Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Металлоорганической Химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

На правах рукописи

Oxenf-

ОХЛОПКОВА ЛЮДМИЛА СЕРГЕЕВНА

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

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель : доктор химических наук, профессор РАН Поддельский Андрей Игоревич

Нижний Новгород

Содержание

Введение	4
Список сокращений	10
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Катехолатные комплексы сурьмы(V)	11
1.2 Дикатехолатные комплексы сурьмы (V)	22
1.3 Взаимодействие катехолатных комплексов сурьмы(V) с кислородом	26
1.4 Смешанно-лигандные катехолатные комплексы сурьмы(V)	30
1.5 Гетерометаллические производные сурьмы(V)	32
1.6 Соединения сурьмы(V) со связью M-Sb	34
1.7 Соединения сурьмы (V) с мостиком между металлами	36
Заключение	41
Глава 2. Обсуждение результатов	
 2.1 Гомометаллические катехолатные комплексы сурьмы(V) с N-донорными лигандами 	42
2.1.1 Моноядерные катехолатные комплексы сурьмы()	42
2.1.2 Биядерные катехолатные комплексы сурьмы(V)	65
2.1.3 Квантово-химические исследования	76
2.1.4 Взаимодействие с кислородом	80
2.2 Гетерометаллические производные катехолатов сурьмы(V)	

2.2.1 Гетерометаллические производные катехолатов сурьмы(V) с монодентатными лигандами	86
2.2.2 Гетерометаллические производные катехолатов сурьмы(V) с полидентатными лигандами	103
Глава 3. Экспериментальная часть	112
3.1 Общие сведения	112
3.2 Синтез комплексов	119
Выводы	140
Список литературы	141
Список сокращений	159
Благодарности	162

Введение

<u>Актуальность</u>

элементоорганическая Современная И координационная ХИМИЯ области наиболее интенсивно развивается В 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, редоксактивные лиганды, кардинальным образом изменяющие окислительновосстановительные 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 Однако, неорганических производных сурьмы. арильные сурьмаорганические соединения менее ядовиты и весьма устойчивы на воздухе, а также толерантны к влаге, что является их неоспоримым И преимуществом. последние исследования В области химии сурьмаорганических соединений подтверждают их перспективы.

В 2005 году в ИМХ РАН было открыто обратимое присоединение катехолатными И о-амидофенолятными молекулярного кислорода комплексами сурьмы(V). На основе катехолатов сурьмы(V) созданы колориметрические и флуоресцентные датчики на фторид-ионы, а стибораны способны Соединения связывать азиды И цианиды. 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 Так. N-гетероциклических фрагментом. присутствие групп В координационной сфере сурьмы усиливает цитотоксические свойства ее а комплексы с серосодержащими лигандами (тионы соединений, 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 окислительновосстановительными. Одна из основных характеристик подобных процессов окислительно-восстановительный потенциал, значение которого определяет возможность протекания процесса, его направление и т.п. Знание зависимости редокс-потенциалов OT различных факторов позволяет прогнозировать поведение и возможности подобных систем.

Суммируя вышесказанное, нами была сформулирована <u>цель данной</u> <u>работы</u> - 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 <u>следующие задачи</u>: - Синтез моно- и биядерных катехолатных комплексов Sb(V) с нейтральными N-донорными лигандами;

- Исследование влияния природы N-донорного лиганда на окислительновосстановительные свойства полученных соединений;

- Разработка синтетических подходов и дизайн гетерометаллических соединений, содержащих катехолаты сурьмы(V), изучение их строения и редокс-свойств.

Объекты и методы исследования.

комплексы триарилсурьмы(V) с N-донорными Моно-И биядерные 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 ЭПР, УФ-видимая методы: ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯMР, спектроскопия, рентгеноструктурный анализ. циклическая вольтамперометрия, масс-спектроскопия. 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 замещенными пиридинами и бидентатными азотсодержащими лигандами. (арил = фенил, *пара*-толил).

- установлено, что природа вводимого N-донорного лиганда оказывает влияние на окислительно-восстановительный 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-3,4ил)трифенилсурьмы 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-CatSbPh₃ с йодидом цинка приводит к усилению акцепторных свойств о-хинона, в результате чего становится возможным протекание окислительно-восстановительной реакции, продуктом которой является комплекс, содержащий редоксактивный лиганд в радикальной форме.

- впервые получены и структурно охарактеризованы комплексы Zn и Cu с катехолатом трифенилсурьмы, функционализированным в 4-ом положении замещенной диазадиеновой группой.

 установлено, что в полученных гетерометаллических комплексах редоксактивные центры различной природы остаются «независимыми» и открытыми для редокс-превращений.

На защиту выносятся следующие положения:

- синтез моно - и биядерных катехолатных комплексов Sb(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.

<u>Личный вклад автора:</u>

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 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).

<u>Публикации:</u>

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.

Список сокращений

- ВЗМО высшая занятая молекулярная орбиталь
- ИК-спектроскопия инфракрасная спектроскопия
- НСМО низшая свободная молекулярная орбиталь
- РСА рентгеноструктурный анализ
- СТС сверхтонкая структура спектра
- СТВ сверхтонкое взаимодействие
- УФ-спектроскопия ультрафиолетовая спектроскопия
- ЦВА циклическая вольтамперометрия
- ЭПР электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- biPy 4,4'-дипиридил
- DFT (Density Functional Theory) теория функционала плотности
- DABCO диазобицикло[2, 2, 2]октан
- NBO (Natural Bond Orbital) теория натуральных связывающих орбиталей
- PySSPy бис-(пиридин-4-ил)-дисульфид
- p-Tol п-толил
- р-Ме₂N-Ру п-диметиламинопиридин
- р-СN-Ру п-цианопиридин
- piperaz =pip -N,N'-диэтилендиамино-1,4-диил-
- etgly -этан-1,2-диолато-

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Катехолатные комплексы сурьмы(V)

Сурьма, являясь непереходным элементом, не имеет доступных dорбиталей, в связи с чем ее химические возможности достаточно ограничены, а, следовательно, и ограничены области применения. Однако ее комбинация с редокс-активными лигандами открывает новые горизонты [1-3]. Именно способность подобных лигандов обратимо принимать и отдавать электроны позволяет реализовывать различные сочетания электронных состояний металла и лиганда, существенно расширяя диапазон окислительно-восстановительных состояний, а также изменяя стерическую загруженность и структурную жесткость комплексов.

Одним из изученных классов в координационной химии сурьмы(V) являются комплексы с о-хиноновыми лигандами. Первые сообщения о подобных соединениях появились в 70-х годах прошлого столетия [4-9]. Выделяют несколько основных синтетических метода получения таких комплексов, а именно:

- окисление металлической сурьмы различными о-хинонами [7];
- взаимодействие соединений сурьмы типа Ar₃SbX₂ (где X = галоген) с пирокатехинами в присутствии оснований (или без применения последних) [9];
- реакции триарил/триалкилстибинов с пирокатехинами и гидропероксидами [10-12];
- окислительное присоединение о-хинонов к соединениям низковалентной сурьмы [4].

Анализируя литературные данные, можно сделать вывод, что окислительное присоединение замещенных о-хинонов к металлоорганическим производным сурьмы(III) является наиболее удобным препаративным методом для катехолатов сурьмы(V), т.к. в большинстве случаев эта реакция ведет к

получению целевого продукта без образования побочных соединений и с Однако, необходимо хорошим выходом. отметить, что В целом В координационной химии катехолатов и семихинолятов большое количество комплексов было получено по реакции обмена между галогенидами переходных/непереходных металлов И катехолатными или 0семихиноновыми производными щелочных металлов или таллия(I) [13-14]. Так, авторами [15] были получены 3,6-ди-трет-бутилкатехолатрифенилсурьмы(V) и перхлороксантренкатехолат трифенилсурьмы двумя разными способами - через диталлиевое производное и через хинон

(схема 1.1).



Схема 1.1

Сравнивая результаты, авторы подтвердили эффективность реакции через соответствующий о-бензохинон как менее трудоемкую и дающую лучший выход.

В продолжение темы та же группа исследователей получила ряд стерически затрудненных катехолатов, содержащих различные электроноакцепторные и электродонорные заместители в 3,5-(3,6)-ди-третбутилкатехолатном лиганде (схема 1.2) с помощью реакций окислительного присоединения [2-3, 16-17].



Схема 1.2

Молекулярная структура (3,6-DBCat)SbPh₃ и (oxCatCl)SbPh₃была охарактеризована с помощью PCA [15]. Так, комплекс (3,6-DBCat)SbPh₃ имеет геометрию искаженной квадратной пирамиды с катехолатным лигандом в основании, в то время как геометрия координационного узла в (^{ox}Cat_{Cl})SbPh₃ меняется с квадратной пирамиды до искаженной тригональной бипирамиды (схема 1.3 вверху). В данных структурах присутствуют слабые межмолекулярные взаимодействия (схема 1.3 внизу):



Схема 1.3

в молекуле (^{ox}Cat_{Cl})SbPh₃ есть контакт между одним из атомов хлора лиганда ^{ox}Cat_{Cl} и атомом сурьмы соседней молекулы Sb...Cl 3.966(5) Å (сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и Cl 2.2+1.8=4.0Å [18]) и слабый контакт между центральными атомами сурьмы и углеродами фенильных колец соседних молекул с расстоянием Sb...C 4.120(3) Å и 4.084(4) Å

(сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и C 2.2+1.7=3.9 Å) в (3,6-DBCat)SbPh₃. Авторы делают вывод о том, что пятивалентная сурьма в подобных комплексах стремится дополнить свое координационное число до шести. Так, некоторые катехолаты были выделены из координирующих донорных растворителей (метанол, ацетонитрил) и представляли собой шестикоординационные производные, в которых на атоме сурьмы скоординирована дополнительно молекула растворителя (например, (4-MeO-3,6-DBCat)SbPh₃•CH₃OH, (4,5-(MeO)₂-3,6-DBCat)SbPh₃•CH₃CN, (4,5-(piperazine-1,4-diyl)-3,6-DBCat)SbPh₃·CH₃OH) [2-3;16].

В работе [19] авторы продолжили изучение влияния различных заместителей, функционализируя группы, связанные с центральным атомом сурьмы. В результате реакции окислительного присоединения триарилстибинов к 3,6-ди-трет-бутил-4,5-диметокси-о-бензохинону были соответствующие комплексы (схема 1.4) И изучены получены ИХ электрохимические свойства и антирадикальная активность.



Схема 1.4

Согласно данным циклической вольтамперометрии полученные соединения окисляются через две последовательные квазиобратимые стадии. Введение атомов галогена в пара-положение фенильной группы при атоме сурьмы вызывает анодные сдвиги окислительных потенциалов и стабилизирует моно- и дикатионные формы соединений, которые образуются в процессе электрохимических превращений. Также было показано, что катехолатные комплексы триарилсурьмы(V) проявляют заметную антирадикальную активность в процессе автоокисления олеиновой кислоты, их ингибирующая эффективность, зависящая от окислительно-восстановительного потенциала, составила более 80%.

В другой работе этих же авторов [20] описаны катехолаты, в которых вместо донорных метокси-групп содержатся акцепторные фторные заместители (схема 1.5), и проведено сравнение их электрохимических свойств с ранее описанными производными 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-обензохинона [21].



Схема 1.5

Было показано, что в подобных соединениях центральный атом сурьмы находится в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении. Молекулы комплексов (4,5-F₂-3,6-Cat)SbPh₃ и (4-Cl-3,6-Cat)SbPh₃ образуют 2D структуру с каналами, заполненными «гостевыми» молекулами растворителя; в случае (4,5-F₂-3,6-Cat)SbPh₃ в кристаллической ячейке на каждые шесть молекул комплекса приходится одна молекула гексана (Рис. 1.1).



Рис. 1.1 Кристаллическая ячейка комплекса (4,5-F₂-3,6-Cat)SbPh₃.

В кристаллах наблюдаются межмолекулярные взаимодействия Sb...H, которые приводят к образованию 36-атомного макроцикла [(4,5-F₂-3,6-Cat)SbPh3]₆, состоящего из шести молекул катехолата сурьмы(V) (схема 1.7).



Рисунок 1.2 Макроцикл [(4,5-F₂-3,6-Cat)SbPh₃]₆, состоящий из шести молекул (4,5-F₂-3,6-Cat)SbPh₃.

Контакты Sb...Н находятся в диапазоне 3.291-3.306 (3) Å, что близко к сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов Sb и H (3.4 Å [18]; 3.2 Å [22] и «формальное» координационное число центрального атома сурьмы возрастает до 6. Такая же ситуация наблюдалась и в случае 4-NO₂-3,6-дитрет-бутилкатехолата трифенилсурьмы(V) [23].

Электрохимическое окисление показало, что введение атомов фтора в 4-е и 5-е положения катехолатного лиганда повышает стабильность осемихинонового интермедиата, образующегося на первой стадии (схема 1.6) по сравнению с ранее изученным (4-Cl-3,6-Cat)SbPh₃ [21,24].



Сравнение потенциалов окисления позволяет сделать вывод, что атомы фтора в катехолатном лиганде ведут себя как слабые электродонорные заместители ввиду преобладания положительного мезомерного эффекта над отрицательным индуктивным. Аналогичные комплексы триарил- и триалкилсурьмы(V) на основе незамещенного 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона (схема 1.7) были описаны в публикации [25].





Окисление полученных соединений протекает в две одноэлектронные стадии, причем электроноакцепторные заместители у центрального атома сурьмы смещают потенциалы окисления соответствующих катехолатов в область И дестабилизируют монокатионные анодную интермедиаты. Электронодонорные группы, наоборот, понижают потенциал окисления первой полуволны. Изучив электрохимическое поведение приведенных комплексов, авторы расположили их в следующий ряд в соответствии со (3,6-DBCat)Sb(pзначениями первых окислительных потенциалов: $ClPh_{3} > (3,6-DBCat)Sb(p-FPh_{3}) > (3,6-DBCat)Sb(p-biPh_{3}) > (3,6-DBCat)SbPh_{3} > (3,6-DBCat)SbPh_{3}$ $(3,6-DBCat)Sb(p-Tol)_3 > (3,6-DBCat)SbCyclohex_3.$ Полученные данные существование электронного взаимодействия указывают на между катехолатным фрагментом молекулы и заместителями при атоме сурьмы, несмотря на отсутствие прямой связи.

В другой работе была получена серия комплексов следующего вида (схема 1.8) [24]:



Схема 1.8

Согласно данным рентгеноструктурного анализа комплексы (4-Cl-3,6-DBCat)Sb(o-Tol)₃, (6-Cl-3,5-DBCat)Sb(p-Tol)₃, (6-Br-3,5-DBCat)Sb(p-Tol)₃ принимают искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию.

Исследование полученных комплексов методом циклической вольтамперометрии показало, что ИХ электрохимическое окисление протекает также по редокс-активному лиганду с образованием моно- и дикатионных производных. В отличие от ранее изученных подобных комплексов, содержащих электронодонорные группы в катехолатном лиганде, и чувствительных к природе заместителей у атома сурьмы [26-27], природа заместителей при атоме сурьмы в описанных в данной статье катехолатах с электроноакцепторными группами не оказывает заметного окислительно-восстановительных влияния на значение потенциалов соответствующих комплексах триарилсурьмы(V).

В работе [2] взаимодействием фенантренхинона-9,10 с трифенилсурьмой был получен очень высокочувствительный к кислороду воздуха комплекс (фенантрен-9,10-диолато)трифенилсурьма(V) (PhenCat)SbPh₃ зеленого цвета в растворе толуола и в твердом виде. Было показано, что данный комплекс находится в равновесии с ионным комплексом $[Ph_4Sb]^+[(PhenCat)_2SbPh_2]^-$ в дегазированном растворе толуола (схема 1.9):



В комплексном анионе [(PhenCat)₂SbPh₂]⁻ фенильные группы занимают цис-положения и связи Sb-O в фенантрен-9,10-диолатных лигандах разные (2.030(3), 2.072(3) Å для одного и 2.031(3), 2.069 (3) Å для другого лиганда), что отражает транс-влияние фенильных групп. Такая же перегруппировка (4,5-(1,1,4,4-тетраметил-бутан-1,4имеет место случае И В диил)катехолато)трифенилсурьмы(V): комплекс (4,5-Cat)SbPh₃ превращается в ионный комплекс $[Ph_4Sb]^+[(4,5-Cat)_2SbPh_2]^-$, содержащий анион дифенилбис-[4,5-(1,1,4,4-тетраметил-бутан-1,4-диил)-катехолато]антимонат (схема 1.9). Необходимо отметить, что в отличие от (PhenCat)SbPh₃ превращение (4,5-Cat)SbPh₃ в его ионное производное протекает лишь в полярных растворителях (хлороформ, ацетон) и не является обратимым [28]. Образование подобных ионных комплексов продуктов диспропорционирования – встречалось и ранее в некоторых работах [29-31]. Например, дихлорид трифенилсурьмы реагирует с оксалатом серебра в толуоле с образованием анионного комплекса $[Ph_4Sb]^+$ $[(ox)_2SbPh_2]^-$ (где ox - $C_2 O_4^{2-1}$ [29].

Стоит отметить, что комплекс (4,5-Cat)SbPh₃ как в твердом состоянии, так и в растворе, стабилен на воздухе, в то время как фенантренкатехолат (PhenCat)SbPh₃ реагирует с молекулярным кислородом подобно катехолатам

трифенилсурьмы(V) с донорными группами: обратимо и с образованием спироэндопероксида (схема 1.10).



(PhenCat)SbPh₃

Схема 1.10

Был также получен аналог (4,5-Cat)SbPh₃ с алкильными заместителями у атома сурьмы - (4,5-Cat)SbEt₃ (схема 1.11), который не претерпевает перегруппировку в ионную соль типа $[Et_4Sb]^+[(4,5-Cat)_2SbEt_2]^-$ [28].



Схема 1.11

Интересные комплексы на основе 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинона, функционализированного в 6-положении пиразольной или бензимидазольной группой (схема 1.12), были представлены авторами [32].



Схема 1.12

Комплекс (6-(CH₂-OMe)-3,5-Cat)SbPh₃ (Схема 1.12, а) образует два геометрических изомера с различным расположением CH₂OMe-группы относительно плоскости катехолатного лиганда. Изомеры в кристалле связаны межмолекулярными взаимодействиями между π-системой замещенного катехолатного лиганда одной молекулы и протоном фенильной группы в апикальном положении другой.

Катехолат (6-(CH₂-Me₂Pyr)-3,5-Cat)SbPh₃ (Схема 1.12, b) был выделен шестикоординационного комплекса, В виде где на атом сурьмы скоординирована молекула воды (Схема 1.12, с). Данная структура стабилизируется внутримолекулярной водородной связью между одним из протонов воды и пиразольной группой. Производное имидазола (Схема 1.12, d), к сожалению, не удалось полностью охарактеризовать в связи с его малой растворимостью В большинстве органических растворителей. Авторы соединение предположили, что данное является координационным полимером за счет межмолекулярных взаимодействий между атомами сурьмы и азотами бензимидазольной группы.

1.2. Дикатехолатные комплексы сурьмы(V)

В 2005 году был описан первый дикатехолат трифенилсурьмы(V), полученный по реакции окислительного присоединения 4,4'-ди-(3-метил-6-трет-бутил-о-бензохинона) Q-Q к трифенилстибину в молярном соотношении 1:2 (Схема 1.13) [15].



Схема 1.13

Позже были получены производные триэтил- и триметилсурьмы этого же хинона Q-Q [36]. Комплексы имеют неплоское строение: двугранный угол между катехолатными плоскостями равен 74.3° для Et₃Sb(Cat-Cat)SbEt₃ [36], 82.6 и 79.9° для двух кристаллографически независимых молекул Ph₃Sb(Cat-Cat)SbPh₃ [15, 36], а оба атома сурьмы находятся в искаженном квадратно-Ta окружении. же пирамидальном самая реакция В эквимолярном соотношении Q-Q и Ph₃Sb дает моноядерный хинонокатехолат (Q-Cat)SbPh₃, который также может быть синтезирован по реакции обмена между дикатехолатом Ph₃Sb(Cat-Cat)SbPh₃ и ди-о-хиноном Q-Q (схема 1.14) [15, 36].



Схема 1.14

Моноядерное производное триметилсурьмы(V) (Q-Cat)SbMe₃ также можно получить путем окисления соответствующего биядерного производного с (схема 1.14) [36]. В кислородом воздуха целом дикатехолаты менее стабильны, чем аналогичный триалкилсурьмы(V) комплекс трифенилсурьмы(V): они легко окисляются до семихинон-катехолата [(SQ-Cat)SbR₃]⁻ или хинон-катехолата (Q-Cat)SbR₃. Интересно, что облучение толуольного раствора хинон-катехолата (Q-Cat)SbPh₃ светом с длиной волны 546 нм (полоса поглощения с $\lambda_{max} = 546$ нм представлена в УФ-видимом спектре (Q-Cat)SbPh₃) вызывает встречную реакцию, приводящую к образованию ди-о-хинона Q-Q и дикатехолата Ph₃Sb(Cat-Cat)SbPh₃ (схема 1.15) [37].

2 (Q-Cat)SbPh₃
$$\xrightarrow{hv (546 \text{ nm})}_{\text{toluene}}$$
 Q-Q + Ph₃Sb(Cat-Cat)SbPh₃

Схема 1.15

После прекращения облучения, образовавшиеся продукты снова реагируют с образованием исходного хинонкатехолата (Q-Cat)SbPh₃.

Необычный монокатехолатный комплекс (Q-TTF-Cat)SbPh₃, содержащий редокс-активные лиганды различной природы, был получен по реакции между 4,4',7,7'-тетра-трет-бутил-2,2'-би(1,3-бензодитиалиден)-5,5',6,6'-тетраоном (ди-о-хинон с тетратиафульваленовым мостиком Q-TTF-Q) и трифенилстибином в молярном соотношении 1:1 (схема 1.16) [38].



Схема 1.16

Было показано, что в монокатехолатах - производных ди-о-хинонов, охиноновая часть сохраняет все особенности и реакционную способность охинонов. Однако не все ди-о-хиноны дают моноядерные комплексы со стибинами. Реакция трифенилстибина с ди-о-хиноном Q-CH=CH-Q, содержащим этиленовый мостик, дает исключительно бис-катехолат Ph₃Sb(Cat-CH=CH-Cat)SbPh₃ независимо от соотношения реагентов (1:1 или 2:1) (схема 1.17) [39].



Схема 1.17

Оба атома сурьмы В данном комплексе находятся искаженном В тетрагонально-пирамидальном окружении; два атома кислорода катехолатного лиганда и два из трех фенильных атомов углерода образуют основание пирамиды. Плоскости катехолатных лигандов в (Cat)SbPh₃фрагментах оказались почти копланарными, а относительно них плоскость, образованная этиленовым мостиком, повернута на 47.13(5)°. Комплекс $Ph_3Sb(Cat-CH = CH = Cat)SbPh_3$ стабилен на воздухе как в твердом состоянии, так и в растворе.

Позже группа Арсеньева реакцией алкилирования 3,5-ди-трет-бутил-6метоксиметилирокатехина 1,3,5-триметоксибензолом с последующим окислением получила новый стерически затрудненный ди-о-хинон, из которого был синтезирован бис-катехолат трифенилсурьмы(V) (схема 1.18) [40].



Схема 1.18

Данный комплекс был выделен в виде сольвата, в котором на один из атомов сурьмы скоординирована молекула воды. Из-за наличия последней бис-катехолат образует димер за счет межмолекулярных водородных связей.

1.3. Взаимодействие катехолатных комплексов сурьмы(V) с кислородом

Одной из главных особенностей редокс-активных лигандов является их способность изменять степень окисления, находясь в координационной сфере металла. Такое свойство катехолатных лигандов существенно расширяет реакционные возможности в первую очередь комплексов непереходных металлов, для которых становятся возможными реакции типа окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. В 2005-2006 годах Поддельский А.И. с коллегами показали, что оамидофенолятные и катехолатные комплексы сурьмы(V) имитируют реакционную способность переходных металлов, обратимо присоединяя молекулярный кислород [1,2]. Так, катехолаты трифенилсурьмы(V) с электронодонорными заместителями способны связывать кислород с образованием циклических спироэндопероксидов (схема 1.19):



Схема 1.19

Данный процесс протекает при комнатной температуре с образованием пятичленного триоксастиболанового цикла. В результате реакции катехолатный лиганд теряет ароматичность, один из атомов углерода группы C-O исходного катехолатного лиганда становится sp²гибридизованным, а другая связь С-О приобретает двойной характер, но сохраняет координацию с атомом сурьмы.

Согласно предложенному механизму, ключевой этап одноэлектронное окисление дианионного катехолатного лиганда в анионрадикал - о-семихинолят с молекулярным кислородом. В этом случае активность катехолатного комплекса сурьмы зависит от первого потенциала окисления катехолата (схема 1.20).



Схема 1.20

Введение различных заместителей в редокс-активный лиганд приводит перехода электрохимического "катехолатк сдвигу потенциала семихинолят", Так способствуя или препятствуя его окислению. окислительный потенциал Е_{1/2} первого редокс-перехода изменяется в диапазоне от 0.65 В для катехолата (4,5-(MeO)₂-3,6-DBCat)SbPh₃ до 0.89 В для (3,6-DBCat)SbPh₃ и 1.16 В для (4-NO₂-3,6-DBCat)SbPh₃ (данные приводятся относительно Ag/AgCl/КСl (насыщ.)) [3,17,33]. Установлено, что катехолаты трифенилсурьмы(V) с различными донорно-акцепторными группами в редокс-активном лиганде имеют различную активность по отношению к O_2 . Комплексы с акцепторными группами (галоиды, NO_2) не реагируют с O₂ [17,33]. Введение слабых электронодонорных групп, таких как морфолин, замещенный пиперазин (см. схему 1.2) в катехолатный появлению реакции лиганд приводит К между соответствующим комплексом трифенилсурьмы(V) и O₂, степень конверсии варьируется в пределах 25-37 %. Катехолаты, содержащие сильные донорные заместители (например, метокси-группа), образуют спироэндопероксиды с выходом более 90 % [2]. В комплексах (4-MeO-3,6-DBCat)SbPh3 или (4,5-(MeO)2-3,6-DBCat)SbPh₃ пероксофрагмент -О-О- находится в пара-положении по отношению к донорной группе, в то время как в катехолатах со слабыми донорными группами наблюдается образование пара- и мета-изомеров (схема 1.21) [3].



Схема 1.21

Реакция связывания молекулярного обратима кислорода И элиминирование кислорода (при нагревании или удалении воздуха путем дегазирования раствора спироэндопероксида) приводит к образованию исходных катехолатов. Было также показано, что изменение окислительновостановительных потенциалов катехолатных комплексов cvpьмы(V)возможно посредством вариации заместителей у атома сурьмы. Так, в ряду $(3,6-DBCat)Sb(p-F-Ph)_3$, $(3,6-DBCat)SbPh_3$, $(3,6-DBCat)Sb(p-Tol)_3$ первые потенциалы окисления изменяются следующим образом 0.904, 0.888, 0.838 В (в CH_2Cl_2 относительно Ag/AgCl/KCl(насыщ.)) и, следовательно, не один из приведенных комплексов не вступает в реакцию с кислородом [19].

В случае биядерных катехолатов только комплекс с пиперазиновым мостиком Ph₃Sb(Cat-piperazine-Cat)SbPh₃ (схема 1.22)



Схема 1.22

подвергается воздействию воздуха и ведет себя как одноядерные катехолаты со слабыми донорными группами [3], образуя продукты молекулярного связывания с кислородом - моно- и бис-спироэндопероксиды.

