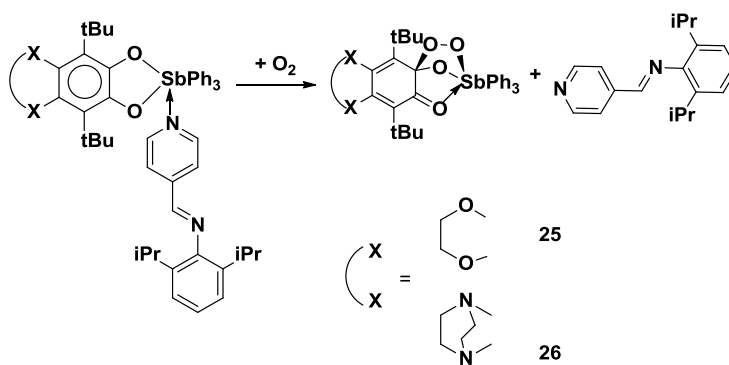


Схема 6

Поскольку связь Sb-N координационная, то в растворе данные комплексы способны диссоциировать. И в реакцию с кислородом, по сути, вступает исходный катехолат сурьмы(V). Контроль реакционной смеси методом ЯМР-спектроскопии не выявил существенной разницы в предельной конверсии и времени ее достижения для комплексов с дополнительным лигандом и без него, что подтверждает наше

предположение. Некоторые эндопероксиды были выделены и охарактеризованы структурно (рис. 4).

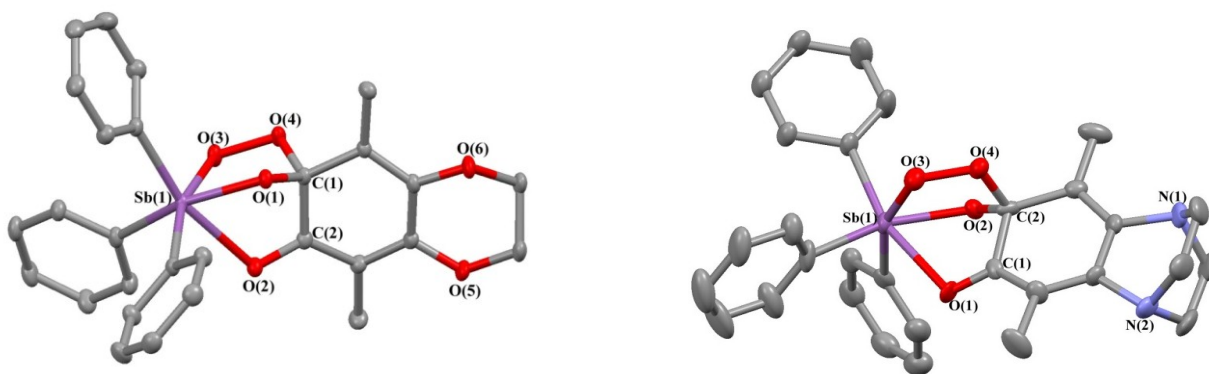


Рис. 4. Молекулярное строение спироэндопероксидов **25** (слева) и **26** (справа) в кристаллическом состоянии. Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны.

Гетерометаллические производные катехолатов сурьмы(V).

Гетерометаллические системы – объекты активных исследований, используемые в различных областях. Один из путей их получения - использование ди-хиноновых лигандов. Для 2,5-дигидрокси-3,6-ди-трет-бутил-п-бензохинона был получен соответствующий катехолат трифенилсурьмы(V) (схема 7), охарактеризованный физико-химическими методами анализа.