Группа Фукина установила электронные (E_{B3MO}) и стерические (Gпараметр) критерии, позволяющие объяснить активность либо инертность катехолатных комплексов сурьмы(V) по отношению к кислороду [34-35]. Так, было определено граничное значение энергии B3MO (E_{взмо}=5.06 эВ), выше которого комплекс проявляет активность по отношению К молекулярному кислороду. Поскольку стерический фактор также накладывает ограничения на возможность взаимодействия с кислородом, то было показано, что лишь комплексы, имеющие G-параметр не более 90%, способны вступать в реакцию с О2 с присоединением кислорода и образованием спироэндопероксидов.

1.4. Смешанно-лигандные катехолатные комплексы сурьмы(V)

Пятикоординационные производные сурьмы в отсутствие сильных стерических препятствий стремятся дополнить координационное число до шести за счет межмолекулярных взаимодействий или дополнительных нейтральных лигандов. В работе [41] описывается координационное соединение 3,6-ди-трет-бутилкатехолата трифенилсурьмы(V) с 5-(2,6-диметилфенил)-3-(4-пиридил)-1-фенилформазаном (Схема 1.23).



Схема 1.23

Необходимо отметить, что это первое упоминание о катехолатных комплексах Sb(V) с нейтральными N-донорными лигандами. В полученном соединении атом сурьмы находится в искаженном октаэдрическом окружении. Анализ электрохимических данных показал, что координация нейтрального формазанового лиганда приводит к образованию различных редокс-форм комплекса, существование которых обусловлено редокссистемами не только катехолат-о-семихинон-о-хинон, но и формазантетразолиевая соль. Методом ЦВА также установлено, что первичным окисления/восстановления является формазановый фрагмент. центром Модификация структуры последнего в результате электрохимического окисления до соответствующего катиона тетразолия оказывает влияние на фрагмента, механизм окисления катехолатного включающий одну двухэлектронную стадию.

Было исследовано взаимодействие катехолатов трифенилсурьмы(V) с различными солями тетраалкиламмония (бромиды, иодиды, гидроксиданионы) в среде ацетонитрила и были синтезированы комплексы вида $[R_4N]^+[(Cat)SbPh_3X]^-$ (Схема 1.24) [42]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{A} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A}$$

R=3.6-Bu^t₂, R'=Et, X=Br R=3.6-Bu^t₂, R'=Et, X=I R=3.6-Bu^t₂, R'=Bu, X=OH R=4.5-CMe₂(CH₂)₂CMe₂, R'=Et, X=Br R=3.6-Cl₂; 4.5-O₂C₆Cl₄, R'=Et, X=Br R=3.6-Bu^t₂; 4.5-(MeO)₂, R'=Et, X=Br

Схема 1.24

Было показано, что электрохимическое окисление полученных ионных производных протекает легче, чем исходных катехолатов (смещение электродного потенциала для первого редокс-процесса составляет 0.21-0.53 В). Координация с бромид-анионом приводит к стабилизации окисленных $[(SQ)SbPh_3X]^0$ $[(Q)SbPh_3X]^+$ (SQ комплексов И форм И Q — 0бензосемихиноновая и о-бензохиноновая формы редокс-активного лиганда соответственно).

1.5. Гетерометаллические производные сурьмы(V)

Гетерометаллические комплексные соединения интересны тем, что различные металлические центры, расположенные В комплексном либо непосредственной близости, соединении В либо разделенные мостиковым лигандом, обеспечивающим определенным возможность делокализации электронной плотности, заряда, электронных и спиновых обменных взаимодействий, ΜΟΓΥΤ демонстрировать совместное И синергетическое влияние на химические свойства. В результате химические свойства и пути реакционной способности таких гетерометаллических соединений часто значительно отличаются от тех, которыми комплекс каждого компонентного металла обладает индивидуально.

В природе ферменты, активные участки которых содержат несколько металлических центров, часто ответственны за химические трансформации, требующие переноса одного или нескольких электронов, и участвуют в таких важных процессах как окисление, восстановление, гидролиз и др. Например, окисление воды с помощью Фотосистемы II [43] (Photosystem II, Puc.1.3(a)),



Рис.1.3 Гетерометаллические фрагменты Фотосистемы II (а) и

молекулы Цитохрома С (б)

восстановление O_2 с помощью цитохромоксидазы [44] (Рис. 1.3(б)) или фиксация N_2 [45] (Рис. 1.4(а)), диспропорционирование супероксид-анионрадикала в кислород и пероксид водорода под влиянием антиоксидантного фермента Супероксиддисмутаза [46] (Рис. 1.4(б)), гидролиз сложных эфиров фосфорной кислоты фосфатазами [47] и др.



Рис.1.4 Гетерометаллический фрагмент молекулы Нитрогеназы (а) и Супероксиддисмутазы (б)

Большой интерес ко многим химическим процессам, осуществляемым с помощью гетерометаллических ферментов, для использования в различных областях от каталитического синтеза топливных элементов до захвата и хранения солнечной вызывает многочисленные энергии, попытки имитировать как структуру, так и функцию этих гетерометаллических ферментов [48-60]. При этом большое внимание уделяется изучению взаимодействия между различными металлами и металлсодержащими фрагментами органическими В синтетических гетерометаллических комплексах и тому, как эти взаимодействия влияют на электронное строение, редокс-активные свойства, перенос электронов и химическую реакционную способность [51,59-60].

Анализ литературы показывает, что сообщений о гетерометаллических производных Sb(III) очень много [61-69], что нельзя сказать о комплексах сурьмы в высшей степени окисления. Условно все описанные соединения можно разделить на две группы – комплексы, содержащие связь M-Sb и когда два металлических центра разделены органическим мостиком. Поскольку в данной работе идет речь о производных пятивалентной сурьмы, то и в литературном обзоре будут рассмотрены гетерометаллические соединения Sb(V).

1.5.1. Соединения сурьмы(V) со связью M-Sb

Сурьма в высшей степени окисления представляет собой достаточно сильную кислоту Льюиса и за счет обратного донирования способна образовывать комплексы с переходными металлами [66,70-74].

В 1982 году Малиш (Malisch) получил комплекс, содержащий связь Mo-Sb, окислением соответствующего стибида бромом (Схема 1.25) [75].



Комплекс неустойчив и в результате расщепления связи Sb-Mo со временем разлагается на галогеновые производные двух металлов. Позже была синтезирована серия комплексов вида [76-80] (Схема 1.26).



Схема 1.26

Согласно данным рентгеноструктурного анализа атом сурьмы находится в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении с атомом переходного металлом в апикальной позиции. Связь металл-сурьма сильно поляризована.

Авторы показали, что стибиновые лиганды способны подвергаться двухэлектронным редокс-превращениям в координационной сфере переходного металла [81], в результате чего были получены стиборановые комплексы золота (Схема 1.27).



Схема 1.27

В полученных соединениях атом сурьмы шестикоординационный, а атом золота находится в плоскоквадратном окружении. Согласно NBO-расчетам связь Sb-Au ковалентная с преимущественно орбитальным вкладом атома золота.

Позже та же исследовательская группа синтезировала подобный комплекс (Схема 1.28), свойства, и поведение которого позволяет рассматривать его как платформу для создания колориметрического датчика на фторид-ионы [82].



Схема 1.28

Сходный платиновый комплекс с тетрадентатным лигандом (о-(Ph₂P)C₆H₄)₃Sb (Схема 1.29) был описан в работе [83].



Схема 1.29

Оба металлических центра находятся в тригонально-бипирамидальном окружении. Было показано, что атомы хлора при металлических центрах

способны ступенчато замещаться на фторид- и цианид-анионы, при этом происходит ослабление связи Sb-Pt и ее поляризация.

1.5.2. Соединения сурьмы(V) с мостиком между металлами

О гетерометаллических производных сурьмы, в которых два металлических центра разделены органическим мостиком, в литературе крайне мало сведений. Так, В работах [38,84] описана серия гетерометаллических комплексов сурьмы(V) на основе 4,4'-ди-(3-метил-6трет-бутил-о-бензохинона) – (Q-Cat)SbPh₃ и с тетратиафульваленовым мостиком видов $L_nM(SQ-Cat)SbPh_3$, где $L_nM = Ph_3Sn; Tl(I); (Ph_3P)_2Cu(I);$ (dppfc)Cu(I); Li; Mn(CO)₄, $(CO)_3(Ph_3P)Mn;$ $(CO)_2(Ph_3P)_2Mn;$ $(CO)_4Re;$ (CO)₃(Ph₃P)Re; (CO)₃(Ph₃As)Re; Cp₂Co или L_nM(Cat-Cat)SbPh₃ [84] и L_nM(SQ-TTF-Cat)SbPh₃, где $L_nM = Ph_3Sn$; Tl (I); (Ph₃P)₂Cu(I); Na; Li; Mn(CO)₄, (CO)₃(Ph₃P)Mn [38] (Схема 1.30).



Схема 1.30

Однако все приведенные комплексы были получены в растворе и изучены лишь методом ЭПР, что подтверждает возможность их образования, но более глубоких знаний о свойствах и структурных особенностях не дает.

Есть несколько работ, в которых описаны комплексы сурьмы(V) с различными производными ферроцена, интерес к которым обусловлен
широкой фармакологической активностью составляющих их металлофрагментов.

Так, исследовательской группой Ли (Jin-Shan Li) была синтезирована серия ферроценкарбоксилатов триарилсурьмы(V) с общей формулой $(C_5H_5FeC_5H_4CO_2)_nSbAr_{(5-n)}$, где (n = 1, 2; Ar = C_6H_5 , 4-CH₃ C_6H_4 , 3-CH₃ C_6H_4 , 2-CH₃ C_6H_4 , 4-ClC₆ H_4 , 4-FC₆ H_4) [85]. Было обнаружено, что в случае производного трифенилсурьмы между обоими карбоксилатными атомами кислорода и сурьмой присутствуют сильные вторичные взаимодействия (длины связей С-О практически идентичны), приводящие к изменению геометрического окружения атома сурьмы с тригональной бипирамиды до октаэдрического (Рис. 1.5).



Рис. 1.5 Кристаллическая структура (C₅H₅FeC₅H₄CO₂)SbPh₄ [85].

В других комплексах этой серии геометрия атома сурьмы может быть описана как искаженная пятиугольная бипирамида, с плоскостью, образованной четырьмя атомами кислорода и одной из замещенных фенильных групп (Рис. 1.6).



Рис. 1.6 Кристаллическая структура (C₅H₅FeC₅H₄CO₂)₂Sb(p-Tol)₃ [85].

Необходимо отметить увеличение расстояния между карбонильными атомами кислорода и атомом сурьмы в случае замещенных фенильных фрагментов.

По аналогичной реакции (Схема 1.31) были получены производные 3ферроцинилакриловой кислоты [86] (Рис.1.7).







Рис. 1.7 Кристаллическая структура (C₅H₅FeC₅H₄ CH=CHCO₂)SbPh₄ [86].

Строение полученных комплексов аналогично вышеописанным карбоксилатным производным ферроцена.

Дихлорид трифенилсурьмы(V) взаимодействует с ацетилферроценоксимом в молярном соотношении 1:2 (Схема 1.32) с образованием соответствующего комплекса [87].

 $\underbrace{Fe}_{\text{Fe}} + Ph_3SbCl_2 \xrightarrow{CH_3ONa} (C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)NO)_2SbPh_3$

Схема 1.32

Согласно данным РСА, комплекс имеет геометрию тригональной бипирамиды, основание которой образовано углеродами фенильных заместителей, а кислороды оксимной группы находятся в апикальных положениях (Рис.1.8).



Рис. 1.8 Кристаллическая структура ($C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)NO)_2SbPh_3$ [87].

В кристалле за счет межмолекулярных С-Н...*т* взаимодействий между ферроценовыми фрагментами формируется одномерная цепь.

Подобной реакцией были синтезированы ферроцинилбензоаты триарилсурьмы(V) (Схема 1.33) [88].



Схема 1.33

Атом сурьмы находится в тригональном бипирамидальном окружении, ферроценовые фрагменты расположены в транс-положении по отношению к плоскости пирамиды.

Комбинация ферроцена с лигандом хиноидного типа позволила получить интересный комплекс трифенилсурьмы(V) (Схема 1.34) [89].



Схема 1.34

Авторами было показано, что в зависимости от растворителя меняется соотношение основного и побочного продукта. Так, в толуоле основным продуктом является "классический" катехолат трифенилсурьмы(V) (Fc-L-Cat)SbPh₃, в то время как в тетрагидрофуране – цвиттерионный комплекс (Fc-LH-Cat)SbPh₃Br, в котором фрагмент [(Cat)SbPh₃Br]⁻ с катехолатным лигандом имеет формальный отрицательный заряд и связан с ферроценильной группой посредством катиона -CH=N(H)⁺-N=CH-.

1.6. Заключение

Из анализа литературных данных следует, что по химии катехолатных комплексов сурьмы(V) за последнее десятилетие накоплен обширный материал, позволяющий рассматривать их как весьма перспективные объекты с точки зрения фундаментального и прикладного аспектов науки (обратимое присоединение кислорода, антиоксиданты, антипаразитарные И противоопухолевые средства, реагенты в тоноком химическом синтезе и мн.др.). Было установлено, что варьирование заместителей в редоксактивном лиганде позволяет существенно изменять диапазон окислительносвойств восстановительных комплексов, что дает потенциальную границы возможность В значительной степени расширить редоксучастием данных соединений. Однако, превращений с сведения 0 за счет введения N-донорных комплексах, полученных лигандов В координационное окружение сурьмы(V) и их свойствах крайне скудны.

Информация о гетерометаллических соединениях сурьмы(V), где металлические центры разделены органическим мостиком, ограничена по сути данными лишь о ферроцинильных производных. Таким образом, изучение влияния дополнительных металлсодержащих лигандов на молекулярное, электронное строение и окислительно-восстановительные свойства катехолатов триорганилсурьмы(V) представляет несомненный интерес.

Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 2.1 Гомометаллические катехолатные комплексы сурьмы(V) с N-донорными лигандами

2.1.1 Моноядерные катехолатные комплексы сурьмы(V)

Некоторые из соединений сурьмы(III/V) являются компонентами металлсодержащих лекарственных препаратов, которые уже длительное В клинической практике. Координационные время используются И металлорганические соединения сурьмы обладают широким спектром фармакологической активности, что обуславливает постоянный интерес к ним [90-94]. Было установлено, что биологическая активность комплексов сурьмы(V) существенно зависит от типа лигандов, входящих в состав комплексов. Так, наиболее действенными против некоторых видов рака крови являются серосодержащие лиганды, а вот наличие галогенов в координационной сфере сурьмы оказывает нейтральное, а порой и Bo влияние. негативное многих лекарственных препаратах фармакологической активностью обладают гетероциклические группы. В случае сурьмаорганических соединений введение N-гетероциклических групп также демонстрирует положительную динамику в сравнении с кислородсодержащими лигандами [94]. Ранее было показано, что катехолаты сурьмы(V) проявляют антирадикальную и биологическую активность [95-96]. При этом введение различных дополнительных нейтральных лигандов в комплексы сурьмы может привести не только к смещению потенциалов окисления редокс-активного лиганда в катодную или анодную область в зависимости от природы дополнительного лиганда, но и полностью изменить механизм редокс-переходов, что приведет к существенному изменению поведения соответствующих комплексов в различных биохимических процессах (напр., перехват свободных радикалов, процесс перекисного окисления липидов, и др.). В данной главе мы представляем результаты

исследований молекулярного и электронного строения и особенностей редокс-поведения катехолатов сурьмы(V) с N-донорными дополнительными лигандами.

Как было показано выше, сурьма в высшей степени окисления стремится к шестикоординационному окружению. Это происходит либо за счет межмолекулярных взаимодействий, либо за счет координации молекул растворителя. Однако, данный процесс можно направленно регулировать, вводя в реакции дополнительные донорные лиганды. Взаимодействие (3,6ди-трет-бутилкатехолато)трифенил- или три-п-толилсурьмы(V), (4,5-(N,N'диэтилендиамино)-3,6-ди-трет-бутилкатехолато)трифенилсурьмы(V) и (4,5дихлор-3,6-ди-трет-бутилкатехолато)трифенилсурьмы(V) С Пдиметиламинопиридином в толуоле приводит к координации пиридиновой нейтрального образованием группы лиганда на атом сурьмы С соответствующих продуктов 1-4 (схема 2.1).



Схема 2.1

Соединения 1-4 были выделены в индивидуальном состоянии кристаллизацией непосредственно из реакционных смесей практически с количественным выходом и 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. В ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1580-1380 см⁻¹, характерные для ароматических C=C и C = N связей [97], в области 1200-1000 см⁻¹ - для одинарных C-O и C-N

связей. ИК спектры также содержат наборы полос колебаний других функциональных групп, входящих в состав комплексов: валентные колебания связей Sb-C_{Ph} в области 510-450 см⁻¹, Sb-O - 620-650 см⁻¹, деформационных колебания Sb-Ph₃ - при 940-690 см⁻¹.

Все комплексы **1-4** стабильны при обычных условиях и устойчивы к кислороду воздуха в твердом виде. Молекулярное строение (3,6-DBCat)SbPh₃·p-Me₂N-Py (**1**) и (4,5-piperaz-3,6-DBCat)SbPh₃·p-Me₂N-Py (**2**) установлено с помощью PCA (Puc. 2.1).



Рис. 2.1. Молекулярное строение комплексов 1 (слева) и 2 (справа) в кристаллическом состоянии. Водородные атомы и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны (тепловые эллипсоиды 50% вероятности).

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (°) в 1: Sb(1)-O(1) 2.042(9), Sb(1)-O(2) 2.045(9), Sb(1)-C(34) 2.147(12), Sb(1)-C(28) 2.156(13), Sb(1)-C(22) 2.160(12), Sb(1)-N(1) 2.343(11), O(1)-C(1) 1.360(15), O(2)-C(2) 1.357(14), O(1)-Sb(1)-O(2) 79.51(3), O(1)-Sb(1)-C(34) 164.59(4), O(2)-Sb(1)-C(34) 87.07(4), O(1)-Sb(1)-C(28) 91.12(4), O(2)-Sb(1)-C(28) 94.78(4), C(34)-Sb(1)-C(28) 97.57(5), O(1)-Sb(1)-C(22) 86.90(4), O(2)-Sb(1)-C(22) 161.86(4), C(34)-Sb(1)-C(22) 104.45(5), C(28)-Sb(1)-C(22) 97.47(5), O(1)-Sb(1)-N(1) 82.28(4), O(2)-Sb(1)-N(1) 80.07(4), C(34)-Sb(1)-N(1) 88.02(4), C(28)-Sb(1)-N(1) 172.25(4), C(22)-Sb(1)-N(1) 86.28(4), C(1)-O(1)-Sb(1) 113.72(7), C(2)-O(2)-Sb(1) 13.59(7).

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (°) в **2**: Sb(1)-O(1) 2.033(9), Sb(1)-O(2) 2.034(9), Sb(1)-N(3) 2.413(12), Sb(1)-C(32) 2.146(13), Sb(1)-C(26) 2.146(13), Sb(1)-C(38) 2.151(13), O(1)-C(1) 1.355(15), O(2)-C(2) 1.354(15), O(1)-Sb(1)-O(2) 78.95(4), O(1)-Sb(1)-C(32) 162.65(4), O(2)-Sb(1)-C(32) 87.75(4), O(1)-Sb(1)-C(26) 93.35(4), O(2)-Sb(1)-C(26) 94.68(4), C(32)-Sb(1)-C(26) 98.85(5), O(1)-Sb(1)-C(38) 88.30(4), O(2)-Sb(1)-C(38) 161.42(4), C(32)-Sb(1)-C(38) 101.69(5), C(26)-Sb(1)-C(38) 99.56(5), O(1)-Sb(1)-N(3) 79.58(4), O(2)-Sb(1)-N(3) 80.15(4), C(32)-Sb(1)-N(3) 87.25(4), C(26)-Sb(1)-N(3) 171.89(4), C(38)-Sb(1)-N(3) 84.31(4), C(1)-O(1)-Sb(1) 115.17(8), C(2)-O(2)-Sb(1) 114.89(8).

ячейке обоих В кристаллической комплексов находятся лве независимые молекулы. Катехолатный фрагмент и две фенильные группы лежат в основании искаженного октаэдра, а третья фенильная группа и Nдонорный заместитель – в апикальных положениях. Атом сурьмы выходит из плоскости основания октаэдра на 0.202 Å (1) и на 0.251 Å (2), отклоняясь от донорного лиганда. Углы между нейтрального экваториальными И аксиальным заместителями лежат в интервале значений 79.58(4)°-104.45(5)°, а между аксиальными 171.89(4)°-172.25(4)°. Сумма углов O-Sb-O, O-Sb-Ph и Ph-Sb-Ph в экваториальной плоскости комплекса 1 равна 357.93°, а комплекса 2 – 356.69°. Пятичленный цикл SbOOCC в обоих комплексах практически плоский, угол перегиба по линии О...О по отношению к плоскости катехолатного лиганда составляет 3.98° в комплексе 1 и 1.05° в комплексе 2. Длины связи С(1)-О(1), С(2)-О(2) в обоих соединениях характерны для катехолатной формы *о*-хинонового лиганда (1.33 - 1.39 Å [98-101]) и равны 1.359(15) Å, 1.357(14) Å и 1.355(15) Å, 1.354(1) Å, соответственно. Расстояния Sb-O (Sb(1)-O(1) и Sb(1)-O(2)) в комплексе 1 составляют 2.042(9) Å и 2.045(9) Å, в комплексе 2 – 2.033(9) Å и 2.034(9) Å. Расстояния Sb-C лежат в интервале значений 2.146(12)-2.159(13) А. Длины связей Sb...N составляют 2.343(11) Å и 2.413(12) Å, соответствуют величине донорноакцепторной связи сурьма-азот и являются типичными для подобных соединений [41].

Необходимо отметить, что в рамках данной работы впервые был получен комплекс трифенилсурьмы(V) с 4,5-ди-хлор-3,6-ди-трет-бутилкатехолатным лигандом (5), содержащим электроноакцепторные заместители хлора в ароматическом кольце катехолатного лиганда. Комплекс 5 выделяли из смеси гексан-толуол (2:1) в виде желто-оранжевых кристаллов. Строение данного соединения было установлено рядом физико-химических методов анализа. Согласно данным рентгеноструктурного анализа в кристаллическом состоянии в молекуле комплекса атом сурьмы находится в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении, геометрические характеристики

комплекса близки к характеристикам ранее полученных катехолатов с тетрагонально-пирамидальной геометрией (Рис.2.2) [23].



Рис. 2.2. Молекулярная строение комплекса (4,5-Cl₂-DBCat)SbPh₃ **5** (тепловые эллипсоиды 30% вероятности). Водородные атомы не показаны.

Интересно отметить, что в кристалле **5** за счет межмолекулярного взаимодействия между одним из атомов хлора катехолатного лиганда одной молекулы и центральным атомом сурьмы другой молекулы наблюдается формирование 1D полимерной структуры (Рис.2.3).



Рис. 2.3 Межмолекулярные взаимодействия Sb (1)...Cl (2) в 1D координационном полимере (фенилы, атомы водорода, метильные группы трет.бутильных заместителей не показаны).

Данный катехолат 5 стабилен в таких растворителях как толуол, бензол, однако он подвергается перегруппировке при длительном нагревании в полярных растворителях, таких как ацетонитрил с образованием ионного производного $[Ph_4Sb]^+[(4,5-Cl_2-3,6-DBCat)_2SbPh_2]^-$ (6), состоящего из катиона тетрафенилстибония(V) и аниона бис-катехолата дифенилсурьмы(V) (Схема 2.2).



Схема 2.2

Для полученного ионного производного **6** выполнен рентгеноструктурный анализ (Рис. 2.4.).



Рис. 2.4. Молекулярное строение комплекса 6 (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода не показаны.

Атом Sb(1) в комплексном анионе $[(4,5-Cl_2-3,6-DBCat)_2SbPh_2]^{-}$ находится в искаженном октаэдрическом окружении, а Sb(2) в катионе $[Ph_4Sb]^+$ - в тетраэдрическом. Геометрические характеристики O,O'хелатирующих лигандов типичны для катехолатов [15,25]. Следует отметить, что образование $[R_4Sb]^+$ катионов и антимонат-анионов типично для пятивалентной сурьмы и является известным в литературе фактом [29-31]. Данный процесс протекает в полярных растворителях, которые способствуют образованию ионных соединений, стабилизируя их.

Электрохимические превращения комплексов **1-5** были исследованы методом циклической вольтамперометрии в растворе хлористого метилена. Полученные значения электродных потенциалов комплексов практически не

зависят от материала электрода. Соответствующие электрохимические характеристики приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Электрохимические потенциалы комплексов 1-5 по данным метода ЦВА (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , V=0.2 B/c, 0.1 M NBu₄ClO₄, C=3·10⁻³ моль/л, Ar, отн. Ag/AgCl/KCl(нас.)).

Соединение	E^{1}_{pa} , B	n	E^2_{pa} , B	E^{3}_{pa} , B
(3,6-DBCat)SbPh ₃	0.96	1	1.40	-
(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃	0.76	1	1.23	1.48
5 (4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃	1.03	1	1.33	-
1 (3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)	0.75	1	0.96	-
2 (4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)	0.63	1	0.81	1.49
3 (4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)	0.85	1	1.02	-
4 $(3,6-DBCat)Sb(p-Tol)_3 \cdot (p-Me_2N-Py)$	0.74	1	0.93	-

 E^{1}_{pa} – потенциал пика первого анодного процесса; n – число электронов первой анодной стадии относительно стандарта – ферроцена; E^{2} ра – потенциал пика второго процесса окисления; E^{3}_{pa} – потенциал пика третьего процесса окисления

Ранее исследованные катехолатные производные характеризуются катехолат/о-бензосемихинон, редокс-переходами: двумя 0бензосемихинон/о-бензохинон. Окисление исходных катехолатов трифенилсурьмы(V) протекает через две последовательные одноэлектронные окисления, первая из которых обратимая, вторая - необратимая стадии [21,33]. Введение молекулу комплекса пиридина донорной В С диметиламинной группой в пара-положении не изменяет механизм электроокисления комплексов (Схема 2.3).



Схема 2.3

Для всех комплексов происходит существенный сдвиг обоих потенциалов окисления в катодную область. При расширении диапазона развертки потенциала до 1.8 В не наблюдается дополнительных редокс-переходов. Необходимо отметить, что комплексы 1 и 4 окисляются практически при одних и тех же значениях, т.е. замена фенильных групп на п-толильные не оказывает существенного влияния на окислительно-восстановительные свойства. Для комплекса 3 первый редокс-переход квазиобратимый, что связано с наличием электроноакцептоных атомов хлора в катехолатном лиганде, которые стабилизируют образующийся монокатион в ходе первой волны окисления. Однако наличие на обратной ветви ЦВА пика при -0.34 В указывает на низкую стабильность генерируемого монокатиона и быстрое протекание химической реакции в растворе, приводящей к продукту, пик восстановления которого регистрируется на ЦВА кривой. Особенности вольтамперограммы комплекса 2 - практически исчезает второй пик окисления исходного комплекса при 1.23 В и фиксируется новый анодный пик при 0.81 В. Третий анодный пик остается практически неизменным как в исходном комплексе, так и содержащим дополнительный лиганд. Комплекс 2 также остается чувствительным к кислороду воздуха и с течением времени на ЦВА появляется пик окисления спироэндопероксида при 1.32 В.

По вышеописанной реакции были получены комплексы **7-10** с 2,6диизопропил-N-(пиридин-4-ил-метилен)анилином (Ру-CH=N-Ar) (схема 2.4).



Схема 2.4

Характерный набор полос в области 460-1650 см⁻¹ в ИК-спектрах, данные спектроскопии ЯМР, а также данные элементного анализа полученных соединений свидетельствуют об образовании координационных комплексов соответствующих катехолатов сурьмы(V) с иминопиридиновым лигандом.

 $^{1}\mathrm{H}$ ЯМР-спектры синтезированных общие катехолатов имеют особенности, такие как синглет от эквивалентных трет-бутильных групп в области 1.43 и 1.61-1.64 м.д., дублет от метилов и мультиплет от метинового протона изопропильных заместителей п-иминопиридинового лиганда в районе 1.18 и 2.8-3.0 м.д. соответственно, два мультиплета от ароматических протонов трифенилсурьмы(V) в области 7.40-7.84 м.д. В то же время, в связи с наличием или отсутствием заместителей в положениях 4,5-катехолатного лиганда, протонные спектры имеют свои отличия – наличие синглета при 6.62 м.д. от двух протонов незамещенного по 4-му и 5-му положениям 3,6ди-трет-бутилкатехолатного лиганда для комплекса 7 и отсутствие их в спектрах других комплексов, мультиплет от протонов пиперазиновой группы в области 2.6-3.1 м.д. для комплекса 8, синглет от метиленовых протонов этиленгликолевой группы при 4.11 м.д. для комплекса 10.

Молекулярное строение комплексов 7, 8 и 9 в кристаллическом состоянии показаны на рисунках 2.5 и 2.6. Кристаллическая ячейка комплекса 9 содержит две независимые молекулы с близкими геометрическими характеристиками и для удобства будет рассмотрена одна из них.



N(4)

Рис. 2.5. Молекулярное строение комплексов 7 (a) и 8 (b) в кристаллах 7 и $8 \cdot (1.6 \text{ n-}$ С₆Н₁₄) соответственно. Тепловые эллипсоиды 50% вероятности. Водородные атомы и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые значения длин связей (Å) и углов (°) в 6: Sb(1)-O(1) 2.0314(19), Sb(1)-O(2) 2.0385(19), Sb(1)-C(45) 2.143(3), Sb(1)-C(33) 2.148(3), Sb(1)-C(39) 2.151(3), Sb(1)-N(1) 2.509(2), O(1)-C(1) 1.357(3), O(2)-C(2) 1.362(3); O(1)-Sb(1)-O(2) 79.27(8), O(1)-Sb(1)-C(45) 99.59(9), O(2)-Sb(1)-C(45) 94.37(9) O(1)-Sb(1)-C(33) 87.25(9), O(2)-Sb(1)-C(33) 162.09(9), C(45)-Sb(1)-C(33) 99.50(10), O(1)-Sb(1)-C(39) 158.02(10), O(2)-Sb(1)-C(39) 86.29(10), C(45)-Sb(1)-C(39) 97.94(10), C(33)-Sb(1)-C(39) 102.82(10), O(1)-Sb(1)-N(1) 79.81(8), O(2)-Sb(1)-N(1) 83.10(8), C(45)-Sb(1)-N(1) 177.46(9), C(33)-Sb(1)-N(1) 82.95(9), C(39)-Sb(1)-N(1) 82.09(9); в комплексе 7: Sb(1)-O(1) 2.0211(13), Sb(1)-O(2) 2.0351(12), Sb(1)-C(37) 2.137(2), Sb(1)-C(43) 2.1414(18), Sb(1)-C(49) 2.144(2), Sb(1)-N(3) 2.5760(16), O(1)-C(1) 1.359(2), O(2)-C(2) 1.365(2), N(1)-C(5) 1.463(2); O(1)-Sb(1)-O(2) 78.45(5), O(1)-Sb(1)-C(37) 95.62(7), O(2)-Sb(1)-C(37) 93.14(7), O(1)-Sb(1)-C(43) 86.82(6), O(2)-Sb(1)-C(43) 161.44(6), C(37)-Sb(1)-C(43) 99.55(7), O(1)-Sb(1)-C(49) 156.42(7), O(2)-Sb(1)-C(49) 87.95(6), C(37)-Sb(1)-C(49) 104.37(8), C(43)-Sb(1)-C(49) 101.82(7), O(1)-Sb(1)-N(3) 80.54(5), O(2)-Sb(1)-N(3) 80.77(5), C(37)-Sb(1)-N(3) 173.31(6), C(43)-Sb(1)-N(3) 85.77(6), C(49)-Sb(1)-N(3) 78.30(6).

C(20)



Рис. 2.6. Молекулярное строение комплекса **9** (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Водородные атомы и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые значения длин связей (Å) и углов (°): Sb(1)-O(1) 2.034(9), Sb(1)-O(2) 2.034(9), Sb(1)-C(15) 2.135(13), Sb(1)-C(27) 2.144(13), Sb(1)-C(21) 2.145(13), Sb(1)-N(1) 2.478(11), Cl(1)-C(4) 1.737(13), Cl(2)-C(5) 1.737(13), O(1)-C(1) 1.334(16), O(2)-C(2) 1.341(15); O(1)-Sb(1)-O(2) 77.7(3), O(1)-Sb(1)-C(15) 165.2(4), O(2)-Sb(1)-C(15) 90.7(4), O(1)-Sb(1)-C(27) 87.3(4), O(2)-Sb(1)-C(27) 158.0(4), C(15)-Sb(1)-C(27) 100.9(5), O(1)-Sb(1)-C(21) 92.0(4), O(2)-Sb(1)-C(21) 96.3(4), C(15)-Sb(1)-C(27) 87.5(4), C(27)-Sb(1)-N(1) 81.0(4), O(2)-Sb(1)-N(1) 76.8(4), C(15)-Sb(1)-N(1) 87.5(4), C(27)-Sb(1)-N(1) 85.1(5), C(21)-Sb(1)-N(1) 171.0(4).

Координационное окружение центрального атома сурьмы представляет собой искаженный октаэдр с экваториальной плоскостью, образованной атомами кислородами O(1), O(2) хелатирующего катехолатного лиганда и двумя фенильными заместителями. Апикальные позиции заняты атомом азота пиридинового фрагмента (атом N(1) в 7 и 9 и N(3) в 8) и атомом углерода третьей фенильной группы (атом C(45) в 7, C(37) в 8 и C(21) в 9). Отклонение атома сурьмы от базовой плоскости октаэдра составляет 0.290 Å для 7, 0.312 Å для 8, 0.266 Å для комплекса 9; а из плоскости, образованной атомами C(1-6), O(1), O(2) катехолатного лиганда составляет 0.198 Å для 7, 0.455 Å для 8, 0.028 Å для 9. Длина связей Sb(1)-O(1) и Sb(1)-O(2) типичны для катехолатов сурьмы(V) [99-101]. Длина связи между сурьмой и атомом азота пиридиновой группы Sb(1)-N(1) в 7 равна 2.509(2) Å, Sb(1)-N(3) в 8 - 2.576(16) Å, Sb(1)-N(1) в 9 составляет 2.478(11) Å. Эти расстояния немного

больше, чем сумма ковалентных радиусов соответствующих элементов (1.43 +0.74 = 2.17 Å) [18], но значительно меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2.2 + 1.6 = 3.8 Å) [18], что однозначно указывает на донорноакцепторный характер взаимодействия. Следует отметить, что расстояние Sb-N_{Pv} сокращается в ряду (4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh₃·(Py-CH=N-Ar) (8), (3,6-DBCat)SbPh₃·(Py-CH=N-Ar) (7), (4,5-Cl₂-3,6-DBCat)SbPh₃·(Py-CH=N-Ar) (9), в связи с возрастающими электроноакцепторными свойствами катехолатного лиганда. Металлоциклы Sb(1)O(1)C(1)C(2)O(2) в комплексах не являются плоскими. Торсионный угол O(1)C(1)C(2)O(2) в 7 составляет 0.43°, в 8–3.02°, в 9-9.84 °. Угол изгиба по линии O(1)...O(2) - 8.33° (в 7), 18.90° (в 8), соответственно. В случае комплекса 9 наблюдается искажение всего катехолатного лиганда и об угле перегиба вдоль линии O(1)...O(2) рассуждать некорректно. Так, ароматический атом углерода С(6) выходит из плоскости металлоцикла Sb(1)O(1)C(1)C(2)O(2) на 0.180Å, C(1) на 0.052Å, C(2) – 0.037Å. Это связано с разворотом метилов трет-бутильных групп от атома сурьмы, что приводит к очень сильному искажению катехолатного лиганда и разупорядочению атомов хлора.

Электрохимическое поведение комплексов изучали с помощью циклической вольтамперометрии в растворе дихлорметана с использованием стеклоуглеродного рабочего электрода, электрод сравнения Ag/AgCl/KCl(нас.). Электрохимические данные приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Электрохимические потенциалы комплексов 5, 7-9 по данным метода ЦВА (СУ-электрод, CH₂Cl₂, V=0.2 B/c, 0.1 M NBu₄ClO₄, C= $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Ar, отн. Ag/AgCl/KCl(нас.)).

Соединение	E^{1}_{pa}, B	n	E^2_{pa} , B	$E^{3}_{pa}, E^{4}_{pa}, B$
(3,6-DBCat)SbPh ₃	0.96	1	1.40	-, -
(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃	0.76	1	1.23	1.48, -
Py-CH=N-Ar	1.66	1	-	-, -
5 (4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃	1.03	1	1.33	-, -
7 (3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar)	0.94	2	-	1.83, -
8 (4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar)	0.74	1	1.15	1.48, 1.85
9 (4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar)	0.99	2	-	1.84, -
11 (3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-CN-Py)	0.91	>1	1.40	-, -

Е¹_{pa} – потенциал пика первого анодного процесса; п – число электронов первой анодной стадии относительно стандарта – ферроцена; Е²_{pa} – потенциал пика второго процесса окисления; Е³_{pa} – потенциал пика третьего процесса окисления; Е⁴_{pa} – потенциал пика четвертого процесса окисления.

Координация иминопиридинового лиганда В отличие ОТ Пдиметиламинопиридина меняет электрохимическую картину, кроме комплекса $(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh_3 \cdot (Py-CH=N-Ar)$ (8). Ha рис. 2.7 представлены ЦВА комплексов 7 и 9. Для комплекса 7 в диапазоне потенциала от -0.6 до 1.4 В наблюдается двухэлектронная необратимая стадия окисления при 0.94 В, что приводит к образованию дикатиона вида $[(3,6-DBBQ)SbPh_3]^{2+}$ (cxema 2.5)



Схема 2.5



Рис. 2.7. ЦВА комплексов 7 ((1) - развертка потенциала от -0.60 до 1.40 В; (2) – развертка потенциала от -0.60 до 2.1 В) и 9 ((3) – развертка потенциала от -0.60 до 2.1 В) (CH₂Cl₂, CУ-анод, $C = 3 \cdot 10^{-3}$ M, 0.1 M NBu₄ClO₄, Ag/AgCl/KCl(нас.)).

При расширении диапазона развертки в анодную область при значении потенциала - 0.53 В, фиксируется квазиобратимый пик, соответствующий восстановлению декоординированного о-бензохинона. Расширение развертки потенциала до + 2.1 В приводит к фиксации еще одного анодного пика (+ 1.83 В), отвечающего окислению иминопиридинового лиганда. Электрохимическая картина для комплекса **9** аналогичная.

Редокс-поведение комплекса 8 практически не отличается от исходного катехолата, окисление которого протекает в три одноэлектронных стадии при развертке потенциала до 1.5 В с участием в процессах окисления катехолатного лиганда и пиперазиновой группы (Рис.2.8). Это возможно связано именно с вовлечением пиперазиновой части в окисление и с внутримолекулярным переносом электрона между двумя окислительновосстановительными редокс-центрами – пиперазиновым и катехолатным - в окисленном аддукте (Схема 2.6).



Стоит отметить, что значения потенциалов первого и второго анодных процессов смещаются в катодную область за счет увеличения электронной плотности, вызванной координацией иминопиридинового лиганда. Также при высоком анодном потенциале +1.85 В протекает окисление иминопиридинового лиганда, как и в случае комплексов 7 и 9. Свободный иминопиридин подвергается электрохимическому окислению при +1.66 В [26].



Рис. 2.8. ЦВА комплекса 8 ((1) – в анаэробных условиях (аргон), (2) – после 20 мин. аэрации кислородом воздуха) при развертке потенциала от -0.70 до 1.6 В (CH₂Cl₂, CVанод, C = $3 \cdot 10^{-3}$ M, 0.1 M NBu₄ClO₄, Ag/AgCl/KCl).

Ранее было показано, что некоторые катехолаты сурьмы(V), в том (4,5-Piperaz-3,6-DBCat)SbPh₃ числе И имеют тенденцию обратимо взаимодействовать с кислородом воздуха [1,3]. Наличие кислорода приводит к изменению кривой ЦВА (Рис 2.8): наблюдаются сдвиг пиков окисления в катодную область, уменьшение их силы тока и появление дополнительной окислительно - восстановительной стадии при +1.34 В, соответствующей окислению спироэндопероксида [3]. Аналогичные изменения происходят в реакции 4,5-диметокси-3,6-ди-трет-бутилкатехолата трифенилсурьмы(V) с бромид-анионом в аэробных условиях. Этот комплекс, как и соединение 8, способен связывать молекулярный кислород. Аэрация раствора способствует координационной выведению аниона бромида ИЗ сферы сурьмы С образованием спироэндопероксидного соединения [42].

В вышеописанных синтезах использовались пиридины с донорными заместителями. Для более полного рассмотрения данного вопроса следующий N-лиганд, выбранный нами был пиридин, имеющий в 4-ом положении акцепторную группу - п-цианопиридин. Были синтезированы

(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)трифенил-(4-цианопиридин)сурьма(V) (11), (4,5-дихлоро-3,6-ди-трет-бутилкатехолато)трифенил-(4-цианопиридин)сурьма(V) (12), (3,6-ди-трет-бутилкатехолато)три-п-толил-(4-цианопиридин)сурьма(V) (13) (схема 2.7).



Схема 2.7

Комплексы 11-13 были выделены в индивидуальном виде и их строение подтверждено данными ИК, ЯМР спектроскопии, элементного анализа и методом РСА. Молекулярное строение комплексов 11 и 12 показано на рис. 2.9.

a



b

Рис. 2.9. Молекулярное строение комплексов **11** (а), **12** (b) в кристаллическом состоянии (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Водородные атомы и метильные группы третбутильных заместителей не показаны. Некоторые значения длин связей (Å) и углов (°) в **11**: Sb(1)-O(1) 2.028(2), Sb(1)-O(2) 2.0448(19), Sb(1)-C(33) 2.104(3), Sb(1)-C(21) 2.144(3), Sb(1)-C(27) 2.149(3), Sb(1)-N(1) 2.600(3); O(1)-Sb(1)-O(2) 79.67(8), O(1)-Sb(1)-C(33) 94.12(19), O(2)-Sb(1)-C(33) 93.56(14), O(1)-Sb(1)-C(21) 158.26(10), O(2)-Sb(1)-C(21) 86.33(9), C(33)-Sb(1)-C(21) 103.34(19), O(1)-Sb(1)-C(27) 87.71(10), O(2)-Sb(1)-C(27) 161.70(10), C(33)-Sb(1)-C(27) 100.56(15), C(21)-Sb(1)-C(27) 101.49(11); в **12**: Sb(1)-O(1) 2.036(3), Sb(1)-O(2) 2.039(3), Sb(1)-C(21) 2.141(4), Sb(1)-C(27) 2.150(4), Sb(1)-C(33) 2.154(4), Sb(1)-N(1) 2.470(3), O(1)-C(1) 1.359(4), O(2)-C(2) 1.363(4); O(1)-Sb(1)-O(2) 77.75(10), O(1)-Sb(1)-C(21) 93.56(13), O(2)-Sb(1)-C(27) 99.55(15), O(1)-Sb(1)-C(27) 159.58(13), O(2)-Sb(1)-C(27) 85.27(13), C(21)-Sb(1)-C(23) 99.34(14), C(27)-Sb(1)-C(33) 88.64(13), O(2)-Sb(1)-C(33) 159.91(13), C(21)-Sb(1)-C(33) 99.34(14), C(27)-Sb(1)-C(33) 104.46(15), O(1)-Sb(1)-N(1) 80.14(11), O(2)-Sb(1)-N(1) 80.09(11).

В соответствии с данными РСА, в кристаллической ячейке комплексов 11 и 12 находятся две независимые молекулы, которые очень близки по своим геометрическим параметрам. Все комплексы имеют искаженную октаэдрическую конфигурацию. Геометрические характеристики редоксактивного лиганда соответствуют его катехолатной форме, а шестичленные углеродные кольца являются ароматическими [98-100]. В кристаллах шестикоординационные комплексы (11 и 12) попарно упакованы таким образом, что между атомами азота и углерода соседних цианогрупп ((3,6-DBCat)SbPh₃·p-CN-Py) и между атомом хлора и метильным углеродом третбутильной группы ((4,5-Cl₂-3,6-DBCat)SbPh₃·p-CN-Py) наблюдаются межмолекулярные взаимодействия (рис. 2.10). Расстояния между атомами N и C составляет 3.219Å (11), а между атомами Cl и C - 3.321 Å (12), что значительно больше суммы ковалентных радиусов рассматриваемых атомов, но меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов [18].



Рис. 2.10. Межмолекулярные взаимодействия в комплексах **11** (**a**, трет-бутильные группы и атомы водорода не показаны) и **12** (**b**, атомы водорода не показаны).



Рис. 2.11. Молекулярное строение комплекса **13** в кристаллическом состоянии (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Водородные атомы и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые значения длин связей (Å) и углов (°) в **13**: Sb(1)-O(1) 2.0241(14), Sb(1)-O(2) 2.0500(14), Sb(1)-C(29) 2.129(2), Sb(1)-C(22) 2.133(2), Sb(1)-C(15) 2.150(2), Sb(1)-N(1) 2.6030(19), O(1)-C(1) 1.364(2), O(2)-C(2) 1.360(2); O(1)-Sb(1)-O(2) 79.41(6), O(1)-Sb(1)-C(29) 156.68(7), O(2)-Sb(1)-C(29) 87.77(7), O(1)-Sb(1)-C(22) 97.28(7), O(2)-Sb(1)-C(22) 94.04(7), C(29)-Sb(1)-C(22) 103.04(8), O(1)-Sb(1)-C(15) 87.30(7), O(2)-Sb(1)-C(15) 161.14(7), C(29)-Sb(1)-C(15) 99.84(8), C(22)-Sb(1)-C(15) 100.92(8), O(1)-Sb(1)-N(1) 77.24(6), O(2)-Sb(1)-N(1) 76.58(6).

Рентгеноструктурное исследование кристаллов комплекса **13** (рис. 2.11) показало, что его геометрические характеристики подобны вышеописанным комплексам **11** и **12**. Можно отметить лишь увеличение диэдрального угла между плоскостями Sb(1)O(1)O(2) и Sb(1)C(15)C(29) до 26.45° против 23.25° (**11**) и 21.88° (**12**), и наличие коротких взаимодействий между азотом нитрильной группы и водородами трет-бутильных групп с расстоянием N...H 2.657-2.691Å.

Электрохимический потенциал окисления комплекса (3,6-DBCat)SbPh₃·p-CN-Py (**11**) по первой ступени (рис .2.12) сдвинут на 50 мВ в катодную область по сравнению с первым потенциалом окисления исходного катехолата (3,6-DBCat)SbPh₃ (Табл. 2.2).



Рис. 2.12. ЦВА комплекса **11** (CH₂Cl₂, CУ-анод, C = 3·10⁻³ M, 0.1 M NBu₄ClO₄, Ag/AgCl/KCl(нас.)) при развертке потенциала от -0.7 B до 1.6 B (сплошная кривая) и исходного катехолата (3,6-DBCat)SbPh₃ при развертке потенциала от -0.5 B до 1.9 B (пунктирная кривая)

Стоит отметить, что меняется соотношение по величине первого и второго пиков. Второй анодный пик менее выражен, в то время как первый превышает одноэлектронный уровень. Первый электродный процесс является квазиобратимым ($E_{pa}^{1} = 0.91$ В), однако в отличие от исходного

комплекса стабильность генерируемого интермедиата снижается, поскольку отношение токов снижается до 0.45 по сравнению с исходным соединением.

Во всех выбранных нами N-донорных лигандах присутствует два способных В случае азотных центра, к координации. пдиметиламинопиридина 2,6-диизопропил-N-(пиридин-4-ил-И метилен)анилина наличие объемных заместителей y атомов азота препятствует образованию биядерных соединений. В случае Пцианопиридина 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.

Для сравнения координационной активности двух азотсодержащих центров в цианопиридине была проведена реакция присоединения оцианопиридина к 3,6-ди-трет-бутилкатехолату трифенилсурьмы(V) и получен комплекс (3,6-ди-трет-бутилкатехолато)трифенил(2-цианопиридин)сурьма(V) 14 (рис.2.13а), в котором азотсодержащий лиганд скоординирован на центральный атом сурьмы атомом азота ацетонитрильной группы, а не пиридина.

По данным PCA соединение **14** содержит шестикоординационную сурьму с искаженно-октаэдрическим окружением (рис. 2.13b).



Рис. 2.13. Схема (а) и молекулярное строение комплекса **14** (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град.): Sb(1)-O(1) 2.0251(9), Sb(1)-O(2) 2.0267(10), Sb(1)-C(27) 2.1225(14), Sb(1)-C(21) 2.1326(14), Sb(1)-C(15) 2.1354(14), O(1)-C(1) 1.3627(16), O(2)-C(2) 1.3580(16), Sb(1)-N(1) 2.806(10); O(1)-Sb(1)-O(2) 79.51(4), O(1)-Sb(1)-C(27) 96.52(5), O(2)-Sb(1)-C(27) 97.76(5), O(1)-Sb(1)-C(21) 156.27(5), O(2)-Sb(1)-C(21) 85.35(5), C(27)-Sb(1)-C(21) 103.59(5), O(1)-Sb(1)-C(15) 86.96(5), O(2)-Sb(1)-C(15) 155.65(5), C(27)-Sb(1)-C(15) 103.86(5), C(21)-Sb(1)-C(15) 100.10(5).

Длины связей С-О свидетельствуют о катехолатной природе редоксактивного лиганда [100]. Молекула в целом более искажена по сравнению с аналогичным комплексом с п-цианопиридином. Так, атом сурьмы Sb(1) отклоняется от плоскости основания бипирамиды на 0.389 Å, а диэдральный угол между плоскостями Sb(1)O(1)O(2) и Sb(1)C(21)C(15) составляет 31.01°. Угол перегиба по линии О...О по отношению к плоскости катехолатного лиганда в 14 составляет 10.78° в отличии от комплекса 11, в котором металлоцикл SbOOCC практически плоский (угол перегиба 0.64°). Длина связи Sb-N составляет 2.806(11) Å и превышает расстояние Sb...N в комплексе 11 (2.600 Å), что является следствием различной гибридизации координирующих атомов азота. Между пиридиновыми фрагментами соседних молекул присутствуют короткие взаимодействия с расстоянием С...С 3.323 Å, следствием чего образуются слои вдоль оси а (рис.2.14).



Рис. 2.14. Межмолекулярные взаимодействия (**a**) и фрагмент кристаллической упаковки (**b**) в кристаллах комплекса 14.

2.1.2 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.

В результате присоединения (3,6-DBCat)SbPh₃ к пиразину и бис-(пиридин-4-ил)-дисульфиду (PySSPy) были получены соответствующие биядерные комплексы **15** и **16** (Схема 2.8).



Схема 2.8

Образование комплексов подтверждается хоть и незначительным, но смещением сигналов N-лигандов в спектрах ¹Н ЯМР в комплексах **15** и **16** в сравнении с сигналами свободных лигандов (δ =8.54 м.д. в комплексе **15** и δ =8.59 м.д. в пиразине; δ =8.45 и 7.30 м.д. в комплексе **16** и δ =8.55 и 7.25 м.д. в бис-(пиридин-4-ил)-дисульфиде, соответственно). Молекулярное строение комплекса **15** в кристаллическом состоянии по данным РСА представлено на рис. 2.15.



Рис. 2.15. Молекулярное строение комплекса **15** (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **15**: Sb(1)-O(1) 2.0194(12), Sb(1)-O(2) 2.0326(12), Sb(1)-N(1S) 2.773(5), Sb(1)-C(15) 2.1246(19), Sb(1)-C(21) 2.1433(18), Sb(1)-C(27) 2.1434(18) O(1)-C(1) 1.353(2), O(2)-C(2) 1.361(2); O(1)-Sb(1)-O(2) 79.69(5), O(1)-Sb(1)-C(15) 97.37(6), O(2)-Sb(1)-C(15) 96.51(6), O(1)-Sb(1)-C(21) 155.31(6), O(2)-Sb(1)-C(21) 86.16(6), C(15)-Sb(1)-C(21) 104.30(7), O(1)-Sb(1)-C(27) 87.52(6), O(2)-Sb(1)-C(27) 160.75(6), C(15)-Sb(1)-C(27) 99.36(7), C(21)-Sb(1)-C(27) 100.31(7), C(1)-O(1)-Sb(1) 114.22(11), C(2)-O(2)-Sb(1) 113.80(10).

Молекула комплекса центросимметрична, оба металлофрагмента имеют идентичные геометрические характеристики и развернуты относительно друг друга на 180°. Атом сурьмы находится в искаженном октаэдрическом окружении и выходит из плоскости основания октаэдра на 0.349 Å. Катехолатная форма лигандов подтверждается геометрическими характеристиками редокс-активного лигандов [98-101]. Молекула пиразина искажена, расстояние между плоскостями, проходящими через атомы азота пиразина составляет 0.508 Å. Длина связи Sb(1)...N(1S) (2.773(5)Å) указывает на координационное связывание [18].

Взаимодействием соответствующих катехолатов сурьмы(V) с бидентатными 4,4'-дипиридилом и диазобицикло[2,2,2]октаном были получены комплексы 17-24 (Схема 2.9).



Схема 2.9

Во всех случаях после выполнения экспериментальных манипуляций медленное концентрирование растворов комплексов из смеси толуол-гексан позволило получить порошки от светло-желтого до оранжевого цветов, строение которых подтверждено данными ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, а также элементным анализом.

По ИК спектрам присутствие в комплексах координированных нейтральных N-донорных лигандов определяли по валентным колебаниям v(C_{аром}-N) – 1360-1250 см⁻¹ и валентным колебаниям v(C-N) в области 1200-1240 см⁻¹.

Молекулярное строение соединений [(3,5-DBCat)SbPh₃]₂·biPy (17), [(3,6-DBCat)SbPh₃]₂·biPy (18), [(4,5-(MeO)₂-3,6-DBCat)SbPh₃]₂·biPy (21), [(3,6-DBCat)SbPh₃]₂·DABCO (22) и [(4,5-Piperaz-3,6-DBCat)SbPh₃]₂·DABCO (23) в кристаллическом состоянии установлено с помощью PCA. Молекулярное строение комплексов показано на рис. 2.16 - 2.19. Координационное окружение центральных атомов сурьмы представляет собой искаженный октаэдр, экваториальная плоскость которых образована атомами кислорода катехолатного лиганда и атомами углерода двух фенильных заместителей. Апикальные позиции занимают атом азота N-лиганда и атом углерода третьего фенильного заместителя. Атомы сурьмы выходят из плоскости основания октаэдра на 0.28Å (17) и 0.32 Å (18 и 21), а из плоскости

катехолатного лиганда – на 0.16 Å (17), на 0.015 Å в случае комплекса 18 и 0.28 Å - 21.