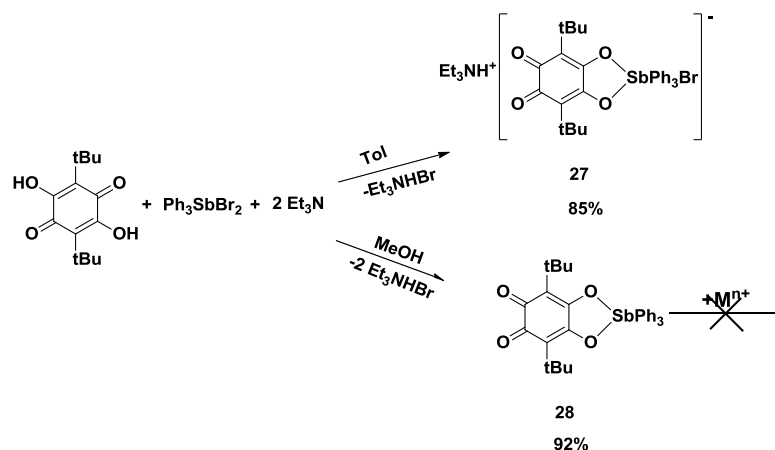


Схема 7

Попытки ввести еще один металлический центр не увенчались успехом, что, возможно, связано с понижением потенциала окисления всего

о-хинонового фрагмента, приводящее к дезактивации его. Данные ЦВА подтверждают наше предположение (схема 8).

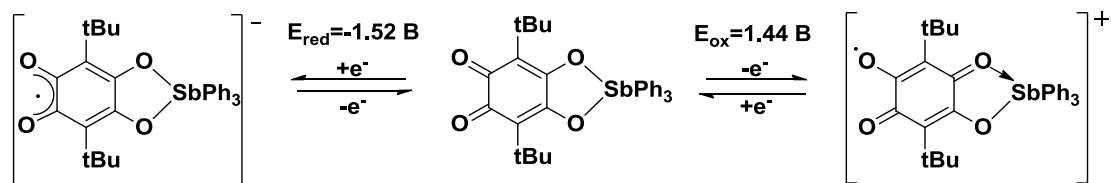


Схема 8

Ранее в ИМХ РАН был получен хиноно-катехолатный комплекс [4-(2-метил-5-трет-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-3-метил-6-трет-бутил-катехолато]трифенилсурьма(V) (Q-Cat)SbPh₃, представляющий собой удобный объект для создания гетерометаллических соединений. Взаимодействие тетрагидрофураната хлорида хрома(III) с полученным *in situ* семихинолятом таллия на основе (Q-Cat)SbPh₃ в растворе ТГФ (Схема 9) привело к получению комплекса **29**.

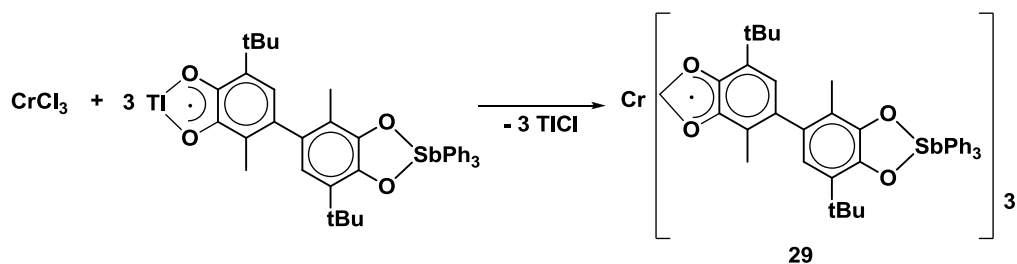


Схема 9

Взаимодействие комплекса хрома Cr^{III}(SQ-CatSbPh₃)₃ **29** с трифлатом серебра в молярном соотношении 1:1 в растворе ТГФ приводит к одноэлектронному окислению комплекса с образованием катиона [Cr^{III}(Q-CatSbPh₃)(SQ-CatSbPh₃)₂]⁺ (**29**⁺), изотропный спектр ЭПР которого в растворе ТГФ представляет собой сигнал с $g_{iso}=1.9700$ с сателлитным расщеплением на магнитном изотопе атома хрома (⁵³Cr, I = 3/2, 9.5%) с константой СТВ $a_i(^{53}\text{Cr}) = 27.6$ Э (рис. 5(a)). Одноэлектронное восстановление комплекса хрома с помощью металлического натрия в растворе ТГФ приводит к восстановлению одного из о-бензосемихиноновых лигандов до катехолатного, в результате чего также образуется