Рис. 2.16. Молекулярное строение комплекса 17 (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в 17: Sb(1)-O(2) 2.039(2), Sb(1)-O(1) 2.041(2), Sb(1)-C(21) 2.135(3), Sb(1)-C(27) 2.142(3), Sb(1)-C(15) 2.161(3), Sb(1)-N(1) 2.604(3), O(1)-C(1) 1.360(4), O(2)-C(2) 1.364(4), Sb(1)-N(1) 2.604(7); O(2)-Sb(1)-O(1) 80.36(9), O(2)-Sb(1)-C(21) 94.40(11), O(1)-Sb(1)-C(21) 95.37(11), O(2)-Sb(1)-C(27) 90.56(10), O(1)-Sb(1)-C(27) 163.89(10), O(2)-Sb(1)-C(15) 157.98(10), O(1)-Sb(1)-C(15) 83.20(10), O(2)-Sb(1)-N(1) 73.43(9), O(1)-Sb(1)-N(1) 81.74(9), C(21)-Sb(1)-N(1) 167.78(11), C(27)-Sb(1)-N(1) 82.93(10), C(15)-Sb(1)-N(1) 89.82(10).



Рис. 2.17. Молекулярное строение комплекса **18** (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **18**: Sb(1)-O(2) 2.0359(7), Sb(1)-O(1) 2.0388(7), Sb(1)-C(36) 2.1283(10), Sb(1)-C(24) 2.1429(10), Sb(1)-C(30) 2.1505(10), Sb(1)-N(1) 2.5808(8), O(1)-C(1) 1.3628(12), O(2)-C(2) 1.3607(12); O(2)-Sb(1)-O(1) 79.55(3), O(2)-Sb(1)-C(36) 97.02(3), O(1)-Sb(1)-C(36) 94.68(3), O(2)-Sb(1)-C(24) 88.30(3), O(1)-Sb(1)-C(24) 161.23(3), C(36)-Sb(1)-C(24) 101.01(4), O(2)-Sb(1)-C(30) 157.70(3).



Рис. 2.18. Молекулярное строение комплекса **21** в кристаллах **21**·C₆H₅CH₃ (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода, метильные группы трет-бутильных заместителей и не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°): Sb(1)-O(2) 2.0291(17), Sb(1)-O(1) 2.0316(17), Sb(1)-C(23) 2.129(2), Sb(1)-C(29) 2.146(2), Sb(1)-C(17) 2.151(2), Sb(1)-N(1) 2.494(2), Sb(2)-O(6) 2.0415(16), Sb(2)-O(5) 2.0429(17), Sb(2)-C(61) 2.132(2), Sb(2)-C(73) 2.141(2), Sb(2)-C(67) 2.154(3), Sb(2)-N(2) 2.520(2), O(1)-C(1) 1.368(3), O(2)-C(2) 1.364(3), O(5)-C(45) 1.357(3), O(6)-C(46) 1.363(3), Sb (1)-N(1) 2.494(6), Sb (2)-N(2) 2.520 (7); O(2)-Sb(1)-O(1) 78.78(7), O(2)-Sb(1)-C(23) 93.60(8), O(1)-Sb(1)-C(23) 97.23(8), O(2)-Sb(1)-C(29) 88.19(8), O(1)-Sb(1)-C(29) 159.20(8), C(23)-Sb(1)-C(29) 99.73(9), O(2)-Sb(1)-C(17) 163.51(8), O(1)-Sb(1)-C(17) 89.50(8), C(23)-Sb(1)-C(17) 99.40(9), C(29)-Sb(1)-C(17) 99.47(9), O(2)-Sb(1)-N(1) 78.13(7), O(1)-Sb(1)-N(1) 78.85(7), C(23)-Sb(1)-N(1) 171.36(8), C(29)-Sb(1)-N(1) 82.67(8), C(17)-Sb(1)-N(1) 88.32(8).

Длины связи Sb(1)-O(1) и Sb(1)-O(2) типичны для катехолатов сурьмы(V), экваториальные связи Sb-C_{Ph} длиннее, чем апикальные, что также характерно для подобных соединений [25,32]. Расстояния между атомами сурьмы и азота лежат в интервале 2.494(2) -2.604(4) Å. Это несколько больше суммы ковалентных радиусов Sb и N в октаэдрической геометрии (1.43+0.74=2.17Å) [18], но существенно меньше суммы их Ван-дер-(2.2+1.6=3.8Å) [18]. радиусов Ваальсовых что отвечает донорноакцепторному характеру взаимодействия. Металлофрагменты в комплексах 17 и 18 развернуты относительно друг друга на 180°, в 21 - на 157°. Необходимо отметить, что в комплексе 21 кольца 4,4'-дипиридильного лиганда развернуты относительно друг друга на 35.56°, метокси-группы разупорядочены.



Рис. 2.19. Молекулярное строение комплекса **22** (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **22**: Sb(1)-O(1) 2.0360(10), Sb(1)-O(2) 2.0405(10), Sb(1)-N(1).2.645(9), Sb(1)-C(15) 2.1413(14), Sb(1)-C(21) 2.1475(14), Sb(1)-C(27) 2.1547(15), O(1)-C(1) 1.3672(17), O(2)-C(2) 1.3618(17), N(1)-C(33) 1.4784(19), N(1)-C(35) 1.4794(19), N(1)-C(34) 1.486(2); O(1)-Sb(1)-O(2) 79.26(4), O(1)-Sb(1)-C(15) 95.84(5), O(2)-Sb(1)-C(15) 95.16(5), O(1)-Sb(1)-C(21) 87.89(5), O(2)-Sb(1)-C(21) 163.97(5), C(15)-Sb(1)-C(21) 95.65(5), O(1)-Sb(1)-C(27) 161.80(5), O(2)-Sb(1)-C(27) 88.41(5).



Рис. 2.20. Молекулярное строение комплекса **23**. Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **23**: Sb(1)-O(2) 2.0124(12), Sb(1)-O(1) 2.0417(12), Sb(1)-C(25) 2.1355(18), Sb(1)-C(19) 2.1364(18), Sb(1)-C(31) 2.1520(17), O(2)-Sb(1)-O(1) 78.72(5), O(2)-Sb(1)-C(25) 97.98(6), O(1)-Sb(1)-C(25) 93.37(6), O(2)-Sb(1)-C(19) 157.00(6), O(1)-Sb(1)-C(19) 88.71(6), C(25)-Sb(1)-C(19) 101.96(7), O(2)-Sb(1)-C(31) 88.35(6), O(1)-Sb(1)-C(31) 165.97(6), C(25)-Sb(1)-C(31) 93.80(7), C(19)-Sb(1)-C(31) 101.55(7).

Комплексы с диазобицикло[2,2,2]октаном имеют подобные геометрические характеристики (Рис. 2.19-2.20). Можно отметить, что в случае комплекса **23** два металлофрагмента развернуты относительно друг друга на 180° против 66.78° в **22**.

Электрохимические исследования позволяют получить дополнительные сведения об электронном строении и о характере взаимодействий между различными лигандами. Для полученных биядерных комплексов сурьмы с бидентатными лигандами **16-20** и **22** были измерены электрохимические потенциалы (Табл. 2.3).

Комплекс	E^{1}_{pa} , B	n	E^2_{pa} , B	E^{3}_{pa}, B
16 [(3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·(PySSPy)	0.83	>2	-	-
biPy	1.92	1		
17 [(3,5-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·(biPy)	0.94	>2	-	-
18 [(3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·(biPy)	0.94	>2	-	-
19 [(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·(biPy)	0.76	1	1.22	1.48
20 [(4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·(biPy)	1.05	>2	-	-
DABCO	0.74			
22 [(3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·(DABCO)	0.37	1	0.66	0.89

Таблица 2.3. Электрохимические потенциалы комплексов **16-20, 22** (СУ-электрод, CH₂Cl₂, V=0.2 B/c, 0.1 M NBu₄ClO₄, C=3·10⁻³ моль/л, Ar, Ag/AgCl/KCl(нас.)).

Е¹_{ра} – потенциал пика первого анодного процесса; n – число электронов первой анодной стадии относительно стандарта – ферроцена; Е²_{ра} – потенциал второго пика окисления; Е³_{ра} – потенциал третьего пика окисления.

Координация бипиридильного лиганда на атом сурьмы приводит к изменению механизма окисления в целом по сравнению с исходными соответствующими катехолатными соединениями, кроме комплекса 19. На циклической вольтамперограмме комплекса 17 наблюдается многоэлектронная необратимая волна окисления, что предполагает реакцию декоординации окисленных о-бензохиноновых последующую лигандов (рис. 2.21).


Ag/AgCl/KCl(Hac.)).

В случае комплекса с пиперазиновым заместителем (комплекс 19) наличие координированного 4,4'-бипиридила практически не сказывается на величине потенциала окисления и механизме по сравнению с исходным Возможно, катехолатом. ЭТО также связано с вовлечением В электрохимическое окисление пиперазинового фрагмента, а также С процессами переноса электрона между двумя редокс-активными центрами катехолатным и пиперазиновым.

Введение алифатического бидентатного лиганда диазабицикло[2,2,2]октана не изменяет общую электрохимическую картину. Окисление димерного комплекса **22** с DABCO протекает в три последовательные одноэлектронные стадии (Рис. 2.22(2)).

$$[(3,6-Cat)SbPh_{3}]_{2}DABCO \xrightarrow{-e^{-}}_{+e^{-}} [[(3,6-SQ)SbPh_{3}]](3,6-Cat)SbPh_{3}]DABCO]^{+} \downarrow^{-e^{-}} \downarrow^{-e^{-}} [[(3,6-SQ)SbPh_{3}]_{2}DABCO]^{2+} Cxema 2.10$$



Рис. 2.22. Циклические вольтамперограммы: 1 - свободного DABCO (развертка потенциала от -0.6 В до 1.7 В); 2 - биядерного комплекса [(3,6-DBCat)SbPh₃]₂·DABCO (22) (кривая 2, развертка потенциала от -0.6 В до 1.2 В); 3 - исходного катехолата (3,6-DBCat)SbPh₃ (развертка потенциала от -0.6 В до 1.6 В). (CH₂Cl₂, CУ-анод, C = 3·10⁻³ M, 0.1 M NBu₄ClO₄, Ag/AgCl/KCl(нас.)).

Первоначально образуется относительно стабильный комплекс, содержащий о-семихиноновую форму лиганда в одном из фрагментов димера ($E^{ox}_{1/2} = 0.37$ В), далее при 0.66 В следует стадия окисления второго катехолатного фрагмента (Схема 2.10). Третий пик при +0.89 В можно азотсодержащего координированного отнести к окислению лиганда (DABCO). Если бы после первого одноэлектронного окисления происходило разрушение комплекса, то можно было бы наблюдать второй пик окисления при потенциале, свойственном (3,6-DBCat)SbPh₃, но это значение также смещено в катодную область, что подтверждает предложенный механизм. Столь существенное смещение потенциалов окисления в катодную область сравнению исходным катехолатом объясняется значительным ПО С общей электронной увеличением плотности шестикоординационного металлического узла при координации донорного диазабициклооктана.

Подобная картина наблюдалась при взаимодействии катехолатов сурьмы(V) с солями тетраалкиламмония [42].

В условиях эксперимента ЦВА добавление 3,6-ди-треттрифенилсурьмы(V) бис-(пиридин-4бутилкатехолата к раствору ил)дисульфида в молярном соотношении 1:1 приводит к значительному понижению интенсивности волны окисления свободного лиганда (E_p=1.98 B), а в соотношении 2:1 - к ее исчезновению. При этом появляется волна окисления комплекса 16 (рис. 2.23) при потенциале пика 0.83 В. Волн окисления (3,6-DBCat)SbPh₃ на кривой ЦВА не наблюдается.



Рис. 2.23. Циклические вольтамперограммы: 1 - свободного Py-SS-Py (развертка потенциала от -0.6 B до 2.1 B); 2 - реакция (3,6-DBCat)SbPh₃ и Py-SS-Py в соотношении 1:1 (кривая 2, развертка потенциала от -0.6 B до 2.1 B); 3 - биядерного комплекса [(3,6-DBCat)SbPh₃]₂(PySSPy) (развертка потенциала от -0.6 B до 2.1 B). (CH₂Cl₂, CУ-анод, C = $3 \cdot 10^{-3}$ M, 0.1 M NBu₄ClO₄, Ag/AgCl/KCl(нас.)).

2.1.3 Квантовохимические исследования

Электронное строение ряда соединений было исследовано квантовохимическими расчетами методом DFT, согласно которым граничные орбитали, отвечающие за окислительно-восстановительное поведение комплексов имеют четко выраженную лигандную природу (рис 2.24).



HCMO

B3MO

Рис. 2.24. Граничные орбитали в комплексе (3,6-DBCat)SbPh₃·p-CN-Py (11), полученные методом DFT.

Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) в комплексах в основном расположена на катехолатном лиганде, а низшая свободная (НСМО) – на N-донорном лиганде. Исключение – комплекс **22** с диазобицикло[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 (рис 2.25). Последнее обстоятельство связано с более высоким расположением свободных σразрыхляющих орбиталей в алифатических диаминах относительно орбиталей делокализованных *π*-систем.

a



нсмо

взмо



нсмо

B3MO

Рис. 2.25. Граничные орбитали в комплексах [(3,6-DBCat)SbPh₃]₂·DABCO (**22**) и в (3,6-DBCat)SbPh₃ (b), полученные методом DFT.

Полученные значения НСМО и ВЗМО приведены в таблице 2.4.

Комплекс	Значения граничных орбиталей, эВ		НСМО-ВЗМО
	ВЗМО	НСМО	
(3,6-DBCat)SbPh ₃	-5.21	-1.56	3.65
[(3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·DABCO 22	-5.12	-1.38	3.74
(3,6-DBCat)SbPh ₃ ·p-Me ₂ N-Py 1	-4.79	-1.04	3.75
(3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar) 7	-5.01	-2.62	2.39
(4,5-(OCH ₂) ₂ -3,6-Cat)SbPh ₃	-4.75	-1.5	3.25
(4,5-(OCH ₂) ₂ -3,6-Cat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar) 10	-4.61	-2.59	2.02
[(3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·biPy 18	-5.05	-2.63	2.42
[(4,5-Cl ₂ -3,6-Cat)SbPh ₃] ₂ ·biPy 20	-5.31	-2.81	2.5
[(4,5-(MeO) ₂ -3,6-Cat)SbPh ₃] ₂ ·biPy 21	-4.91	-2.67	2.24
(3,6-DBCat)SbPh ₃ ·p-CN-Py 11	-5.22	-2.71	2.51
(4,5-Cl ₂ -3,6-Cat)SbPh ₃ ·p-CN-Py 12	-5.41	-2.91	2.5
(3,6-DBCat)SbPh ₃ ·o-CN-Py 14	-5.15	-2.19	2.96

Таблица 2.4. Значения граничных орбиталей и энергетической щели в комплексах

Из приведенных значений граничных орбиталей можно сделать вывод, что, координация п-диметиламинопиридина облегчает окисление образующегося комплекса, понижая ВЗМО. Присутствие в координационной сфере сурьмы остальных N-донорных лигандов оказывает существенное влияние лишь на НСМО, понижая ее практически на 1 эВ, что ведет к уменьшению энергетической щели. Данные выводы хорошо согласуются с результатами ЦВА.

На примере реакций (3,6-DBCat)SbPh₃ с выбранными нами Nлигандами выполнен расчет изменения полных электронных энергий ΔЕ реакций по уравнению: $\Delta E = E_{odp.}(nCatSbPh_3 \cdot L) - nE_{odp.}(CatSbPh_3) - E_{odp.}L.$ Полученные значения приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Изменение полных электронных энергий ∆Е реакций образования комплексов вида (3,6-DBCat)SbPh₃·L

Лиганд (L)	p-Me ₂ N-Py	Py-CH=N-Ar	p-CN-Py	o-CN-Py	DABCO	biPy
ΔЕ, ккал/моль	-9.9	-6.8	-5.9 -4.9	-5.6	-4.5	-7.4

Выигрыш в энергии при образовании комплексов подтверждает принципиальную возможность получения подобных комплексов. В случае пцианопиридина возможны оба пути координации – и азотом пиридинового кольца и цианогруппой. Однако более энергетически выгодным является первый путь, что и наблюдается экспериментально, хотя, согласно расчетам разница в энергиях этих двух состояний составляет всего 1 ккал/ моль. Значения ΔE хорошо согласуются со значениями энергий донорноакцепторных связей в подобных комплексах [18].

2.1.4 Взаимодействие с кислородом

Ранее было показано, что комбинация непереходного металла и редоксактивных лигандов в комплексах при определенных условиях позволяет смоделировать систему, проявляющую свойства комплексов переходных металлов [3]. 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 О₂.

Во всех случаях появление следов кислорода приводит к изменению окраски растворов комплексов практически сразу. Образование спироэндопероксидов **25** и **26** (Схема 2.11) подтверждается наличием типичных полос поглощения в их ИК-спектрах в области 850-950 см⁻¹, характерных для валентных колебаний связи О-О [102-103]. Взаимодействие с молекулярным кислородом подтверждается и ЯМР-спектроскопией, в спектрах которой фиксировались изменения.



Схема 2.11

Так, в спектре ¹Н ЯМР раствора комплекса **10** в CDCl₃, в условиях отсутствия кислорода (рис. 2.26, верхний), наблюдаются сигналы от протонов метильных и метиновых групп изопропильных заместителей иминопиридинового лиганда



Рис. 2.26. Спектр ¹Н ЯМР комплекса **10** (верхний, синий) и комплекса с O₂ **25** (нижний, красный) CDCl₃, 298 К.

(дублет от протонов метильных групп изопропильных заместителей при $\delta = 1.17$ м.д. и септет от протонов двух метиновых групп при $\delta = 2.90$ м.д.), протонов трет-бутильных групп (синглет, δ=1.53 м.д.), протонов этиленгликолевой группы (синглет, δ =4.11 м.д.) и мультиплеты от протонов трех фенильных заместителей в области δ =7.35-7.83 м.д. При добавлении в эту систему кислорода в спектре наблюдается смещение всех сигналов и появляются сигналы от продукта взаимодействия с кислородом 25 (Рис.2.26, нижний). Так, сигнал от протонов трет-бутильных групп сдвинут до значения δ=1.31 м.д., от протонов этиленгликолевой группы – до 4.34 м.д.. Сигналы, относящиеся к протонам иминопиридинового лиганда, приняли значения, свободного N-лиганда. Одновременно характерные для пики, соответствующие исходному комплексу 10, потеряли свою интенсивность. В случае комплексов 8 и 10 были выделены и структурно охарактеризованы соответствующие эндопероксиды 25 и 26 (Рис.2.27 и 2.28).



Рис. 2.27. Молекулярное строение спироэндопероксида **25** в кристаллическом состоянии. Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **25**: Sb(1)-O(1) 2.0246(12), Sb(1)-O(3) 2.0791(13), Sb(1)-O(2) 2.3724(13), O(1)-C(1) 1.373(2), O(2)-C(2) 1.248(2), O(3)-O(4) 1.4754(17), O(4)-C(1) 1.462(2); O(1)-Sb(1)-O(3) 79.57(5), O(1)-Sb(1)-O(2) 71.45(5), O(3)-Sb(1)-O(2) 73.60(5).



Рис. 2.28. Молекулярное строение спироэндопероксида **26** в кристаллическом состоянии. Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **26**: Sb(1)-O(3) 2.042(2); Sb(1)-O(2) 2.069(14); Sb(1)-O(1) 2.378(14); O(1)-C(1) 1.166(19); O(2)-C(2) 1.454(18); O(3)-O(4) 1.432(4); O(3)-Sb(1)-O(2) 79.1(5); O(3)-Sb(1)-O(1) 76.4(7); O(2)-Sb(1)-O(1) 69.0(7).

25 26 Спироэндопероксиды И содержат пятичленный Атом Sb(1) имеет триоксастиболановый цикл. сурьмы искаженную октаэдрическую геометрию. Значения длин пероксидной связи (1.475(2) Å для 25 и 1.432(4) Å - 26) близки к значениям в спироэндопероксидах сурьмы(V), ранее описанных в литературе [1-3]. Атомы C(1) в комплексах 25 и 26 находятся в sp³ гибридном состоянии, длины связей при них являются одинарными. Металлоциклы Sb(1)O(1)O(2)C(1)C(2) не плоские, **VГОЛ** перегиба по линии О...О равен 39.81° в случае 25 и 41.55° для 26.

Согласно авторам [34], энергия образования спироэндопероксидов составляет 8-10 ккал/моль, в то время как выигрыш в энергии при образовании комплексов с N-донорными лигандами около 4-6 ккал/моль, т.е. термодинамически образование комплексов с кислородом выгоднее. Однако, согласно расчетам, введение N-лиганда повышает ВЗМО в данных комплексах и тем самым понижает энергию активации. Последнее обстоятельство способствует переносу электрона и образованию переходного состояния, ИЗ которого В последствии образуется конечный спироэндопероксид. Для подтверждения выдвинутого предположения, были проведены ЯМР-исследования двух параллельных реакций с молекулярным кислородом: исходного катехолата сурьмы(V) и его комплекса с N-лигандом. Полученные данные приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 Изменение степени конверсии реакции взаимодействия (4,5-рір-3,6-DBCat)SbPh₃ и комплекса (4,5-рір-3,6-DBCat)SbPh₃·(Py-CH=N-Ar) (**8**) с O₂ во времени (температура 296 К).

Время, мин	Степень конверсии (4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃ , %	Время, мин	Степень конверсии комплекса 8, %
1	2.4	1	1.9
7	2.4	6	3.2
10	10.6	9	13.7
13	25.3	12	23.0
16	30.3	15	26.7
19	32.5	18	31.0
22	34.5	21	32.6
32	40.1	24	34.5
52	56.0	33	37.7
65	57.1	54	55.0
-	-	68	56.5



Рис 2.29 Зависимость степени конверсии реакции взаимодействия etgly-3,6-CatSbPh₃ и комплекса **10** с O₂ во времени.

Из полученных данным видно, что скорости обеих реакций сопоставимы, разница в результатах находится в пределах ошибки. Поскольку связь между атомом сурьмы и азотсодержащим лигандом координационная, то в растворе данный комплекс способен диссоциировать. И взаимодействие с кислородом в обоих случаях, по сути, протекает с исходным катехолатом сурьмы. Однако в реакцию с молекулярным кислородом может вступать и шестикоординационный комплекс сурьмы, что подтверждается изменением цвета комплексов в кристаллическом состоянии. Квантово-химические расчеты также не исключают данного взаимодействия.

Т.о. можно предположить, что присутствие N-донорного лиганда в данных катехолатных комплексах повышает электронную плотность на атоме сурьмы и в пи-системе катехолатного лиганда, что облегчает стадию одноэлектронного окисления редокс-активного лиганда молекулярным кислородом в слабо-связанном комплексе **A** (Схема 2.12) с образованием соответствующего комплексного катиона с о-семихиноновым производным редокс-активного лиганда и анион-радикала молекулярного кислорода (ионная пара **B**). После этого рекомбинация ионных пар протекает с выбросом N-донорного лиганда и образованием триплетного бирадикала **C** (Схема 2.10), который после интерспиновой конверсии превращается в

синглетный бирадикал **D**. Последний быстро рекомбинирует с образованием спироэндопероксидного комплекса.



Схема 2.12

2.2. Гетерометаллические комплексы на основе катехолатов сурьмы(V)

2.2.1. Гетерометаллические производные катехолатов сурьмы(V) с монодентатными лигандами

Гетерометаллические системы – объекты активных исследований, используемые в различных областях [104-106]. Для конструирования подобных соединений требуется либо применение полидентатного лиганда, координирующие способности которого превышают координационное число металла, либо использование анионных заместителей в качестве мостиковых групп (в случае недостаточного количества анионных лигандов их дефицит лиганды действовать В режиме моста). Хорошие заставляет такие возможности для получения би- и полиядерных гетерометаллических комплексов предоставляют ди- и поли-о-бензохиноновые лиганды. Как следует из литературного обзора, данных о гетерометаллических комплексах сурьмы, где металлические центры разделены мостиковым лигандом, немного. В данной работе нами были использованы 2,5-дигидрокси-3,6-дитрет-бутил-п-бензохинон и 4,4'-ди-(3-метил-6-трет-бутил-о-бензохинон).

2,5-Дигидрокси-3,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон реагирует с Ph₃SbBr₂ в среде толуола в присутствии триэтиламина со скоростью смешения реагентов (Схема 2.13).



Схема 2.13

В ходе реакции происходит изменение окраски реакционной смеси от желтой до фиолетовой. После отделения бромида триэтиламмония и концентрирования растворителя были выделены кристаллы комплекса 27 малинового цвета с выходом, близком к количественному. Комплекс 27

является ионным комплексом и содержит комплексный анион с атомом брома на центральном атоме сурьмы и катион триэтиламмония. Данная реакция, проведенная в среде метанола позволяет получить комплекс **28**, который из метанола был выделен в виде сольвата с метанолом (Схема.2.14).



Схема 2.14

ИК-спектр полученного диолата **28** в области частот 1200-1700 см⁻¹ содержит интенсивные полосы поглощения 1625 и 1555 см⁻¹, а также 1286 см⁻¹. Первые две полосы отвечают за валентные колебания карбонильных групп, третья полоса характеристична для одинарных С-О связей [107]. Также наблюдаются валентные колебания связей Sb-C_{Ph} в области 450-500 см⁻¹ и скелетные колебания фрагмента SbPh₃ в области 620-730 см⁻¹. Формально, комплекс **28** можно рассматривать как 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон с фрагментом Ph₃SbO₂ в положениях 4 и 5 хинонового кольца.

Для комплексов **27** и **28** выполнен рентгеноструктурный анализ. Соответствующие молекулярные структуры приведены на рис. 2.30.



Рис. 2.30. Молекулярные структуры комплексов **27** (а) и **28** (b) (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода за исключением NH-группы, метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **27**: Sb(1)-O(1) 2.088(3), Sb(1)-O(2) 2.096(3), Sb(1)-C(15) 2.142(4), Sb(1)-C(21) 2.142(4), Sb(1)-C(27) 2.151(4), O(1)-C(1) 1.305(4), O(2)-C(2) 1.301(4), O(3)-C(4) 1.226(4), O(4)-C(5) 1.241(4); O(1)-Sb(1)-O(2) 75.21(10), O(1)-Sb(1)-C(15) 162.86(12), O(2)-Sb(1)-C(15) 88.89(13); в **28**: Sb(1)-O(2) 2.0534(9), Sb(1)-O(1) 2.0587(9), Sb(1)-C(15) 2.1282(13), Sb(1)-C(21) 2.1299(13), Sb(1)-C(27) 2.1353(14), O(1)-C(1) 1.3180(16), O(2)-C(2) 1.3105(16), O(3)-C(4) 1.2328(17), O(4)-C(5) 1.2285(17); O(2)-Sb(1)-O(1) 76.53(4), O(2)-Sb(1)-C(15) 86.68(4), O(1)-Sb(1)-C(15) 158.57(4), O(2)-Sb(1)-C(21) 159.99(5), O(1)-Sb(1)-C(21) 89.78(5), C(15)-Sb(1)-C(21) 102.58(5), O(2)-Sb(1)-C(27) 92.31(5), O(1)-Sb(1)-C(27) 94.13(5), C(15)-Sb(1)-C(27) 99.84(5) C(21)-Sb(1)-C(27) 103.33(5).

Строение координационных узлов в обоих комплексах близко между собой. Атомы сурьмы имеют искаженное октаэдрическое окружение. Отклонение металла от экваториальной плоскости, образованной атомами катехолатного лиганда O(1) и O(2) и атомами углерода двух фенильных групп, составляет в случае 27 0.161Å, а для 28 - 0.289Å. Связи C-O (1.301(3)-1.318(5) Å) и C=O (1.226(5)-1.241(4) Å) лежат в интервалах, характерных для подобных соединений [100-101]. Пятичленный металлоцикл SbOOCC не плоский, угол перегиба по линии O...O по отношению к плоскости катехолатного лиганда составляет 8.53° для 27 и 4.11° для метанольного сольвата 28. Интересно, но в случае комплекса 28 трет-бутильные группы находятся в заторможенной конформации, а карбонильные кислороды разупорядочены, чего не наблюдается в ионном производном.