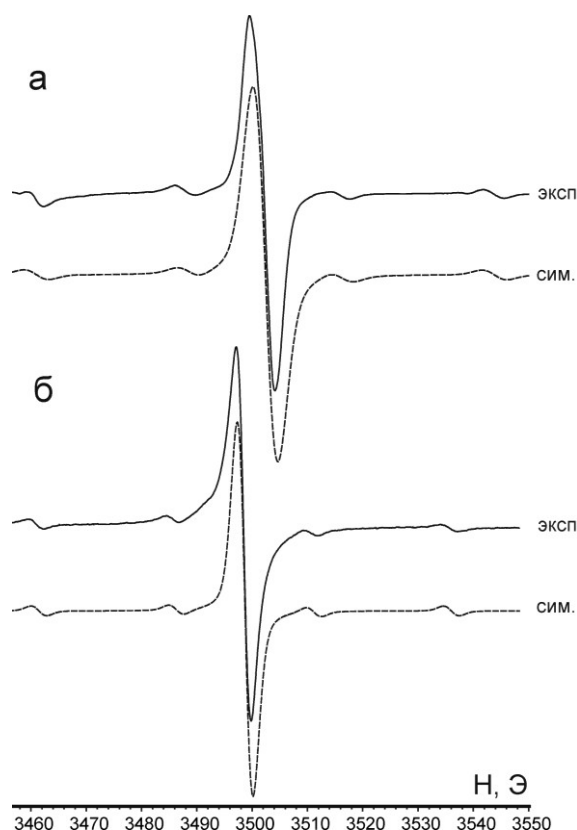


Рис. 5. Спектр ЭПР $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Q-CatSbPh}_3)(\text{SQ-CatSbPh}_3)_2]^+[\text{OTf}]^-$ ($29^+[\text{OTf}]^-$) (а) и $\text{Na}^+[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CatSbPh}_3)(\text{SQ-CatSbPh}_3)_2]^-$ (Na^+29^-) (б).

парамагнитное производное $\text{Na}^+[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Cat-CatSbPh}_3)(\text{SQ-CatSbPh}_3)_2]^-$ (Na^+29^-), содержащее один неспаренный электрон, спектр ЭПР которого имеет несколько иные характеристики: $g_{\text{iso}}=1.9725$, $a_i(^{53}\text{Cr}) = 24.9$ Э (рис. 5(б)). Параметры спектра ЭПР говорят о том, что неспаренный электрон находится на орбитали, имеющей значительно металлический характер (значительный вклад орбиталей металла). Данные ЦВА также подтверждают предложенное строение. Согласно последним в катодной области наблюдаются три редокс-перехода, характеризующих

электровосстановление о-семихинонового фрагмента лиганда, а в анодной области регистрируются два необратимых многоэлектронных пика окисления катехолатных фрагментов (табл.3).

Таблица 3. Значения редокс-потенциалов комплекса **29** по данным метода ЦВА (CH_2Cl_2 , СУ-электрод, 0.15 M Bu_4NClO_4 , $C = 0.002\text{-}0.003$ M, $v = 0.2$ В/с, от-но $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{нас.})$)

Комплекс	$E^1_{\text{рк}}, \text{В}$	$E^2_{\text{рк}}, \text{В}$	$E^3_{\text{рк}}, \text{В}$	$E^1_{\text{ра}}, \text{В}$	$E^2_{\text{ра}}, \text{В}$
29	-0.09	-0.74	-1.15	1.00	1.29
(Q-Cat)SbPh ₃	-0.45	-0.62	-	1.10	1.40

Эти данные хорошо согласуются при сравнении потенциалов окисления исходного (Q-Cat)SbPh₃ и комплекса **29**.

По аналогичной схеме был получен комплекс меди $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ-CatSbPh}_3)_2$ **30** с подобным сурьмасодержащим лигандом.

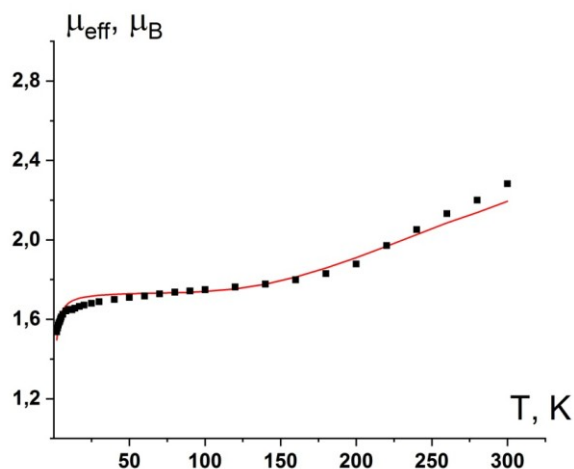


Рис. 6. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса **30** (сплошная линия - $\mu_{\text{расч}}$).

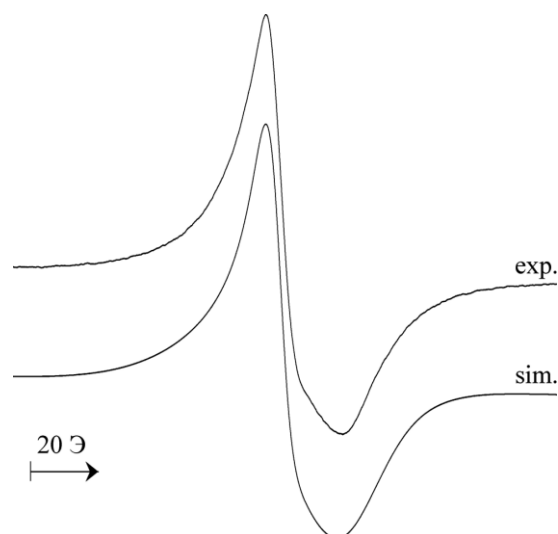


Рис. 7. Спектр ЭПР комплекса меди $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ-CatSbPh}_3)_2$ **30** в растворе ТГФ (298 K).

Для полученного образца комплекса **30** были проведены измерения статической магнитной восприимчивости (рис. 6), из анализа которой следует, что высокотемпературное значение существенно ниже ожидаемого для системы, включающей в себя три невзаимодействующих электрона (один на атоме меди и по одному на SQ-лигандах), а низкотемпературное незначительно отличается от величины $\mu_{\text{эфф}}$ для одного неспаренного электрона на атоме меди(II). Спектр ЭПР (рис. 7) демонстрирует слабую анизотропию g-фактора, величина которого свидетельствует в пользу локализации неспаренного электрона на органическом лиганде. Данная ситуация возможна в случае превалирования антиферромагнитного обмена металл-лиганд в данном комплексе. Подобные ситуации описаны в литературе.

В последнее время в координационной химии наметилась тенденция исследования комплексов, где о-хиноны выступают в роли нейтральных лигандов. Подобные комплексы позволяют получить новые свойства в реакциях активирующего комплексообразования. Для целенаправленного получения комплекса данного типа провели реакцию йодида цинка с хиноно-

катехолатным комплексом сурьмы, в результате чего было получено соединение **31** (схема 10).

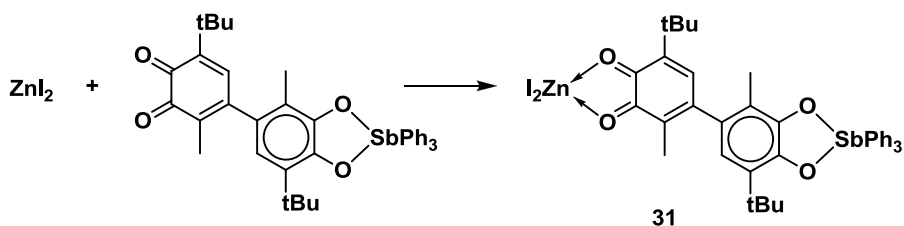


Схема 10

ИК-спектр комплекса **31** содержит полосы, характерные для одинарной связи С-О и для координированной карбонильной группы. Спектр ^1H ЯМР содержит сигналы от протонов двух трет-бутильных групп различной ширины линии и от протонов фенильных заместителей при атоме сурьмы, однако, сигналы от протонов в 5-ом положении и метильных групп крайне уширены. Полученный образец также имеет примесный анизотропный спектр ЭПР в твердом виде. Анализируя полученные результаты, мы предположили, что в результате образования молекулярного комплекса **31** происходит усиление акцепторных свойств о-хинона, что делает возможным дальнейшее протекание окислительно-восстановительных превращений (Схема 11). Данная реакция лучше протекает в полярных растворителях.