Электрохимическое поведение комплекса **28** вполне ожидаемо. В анодной области наблюдается одноэлектронный пик окисления (E^{ox}_{p} =1.44 В), характеризующийся невысокой обратимостью и ведущий к образованию нестабильного интермедиата **28**⁺ (Схема 2.15). В катодной области

фиксируется квазиобратимый одноэлектронный пик восстановления при потенциале полуволны -1.52 В, отвечающий образованию анионрадикальной формы лиганда в **28**⁻ (Схема 2.15).



Схема 2.15

Электронное строение соединения **28** также исследовано квантовохимическими расчетами методом DFT, согласно которым граничные орбитали, отвечающие за окислительно-восстановительное поведение комплекса, расположены на редокс-активном лиганде (ВЗМО -5.7 эВ, НСМО - 2.33 эВ). Полученное значение энергетической щели (НСМО-ВЗМО=3.37 эВ) хорошо согласуется с результатами ЦВА.

Ни одна попытка получить биядерный комплекс сурьмы из **28** по обменной реакции или реакцией присоединения, к сожалению, не увенчались успехом, что, очевидно, связано с понижением потенциала восстановления охинонового фрагмента в целом в **28** вследствие введения трифенилсурьмы через атомы кислорода в положения 4 и 5 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона по сравнению с исходным лигандом и изученными ранее о-хинонами [108].

Ранее в ИМХ РАН был получен хиноно-катехолатный комплекс [4-(2метил-5-трет-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-3-метил-6-трет-бутилкатехолато]трифенилсурьма(V) (Q-Cat)SbPh₃ [15], 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 2.16) сопровождается мгновенным изменением окраски реакционной смеси.



Схема 2.16

В качестве продукта обменной реакции был выделен комплекс **29**, идентифицированный с помощью элементного анализа, ИК- и массспектроскопии как трис-лигандное производное хрома вида Cr^{III}(SQ-CatSbPh₃)₃.

Образование комплекса 29, содержащего лиганд в катехолатной и семихиноновой форме, подтверждается характерным набором полос в области 700-1600 см⁻¹. Так, в ИК-спектре комплекса **29** в интервале 1350- 1450 cm^{-1} наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний полуторных связей С-О, а в области 1200-1300 см⁻¹ – валентные колебания одинарной связи C-O, что подтверждает смешанную природу сурьмаорганического фрагмента. В масс-спектре комплекса 29 кроме пика, соответствующего молекулярному иону $[29]^+$, также наблюдаются сигналы от продуктов фрагментации, основным направлением которой является разрыв С-С-связи, соединяющей два фенильных метил-трет-бутильных кольца. К сожалению, все попытки получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, оказались безуспешными.

Окисление комплекса хрома $Cr^{III}(SQ-CatSbPh_3)_3$ **29** трифлатом серебра в молярном соотношении 1:1 в растворе ТГФ приводит к одноэлектронному окислению комплекса с образованием катиона [$Cr^{III}(Q-CatSbPh_3)Cr(SQ-CatSbPh_3)_2$]⁺ (**29**⁺). Исходный комплекс диамагнитный вследствие антиферромагнитного обмена металл-лиганд между высокоспиновым хромом(III) (d³, S = 3/2) и тремя анион-радикальными о-семихиноновыми центрами (S = 1/2). Одноэлектронное окисление приводит к получению парамагнитного производного **29**⁺ с S = 1/2, 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 $a_i({}^{53}Cr) = 27.6 \ \Im$ (рис. 2.31(a)). Данные параметры близки к параметрам спектра ЭПР комплекса хрома [Cr(Cl₄BQ)(Cl₄SQ)₂]⁺[SbF₆]⁻ ($g_{iso}=1.969$, $a_i({}^{53}Cr) = 27.5 \ \Im$) [109].



Рис.2.31. Спектр ЭПР [Cr^{III}(Q-CatSbPh₃)Cr(SQ-CatSbPh₃)₂]⁺[OTf]⁻ (**29**⁺[OTf]⁻) (а) и Na⁺[Cr^{III}(Cat-CatSbPh₃)Cr(SQ-CatSbPh₃)₂]⁻ (Na⁺**29**⁻) (б): эксп.-экспериментальный (ТГФ, 293 К); сим.-компьютерная симуляция (WINEPR SimFonia 1.26).

Близкие характеристики также имеют спектры ЭПР сходных комплексов переноса электрона на основе трис-тетрахлор-(бром)-о-семихинолятов хрома и кобальтоцена и тетратиафульвалена [110].

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 парамагнитное производное Na⁺[Cr^{III}(Cat-CatSbPh₃)Cr(SQ-

CatSbPh₃)₂]⁻ (Na⁺**29**⁻), содержащее один неспаренный электрон, спектр ЭПР которого имеет несколько иные характеристики: $g_{iso}=1.9725$, $a_i(^{53}Cr) = 24.9$ Э (рис. 2.31(б)). Подобный анионный комплекс хрома на основе 3,5-ди-третбутил-о-бензосемихиноновых лигандов K⁺[Cr^{III}(3,5-DBCat)(3,5-DBSQ)₂]⁻ имеет спектр ЭПР с похожими характеристиками: $g_{iso} = 1.972$ и $a_i(^{53}Cr) = 24.3$ G [111]. Дополнительной сверхтонкой структуры на магнитных ядрах лигандов не наблюдается. Параметры спектра ЭПР говорят о том, что неспаренный электрон находится на орбитали, имеющей значительно металлический характер (значительный вклад орбиталей металла).

Согласно данным ЦВА для производного хрома Cr^{III}(SQ-CatSbPh₃)₃ **29** в катодной области наблюдаются три редокс-перехода: первые два являются квазиобратимыми и одноэлектронными, третий пик – необратимый (табл. 2.7).

Таблица 2.7. Значения редокс-потенциалов комплекса **29** по данным метода ЦВА (CH₂Cl₂,CУ-электрод, 0.15 M Bu₄NClO₄, C = 0.002-0.003 M, v = 0.2 B/c, от-но Ag/AgCl/KCl(нас.))

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

E¹_{pк} – потенциал пика первого катодного процесса; E²_{pк} – потенциал пика второго катодного процесса; E³_{pk} – потенциал пика третьего катодного процесса; E¹_{pa} – потенциал первого пика окисления; E³_{pa} – потенциал пика второго анодного процесса.

Фиксируемые редокс-переходы в катодной области характеризуют электровосстановление о-семихинонового фрагмента лиганда. В анодной области для Cr^{III}(SQ-CatSbPh₃)₃ регистрируются два необратимых многоэлектронных пика окисления при 1.00 и 1.29 В. Наблюдаемую картину можно объяснить близостью значений потенциалов редокс-переходов Cat/SQ в катехолатном фрагменте лиганда [SQ-CatSbPh₃]⁻ с редокс-переходом SQ/Q в о-семихинолятном фрагменте лиганда. Для сравнения представлены результаты ЦВА исходного комплекса (Q-Cat)SbPh₃, где в катодной области

наблюдаются две необратимые стадии восстановления при -0.45 и -0.62 В. Потенциалы окисления (Q-Cat)SbPh₃ и комплекса **29** хорошо согласуются.

По аналогичной схеме был получен комплекс меди $Cu^{II}(SQ-CatSbPh_3)_2$ **30** с подобным сурьмасодержащим лигандом (Схема 2.17).



Схема 2.17

Комплекс **30** был выделен в виде мелкокристаллического порошка, охарактеризованного данными ИК-, ЭПР-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре гетерометаллического соединения **30** присутствуют полосы поглощения валентных колебаний одинарной и полуторной связей С-О (1245, 1302 см⁻¹ и 1450 см⁻¹) и отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям карбонильных групп С=О (1660 см⁻¹).

Для полученного образца комплекса **30** были проведены измерения статической магнитной восприимчивости. Температурная зависимость $\mu_{3\phi\phi}$ комплекса меди приведена на рисунке 2.32.



Рис. 2.32. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса **30** (сплошная линия - µ_{расч}).

Эффективный магнитный момент при 300 К составляет 2.28 µ_в и плавно уменьшается при снижении температуры до значения 1.79µ_в при 180 К. При дальнейшем снижении температуры до 25 К значение магнитного момента остается практически неизменным и составляет 1.68-1.78 µ_в. В пределе низких температур комплекс **30** демонстрирует резкое снижение μ_{abb} , обусловленное слабым межмолекулярным обменом антиферромагнитного Из следует, высокотемпературное характера. анализа что значение существенно ниже ожидаемого для системы, включающей в себя три невзаимодействующих электрона (один на атоме меди и по одному на SQлигандах), а низкотемпературное незначительно отличается от величины μ_{abb} для одного неспаренного электрона на атоме меди(II) [112].

Параметры обменных взаимодействий в комплексе меди **30** были определены с применением модели для системы, содержащей три обменносвязанных спиновых центров (Схема 2.18), с использованием Гамильтониана

$$H=-2J(S_1S_2+S_2S_3) 2J_1S_1S_3,$$

где $S_1=S_3=1/2$ спины семихиноновых лигандов, S_2 спин парамагнитного иона металла ($S_2=1/2$ для иона Cu(II)), с учетом межмолекулярного обменного взаимодействия (*zJ*) в приближении молекулярного поля.



Схема 2.18

Удовлетворительное воспроизведение экспериментальных данных $\mu_{9\varphi\varphi}(T)$ было получено при следующих параметрах: $g_{SQ}=2.0$ (фиксированное), $g_{Cu}=2.01$, J(SQ-Cu)=-157 см⁻¹, J(SQ-SQ) = -10.0 см⁻¹, zJ=-1.8 см⁻¹, TIP=0.0, $R^2=7.7 \cdot 10^{-4}$.

$$R^{2} = \frac{\Sigma(\chi_{M} T выч. - \chi_{M} T эксп.)^{2}}{\Sigma (\chi_{M} T эксп.)^{2}}$$

Соответствующая данным параметрам теоретическая кривая $\mu_{9\phi\phi}(T)$ приведена на рисунке 2.31(сплошная линия).

Полученные результаты хорошо согласуются с данными ЭПРспектроскопии. Спектр ЭПР комплекса **30** в твердом виде представлен на рис 2.33. Таким образом, спектральные данные позволяют сделать вывод о том, что неспаренный электрон находится не на атоме меди(II), а на органическом лиганде.



Рис.2.33. Спектр ЭПР комплекса меди Cu^{II}(SQ-CatSbPh₃)₂ **30** в растворе $T\Gamma\Phi$ (298 K).

Подобные примеры изменения магнитных и спектральных свойств меди(II) с редокс-активными радикальными лигандами в комплексов Например, работе [113] описан бис-олитературе известны. В 4,6-ди-трет-бутил-2-(2меди(II) основе иминосемихинолят на метилселенофенил)аминофенола Cu(ISQ-SeMe)₂. Спектральные и магнитные измерения показали, что данный комплекс имеет дублетное спиновое состояние (S = 1/2) с неспаренным электроном на органическом лиганде. Параметры спектра ЭПР в твердом состоянии при пониженной температуре для данного комплекса следующие: $g_1 = 2.012$, $g_2 = 2.006$, $g_3 = 1.998$ ($g_{av} =$ 2.005). С повышением температуры для комплекса наблюдается заселение возбужденного состояния со спином S = 3/2 (квадруплетное состояние). Данные особенности магнитного и ЭПР-спектрального поведения комплекса меди(II) объясняются искажением координационной сферы атома меди за счет слабых взаимодействий между селено-содержащей боковой группой и атомом меди, вследствие чего между плоскостями оцентральным иминосемихиноновых лигандов возникает определенный угол, и изменяются характер и величина обменных магнитных взаимодействий «металл-лиганд» и «лиганд-лиганд». Подобная ситуация наблюдается и для PhSe-содержащего аналога Cu^{II}(ISQ-SPh)₂ [114]. Параметры магнитного обмена, рассчитанные для данного комплекса меди, составляют J = -64.0 cm^{-1} , J' = -23.0 cm^{-1}

 $(gCu(II)=2.03, g_R=2.00)$. Спектр ЭПР комплекса имеет еще более слабовыраженную анизотропию и значения g-фактора ниже 2 (1.964, 1.992, 1.992, g_{av} = 1.983). Авторы делают вывод о лиганд-центрированном характере неспаренного электрона в дублетном основном спиновом состоянии данного комплекса. В более поздних работах [115,116] данные группы авторов исследуют серию подобных комплексов меди(II), для которых в зависимости от молекулярного строения, наличия или отсутствия дополнительных взаимодействий с центральным атомом меди наблюдаются различные по обмены. В величине магнитные некоторых случаях искажения координационного узла меди(II) в комплексах не связаны с наличием дополнительных взаимодействий функциональных групп в боковых звеньях лигандов с атомом меди, а определяются стерическими причинами, изогнутым строением лигандов и т.п. [117]

Как упоминалось выше, особенность о-хинонов заключается в их возможности реализовывать несколько устойчивых форм в комплексах с металлами. В последнее время в координационной химии наметилась тенденция исследования комплексов, где о-хиноны выступают в роли нейтральных лигандов [118]. Подобные комплексы позволяют получить новые свойства в реакциях активирующего комплексообразования. [119]. Ранее был описан пример получения устойчивого комплекса о-хинона с йодидом цинка [118]. Для целенаправленного получения комплекса цинка с нейтральным лигандом [4-(2-метил-5-трет-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-3-метил-6-трет-бутил-катехолато]трифенилсурьма(V) (Q-Cat)SbPh₃ была проведена реакция последнего с йодидом цинка в среде толуола (схема 2.19).



Схема 2.19

Данная реакция сопровождается резким изменением цвета с бордового на фиолетовый и выпадением мелкокристаллического продукта I₂Zn(Q-Cat)SbPh₃ (**31**). В ИК-спектре выделенного продукта в области 1200-1300 см⁻¹ присутствуют полосы, характерные для катехолатных комплексов металлов, а при 1605 см⁻¹ видим полосу, характерную для координированной группы С=О. Однако, в интервале 1450-1480 см⁻¹ наблюдаются интенсивные полосы, отвечающие колебаниям полуторных связей С-О. Спектр ¹Н 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 2.20). Данная реакция лучше протекает в полярных растворителях.



Схема 2.20

Изотропный спектр ЭПР комплекса $IZn(SQ-Cat)SbPh_3$ (**32**), зафиксированный в растворе ТГФ при комнатной температуре (Рис 2.34), представляет собой триплет мультиплетов с $g_i = 2.0039$.



Рис.2.34. Изотропный спектр ЭПР комплекса IZn(SQ-Cat)SbPh₃ 32 в ТГФ (298 К).

Спектр ЭПР был симулирован с помощью пакета программ Easyspin 5.2.25. Сверхтонкая структура спектра обусловлена СТВ неспаренного электрона с протоном в положении 5 ароматического кольца о-бензосемихинонового фрагмента с константой СТВ $a_i(1^{1}H) = 3.23$ Э, а также с протонами двух неэквивалентных метильных групп (одна CH₃-группа в о-семихиноновом фрагменте, вторая – в катехолатном) с константами СТВ $a_i(3^{1}H) = 0.64$ Э и $a_i(3^{1}H) = 0.29$ Э, соответственно. Параметры данного спектра близки к параметрам спектров ЭПР подобных комплексов общего вида M(SQ-CatSbPh₃) описанных ранее [84].

Было проведено дополнительное исследование электронной структуры комплекса **31** при помощи квантово-химических расчетов методом функционала плотности. Расчеты проводились на уровне B3LYP/DGDZVP. Согласно данным расчетов, B3MO (-5.8 эВ), в основном локализована на йодид-анионах (рис.2.35), а нижележащая B3MO-1(-6.07 эВ) - на катехолатном лиганде (рис 2.35).



HCMO

Рис. 2.35 Граничные орбитали в комплексе I₂Zn(Q-Cat)SbPh₃ (**31**), полученные методом DFT.

(HCMO эB) свободная молекулярная орбиталь -4.32 Низшая преимущественно располагается на хиноновом фрагменте (рис.2.35). Сравнивая значения граничных орбиталей комплекса 31 и исходного хинонокатехолата сурьмы (ВЗМО -5.49 эВ, НСМО - 3.13 эВ), видим, что координация с йодидом цинка незначительно понижает ВЗМО, однако существенно увеличивает окислительную способность комплекса, сильно повышая НСМО. Полученные данные хорошо согласуются с данными УФспектроскопии, согласно которым в области ближнего ИК наблюдаем интенсивную полосу поглощения с максимумом 910 нм и коэффициентом экстинкции 1·10⁴ л/моль·см (Рис. 2.36).



Рис. 2.36. Спектры электронного поглощения растворов комплекса **31** в ряде растворителей (концентрация 1^{-10⁻⁴} моль/л, l = 1см).

Энергия электронного перехода в максимуме полосы поглощения соответствует ~ 30 ккал/моль. Было проведено дополнительное исследование концентрационной и температурной зависимости спектров. Показано, что при комнатной температуре в диапазоне применяемых концентраций в хлористом метилене при последовательном разбавлении раствора в два и три раза для полосы поглощения выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, что указывает на поглощение единой молекулярной системы. При понижении 20°C -30°C наблюдается температуры образца OT ДО увеличение интенсивности полосы с максимумом 910 нм на 30% (от 0.4 до 0.6 D) с одновременным смещением максимума до 930 нм, что характерно для полос переноса заряда. Следует отметить, что при регистрации спектров в бромистом метилене имеет место незначительное, а в четыреххлористом уменьшение интенсивности этой углероде значительное полосы поглощения и отсутствие ее в таких растворителях, как ТГФ, ацетонитрил, толуол и хлороформ при тех же значениях концентрации.

Электрохимическое поведение комплекса $I_2Zn(Q-Cat)SbPh_3$ **31** является достаточно разнообразным (рис. 2.37) и протекает по схеме (Схема 2.21).

$$\begin{bmatrix} I_{2}Zn(SQ-Cat)SbPh_{3}\end{bmatrix}^{2} \xrightarrow{+e-} I_{2}Zn(Q-Cat)SbPh_{3} \xrightarrow{-e-} [I_{2}Zn(Q-SQ)SbPh_{3}]^{+} \xrightarrow{+e-} I_{2}Zn(Q-Cat)SbPh_{3}]^{2} \xrightarrow{-e-} I_{2}Zn(Q-Cat)SbPh_{3}\end{bmatrix}^{2-} \begin{bmatrix} I_{2}Zn(Q-Q)SbPh_{3}\end{bmatrix}^{2+} \xrightarrow{I_{2}Zn(Q-Q)SbPh_{3}} \xrightarrow{I_{2}Zn(Q-Q)SbPh_{3}}$$

Схема 2.21

Таблица 2.8. Потенциалы окисления комплекса **31** по данным метода ЦВА (СУэлектрод, CH₂Cl₂, V = 0.2 B/c, 0.15 M NBu₄ClO₄, $c = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, относительно Ag/AgCl/KCl(нас.))

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

Е¹_{рк} – потенциал пика первого катодного процесса; Е²_{рк} – потенциал пика второго катодного процесса; Е¹_{pa} – потенциал первого пика окисления; Е²_{pa} – потенциал пика второго анодного процесса



Рис. 2.37. ЦВА комплекса **31** при развертке потенциала от -0.8 до 1.2 В (CH₂Cl₂, CУ-анод, C = 0.002-0.003 M, 0.15 M NBu₄ClO₄, Ag/AgCl/KCl(нас.)).

Электрохимическое редокс-поведение соединения ZnI₂(Q-Cat)SbPh₃ **31** характеризуется наличием двух квазиобратимых пиков восстановления при +0.43 и -0.49 В, отвечающих превращению SQ/Q и SQ/Cat фрагмента лиганда. Координация кислоты Льюиса по о-хиноидной группе приводит к значительному смещению первого потенциала восстановления в анодную область, что обусловлено электроакцепторным влиянием ZnI₂. Подобное поведение ранее наблюдалось для производных 3,6-ди-трет-бутил-о-

координированный ZnBr₂ [119], значения бензохинона, содержащих SQ/Cat фиксировались потенциалов редокс-переходов SQ/Q И при положительных значениях. В данном случае присутствие донорного катехолатного металлоцикла частично компенсирует акцепторное влияние ZnI₂, поэтому первый редокс-переход наблюдается при 0.43 В. В анодной области наблюдаются два слабо разделенных пика окисления ($E^{ox1}_{p} = 0.85$ и $E_{p}^{0x2} = 0.96$ B), которые можно отнести к превращению катехолатного фрагмента до соответствующего о-хинона. Стоит отметить, что, скорее всего не происходит декоординация ZnI₂, поскольку потенциалы окисления были бы идентичны полученным ранее для (Q-Cat)SbPh₃ (1.10 и 1.40 В).

2.2.2 Гетерометаллические производные катехолатов сурьмы(V) с полидентатными лигандами

Как упоминалось выше, один из путей получения гетерометаллических комплексов заключается В использовании полидентатных лигандов. Последние могут содержать либо одинаковые активные центры (ди-хиноны, диимины и т.д.) либо различные, например о-хиноновую группу и диазадиеновую. Ведь подобные бифункциональные лиганды обладая, по электроноакцепторными меньшей мере, ДВУМЯ группами, способны выступать в качестве молекул – «электронных резервуаров». Именно такой лиганд был использован в нашей работе – 1-(2,6-диизопропил)-4-(2,5-дитрет-бутилциклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3диен **33** (DAD-Q) [119]. Стоит отметить, что ранее данное соединение было охарактеризовано методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В нашей работе нам удалось установить молекулярное строение.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа кристаллическая ячейка содержит две независимые молекулы, характеристики которых практически идентичны (в пределах ошибки эксперимента), поэтому далее будет рассмотрена только одна независимая молекула (Рис. 2.38).



Рис.2.38. Молекулярное строение соединения **33** (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **33**: O(1)-C(7) 1.2209(16), O(2)-C(8) 1.2165(16), N(1)-C(1) 1.2760(16), N(2)-C(2) 1.2793(16), N(2)-C(19) 1.4249(16), C(1)-C(2) 1.4924(18), C(1)- C(3) 1.4962(19), C(2)-C(4) 1.4931(19), N(1)-C(5) 1.3857(16); C(1)-N(1)-C(5) 124.85(12), C(2)-N(2)-C(19) 118.22(12), N(1)-C(1)-C(2) 114.65(12), N(1)-C(1)-C(3) 125.48(12), O(1)-C(7)-C(8) 115.09(12), O(2)-C(8)-C(7) 117.07(13).

В полученном соединении длины связей С(7)-О(1) и С(8)-О(2) составляют 1.2165(16) и 1.2209(16) Å соответственно, что подтверждает их хиноновую природу. Угол между плоскостями двух различных замещенных фенильных колец составляет 15.70° и они обе практически ортогональны диазадиенового фрагмента. Так, угол между плоскостью плоскости диизопропилфенильного кольца И плоскостью диазадиеновой части составляет 82.01°, а в случае 3.6-замещенного – 84.94°. Связи C(1)-N(1) и C(2)-N(2) типичны для замещенных дизадиенов (1.2760(16) и 1.2793(16)Å) [119-120]. В целом, молекула достаточно искаженна, что подтверждается разупорядочением метилов у четвертичных атомов углерода диазадиенового фрагмента и отклонением изопропильных заместителей от связи C=N. Нобходимо отметить наличие межмолекулярных связей – одна из которых между одним карбонильным атомом кислорода и водородом метильной группы диазадиенового фрагмента (2.482 Å), а вторая между другим карбонильным кислородом и четвертичным атомом углерода того же диазадиенового фрагмента (3.087Å).

Реакцией окислительного присоединения DAD-O лиганда к трифенилсурьме в среде толуола был получен катехолат трифенилсурьмы(V) (DAD-Cat)SbPh₃ (34),функционализированный В 4-ом положении замещенной диазадиеновой группой (схема 2.22), представляющий собой поликристаллическое вещество светло-желтого цвета и охарактеризованный методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, и элементным анализом.





Образование комплекса **34** подтверждается наличием типичных полос поглощения в областях 1200-1300 см⁻¹ и 1580-1650 см⁻¹, отвечающих колебаниям одинарной С-О и двойной С=N связям соответственно [107].

Спектр ¹Н ЯМР отвечает предложенной формуле, но стоит отметить его уширенный характер. Это вероятнее всего связано с различным расположением метилов относительно плоскости С-С-связи в диазадиеновом фрагменте и образованием геометрических изомеров, находящихся в динамическом равновесии. К сожалению, нам не удалось выделить кристаллы, пригодные для определения молекулярного строения.

Комплекс **34** содержит еще один свободный редокс-активный центр – диазадиеновый сайт, в направление которого и была проведена реакция с йодидом цинка в ТГФ (схема 2.23).



Схема 2.23

Длительная кристаллизация из смеси ТГФ-гексан позволила выделить кристаллы вишневого цвета комплекса I₂Zn(DAD-Cat)SbPh₃ (**35**), строение которого подтверждено данными ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопии, а также элементным анализом.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов комплекса **35** показало, что кристаллическая ячейка помимо комплекса содержит две молекулы $T\Gamma\Phi$. Атом сурьмы Sb(1) имеет искаженную тетрагонально-пирамидальную геометрию (Рис. 2.39), где атомы кислорода O(1) и O(2) катехолатного фрагмента и атомы углерода C(43) и C(31) двух фенильных групп лежат в основании пирамиды, а углерод C(37) третьей фенильной группы занимает апикальное положение.



Рис.2.39. Молекулярная структура комплекса **35** (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода и метильные группы трет-бутильных и изопропильных заместителей не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **35**: Sb(1)-O(1) 2.012(3), Sb(1)-O(2) 2.048(3), Sb(1)-C(37) 2.115(4), Sb(1)-C(31) 2.127(4), Sb(1)-C(43) 2.142(4), Zn(1)-N(1) 2.073(3), Zn(1)-N(2) 2.091(3), Zn(1)-I(1) 2.5272(5), Zn(1)-I(2) 2.5310(5), O(1)-C(1) 1.365(4), O(2)-C(2) 1.348(5), N(1)-C(15) 1.276(5), N(2)-C(17) 1.273(5); O(1)-Sb(1)-O(2) 78.04(11), O(1)-Sb(1)-C(37) 123.02(14), O(2)-Sb(1)-C(37) 88.65(16), O(1)-Sb(1)-C(31) 121.45(13), O(2)-Sb(1)-C(31) 88.09(17), C(37)-Sb(1)-C(31) 112.99(16), O(1)-Sb(1)-C(43) 87.52(13), O(2)-Sb(1)-C(43) 165.43(14), C(37)-Sb(1)-C(43) 101.01(16), C(31)-Sb(1)-C(43) 97.96(16), N(1)-Zn(1)-N(2) 78.65(13), N(1)-Zn(1)-I(1) 121.40(9), N(2)-Zn(1)-I(1) 114.02(9), N(1)-Zn(1)-I(2) 109.54(9), N(2)-Zn(1)-I(2) 114.52(9), I(1)-Zn(1)-I(2) 114.124(19).

Атом сурьмы Sb(1) выходит из плоскости основания пирамиды на 0.58(1) Å. Пятичленный металлоцикл практически плоский, угол перегиба по линии О...О по отношению к плоскости катехолатного лиганда составляет всего 3.21°. Расстояния O(1)-C(1) и O(2)-C(2) составляют 1.365(4) и 1.348(5) Å и лежат в интервале длин связей, характерных для катехолатов сурьмы(V) [98-101]. Длины связей в диазадиеновом фрагменте остались практически неизменны в сравнении с исходным DAD-Q 33 (значения лежат в пределах ошибки эксперимента). Угол между плоскостями различных ДВУХ замещенных фенильных колец увеличился с 15.70° до 20.93° и они оба фрагмента находятся по отношению к плоскости диазадиенового практически под одним углом – 85.4°. Атом цинка находится в искаженном тетраэдрическом окружении, длины связей Zn-N(1) и Zn-N(2) составляют 2.073(3) и 2.091(3) Å, а угол I(1)-Zn-I(2) равен 114.124(19)°. Плоскость I(1)ZnI(2) практически перпендикулярна плоскости диазадиеновой части

N(1)C(15)C(17)N(2), угол между ними равен 84.59°. Можно отметить, что метильные группы диазадиенового фрагмента находятся в цис-форме – единственно возможной при образовании подобного комплекса.

Электронные спектры поглощения растворов исходного лиганда **33** и гетерометаллического комплекса **35** в толуоле представлены на рисунке 2.40.



Рис.2.40. ЭСП комплексов 33 и 35 (толуол, 290 К)

Электронный спектр поглощения комплекса **33** типичен для хиноидных структур [15]. В спектре комплекса **35** наблюдаются две плохо разрешенные полосы с максимумами при 449 и 490 нм и коэффициентами экстинции 1.06[·]10⁴ и 0.99[·]10⁴ л/моль[·]см.

Электронное строение соединений 34 и 35 исследовано квантовохимическими расчетами методом DFT, согласно которым граничные орбитали гетерометаллического соединения 35, отвечающие за окислительно-восстановительное поведение комплекса, имеют лигандную Высшая занятая молекулярная орбиталь (B3MO -5.7 природу. эB) расположена на катехолатном фрагменте, а HCMO (-2.33 эВ), как и ожидалось, расположена на диазадиеновой части. Необходимо отметить, что введение дополнительного металлического центра практически не оказывает
влияния на окислительный потенциал системы, однако понижает потенциал восстановления с -3.13 В до 2.96 В. Полученное значение энергетической щели (HCMO-B3MO=2.49 эВ, λ=498 нм) хорошо согласуется с результатами ЦВА и данными УФ-спектроскопии.

Электрохимические превращения комплекса **35** протекают по обоим редокс-активным центрам (Рис. 2.41).



Рис. 2.41. ЦВА окисления комплекса $I_2Zn(DAD-Cat)SbPh_3$ **35** (CH₂Cl₂, CУэлектрод, 0,15 M Bu₄NClO₄, C = 0.003 M, v = 0.2 B/c, от-но Ag/AgCl/KCl(нас.)).

В катодной области регистрируется квазиобратимая ($I_a/I_c = 0.82$) одноэлектронная стадия восстановления диазадиенового фрагмента молекулы ($E^{red}_{1/2} = -0.93$ В), что приводит к формированию относительно устойчивого во времени ЦВА эксперимента анион-радикала ($I_a/I_c = 0.82$) (Схема 2.24).



Схема 2.24

В анодной области развертки потенциала при 1.05 В регистрируется необратимый двухэлектронный редокс-переход, отвечающий превращению катехолатной части до соответствующего о-хинона и приводящий к образованию неустойчивого дикатиона с последующей декоординацией о-хиноновой формы лиганда.

Диазадиеновые комплексы меди давно используются как модельные объекты для изучения процессов внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд [121]. Для получения медного комплекса, подобного соединению 35. была проведена реакция замещенного катехолата трифенилсурьмы(V) 34 с безводным хлоридом меди(II) в ТГФ (Схема 2.25). В результате данного взаимодействия нами был выделен не продукт присоединения, а продукт окислительно-восстановительной реакции – комплекс 36, охарактеризованный физико-химическими методами анализа.



Схема 2.25

В ИК-спектре полученного комплекса одновалентной 36 меди наблюдается смещение полос поглощения связей C=N И C-N в коротковолновую вызванное координацией область, диазадиенового фрагмента с Cu₂Cl₂ (v(C=N, C-N) равны 1635, 1120 см⁻¹ для **34** и 1641, 1143 см⁻¹ для **36**.

110

Медленная кристаллизация из смеси CH₂Cl₂ – гексан позволила получить кристаллы комплекса **36**·CH₃CN, пригодные для PCA. Молекулярная структура комплекса представлена на рисунке 2.42.



Рис. 2.42. Молекулярное строение комплекса **36** в кристаллах **36**·CH₃CN (тепловые эллипсоиды 50% вероятности). Атомы водорода, метильные группы трет-бутильных заместителей и 2,6-ди-изопропилфенильный заместитель не показаны. Некоторые длины связи (Å) и углы (°) в **36**: Sb(1)-O(2) 2.024(7), Sb(1)-O(1) 2.027(5) , Sb(1)-C(45) 2.115(8), Sb(1)-C(33) 2.115(9), Sb(1)-C(39) 2.128(8), Cu(1)-N(3) 1.927(7), Cu(1)-N(1) 2.036(7), Cu(1)-N(2) 2.063(8), Cu(1)-Cl(1) 2.428(3), Cu(2)-Cl(2) 2.104(3), Cu(2)-Cl(1) 2.114(2), O(1)-C(1) 1.374(11), O(2)-C(2) 1.374(10); O(2)-Sb(1)-O(1) 78.9(2), O(2)-Sb(1)-C(45) 98.2(3), O(1)-Sb(1)-C(45) 97.2(3), O(2)-Sb(1)-C(33) 149.4(3), O(1)-Sb(1)-C(33) 85.6(3), C(45)-Sb(1)-C(33) 109.9(4), O(2)-Sb(1)-C(39) 87.2(3), O(1)-Sb(1)-C(39) 154.9(3), N(3)-Cu(1)-N(1) 130.9(3), N(3)-Cu(1)-N(2) 130.0(3), N(1)-Cu(1)-N(2) 78.3(3), N(3)-Cu(1)-Cl(1) 95.4(2), N(1)-Cu(1)-Cl(1) 108.4(2), N(2)-Cu(1)-Cl(1) 114.1(2), Cl(2)-Cu(2)-Cl(1) 177.74(13), Cu(2)-Cl(1)-Cu(1) 118.42(11).

Атом сурьмы находится в квадратно-пирамидальном окружении и выходит из плоскости основания пирамиды на 0.472 Å. Геометрические характеристики хелатирующего лиганда типичны для катехолатной формы координации. Дополнительные межмолекулярные взаимодействия, которые могли бы повысить сурьмы, отсутствуют. координационное число Металлоцикл Sb(1)O(1)C(1)C(2)O(2) не плоский, угол перегиба по линии О..О по отношению к плоскости катехолатного лиганда составляет 15.16°. Атом меди Cu (1) имеет искаженное тригонально-пирамидальное окружение и выходит из плоскости основания на 0.497 Å. Экваториальная плоскость пирамиды образована азотами диазадиенового фрагмента N(1) и N(2) и азотом N(3) скоординированной молекулы ацетонитрила, апикальную

позицию занимает атом хлора Cl(1). Плоскости катехолатного и диазадиенового фрагментов практически ортогональны, угол между ними составляет 88.62°. Длины связей Cu(1)-N(1) и Cu(1)-N(2) составляют 2.036(7) и 2.063(8)Å соответственно и типичны для диазадиеновых комплексов меди [121-122].

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 2.26).

 $2 \text{ CuCl}_2 + 3(\text{DAD-Cat})\text{SbPh}_3 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{DAD-Cat})\text{SbPh}_3 + (\text{DAD-Cat})\text{SbPh}_3 + \text{DAD-Q} + \text{Ph}_3\text{SbCl}_2$



Схема 2.26

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1 Общие сведения

Синтез, выделение и исследование свойств комплексов проводили в вакуумированных ампулах в отсутствие кислорода. Органические растворители, используемые в работе (ТГФ, ацетон, диэтиловый эфир, толуол, пиридин, гексан, пентан), очищали по стандартным методикам [122]. Амальгамы металлов получены по описанной методике [123].

(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)трифенилсурьма(V) [15], (3,6-ди-трет-бутилкатехолато)-три-п-толилсурьма(V) [24], [4-(2-метил-5-трет-бутилциклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-3-метил-6-трет-бутил-катехолато]три-

фенилсурьма(V) [15], (4,5-(N,N'-диэтилендиамино)-3,6-ди-трет-бутилкатехолато)трифенилсурьма(V) [3], (4,5-диметокси-3,6-ди-третбутилкатехолато)трифенилсурьма(V) [19] были синтезированы по описанным литературным процедурам.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³С регистрировали на спектрометрах Bruker AVANCE DPX-200 и Bruker Avance III, внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворители CDCl₃, дейтероацетон, дейтероацетонитрил.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-ИК спектрометре ФСМ 1201 и Bruker VERTEX 70 в вазелиновом масле.

Электронные спектры поглощения комплексных соединений регистрировали на спектрофотометрах Perkin Elmer UV/VIS Lambda 25 в диапазоне 280–1100 нм (кварцевые кюветы, толщина поглощающего слоя 10 мм) при 298 К.

Элементный анализ был проведен на C,H,N-анализаторе Euro EA 3000, а также методом пиролитического разложения в токе кислорода.

Измерения статической магнитной восприимчивости образцов проводились в Международном Томографическом Центре СО РАН (г. Новосибирск) на MPMS-5S SQUID магнетометре (магнитное поле 0.5 Тл) в температурном интервале 2-330 К. Моделирование магнитных свойств комплексов и определение параметров обменного взаимодействия между парамагнитными центрами проведено с помощью программы Mjollnir [124].

113

Спектры ЭПР были зафиксированы на спектрометре ЭПР Bruker EMX (рабочая частота ~9.7 ГГц). В качестве стандарта при определении g-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ, g = 2.0037). Симуляция спектров ЭПР произведена при помощи WinEPR SimFonia (Bruker).

Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием программного пакета Gaussian09 [125] с применением метода расчета: B3LYP/def2tzvp.

Масс-спектры электронной ионизации были получены с использованием времяпролетного MALDI-Toff масс-спектрометра (матрица - DCTB).

Измерение потенциалов окисления проводили методом ЦВА в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-рго в среде аргона. Рабочий электрод – стационарный стеклоуглеродный электрод с диаметром 2 мм, вспомогательный электрод – платиновая пластина ($S = 18 \text{ мм}^2$). Электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала 0.2 В/с.

Молекулярное строение комплексов в кристаллическом состоянии было установлено с помощью монокристальных дифрактометров Bruker AXS Smart Apex и Oxford Diffraction (Gemini S). Структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов с использованием программы SHELXTL [126]. Поглощение учтено по программе SADABS [127]. Кристаллографические данные для полученных соединений, а также основные детали рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур приведены в таблице 3.1.

114

Комплекс	1	2 •2 толуол	5	6 •0.5 толуол	7
Формула	$C_{42.5}H_{49}O_2N_2Sb$	$C_{57}H_{67}O_2N_4Sb$	$C_{32}H_{33}O_2Cl_2Sb$	$C_{67.50}H_{70}Cl_4O_4Sb_2$	$C_{50}H_{57}N_2O_2Sb$
Молекулярная масса	741.58	961.89	642.23	1330.53	839.72
<i>Т /</i> К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P-1	P-1	P 2(1)/n	P 2(1)/n	P2 (1)/n
a/Å	9.8596(2)	11.8832(4)	10.46407(15)	12.78510(10)	16.9251(2)
b/Å	12.7594(3)	14.7336(5)	13.78279(19)	34.3294(4)	14.48910(10)
$c/\text{\AA}$	15.4334(4)	15.2983(5)	19.9636(3)	13.71590(10)	18.9547(2)
а/град	72.99	96.8990(10)	90(1)	90(1)	90.0(2)
β/град	83.78	108.9630(10)	96.9271(14)	91.3600(10)	105.7390(10)
ү/град	83.73	101.9370(10)	90.0(5)	90.0(5)	90(2)
V/Å	1828.51(7)	2426.99(14)	2858.22(7)	6018.28(10)	4473.97(8)
Ζ	2	2	4	4	4
d _{выч} /г•см ⁻³	1.347	1.316	1.492	1.468	1.247
Коэффиц. адсорбции,мм ⁻¹	0.792	0.615	1.180	1.123	656
<i>F</i> (000)	770	1008	1304	2708	1752
Область измерений θ ,°	2.097 -27.999	2.233-30.202	2.956-32.652	3.030-28.999	3.025-30.435
Число отражений	18424	36034	35748	112046	98939
Число независимых отражений	8704	14374	9683	15979	13536
R _{int}	0.0111	0.0268	0.0514	0.0387	0.0318
Добротность (F^2)	1.060	1.057	1.029	1.065	1.031
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0195/ 0.0485	0.0264/0.0564	0.0350/0.0662	0.0411/0.0831	0.0513/ 0.1494
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0202/0.0489	0.0325/0.0582	0.0595/0.0755	0.0595/0.0722	0.0536/0.1507
Остаточная электронная плотность/ $e^{A^{-3}}$, ρ_{max}/ρ_{min}	3.687 / -2.079	0.455/-0.452	0.869 /-1.002	0.0463/0.0848	1.078/-1.592

Таблица 3.1. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Продолжение	Таблицы 3.1

Комплекс	8 ·1.6 гексан	9	11	12 гексан	13
Формула	$C_{63.6}H_{85.4}N_4O_2Sb$	$C_{50}H_{55}Cl_2O_2N_2Sb$	$C_{38}H_{39}O_2N_2Sb$	$C_{44}H_{51}N_2O_2Cl_2Sb$	$C_{41}H_{45}N_2O_2Sb$
Молекулярная масса	1059.70	908.61	677.46	832.52	719.54
Т / К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Орторомбическая	Триклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	P-1	P2/c	Pbca	P1	Pbca
a/Å	14.0502(6)	43.6526(11)	17.1642(2)	12.7842(2)	19.9189(3)
b/Å	14.6311(7)	10.35473(14)	20.0849(2)	17.4809(2)	18.0331(3)
c/Å	14.9242(7)	20.2919(4)	38.6509(3)	18.9108(2)	20.2776(3)
а/град	72.3930(10)	90	90(5)	104.5990(10)	90.0(2)
β/град	73.3120(10)	102.911(2)	90.0(4)	97.2030(10)	90.0(2)
ү/град	86.0330(10)	90	90.0(5)	93.6440(10)	90(2)
V/Å	2800.6(2)	8940.3(3)	13324.6(2)	4037.47(9)	7283.7(2)
Ζ	2	8	16	4	8
dвыч/г•см-3	1.257	1.350	1.351	1.370	1.312
Коэффиц. адсорбции,мм-1	0.539	0.778	0.863	0.854	0.793
F(000)	1124	3760	5568	1720	2976
Область измерений $\theta,^{\circ}$	1.803-27.999	2.964-25.000	2.832-26.024	2.922 - 26.022	3.023 - 28.000
Число отражений	28361	70907	188914	61677	122083
Число независимых	13307	15723	13100	15802	8775
отражений	15577	13723	15107	15072	0775
Rint	0.0202	0.0808	0.0511	0.0319	0.0583
Добротность (F2)	1.050	1.075	1.049	1.090	1.069
$R1/wR2 (I > 2\sigma(I))$	0.0349/0.0848	0.1182/0.2746	0.0374/0.0793	0.0413/ 0.1028	0.0315/0.0768
R1/wR2 (по всем	0 0388 / 0 0874	0 1235/ 0 2792	0 0429/0 0818	0.0463/0.1050	0.0453/0.0821
параметрам)	0.03007 0.0074	$0.12337 \ 0.2772$	0.0427/0.0010	0.0403/ 0.1030	0.0433/ 0.0021
Остаточная электронная					
плотность/ е•Å ⁻³ ,	1.056 /-0.647	2.463/-3.189	4.000 /-1.007	1.483/ -0.825	2.826 / -0.901
pmax/pmin					

	Продолжение	Таблицы 3.1	
--	-------------	-------------	--

Комплекс	14	15	17	18	21.толуол
Формула	$C_{38}H_{39}N_2O_2Sb$	$C_{68}H_{74}O_4N_2Sb_2$	$C_{74}H_{78}O_4N_2Sb_2$	$C_{74}H_{78}O_4N_2Sb_2$	$C_{85}H_{94}N_2O_8Sb_2$
Молекулярная масса	677.46	1226.79	1302.88	1302.88	1515.12
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Орторомбическая	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	Ibca	P-1	P-1	P-2(1)/c	P1
a/Å	17.4394(5)	10.1680(4)	8.39000(10)	14.68919(11)	12.9130(9)
b/Å	19.7411(6)	10.2375(4)	12.5531(2)	13.65117(12)	16.1438(11)
c/Å	37.5472(11)	14.9255(7)	15.7830(2)	16.47604(12)	19.7361(14)
а/град	90.0(2)	108.4060(10)	93.9960(10)	90(5)	69.4450(10)
β/град	90.0(3)	93.5440(10)	105.3940(10)	102.0369(7)	72.9740(10)
ү/град	90.0(3)	96.6560(10)	100.4650(10)	90(5)	89.6000(10)
V/Å	12926.5(7)	1456.25(11)	1563.74(4)	3231.21(5)	3662.4(4)
Z	16	1	1	2	2
d _{выч} /г•см ⁻³	1.392	1.399	1.384	1.339	1.374
Коэффиц. адсорбции,мм ⁻¹	0.889	0.978	0.915	0.886	0.796
F(000)	5568	630	670	1340	1568
Область измерений θ,°	2.331-28.000	1.45-28.00	2.988 - 30.509	2.98 - 30.00	2.018 - 28.999
Число отражений	77611	14573	32429	62216	38096
Число независимых	7904	6064	0452	0264	10122
отражений	/ 804	0904	9432	9304	19125
R _{int}	0.0351	0.0233	0.0279	0.0321	0.0327
Добротность (F^2)	1.029	1.058	1.189	1.038	1.020
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0208/0.0479	0.0291/0.0656	0.0423 / 0.1064	0.0212 / 0.0457	0.0382/0.0815
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.0271/ 0.0496	0.0371/0.0678	0.0443 / 0.1072	0.0302 / 0.0478	0.0612/0.0872
Остаточная электронная плотность/ $e^{A^{-3}}$, ρ_{max}/ρ_{min}	0.905/-0.279	1.532/-0.479	3.687 / -2.079	0.447 / -0.322	1.773/-0.563

r , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	Продолжение Таблицы 3	.1
---	-----------------------	----

Комплекс	22 •гексан	23· 3.5 толуол	25	26 •толуол	27 . толуол
Формула	$C_{76}H_{96}O_4N_2Sb_2$	C _{102.5} H ₁₂₂ O ₄ N ₆ Sb ₂	$C_{34}H_{37}O_6Sb$	$C_{43}H_{49}N_2O_4Sb$	C45H57BrNO4Sb
Молекулярная масса	1345.05	1745.55	663.38	779.59	877.57
Т/К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Тетрагональная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P 4(1)/n	P-1	P-1	P-1	P2 (1)/n
a/Å	19.98679(12)	10.0621(3)	14.0114(5)	11.6763(2)	9.8072(16)
b/Å	19.98679(12)	14.1997(5)	15.0088(5)	13.4159(3)	18.541(3)
c/Å	16.97343(16)	15.5987(5)	15.1170(5)	13.8399(3)	23.146(4)
а/град	90(1)	74.2840(10)	102.040(2)	69.832(2)	90.0(2)
β/град	90.0(2)	81.9130(10)	97.874(2)	88.498(2)	99.487(7)
ү/град	90.0(5)	81.7080(10)	101.028(2)	66.244(2)	90(2)
V/Å	6780.40(9)	2110.86(12)	2999.41(18)	1846.54(7)	4151.1(12)
Ζ	4	1	4	2	4
d _{выч} /г•см ⁻³	1.318	1.373	1.469	1.402	1.404
Коэффиц. адсорбции,мм ⁻¹	0.846	0.698	0.964	0.792	1.669
<i>F</i> (000)	2800	913	1360	808	1808
Область измерений θ ,°	2.88-29.99	2.057 - 28.763	2.239-29.960	3.011-26.022	1.415-28.999
Число отражений	138260	34127	40425	35949	32140
Число независимых	0761	10207	17240	7759	11024
отражений	9/01	10897	1/348	1238	11024
R _{int}	0.0783	0.0217	0.0240	0.0354	0.0701
Добротность (F^2)	1.014	0.995	1.016	1.032	1.021
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0315/0.0666	0.0281/0.0688	0.0278/0.0685	0.0394/0.0947	0.0570/0.1058
R_1/wR_2 (по всем	0 0505/0 0722	0.0327/0.0710	0 0360/0 0724	0 0/20/0 0005	0 0007/0 110/
параметрам)	0.0373/0.0722	0.0327/0.0710	0.0309/0.0724	0.0400/0.0773	0.077770.1174
Остаточная электронная	0 742/-0 432	2 189/ -1 184	1 106/-1 109	1 782/-0 669	1 129/ -1 291
плотность/ $e^{A^{-3}}$, ρ_{max}/ρ_{min}	0.772/-0.732	2.107/ -1.104	1.100/-1.109	1./02/-0.009	1.12/ -1.2/1

Продолжение таблицы 3.1

Комплекс	28 •2 MeOH	35 •2 ΤΓΦ	36 •CH ₃ CN•1.5 CH ₂ Cl ₂	
Формула	$C_{34}H_{41}O_6Sb$	$C_{56}H_{73}I_2N_2O_4SbZn$	$C_{51.50}H_{63}Cl_5Cu_2N_3O_2Sb$	
Молекулярная масса	667.42	1279.08	1182.13	
Т / К	100(2)	100(2)	100(2)	
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	
Пространственная группа	C2/c	P2 (1)/c	P-1	
a/Å	27.9065(5)	23.7478(9)	9.8528(11)	
b/Å	9.59000(10)	15.1911(6)	16.1593(16)	
$c/\text{\AA}$	23.7840(4)	15.4297(6)	18.4769(17)	
о/град	90(2)	90.0(2)	107.668(3)	
β/град	96.167(2)	94.1889(15)	100.485(3)	
у/град	90	90(2)	92.901(3)	
V/Å	6328.32(17)	5551.5(4)	2738.6(5)	
Ζ	8	4	2	
d _{выч} /г•см ⁻³	1.401	1.530	1.434	
Коэффиц. адсорбции,мм ⁻¹	0.914	2.075	1.543	
F(000)	2752	2568	1206	
Область измерений θ ,°	3.060-27.994	2.111-28.000	2.365-25.023	
Число отражений	53375	68809	9312	
Число независимых отражений	7637	13397	9312	
R _{int}	0.0213	0.0369	0.0964	
Добротность (F^2)	1.069	1.069	0.636	
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0193/0.0431	0.0442/0.1196	0.0720/0.1554	
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.0218/0.0439	0.0535 / 0.1242	0.1595/0.1939	
Остаточная электронная плотность/ $e^{A^{-3}}$, ρ_{max}/ρ_{min}	0.412/ -0.461	1.846/-1.614	1.599/-1.391	

3.2 Синтез комплексов

(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенил- (р-диметиламинопиридин)-

<u>сурьма</u>(V) (3,6-DBCat)-SbPh₃·(p-Me₂N-Py) (1)

Раствор (3,6-ди-трет-бутил-катехолато) трифенилсурьмы (257 мг, 0.45 ммоль) (20)мл) добавляли толуоле постепенно К раствору В pдиметиламинопиридина (54.9 мг, 0.45 ммоль) в толуоле (15 мл). Реакция продолжалась в течение 30 мин при комнатной температуре. После того, как раствор был сконцентрирован и выдержан в течение 24 часов при 0°С, выпавший мелкокристаллический осадок был собран фильтрованием и высушен в вакууме. Перекристаллизацией из смеси толуол-гексан были получены монокристаллы, пригодные для РСА.

Выход: 0.31 г (92 %).

Вычислено для C₃₉H₄₅N₂O₂Sb (%): C, 67.35; H, 6.52; Sb, 17.51.

Найдено (%): С, 67.21; Н, 6.47; Sb, 17.37.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1579 ср, 1535 с, 1493 ср, 1478 ср, 1444 с, 1430 с, 1404 с, 1350 с, 1308 ср, 1296 сл, 1282 ср, 1261 с, 1242 с, 1226 с, 1199 ср, 1186 ср, 1147 ср, 1122 сл, 1066 с, 1022 сл, 1009 с, 976 с, 941 с, 926 сл, 805 с, 789 ср, 759 сл, 736 с, 728 с, 694 с, 658 сл, 645 ср, 593 сл, 543 сл, 526 ср, 465 ср, 452 ср. H¹ ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.41 (с, 18H, *t*-Bu), 2.95(с, 6H, N-(CH₃)₂), 6.27(д, J=7.0 Гц, 2H, Ру), 6.55 (с, 2H, C₆H₂), 7.3-7.4(м, 9 H, *o,p*-H, Ph), 7.7-7.8 (м, 6 H, *m*-H, Ph), 7.94 (д, J=7.0 Гц, 2H, Ру).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 29.51 (CH₃, *t*-Bu), 34.09 (C, *t*-Bu), 39.09 ((CH₃)₂N), 105.76, 113.15, 128.20, 128.36 (*m*-C, SbPh₃), 129.01, 129.51 (*p*-C, SbPh₃), 131.88, 134.98 (*o*-C, SbPh₃), 143.14 (CO), 146.35 (CO), 146.74(C-N), 154.82 (C_{ap}-N).

Получение комплексов 2-23 проводили по методу, аналогичному для комплекса 1.

(4,5-(N,N'-диэтилендиамино-1,4-диил)-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)три-

<u>фенил-(p-диметиламинопиридин)сурьма</u>(V) (4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh₃·(p-Me₂N-Py) (**2**)

Комплекс, выделенный из смеси толуол-гексан (1:1) представляет собой кристаллы желтого цвета.

Выход: 88%.

Вычислено для C₄₃ H₅₁ N₄ O₂ Sb (%): C, 66.41; H, 6.61; Sb, 15.66.

Найдено (%): C, 66.15; H, 6.71; Sb, 15.48.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1656 сл, 1624 с, 1611 с, 1577 ср, 1569 ср, 1537 с, 1478 с, 1443 с, 1382 с, 1348 ср, 1336 ср, 1307 с, 1290 сл, 1264 ср, 1226 с, 1186 ср, 1119 сл, 1069 ср, 1062 ср, 1053 ср, 1042 ср, 1022 сл, 1003 сл, 995 с, 952 сл, 934 ср, 922 ср, 898 сл, 867 сл, 855 с, 810 с, 771 ср, 760 с, 740 с, 698 с, 656 ср, 616 ср, 592 сл, 559 ср, 531 с, 458 с.

H¹ ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.59 (с,18H, t-Bu), 2.55-2.69 (м, 4 H, N(CH₂CH₂)₂N), 2.88-2.3.01 (м, 10 H, N(CH₂CH₂)₂N + N(CH₃)₂), 6.42 (д, J=6.7 Гц, 2 H, Py), 7.36-7.45(м, 9H, *o,p*-H, Ph), 7.7-7.8 (м, 6H, *m*-H, Ph), 8.06 (д, J=6.7 Гц, 2H, Py). ¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 20.79, 30.06, 31.70, 34.73, 38.53, 49.51, 105.56, 124.64, 127.57, 128.03, 128.38, 129.28, 129.62, 134.05, 134.44, 137.21, 139.65,140.07 (CO), 143.41 (CO), 146.79 (C-N), 154.15 (C_{ap}-N).

(4,5-дихлоро-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенил-(р-диметиламинопиридин)сурьма(V) (4,5-Cl₂-3,6-DBCat)SbPh₃·(р-Me₂N-Py) (**3**)

Кристаллы комплекса светло-желтого цвета, выделенные из смеси толуолгексан (1:1).

Выход 91%.