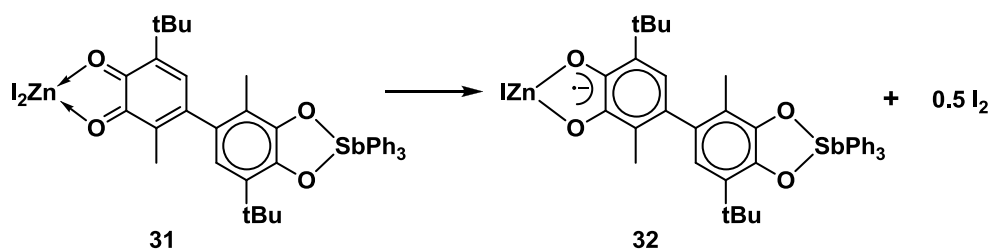


Схема 11

Изотропный спектр ЭПР комплекса IZn(SQ-Cat)SbPh_3 **32**, зафиксированный в растворе ТГФ при комнатной температуре (Рис 8), представляет собой триплет мультиплетов с $g_i = 2.0039$. Сверхтонкая структура спектра обусловлена СТВ неспаренного электрона с протоном в положении 5 ароматического кольца о-бензосемихинонового фрагмента с

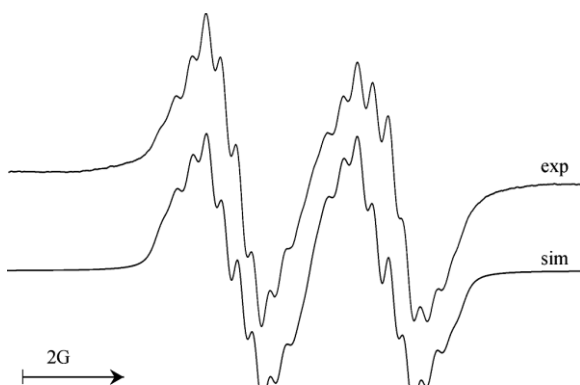


Рис. 8. Изотропный спектр ЭПР
 $\text{IZn}(\text{SQ-Cat})\text{SbPh}_3$ **32** в ТГФ (298 К).

Таблица 4. Значения граничных
 орбиталей в комплексе **31**

Комплекс	ВЗМО	НСМО
(Q-Cat) SbPh_3	-5.49	-3.13
$\text{I}_2\text{Zn} \cdot (\text{Q-Cat})\text{SbPh}_3$ (31)	-5.8	-4.32

константой СТВ $a_i(^1\text{H}) = 3.23$ Э, а также с протонами двух неэквивалентных метильных

групп (одна CH_3 -группа в о-семихиновом фрагменте, вторая – в катехолатном) с константами СТВ $a_i(^3\text{H}) = 0.64$ Э и $a_i(^3\text{H}) = 0.29$ Э, соответственно.

Параметры данного спектра близки к параметрам спектров ЭПР подобных комплексов общего вида $\text{M}(\text{SQ-CatSbPh}_3)$ описанных ранее.

Дополнительное исследование электронной структуры комплекса **31** при помощи квантово-химических расчетов методом DFT показало (табл.4), что за счет координация с йодидом цинка ВЗМО незначительно понижается, зато увеличивается окислительная способность комплекса из-за сильного понижения НСМО больше, чем на 1эВ. Полученные данные подтверждаются УФ-спектроскопией, в спектрах которой в области ближнего ИК наблюдаем интенсивную полосу поглощения с максимумом 910 нм и коэффициентом экстинкции $1 \cdot 10^4$ л/моль·см (рис. 9).

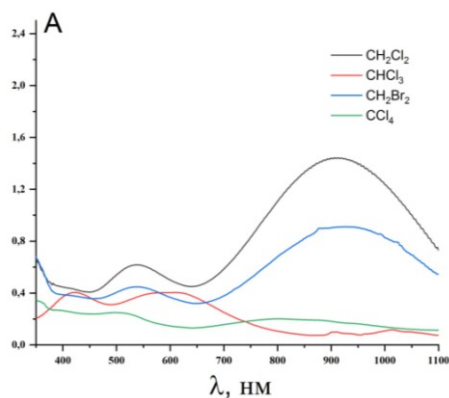


Рис.9. ЭСП растворов к-са **31** в ряде растворителей ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см).