Вычислено для C₃₉H₄₃Cl₂N₂O₂Sb (%): C, 61.28; H, 5.67; Sb, 15.93.

Найдено (%): C, 61.30; H, 5.61; Sb, 15.87.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1646 с, 1618 с, 1569 с, 1494 ср, 1432 ср, 1395 с, 1317 ср, 1246 ср, 1222 с, 1204 ср, 1135 с, 1066 ср, 1030 сл, 1023 сл, 1004 ср,

997 ср, 978 ср, 840 с, 774 сл, 752 ср, 732 с, 694 с, 669 сл, 656 сл, 615 сл, 561 сл, 544 сл, 480 сл, 461 ср.

H¹ ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.60 (с,18H, t-Bu), 2.94 (с, N(CH₃)₂), 6.23 (д, J=7.1 Гц, 2 H, Py), 7.32-7.40 (м, 9 H, *o,p*-H, Ph), 7.62-7.71 (м, 6 H, *m*-H, Ph), 7.78 (д, J=7.1 Гц, 2H, Py).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 29.63 (CH₃, t-Bu), 32.34 (C, t-Bu), 38.48 и 39.03(N(CH₃)₂), 105.6 (C_{ap.}-Cl), 122.11, 128.25 (*m*-C, SbPh₃), 128.85 и 128.99 (C_{ap.} Py), 129.34 (*p*-C, SbPh₃), 134.82 (*o*-C, SbPh₃), 136.20, 147.13 (CO), 154.69 (C_{ap.}-N(CH₃)₂).

(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)тритолил-(р-диметиламинопиридин)сурьма(V) (3,6-DBCat)Sb(p-Tol)₃·(p-Me₂N-Py) (4)

Кристаллы комплекса желтого цвета, выделенные из смеси толуол-гексан (1:1).

Выход 91%.

Вычислено для C₄₂ H₅₁ N₂ O₂ Sb (%): C, 68.39; H, 6.92; Sb, 16.55.

Найдено (%): С, 68.28; Н, 6.71; Sb, 16.28.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1622 с, 1614 с, 1536 с, 1403 с, 1350 с, 1307 ср. 1294 ср, 1282 ср, 1261 ср, 1243 ср, 1228 с, 1203 с, 1187 с, 1146 ср, 1118 ср, 1062 с, 1004 с, 976 с, 940 с, 923 ср, 809 с, 794 с, 758 ср, 721 ср, 707 сл, 689 ср, 647 ср, 594 сл, 576 ср, 544 сл, 526 ср, 485 с, 461 сл.

H¹ ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.41 (с, 18H, t-Bu), 2.36 (с, 3CH₃, Sb(p-Tol)), 2.98(с, 6H, N-(CH₃)₂), 6.37(д, J=6.1 Гц, 2H, Py), 6.55 (с, 2H, C₆H₂), 7.19 (д, J=7.7 Гц, 6H, Sb(p-Tol)), 7.64 (д, J=7.9 Гц, 6H, Sb(p-Tol)), 8.02 (д, J=6.1 Гц, 2H, Py).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 21.42 (CH₃, Tol), 29.55 (CH₃, t-Bu), 34.09 (C, t-Bu), 39.14 ((CH₃)₂N), 106.03, 113.34 , 125,28, 128.21, 129.02 , 129.31 (*m*-C, Sb(p-Tol)₃), 131.84, 134.94 (*o*-C, Sb(p-Tol)₃), 139.92, 146.10, 146.92 .

<u>(4,5-дихлоро-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма</u>(V) (4,5-Cl₂-3,6-

 $DBCat)SbPh_3(5)$

Кристаллический продукт желтого цвета, выделенный из толуола. Выход: 89%.

Вычислено для C₃₂H₃₃Cl₂O₂Sb (%): C 59.81, H 5.18, Cl 11.04, Sb 18.96;

Найдено (%): С 59.68, Н 5.11, Сl 10.99, Sb 18.98.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1610 ср, 1578 ср, 1478 с, 1463 с, 1433 с, 1397 с, 1370 с, 1303 ср, 1245 с, 1214 с, 1187 ср, 1155 ср, 1068 ср, 1062 ср, 1032 ср, 1021 ср, 997 ср, 978 с, 927ср, 917 ср, 838 с, 775 с, 730 с, 693 с, 674 ср, 656 ср, 633 ср, 590 сл, 552сл, 500 сл, 452 с.

Н¹ ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.64 (с, 18H, t-Bu), 7.4-7.54 (м, 9H, *o*, *p*-H, 3Ph), 7.66-7.78 (м, 6H, *m*-H, Ph).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 32.24 (CH₃, t-Bu), 38.52 (C, t-Bu), 128.87 (Ar), 129.31 (m-C, SbPh₃), 131.34 (p-C, SbPh₃), 134.77 (o-C, SbPh₃), 136.24 (i-C, SbPh₃), 137.23 (C-Cl, Ar), 145.57 (CO).

<u>Бис-[(4,5-дихлоро-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)дифенилантимонат(V)]</u> тетрафенилстибония(V) [Ph₄Sb]⁺[(4,5-Cl₂-3,6-DBCat)₂SbPh₂]⁻(6)

Кристаллический продукт желтого цвета, выделенный из смеси ацетонитрилтолуол (1:2).

Выход: 63%.

Вычислено для C_{67.5}H₇₀Cl₄O₄Sb₂ (%): С 60.93, Н 5.30, Cl 10.66, Sb 18.30; Найдено: С 60.69, Н 5.20, Cl 10.41, Sb 18.15.

H1 ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.29 (с, 18H, t-Bu), 1.62 (с, 18H, tBu), 7.24-7.36 (м, 4H, Ph), 7.51-7.62 (м, 4H, Ph), 7.62-7.80 (м, 20H, SbPh₄), 8.10-8.25 (м, 2H, Ph).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 32.46 (CH₃, t-Bu), 32.76 (CH₃, tBu), 39.15 (C, t-Bu), 39.34 (C, t-Bu), 129.05 (m-C, SbPh₂), 129.48, 129.66, 129.91, 130.09, 130.36 (p-C, SbPh₂), 131.95 (m-C, SbPh₄), 134.28 (o-C, SbPh₂), 134.65 (p-C, SbPh₄), 135.28 (i-C, SbPh₂), 135.35 (i-C, SbPh₄), 136.66 (o-C, SbPh₄), 143.20 (CO), 145.16 (CO).

(3,6-ди-трет-бутил-катехолато) трифенил-(4-(2,6-ди-изо-пропилфенилимино-

метил)пиридин)сурьма(V) (7) (3,6-DBCat)SbPh₃·(PyCH=N-Ar)

Кристаллы желтого цвета, выделенные из толуола.

Выход: 69%.

Вычислено для C₅₀H₅₇N₂O₂Sb (%): C, 71.51; H, 6.79; Sb, 14.51.

Найдено (%): С, 71.28; Н, 6.51; Sb, 14.40.

ИК (ваз. масло, см-1): 1650 ср, 1632 с, 1606 с, 1580 ср, 1557 ср, 1416 с, 1401 с, 1355 с, 1318 с, 1306 с, 1282 с, 1262 с, 1241 с, 1200 с, 1173 с, 1161 ср, 1144 с, 1106 ср, 1096 ср, 1075 с, 1063 ср, 1057 с, 1023 ср, 1004 с, 998 ср, 977 с, 941 с, 925 ср, 884 ср, 848 ср, 827 ср, 801 ср, 789 с, 762 с, 733 с, 727 с, 694 с, 661 ср, 658 ср, 648 с, 628 ср, 601 ср, 559 сл, 547 сл, 540 сл, 526 ср, 510 сл, 464 с, 454 с. ¹H ЯМР (CDCl₃; м. д.): 1.18 (д, 3H , J=7 Гц, 6H, i-Pr), 1.43 (с, 18H, t-Bu), 2.8-3.0 (м, 2 H, CH, i-Pr), 6.62(с, 2 H, C₆H₂), 7.17 (м, 3H, C₆H₃), 7.4-7.5 (м,9 H, *o,p*-H, 3Ph), 7.72-7.84 (м,8 H, *m*-H, 3Ph, 2 H, Py), 8.2 (с, CH=N), 8.8(д, J=4.1Гц, 2 H, Py).

¹³С ЯМР (CDCl₃; м. д.): 23.4 (CH₃, i-Pr), 28.0 (CH, i-Pr), 29.6 (CH₃, t-Bu), 34.2 (C, t-Bu), 114.25 , 122.14 , 123.16 , 124.75 , 129.07 (m-C, SbPh₃), 130.94 (p-C, SbPh₃), 132.14 ,135.02 (o-C, SbPh₃), 137.16 (i-C, SbPh₃), 138.48 ,142.57, 145.34 , 148.47 (CO), 150.54 , 160.24 (CH=N).

<u>(4,5-(N,N'-диэтилендиамино-1,4-диил)-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)-</u> трифенил-(4-(2,6-ди-изо-пропилфенилиминометил)пиридин)сурьма(V)

(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh₃·(Py-CH=N-Ar) (8)

Кристаллы желтого цвета, выделенные из толуола.

Выход: 72%.

Вычислено для C₅₄H₆₃N₄O₂Sb (%): C, 70.36; H, 6.84; Sb, 13.25.

Найдено (%):С, 70.28; Н, 6.71; Sb, 13.28.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1652 сл, 1638 с, 1606 с, 1561 ср, 1477 с, 1433 с, 1414 ср,1345 ср, 1334 ср, 1318 ср, 1297 ср, 1275 ср, 1260 ср, 1234 с, 1225 с, 1202 ср, 1175 ср, 1109 сл, 1092 сл, 1072 ср, 1059 ср, 1052 ср, 1038 с, 1023 ср,

995с, 986 с, 934 с, 886 сл, 870 сл, 854 ср, 825 ср, 796 ср, 773 ср, 758 ср, 732 с, 696 с, 658 ср, 628 сл, 594 сл, 561 ср, 520 ср, 461 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃; м. д.): 1.18(д, J=6.7 Гц, 6H, CH₃, i-Pr), 1.61(с, 18H, t-Bu), 2.6-3.1 (м, 8 H, N(CH₂CH₂)₂N + м, J = 6.7 Гц, 2H, CH, i-Pr), 7.17 (с, 3H, C₆H₃), 7.4-7.5(м, 9H, *o*, *p*-H, 3Ph), 7.65-7.8 (м, *m*-H, 3Ph, 2H, Py), 8.2 (с, CH=N), 8.79(д, J=5.1 Гц, 2H, Py).

¹³С ЯМР (CDCl₃; м. д.): 11.40, 14.08, 18.75, 22.64, 23.39, 28.03, 25.29, 28.03, 29.06, 30.73, 31.58, 32.35, 34.51, 34.68, 35.47, 50.17, 122.07, 123.15, 124.74, 128.53, 129.0 (m-C, SbPh₃), 130.89 (p-C, SbPh₃), 135.08 (o-C, SbPh₃), 137.16(i-C, SbPh₃), 138.30, 141.13, 142.51, 143.67, 148.49 (CO), 150.68, 160.29 (CH=N).

<u>(4,5-дихлоро-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенил-(4-(2,6-ди-изо-пропилфенилиминометил)пиридин)сурьма</u>(V) (4,5-Cl₂-3,6-DBCat)SbPh₃·(Py-CH=N-Ar) (**9**)

Кристаллы желтого цвета, выделенные из толуола.

Выход: 70%.

Вычислено для C₅₀H₅₅N₂O₂Cl₂Sb (%): C, 66.08; H, 6.06; Sb, 13.44.

Найдено (%): С, 66.10; Н, 6.04; Sb, 13.40.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1656 ср, 1636 с, 1610 с, 1578 ср, 1558 ср, 1478 с, 1431 с, 1417 ср, 1395 с, 1365 с, 1316 с, 1266 ср, 1250 с, 1233 ср, 1202 с, 1182 с, 1159 ср, 1112 ср, 1092 ср, 1071 ср, 1065 ср, 1059 ср, 1042 ср, 1028 ср, 1006 ср, 998 ср, 980 с, 970 ср, 930 ср, 885 ср, 835 с, 796 ср, 772 с, 759 с, 733 с, 693 с, 668 ср, 658 ср, 630 ср, 617 сл, 590 сл, 559 сл, 546 сл, 532 сл, 513 ср, 494 ср, 461 с, 453 ср.

¹Н ЯМР (CDCl₃; м. д.): 1.18(д, J=6.7 Гц, 6 H, CH₃, i-Pr), 1.64 (c, 18H, t-Bu),), 7.18 (c, 3H, C₆H₃), 7.4-7.53 (м, 9 H, *o*, *p*-H, 3Ph), 7.67-7.8 (м, 8 H, *m*-H, 3Ph, 2H, Py), 8.2 (c, CH=N), 8.7 (д, J=5.1Гц, 2H, Py).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 23.38 (CH₃, i-Pr), 28.0 (CH, i-Pr), 32.26 (CH₃, t-Bu), 38.51(C, t-Bu), 122.12, 123.15, 123.54, 124.78, 128.58, 128.85, 129.16 (m-C,

SbPh₃), 129.70, 131.03 (p-C, SbPh₃), 134.75(o-C, SbPh₃), 136.22 (i-C, SbPh₃), 137.13, 138.28, 142.75, 145.73, 148.41 (CO), 150.35, 160.08 (CH=N).

<u>(4,5-(этан-1,2-диолато)-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенил-(4-(2,6-ди-изо-пропил-фенилиминометил)пиридин)сурьма</u>(V) (etgly-3,6-

 $DBCat)SbPh_3 \cdot (Py-CH=N-Ar) (10)$

Кристаллы желтого цвета, выделенные из толуола.

Выход: 72%.

Вычислено для C₅₂H₅₉N₂O₄Sb (%): C, 69.56; H, 6.58; Sb, 13.60.

Найдено (%): С, 69.60; Н, 6.54; Sb, 13.60.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1641 ср, 1607 ср, 1583 сл, 1560 сл, 1431 с, 1398 с, 1340 ср, 1318 ср, 1266 ср, 1215 ср,1200 ср, 1175 ср, 1105 с, 1072 ср, 1062 ср, 1005 сл, 983 с, 948 с, 885 ср, 876 ср, 827 ср, 800 сл, 782 сл, 757 ср, 734 с, 698 с, 673 сл, 661 сл, 654 сл, 628 ср, 588 сл, 547 сл, 512 ср, 462 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃; м. д.): 1.18 (д, 6H, CH₃, J=6.9 Гц, i-Pr), 1.53 (с, 18H, t-Bu), 2.8-3.0 (м, J=6.9 Гц, 2 H, CH, i-Pr), 4.12 (с, 4H, -CH₂-CH₂-), 7.17 (м, 3H, C₆H₃), 7.39-7.52 (м, 9 H, *o*,p-H, 3Ph), 7.68-7.84 (м, 8 H, *m*-H, 3Ph, 2 H, Py), 8.21 (с, CH=N), 8.79 (д, J=5.7 Гц, 2 H, Py).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 21.43, 23.40, 28.1, 30.25, 31.98, 40.75, 122.12, 123.15, 124.75, 125.29, 128.22, 128.97, 129.58, 130.81, 134.12, 135.0, 137.15, 138.38, 139.76, 142.58, 146.07, 148.53, 150.57, 160.25.

<u>(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенил-(4-цианопиридин)сурьма</u> (V) (3,6-DBCat)SbPh₃·(p-CN-Py) (**11**)

Кристаллический продукт желтого цвета выделенный из смеси толуол-гексан (1:1).

Выход: 81%.

Вычислено для C₃₈H₃₉N₂O₂Sb (%): C, 67.37; H, 5.80; Sb, 17.97.

Найдено (%): C, 67.40; H, 5.81; Sb, 17.87.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1645 сл, 1602 ср, 1576 сл, 1550 сл, 1433 с, 1403 с, 1354 ср, 1306 сл, 1282 ср, 1264 ср, 1240 с, 1183 сл, 1143 ср, 1089 сл, 1067 ср, 1024 ср, 1002 ср, 996 ср, 977 с, 941 ср, 926 ср, 871 сл, 858 сл, 829 ср, 817 ср, 808 ср, 794 ср, 769 сл, 735 с, 694 с, 661 сл, 647 ср, 600 сл, 558 с, 515 сл, 456 с. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.47 (с, 18 H, t-Bu), 6.66 (с, 2H, C₆H₂), 7.4-7.55 (м, 11 H, *o*-, *p*-H, 3Ph+2H, Py), 7.77-7.89 (м, 6 H, *m*-H, 3Ph), 8.78 (д, J=5.9 Гц, 2H, Py). ¹³C ЯМР (CDCl₃, м.д.): 29.53 (CH₃, *t*-Bu), 34.10 (С, *t*-Bu),114.21, 116.29, 120.49, 125.18, 129.02 (*m*-C, SbPh₃), 130.88 (*p*-C, SbPh₃), 132.07, 134.94 (*o*-C, SbPh₃), 136.18 (*i*-C, SbPh₃), 138.50, 145.26 (CO), 150.58 (C≡N).

<u>(4,5-дихлоро-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенил-(4-цианопиридин)</u> <u>сурьма</u>(**V**) (4,5-Cl₂-3,6-DBCat)SbPh₃·(p-CN-Py) (**12**)

Кристаллы светло-желтого цвета, выделенные из толуола.

Выход: 78%.

Вычислено для C₃₈H₃₇ Cl₂N₂O₂Sb (%): C, 61.15; H, 5.00; Sb, 16.31.

Найдено (%): C, 61.10; H, 5.02; Sb, 16.37.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹: 1656 сл, 1603 ср, 1592 ср, 1579 сл, 1551 ср, 1494 ср, 1479 с, 1434 с, 1410 с, 1395 с, 1331 сл, 1307 сл, 1247 с, 1210 с, 1158 сл, 1065 с, 1031 ср, 1023 ср, 997 с, 926 сл, 842 с, 776 с, 731 с, 695 с, 671 сл, 662 сл, 633 сл, 590 сл, 562 с, 500 с, 455 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.63 (с, 18 H, t-Bu), 7.4-7.56 (м, 11 H, *o*, *p*-H, 3Ph+2H, Py), 7.68-7.77 (м, 6H, *m*-H, 3Ph), 8.76 (д, J=5.1 Гц, 2H, Py).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 32.20 (CH₃, *t*-Bu), 38.47 (C, *t*-Bu), 120.51, 123.62, 125.20, 129.22 (*m*-C, SbPh₃), 129.71, 131.19 (*p*-C, SbPh₃), 134.70 (*o*-C, SbPh₃), 137.57, 145.56 (CO), 150.61.

<u>(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)три-п-толил-(4-цианопиридин)сурьма (</u>V) (3,6-DBCat)Sb(p-Tol)₃·(p-CN-Py) (**13**)

Кристаллический продукт желтого цвета выделенный из смеси толуол-гексан (1:1).

Выход: 80%.

Вычислено для C₄₁H₄₅ N₂O₂Sb (%): C, 68.43; H, 6.26; Sb, 16.97.

Найдено (%): C, 68.40; H, 6.28; Sb, 16.87.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1632 сл, 1600 ср, 1550 ср, 1490 с, 1407 с, 1350 ср, 1306 сл, 1280 ср, 1260 с, 1240 с, 1221 ср, 1208 ср, 1186 с, 1142 ср, 1115 сл, 1070 с, 1060 ср, 1026 сл, 1018 сл, 1004 ср, 976 с, 939 с, 925 сл, 854 сл, 824 с, 810 с, 796 с, 766 сл, 731 сл, 693 с, 646 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.44 (c, 18 H, t-Bu), 2.39 (c, 9 H, CH₃, p-Tol), 6.61 (c, 2H, C₆H₂), 7.26 (д, J=7.6 Гц, 6H, p-Tol), 7.53 (д, J=5.1 Гц, 2 H, Py), 7.68 (д, J=7.6 Гц, 6H, p-Tol), 8.81 (д, J=5.1 Гц, 2 H, Py).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 21.46 (CH₃, p-Tol), 29.59 (CH₃, t-Bu), 34.12 (C, t-Bu), 114.06, 125,20, 129.76 (*m*-C, Sb(p-Tol)₃), 131.98, 134.96 (*o*-C, Sb(p-Tol)₃), 141.10, 145.43, 150.76.

<u>(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенил-(2-цианопиридин)сурьма(V)</u> (3,6-DBCat)SbPh₃·(o-CN-Py) (14)

Кристаллы желтого цвета, выделенные из смеси толуол-гексан (1:1). Выход: 85%.

Вычислено для C₃₈H₃₉N₂O₂Sb (%): C, 67.37; H, 5.80; Sb, 17.97.

Найдено (%): С, 67.34; Н, 5.78; Sb, 17.90.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1575 сл, 1435 с, 1400 с, 1352 с, 1330 ср, 1308 ср, 1285 ср, 1264 с, 1241 с, 1203 ср, 1183 ср, 1158 сл, 1146 ср, 1074 ср, 1063 ср, 1026 ср, 996 ср, 978 с, 940 с, 926 ср, 853 сл, 809 ср, 797 ср, 736 с, 730 с, 692 с, 664 сл, 645 ср, 609 сл, 550 сл, 517 сл, 468 ср, 450 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.49 (с, 18H, t-Bu), 6.68 (с, 2H, C₆H₂), 7.44-7.58 (м, 10 H: 9 H, *o*,*p*-H, 3Ph+1 H,Py), 7.67 (с, 1 H, Py), 7.71 (с, 1 H, Py), 7.8-7.89 (м, 6 H, *m*-H, 3Ph), 8.73 (д, J=4.4 Гц, 1 H, Py).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 29.52 (CH₃, t-Bu), 34.08 (C, t-Bu), 114.23, 126.82, 128.43, 129.06 (*m*-C, SbPh₃), 131.02 (*p*-C, SbPh₃), 132.04, 133.91, 134.93 (*o*-C, SbPh₃), 136.92 (*i*-C, SbPh₃), 137.95 (CO), 145.21 (C=N), 151.02 (C=N). <u>Бис-[(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V))]-(1,4-пиразин)</u>) [(3,6-DBCat)SbPh₃)]₂Pyraz (**15**)

Комплекс светло-оранжевого цвета был выделен из смеси толуол-гексан (1:2).

Выход: 87%.

Вычислено для C₆₈H₇₄N₂O₄Sb₂ (%): C, 66.57; H, 6.08; Sb, 19.85.

Найдено (%): C, 66.64; H, 6.11; Sb, 19.88.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1576 сл, 1483 с, 1436 ср, 1400 с, 1353 ср, 1331 сл, 1308 ср, 1282 ср, 1265 ср, 1241 с, 1205 сл, 1182 сл, 1145 ср, 1074 ср, 1062 ср, 1027 ср, 986с, 978 с, 943 ср, 929 сл, 810 ср, 795 с, 729 с, 692 с, 664 сл, ¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1. 49 (с, 18H, t-Bu), 6.68 (с, H, C₆H₂), 7.44-7.58 (м, 9 H, *о,р*-H, Ph), 7.80-7.93 (м, 6 H, *m*-H, Ph), 8.54 (с, H, пиразин). ¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 29.55 (CH₃, t-Bu), 34.11 (С, t-Bu), 114.23 (CH, C₆H₂), 129.04 (*m*-C, SbPh₃), 130.92 (*p*-C, SbPh₃), 132.08, 134.96 (*o*-C, SbPh₃), 138.39(

i-C, SbPh₃), 144.91 (CO), 145.24 (CN).

<u>Бис-[(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)]-(бис-(пиридин-4-ил)-дисульфид)</u> [(3,6-DBCat)SbPh₃)]₂·(PySSPy) (**16**)

Комплекс оранжевого цвета был выделен из смеси толуол-гексан (1:2). Выход: 78%.

Вычислено для C₇₄H₇₈N₂O₄ S₂Sb₂ (%): C, 65.00; H, 5.71; Sb, 17.86.

Найдено (%): C, 65.04; H, 5.81; Sb, 17.88.

8.50 (м, 2 H, PySSPy).

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1578 с, 1542 ср, 1479 с, 1430 с, 1406 с, 1381 с, 1373 с, 1355 ср, 1348 ср, 1310 ср, 1285 ср, 1266 с, 1242 с, 1216 ср, 1205 ср, 1183 ср, 1148 ср, 1072 с, 1063 с, 1023 ср, 1003 сл, 996 сл, 980 с, 943 с, 852 сл, 810 с, 800 ср, 791 ср, 733 с, 695 с, 661 сл, 646 с, 603 сл, 550 сл, 492 ср, 458 с. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1. 43 (с, 36 H, t-Bu), 6.61 (с, 4 H, C₆H₂), 7.28-7.35 (м, 4 H, PySSPy), 7.43-7.54 (м, 18 H, *o,p*-H, Ph), 7.74-7.86 (м, 12 H, *m*-H, Ph), 8.41¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 29.58 (CH₃, t-Bu), 34.14 (C, t-Bu), 114.23 (CH, C₆H₂), 120.0, 129.04 (*m*-C, SbPh₃), 130.89 (*p*-C, SbPh₃), 132.13, 135.00 (*o*-C, SbPh₃), 138.66 (i-C, SbPh₃), 145.36 (CS), 146.70 (CO), 149.77 (CN).

<u>Бис-[(3,5-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)]-(4,4'-дипиридил)</u> [(3,5-DBCat)SbPh₃)]₂·biPy (**17**)

Кристаллы оранжевого цвета были выделены из толуола.

Выход: 80%.

Вычислено для C₇₄H₇₈O₄N₂Sb₂ (%): C, 67.61; H, 6.10; Sb, 19.09.

Найдено (%): С, 67.91; Н, 5.97; Sb, 19.37.

ИК (ваз. масло, см⁻¹): 1532 ср, 1432 с, 1418 с, 1405 с, 1356 ср, 1320 с, 1281 с, 1263 ср, 1244 с, 1220 ср, 1210 ср, 1183 ср, 1160 сл, 1110 сл, 1069 с, 1023 ср, 994 ср, 982 с, 915 сл, 849 ср, 828 ср, 809 с, 752 ср, 736 с, 695 с, 652 ср, 617 с, 537 сл, 514 сл, 480 сл, 462 с, 453 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.29(c, 18H, t-Bu), 1.46(c, 18H, t-Bu), 6.7(д, J=2.2 Гц, 2 H, C₆H₂), 6.96 (д, J=2.2 Гц, 2 H, C₆H₂), 7.40-7.65 (м, 22 H: 18 H, *o*,*p*-H, 3Ph + 4 H, biPy), 7.7-7.9 (м,12 H, *m*-H, 3Ph), 8.73(м, 4H, biPy)

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 29.74 (CH₃, t-Bu), 31.78 (CH₃, t-Bu), 34.44 (C t-Bu), 34.67 (C t-Bu), 107.84 , 112.42 , 121.39 , 129.12 (*m*-C, Sb-Ph₃), 129.58 , 131.01 (*p*-C, Sb-Ph₃), 131.72 , 133.21 , 134.12 , 135.08 (*o*-C,Sb-Ph₃), 138.23 (*i*-C, Sb-Ph₃), 139.56 (CO), 150.6 (CN).

Бис-[(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)]-(4,4'-дипиридил) [(3,6-DBCat)SbPh₃]₂·biPy (**18**)

Кристаллы оранжевого цвета были выделены из толуола.

Выход: 88%.

Вычислено для C₇₄H₇₈O₄N₂Sb₂ (%): C, 67.61; H, 6.10; Sb, 19.09.

Найдено (%): С, 67.89; Н, 5.90; Sb, 19.31.