Было показано, что при комнатной температуре в диапазоне применяемых концентраций в хлористом метиле при последовательном разбавлении раствора в два и три раза для полосы поглощения выполняется закон Бугера-

Ламберта-Бера, что указывает на поглощение единой молекулярной системы.

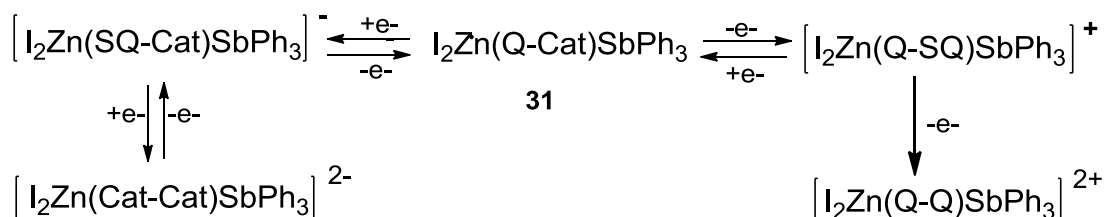


Схема 12

Электрохимическое восстановление молекулярного комплекса **31** протекает в две стадии (схема 12), причем первый потенциал восстановления очень сильно смещен в анодную область (+0.43 В) и разница между первым и вторым потенциалом составляет порядка 1 В, что обусловлено координацией хиноновой группы на ZnI_2 . В анодной области наблюдаются два слабо разделенных пика окисления, которые можно отнести к превращению катехолатного фрагмента до соответствующего о-хинона. Стоит отметить, что, скорее всего, не происходит декоординация ZnI_2 , поскольку потенциалы окисления были бы идентичны полученным ранее для (Q-Cat)SbPh₃.

Таблица 5. Потенциалы окисления комплекса **31** по данным метода ЦВА (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , $V = 0.2$ В/с, 0.15 М NBu_4ClO_4 , $c = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, относительно $Ag/AgCl/KCl(нас.)$)

Комплекс	E_{pk}^1 , В	E_{pk}^2 , В	E_{pa}^1 , В	E_{pa}^2 , В
$I_2Zn(-QCat)SbPh_3$ 31	0.43	-0.49	0.85	0.96
(Q-Cat)SbPh ₃	-0.45	-0.62	1.10	1.40

Полидентатные лиганды могут быть не только монофункциональными (ди-хиноны, диимины и т.д.), но и содержать различные по природе активные центры, например о-хиноновую группу и диазadiensовую. Именно такой лиганд был использован в нашей работе – 1-(2,6-диизопропил)-4-(2,5-ди-трет-бутилциклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен **33** (DAD-Q). Реакцией окислительного присоединения лиганда **33** DAD-Q к трифенилсурьме был получен соответствующий катехолат **34**, охарактеризованный ФХМА. Последующее присоединение йодида цинка привело к образованию гетерометаллического комплекса **35** (схема 13).

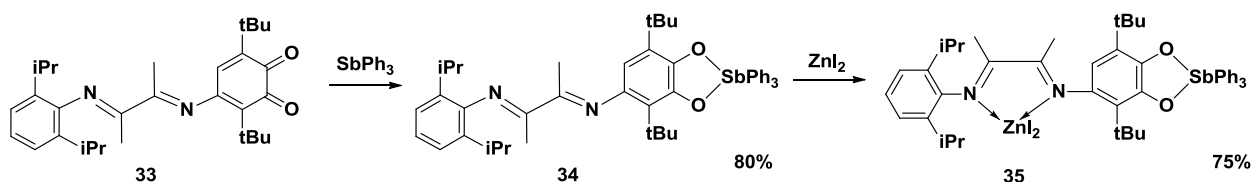


Схема 13

Согласно данным РСА (рис. 10) атом сурьмы в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении, а атом Zn - в тетраэдрическом. Плоскости двух различных замещенных фенильных колец по отношению к ДАД-фрагменту практически ортогональны.

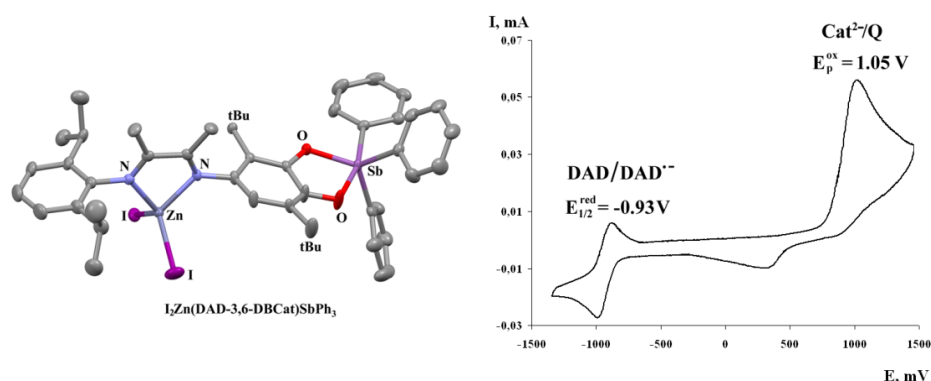


Рис. 10. Молекулярная структура по данным РСА (слева) и ЦВА (справа) комплекса **35**

Электрохимические редокс-превращения протекают по обоим центрам – в катодной области происходит одноэлектронная стадия восстановления диазидиенового фрагмента молекулы, в анодной области - двухэлектронная волна окисления катехолатного лиганда (рис. 10).

При получении медного комплекса, подобного соединению **35**, по аналогичной схеме, был выделен не продукт присоединения, а продукт окислительно-восстановительной реакции – комплекс **36** (рис. 11), охарактеризованный физико-химическими методами анализа.

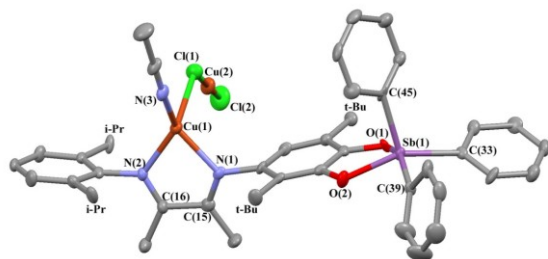


Рис. 11. Молекулярная структура комплекса **36**

ЯМР реакционной смеси показал смесь исходного хинона Q-DAD и его катехолата сурьмы. Исходя из полученных данных, мы предполагаем, что на первой стадии происходит окисление

катехолата сурьмы медью с образованием неустойчивой семихинолятной формы, распадающейся на соответствующий хинон (**33**), катехолат (**34**) и дихлорид трифенилсурьмы (Схема 14).

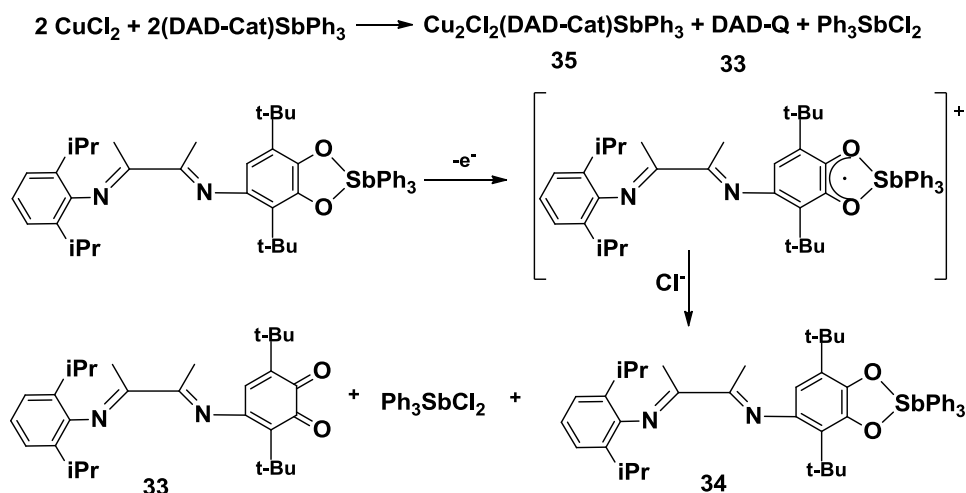


Схема 14

Выводы

1. Синтезирован широкий ряд моно- и биядерных катехолатов Sb(V) с N-донорными лигандами. Состав, строение и окислительно-восстановительные свойства полученных соединений детально установлены с применением комплекса физико-химических методов исследования.
2. Установлено, что природа N-донорного лиганда оказывает влияние на окислительно-восстановительные свойства полученных комплексов. Одни нейтральные лиганды (п-диметиламинопиридин, п-цианопиридин, DABCO) не изменяют механизм окисления, однако понижают его потенциал. В случае же 2,6-диизопропил-N-(пиридин-4-ил-метил)анилина, 4,4'-дипиридила и бис-(пиридин-4-ил)дисульфида происходит изменение механизма электрохимического окисления без существенного смещения потенциалов окисления.
3. Введение N-донорного лиганда в катехолатный комплекс сурьмы(V), проявляющий активность по отношению к молекулярному кислороду, не препятствует реакции с кислородом, но повышает энергию ВЗМО, облегчая

процесс присоединения. Присоединение кислорода в данном случае протекает с выбросом нейтрального лиганда из координационной сферы сурьмы.

4. Разработаны подходы к синтезу гетерометаллических комплексов на основе катехолатов сурьмы(V), содержащих одинаковые и разные по природе редокс-активные центры. Получены примеры гетерометаллических комплексов типов «хром-сурьма», «медь-сурьма», «цинк-сурьма» с бис-о-хиноновыми и диазациен-о-хиноновыми лигандами.

5. Установлено, что присутствующие в данных гетерометаллических комплексах редокс-активные центры различной природы являются доступными для редокс-процессов.

Список публикаций по теме диссертации

1. **Охлопкова, Л.С.** Катехолаты трифенилсурьмы(V) на основе о-хинонов – производных бензо[b][1,4]-диоксинов и –диоксепинов / А.И. Поддельский, **Л.С. Охлопкова**, И.Н. Мещерякова, Н.О. Дружков, И.В. Смолянинов, Г.К.Фукин // Координационная Химия - 2019. - Т. 45. - № 2. - С. 120–128.
2. **Okhlopkova, L.S.** Triphenylantimony(V) Catecholato Complexes with 4-(2,6-Dimethyl-phenyliminomethyl)pyridine. Structure, Redox Properties: The Influence of Pyridine Ligand / **L.S. Okhlopkova**, A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. - 2019. - V.897. - P. 32-41.
3. Фукин, Г.К. Экспериментальные и экспериментально-теоретические топологические характеристики электронной плотности в кристалле NCN-(2-пиридинкарбонитрил)-(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)-трифенилсурьмы(V) / Г.К. Фукин, Е.В. Баранов, А.В.Черкасов, Р.В. Румянцев, Е.А. Козлова, **Л.С. Охлопкова**, А.И. Поддельский // Изв. АН, Сер. хим. - 2019. - № 9. - С. 1650-1655.

4. **Okhlopkova, L.S.** New antimony(V) complexes based on 2,5-dihydroxy-3,6-di-tertbutyl-p-benzoquinone / **L.S. Okhlopkova**, A.I. Poddel'sky, M.V. Arsen'ev, I. V. Smolyaninov, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of abstracts. Russia. N. Novgorod. October 2-6. 2017. P113.
5. **Okhlopkova, L.S.** Antimony(V) bis-catecholato complexes bearing nitrogen donor linkers // **L.S. Okhlopkova**, A.I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of abstracts. Russia. N. Novgorod. October 2-6. 2017. P14.
6. **Okhlopkova, L.S.** Bi- and tetranuclear antimony(V) catecholate complexes with N-donor ligands: structure and redox-properties / **L. S. Okhlopkova**, A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // The Russian cluster of conferences on inorganic chemistry "InorgChem 2018". Abstracts reports. Russia. Astrakhan. September 17-21. 2018. P99.
7. **Okhlopkova, L.S.** Geterometallic antimony(V) catecholato complexes with diimine moiety / **L. S. Okhlopkova**, A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, N.O. Druzhkov // International conference «Organometallic Chemistry Around the World». Book of abstracts. Russia. N. Novgorod. September 16-21. 2019. P124.