ИК (ваз. масло, см⁻¹): 1624 сл, 1603 с, 1576 ср, 1532 ср, 1479 с, 1431 с, 1401 с, 1354 ср, 1314 с, 1304 ср, 1279 ср, 1257 с, 1241 с, 1234 с, 1215 ср, 1201 сл, 1183

ср, 1147 ср, 1097 сл, 1077 с, 1063 с, 1022 ср, 997 с, 977 с, 940 с, 924 сл, 862 сл, 850 сл, 807 с, 788 ср, 734 с, 694 с, 660 сл, 645 ср, 616 ср, 601 сл, 570 сл, 548 сл, 516 сл, 455 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.43 (с, 36 H, t-Bu), 6.61 (с, 4 H, C₆H₂), 7.42-7.53 (м, 22 H: 18 H, *o,p*-H, Ph + 4 H, biPy), 7.7-7.8 (м,12 H, *m*-H, Ph), 8.68-8.78 (м, 4H, biPy).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 29.59 (CH₃, t-Bu), 34.15 (C, t-Bu), 114.27 (CH, C₆H₂), 121.40 , 129.08 (*m*-C, SbPh₃), 130.96 (*p*-C, SbPh₃), 132.15 , 135.02 (*o*-C, SbPh₃), 138.43 (*i*-C, Sb-Ph₃), 145.34 (CO), 150.64 (CN).

Бис-[(4,5-(N,N'-диэтилендиамин-1,4-диил)-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)]-(4,4'-дипиридил) [(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh₃)]₂·biPy (**19**) Мелкокристаллический продукт оранжевого цвета был выделен из смеси толуол-гексан (1:1).

Выход: 73%.

Вычислено для C₈₂H₉₀N₆O₄Sb₂ (%): C, 67.13; H, 6.18; Sb, 16.60.

Найдено (%): С, 67.30; Н, 6.29; Sb, 16.75.

ИК (ваз. масло, см⁻¹): 1576 ср, 1532 ср, 1477 с, 1431 с, 1350 ср, 1324 с, 1310 ср, 1289 ср, 1267 ср, 1238 с, 1223 с, 1205 ср, 1180 ср, 1177 ср, 1077 ср, 1059 ср, 1052 ср, 1022 ср, 997 с, 977 с, 940 с, 924 сл, 862 сл, 850 сл, 807 с, 788 ср, 734 с, 694 с, 660 сл, 645 ср, 616 ср, 601 сл, 570 сл, 563 ср, 519 ср, 465 с. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.61 (с, 36 H, t-Bu), 2.5-2.8 (м, 8H, CH₂, N(CH₂CH₂)₂N), 2.8-3.1 (м, 8H, CH₂, N(CH₂CH₂)₂N), 7.4-7.6 (м, 22 H: 18 H, *o*, *p*-H, 6Ph+4H, biPy), 7.7-7.8 (м, 12 H, *m*-H, 6 Ph), 8.74 (д, J=6.1 Гц, 4H, biPy). ¹³C ЯМР (CDCl₃, м.д.): 21.43, 32.35 (CH₃, t-Bu), 35.47 (C, t-Bu), 50.16 (CH₂, pip), 121.38, 125.30, 126.48, 128.22, 129.0 (*m*-C, SbPh₃), 130.89 (*p*-C, SbPh₃), 135.08 (*o*-C, SbPh₃), 137.86 (*i*-C, Sb-Ph₃), 138.27, 141.19 (C-N), 143.66 (CO), 145.55 (CO), 150.68 (C=N).

<u>Бис-[(3,6-ди-трет-бутил-4,5-дихлорокатехолато)трифенилсурьма(V)]-(4,4'-</u> дипиридил) [(4,5-Cl₂-3,6-DBCat)SbPh₃]₂·biPy (**20**)

Мелкокристаллический продукт оранжевого цвета был выделен из смеси толуол-гексан (1:1).

Выход: 75%.

Вычислено для C₇₄H₇₄ Cl₄N₂O₄Sb₂ (%): C, 61.69; H, 5.18; Sb, 16.90.

Найдено (%): C, 61.58; H, 5.09; Sb, 16.77.

ИК (ваз. масло, см⁻¹): 1536 ср. 1479 с, 1429 с, 1408 с, 1302 ср, 1265 ср, 1247 с, 1218 с, 1204 с, 1182 ср, 1159 ср, 1064 с, 1030 ср, 998 ср, 972 с, 927 сл, 838 с, 807 с, 775 с, 730 с, 693 с, 673 ср, 659 ср, 624 с, 590 сл, 550 сл, 497 с. ¹H ЯМР (CDCl₃; м. д.): 1.62 (с, 36H, t-Bu), 7.4-7.6 (м,22 H: 18 H, *o*, *p*-H, 6Ph+4 H, biPy), 7.65-7.75 (m, 12 H, *m*-H, 6Ph), 8.66 (д, J=5.9 Гц, 4H, biPy). ¹³C ЯМР (CDCl₃, м.д.): 32.25 (CH₃, *t*-Bu), 38.52 (C, *t*-Bu), 121.46, 123.61, 129.21(*m*-C, SbPh₃), 129.74, 131.14 (*p*-C, SbPh₃), 134.13, 134.76 (*o*-C, SbPh₃),

137.93(*i*-C, Sb-Ph₃), 145.68 (CO), 150.37 (C=N).

Бис-[(4,5-диметокси-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)]-(4,4'дипиридил) [(4,5-(MeO)₂-3,6-DBCat)SbPh₃]₂·biPy (**21**)

Кристаллы оранжевого цвета выделенные из смеси толуол-гексан (1:1). Выход: 71%.

Вычислено для C₇₈H₈₆O₈N₂Sb₂ (%): C, 65.83; H, 6.09; Sb, 17.11

Найдено (%): C, 65.91; H, 6.17; Sb, 17.27.

ИК (ваз. масло, см⁻¹): 1488 ср, 1477 ср, 1432 с, 1354 ср, 1302 сл, 1272 ср, 1225 ср, 1220 ср, 1196 сл, 1182 сл, 1158 сл, 1108 ср, 1060 с, 1022 сл, 998 ср, 979 ср, 910 ср, 879 ср, 805 ср, 773 сл, 739 ср, 734 с, 695 с, 654 сл, 619 ср, 574 сл, 545 сл, 520 сл, 460 с, 453 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.55 (с, 36 H, t-Bu), 3.7 (с, 12 H, OCH₃), 7.4-7.6 (м, 22 H: 18 H, *o*, *p*-H, 6Ph, 4 H, biPy), 7.7-7.8 (м, 12 H, *m*-H, 6Ph), 8.72 (д, J=5.7 Гц, 4H biPy). ¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 31.70 (CH₃, t-Bu), 36.17 (C, t-Bu), 60.76 (CH₃O), 121.38, 125.10, 128.22, 129.05 (*m*-C, SbPh₃), 130.93 (*p*-C, SbPh₃), 134.98 (*o*-C, SbPh₃), 138.35 (*i*-C, Sb-Ph₃), 141.60, 145.10 (CO), 150.62(CN).

Бис-[(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)]-(диазобицикло[2, 2, 2]-октан) [(3,6-DBCat)SbPh₃]₂·(DABCO) (**22**)

Кристаллический продукт оранжевого цвета был выделен из смеси толуолгексан (1:2).

Выход: 73%.

Вычислено для C₇₀H₈₂N₂O₄Sb₂ (%): C, 66.72; H, 6.57; Sb, 19.34.

Найдено (%): С, 66.74; Н, 6.61; Sb, 19.38.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1402 ср, 1350 с, 1305 ср, 1284 ср, 1261 ср, 1240 ср, 1206 ср, 1183 сл, 1160 сл, 1148 ср, 1074 ср, 1063 ср, 1051 ср, 1023 ср, 995 ср, 975 ср, 939 ср, 925 ср, 834 сл, 809 ср, 792 ср, 773 ср, 730 с, 693 с, 659 ср, 645 ср, 599 сл, 548 сл, 517 сл, 460 с.

H¹ ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.43 (с, 36H, t-Bu), 2.79 (с, 12H, CH₂), 6.62 (с, 4 H,

С₆H₂), 7.4-7.5(м, 18 H, *о,р*-H, Ph), 7.75-7.83 (м, 12 H, *m*-H, Ph).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 29.58 (CH₃, t-Bu), 34.14 (C, t-Bu), 47.37 (CH₂), 114.30 (CH, C₆H₂), 129.10 (*m*-C, SbPh₃), 131.03 (*p*-C, SbPh₃), 132.13, 135.03 (*o*-C, SbPh₃), 138.16, 145.30 (CO).

Бис-[(4,5-(N,N'-диэтилендиамин-1,4-диил)-3,6-ди-трет-бутил-

<u>катехолато)трифенилсурьма(V)]-(диазобицикло[2, 2, 2]-октан) [</u>(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh₃]₂·(DABCO) (**23**)

Кристаллы оранжевого цвета были получены из гексана.

Выход: 70%.

Вычислено для C₇₈H₉₄N₆O₄Sb₂ (%): C, 65.82; H, 6.61; Sb, 17.16.

Найдено (%): C, 65.74; H, 6.63; Sb, 17.18.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1432 ср, 1332 ср, 1303 сл, 1290 сл, 1271 сл, 1264 сл, 1225 ср, 1188 ср, 1156 сл, 1072 ср, 1056 с, 1042 с, 1022 сл, 998 с, 981 с, 935

ср, 854 ср, 820 сл, 771 с, 732 с, 697 с, 661 ср, 623 сл, 594 сл, 559 ср, 532 ср, 521 ср, 468 с, 455 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.61 (с, 36H, t-Bu), 2.58-2.70 (м, 8 H, N(CH₂CH₂)₂N), 2.89-3.03 (м, 20 H: 8 H, N(CH₂CH₂)₂N + 12H, DABCO), 7.39-7.53 (м,18 H, *o*,*p*-H, Ph), 7.72-7.8 (м, 12 H, *m*-H, Ph).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 32.33, 35.46, 46.54, 50.14, 125.28, 126.46, 128.20, 128.99, 130.90, 135.07, 138.14, 141.19, 143.63.

Бис-[(4,5-дихлоро-3,6-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)]-(диазоби-цикло[2, 2, 2]-октан) [(4,5-Cl₂-3,6-DBCat)SbPh₃]₂·(DABCO) (**24**) Мелкокристаллический продукт был выделен из смеси толуол-гексан (1:1). Выход: 75%.

Вычислено для C₇₀H₇₈ Cl₄N₂O₄Sb₂ (%): C, 60.19; H, 5.63; Sb, 17.44.

Найдено (%): C, 60.14; H, 5.65; Sb, 17.38.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1434 ср, 1395 ср, 1318 сл, 1302 сл, 1253 сл, 1209 ср, 1167 сл, 1074 сл, 1058 ср, 1032 сл, 1022 сл, 997 ср, 978 ср, 927 сл, 839 с, 775 с, 730 с, 694 с, 670 сл, 661 сл, 618 сл, 593 сл, 498 ср, 466 ср, 453 ср.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.64 (с, 36 H, t-Bu), 2.80 (с, 12H, DABCO), 7.40-7.56 (м, 18 H, *o*,*p*-H, Ph), 7.65-7.77 (м,12 H, *m*-H, Ph).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 32.20 (CH₃, t-Bu), 38.47 (C, t-Bu), 46.90 (CH₂), 123.63, 129.23 (*m*-C, SbPh₃),129.69, 131.25 (*p*-C, SbPh₃), 134.71 (*o*-C, SbPh₃), 137.33, 145.57 (CO).

Спироэндопероксиды **25** и **26** получены пропусканием воздуха через растворы соответствующих комплексов при периодическом перемешивании в течение 3 часов. Далее растворы комплексов выдерживали на воздухе в течение суток, при этом проводился мониторинг образования соответствующих спироэндопероксидов с помощью спектроскопии ЯМР.

(4,5-(этан-1,2-диолато)-2-оксо-3,6-ди-трет-бутил-циклогекса-3,5-диен-1пероксо-1-олато-О,О',О")трифенилсурьма(V) (etgly-L)(O₂)SbPh₃ (25)
¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 1.31 (ш.с., 18 H, t-Bu), 4.34 (с, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 7.30-7.80 (м, 13H, аром., SbPh₃), 8.02-8.17 (уш.м., 1H, SbPh₃), 8.24-8.33 (уш.м., 1H, SbPh₃).

<u>(4,5-(N,N'-диэтилендиамин-1,4-диил)-2-оксо-3,6-ди-трет-бутил-циклогекса-</u><u>3,5-диен-1-пероксо-1-олато-О,О',О")трифенилсурьма(V) (</u>pip-L)(O₂)SbPh₃ (**26**) ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 1.39 (ш.с., 18 H, t-Bu), 2.7-3.2 (м, 4H, -CH₂-CH₂-), 7.30-7.85 (м, 15H, аром., SbPh₃).

<u>Триэтиламмония</u> ((3,6-ди-трет-бутил-циклогекса-1,5-диен-4,5-дион-1,2диолат)трифенилбромоантимонат(V) [Et₃NH]⁺[(4,5-(C=O)₂-3,6-DBDiolate)SbPh₃Br]⁻(**27**)

Раствор дибромида трифенилсурьмы (100 мг, 0.2 ммоль) в 20 мл толуола прилили при постоянном перемешивании к толуольному раствору 2,5дигидрокси-3,6-ди-трет-бутил-п-бензохинона (50.8 мг, 0.2 ммоль) в присутствии 0.028 мл (0.2 ммоль) Et₃N. Практически сразу цвет раствора сменился на фиолетовый. После концентрирования и выдерживания данного раствора при 0°C в течение суток были выделенны фиолетовые кристаллы. Выход: 138 мг, 91%.

Вычислено для C₃₈H₄₉NO₄Br Sb (%): C, 58.09; H, 6.24; Sb, 15.54.

Найдено (%): C, 58.05; H, 6.28; Sb, 15.53.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 2950 с, 2921 с, 2854 с, 1550 с, 1391 с, 1351 с, 1288 с, 1255 с, 1232 ср, 1213 ср, 1187 ср, 1159 ср, 1072 ср, 1065 ср, 1055 ср, 1034 с, 1013 с, 997 ср, 981 ср, 933 сл, 903 с, 825 сл, 743 ср, 733 с, 694 с, 655 ср, 621 с, 577 ср, 541 сл, 501 сл.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.26-1.35 (м, 27 Н: 18 Н, CH₃, t-Bu+9 H, C₂H₅, Et₃N), 4.11 (септ, 6 H, C₂H₅, Et₃N), 7.15-7.35 (м,15H, 3Ph), 7.74 (с, NH).

(3,6-Ди-трет-бутил-циклогекса-1,5-диен-4,5-дион-1,2-

<u>диолат)трифенилсурьма(V)</u> (4,5-(C=O)₂-3,6-DBDiolate)SbPh₃ (**28**)

Малиновые кристаллы комплекса **28** были получены из 100 мг (0.2 ммоль) дибромида трифенилсурьмы и 50.8 мг (0.2 ммоль) 2,5-дигидрокси-3,6-дитрет-бутил-п-бензохинона в метаноле в присутствии триэтиламина (0.2

ммоль).

Выход: 83%

Вычислено для C₃₂H₃₃O₄ Sb (%): C, 63.70; H, 5.51; Sb, 20.18.

Найдено (%): С, 63.65; Н, 5.58; Sb, 20.13.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 2955 с, 2925 с, 2854 с,1654 сл, 1550 с, 1391 с,

1351 c, 1288 c, 1232 cp, 1213 cp, 1187 cp, 1159 cp, 1072 cp, 1065 cp, 1055 cp,

1034 с, 1013 с, 997 ср, 981 ср, 933 сл, 903 с, 825 сл, 743 ср, 733 с, 694 с, 655 ср, 621 с, 577 ср, 541 сл, 501 сл.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.32 (с, 18 H, CH₃, t-Bu), 7.13-7.20 (м,9 H, *o*,*p*-H, Ph), 7.29-7.37 (м, 6 H, *m*-H, Ph).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 30.46, 34.24, 118.69, 125.24, 128.12, 128.98, 129.19, 134.24, 137.82.

<u>Трис-[(4-(3-Метил-6-трет-бутил-бензосемихинолят-1,2)-3-метил-6-трет-</u>бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)] хром(III) Cr^{III}(SQ-CatSbPh₃)₃ (**29**)

Раствор [4-(2-Метил-5-трет-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-3-метил-6-трет-бутил-катехолато]трифенилсурьмы(V) (100 мг, 0.14 ммоль) в 25 мл ТГФ перемешивали в течение 20 минут с избытком амальгамы таллия. Цвет раствора сменился с вишневого до желто-зеленого. Раствор был осторожно декантирован с амальгамы и добавлен при интенсивном перемешивании к раствору 4-(2-Метил-5-трет-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-3-метил-6-трет-бутил-катехолато]трифенилсурьмы(V) (100 мг, 0.14 ммоль) в 20 мл ТГФ. Через 10 минут полученный раствор семихинолята таллия производного (Q-Cat)SbPh₃ смешали с раствором тетрагидрофураната трихлорида хрома(III) (35 мг, 0.093 ммоль) в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь отфильтровали для отделения от выпавшего осадка TlCl. Затем ТГФ был удален, а остаток растворен в толуоле. Полученный раствор был снова отфильтрован и сконцентрирован. Выпавший мелкокристаллический продукт фиолетового цвета был отделен фильтрованием, промыт холодным толуолом и высушен в вакууме.

Выход: 79%.

Вычислено для C₁₂₀H₁₂₃O₁₂Cr Sb₃ (%): C, 66.27; H, 5.66; Sb, 16.84.

Найдено (%): C, 66.25; H, 5.65; Sb, 16.83.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹):1658 сл, 1642 сл, 1565 с, 1407 с, 1340 ср, 1316 ср, 1277 с, 1246 с, 1180 ср, 1102 сл, 1069 с, 997 ср, 960 с, 891 сл, 864 сл, 821 сл, 778 сл, 730 с, 694 с, 629 сл, 540 ср, 455 ср.

Бис-[(4-(3-Метил-6-трет-бутил-бензосемихинолят-1,2)-3-метил-6-трет-бутилкатехолато)трифенилсурьма(V)] медь(II) Cu^{II}(SQ-CatSbPh₃)₂ (**30**) Мелкокристаллический образец комплекса **30** был получен из 19 мг (14 ммоль) безводного хлорида меди (II) и 200 мг (Q-Cat)SbPh₃ по аналогично описанному для **29** методу.

Выход: 75%.

Вычислено для C₈₀H₈₂O₈Cu Sb₂ (%): C, 64.97; H, 5.55; Sb, 16. 51.

Найдено (%): C, 65.00; H, 5.61; Sb, 16.53.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹):1403 ср, 1303 ср, 1244 сл, 1213 сл, 1169 сл, 1139 сл, 1062 ср, 1039 ср, 960 ср, 893 сл, 863 сл, 820 сл, 771 сл, 727 с, 694 сл, 676 ср, 626 сл, 560 сл, 512 сл.

<u>О,О'-[4-(2-Метил-5-трет-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-3-метил-6-</u> <u>трет-бутил-катехолато]трифенилсурьма(V)-дийода цинк</u>

 $I_2Zn(Q-Cat)SbPh_3$ (31)

К толуольному раствору (Q-Cat)SbPh₃ (100 мг, 0.14 ммоль) прилили свежеприготовленный раствор йодида цинка (44.6 мг,0.14 ммоль). Цвет раствора моментально сменился с вишневого на фиолетовый. После концентрирова-ния и выдерживания при комнатной температуре в течение 3 часов был выделен фиолетовый мелкокристаллический продукт. Выход: 65%.

Вычислено для C₄₀H₄₁O₄I₂Zn Sb (%): C, 46.78; H, 4.00; Sb, 11.89.

Найдено (%): C, 46.75; H, 4.05; Sb, 11.90.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1363 с, 1291 с, 1274 с, 1246 ср, 1212 с, 1140 с, 1050 с, 963 с, 929 сл, 866 сл, 818 сл, 730 с, 671 с, 622 сл, 560 сл, 511 сл, 484 сл, 468 сл.

[(4-(3-метил-6-трет-бутил-бензосемихинолят-1,2)-3-метил-6-трет-бутилкатехолато)трифенилантимонат(V)]йода цинк IZn(SQ-Cat)SbPh₃ (**32**) Фиолетовый мелкокристаллический продукт был выделен из реакции получения комплекса **31**, описанной выше как вещество, остающееся после отделения **31**.

Выход: 15%.

Вычислено для C₄₀H₄₁O₄IZn Sb (%): C, 53.39; H, 4.56; Sb, 13.57.

Найдено (%): С, 53.35; Н, 4.55; Sb, 13.59.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹):1612 ср, 1591 ср, 1575 ср, 1500 ср, 1336 с, 1298 с,1278 с, 1242 с, 1217 ср, 1184 ср,1141 ср, 1063 ср, 996 ср, 963 ср, 862 сл, 819 сл, 735 с, 689 с, 624 сл, 562 сл, 521 сл, 504 сл, 454 с.

(3,6-Ди-трет-бутил-4-[(1-2,6-ди-изопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен-1-ил]катехолато)трифенилсурьма(V) (DAD-Cat)SbPh₃ (**34**)

К толуольному раствору DAD-Q (100 мг, 0.23 ммоль) прилили раствор трифенилсурьмы (82 мг, 0.23 ммоль) в 20 мл толуола. После перемешивания

и выдерживания в течение 2 часов при комнатной температуре, толуол был заменен на гексан и полученный раствор оставлен на сутки при 0°С. Выпавший мелкокристаллический осадок желтого цвета был отфильтрован и высушен в вакууме.

Выход: 83%.

Вычислено для C₄₈H₅₇N₂O₂ Sb (%): C, 70.67; H, 6.99; Sb, 14.97.

Найдено (%): С, 70.65; Н, 6.98; Sb, 14.93.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1628 ср, 1434 с, 1332 ср, 1305 ср, 1254 ср, 1240 ср, 1187 ср, 1119 ср, 1070 ср, 1022 ср, 998 ср, 983 ср, 937 сл, 910 сл, 888 сл, 849 сл, 832 сл, 815 сл, 797 сл, 769 сл, 732 с, 692 с, 618 сл, 539 сл, 456 с. ¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 0.88 (д, J=6.8 Гц, 6 H, CH₃, i-Pr), 1.18 (д, J=6.8 Гц, 6 H, CH₃, i-Pr), 1.32 (д, J=6.8 Гц, 6 H, CH₃, i-Pr), 1.35 (д, J=6.8 Гц, 6 H, CH₃, i-Pr), 1.45 (с, 9 H, CH₃, t-Bu), 1.48 (с, 9 H, CH₃, t-Bu), 2.27 (с, 6 H, 2CH₃), 3.07 (септ, 2 H, CH, i-Pr), 6.24 (с, H, C₆H₁), 7.24-7.30 (м, 3 H, C₆H₃), 7.46-7.57 (м, 9 H, *o*,*p*-H, Ph), 7.74-7.84 (м, 6 H, *m*-H, Ph).

(3,6-ди-трет-бутил-4-[(1-2,6-ди-изопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-<u>1,3-диен-ил]катехолато)трифенилсурьма(V)дийода цинк</u> I₂Zn(DADCat)SbPh₃ (**35**)

К раствору комплекса **33** в ТГФ прилили толуольный раствор йодида цинка в соотношении 1:1 и выдерживали реакционную смесь в течение 1,5-2 часов в водяной бане при 50°С, периодически перемешивая. Кристаллы темновишневого цвета были выделены из смеси растворителей ТГФ-гексан (1:1). Выход: 80%.

Вычислено для C₄₈H₅₇N₂O₂ I₂ Sb Zn (%): C, 50.79; H, 5.03; Sb, 10.76.

Найдено (%): C, 50.75; H, 5.08; Sb, 10.73.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹): 1324 сл, 1307 сл, 1247 ср, 1204 сл, 1190 сл, 1182 сл, 1146 сл, 1061 ср, 1043 сл, 1023 сл, 996 сл, 979 ср, 936 сл, 915 сл, 895 ср, 849 ср, 819 сл, 805 сл, 791 сл, 774 сл, 693 ср, 670 сл, 619 сл, 607 сл, 519 сл, 499 сл, 455 с.

¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 0.97 (д, J=6.8 Гц, 6 H, CH₃, i-Pr), 1.18 (д, J=6.8 Гц, 6 H, CH₃, i-Pr), 1.32 (д, J=6.8 Гц, 6 H, CH₃, i-Pr), 1.35 (д, J=6.8 Гц, 6 H, CH₃, i-Pr), 1.45 (с, 9 H, CH₃, t-Bu), 1.48 (с, 9H, CH₃, t-Bu), 2.27 (с, 6 H, 2 CH₃), 3.07 (септ, 2 H, CH, i-Pr), 6.52 (с, H, C₆H₁), 7.21-7.33 (м, 3 H, C₆H₃), 7.43-7.56 (м, 9 H, *o,p*-H, Ph), 7.75-7.83 (м, 6 H, *m*-H, Ph).

¹³С ЯМР (CDCl₃, м.д.): 20.29, 21.26, 24.41, 24.54, 24.68, 28.88, 29.72, 31.54, 34.68, 36.58, 122.51, 124.36, 124.86, 127.90, 129.31, 131.28, 133.00, 134.93, 137.74, 139.15, 139.44, 139.72, 146.83, 170.37.

<u>(3,6-Ди-трет-бутил-4-[(1-2,6-ди-изопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-</u> <u>1,3-диен-ил]катехолато)трифенилсурьма(V)-дихлородимедь(I)</u> Cu₂Cl₂(DAD-Cat)SbPh₃ (**36**)

К раствору комплекса **33** (100 мг, 0.12 ммоль) в 20 мл ТГФ прилили раствор безводного хлорида меди(II) в соотношении 1:1 в 20 мл ТГФ. После выдерживания реакционной смеси в водяной бане при 50°С в течение 2 часов, ТГФ был заменен на смесь растворителей CH₃CN-гексан (1:1), из которых и были получены кристаллы светло-зеленого цвета, пригодные для РСА.

Выход: 41%.

Вычислено для C₄₈H₅₇N₂O₂ Cl₂Cu₂Sb (%): C, 56.87; H, 5.67; Sb, 12.01.

Найдено (%): C, 56.75; H, 5.68; Sb, 12.03.

ИК-спектр (ваз. масло, см⁻¹):1640 ср, 1577 сл, 1436 ср, 1330 сл, 1307 ср, 1244 ср, 1199 ср, 1179 сл, 1143 ср, 1079 сл, 1060 ср, 1021 сл, 997 сл, 976 с, 933 ср, 893 с, 857 сл, 838 сл, 817 сл, 806 сл, 790 ср, 775 сл, 730 с, 693 с, 670 ср, 627 сл, 608 сл, 520 сл, 498 сл, 454 с.

Выводы

- Синтезирован широкий ряд моно- и биядерных катехолатов Sb(V) с Nдонорными лигандами. Состав, строение и окислительновосстановительные 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-метилен)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 редокс-активные центры. Получены природе примеры гетерометаллических комплексов типов «хром-сурьма», «медьсурьма», «цинк-сурьма» С бис-о-хиноновыми И диазадиен-охиноновыми лиганлами.
- Установлено, что присутствующие в данных гетерометаллических комплексах редокс-активные центры различной природы являются доступными для редокс-процессов.

141

Список литературы

- Abakumov, G. A. Reversible Binding of Dioxygen by a Non-transition-Metal Complex / G. A. Abakumov, A.I. Poddel'sky., E.V. Grunova, V.K Cherkasov, G.K. Fukin, Yu.A. Kurskii, L.G. Abakumova// Angewandte Chemie. - 2005. -V. 44. - P. 2767-2771.
- Cherkasov, V. K. Triphenylantimony(v) Catecholates and o-Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen / V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov; E. V. Grunova, A. I. Poddel'sky; G. K.Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurskii, L. G. Abakumova // Chemistry – A European Journal. – 2006. – V. 12. – P. 3916-3927.
- Poddel'sky, A. I. New morpholine- and piperazine-functionalised triphenylantimony(V) catecholates: The spectroscopic and electrochemical studies / A. I. Poddel'sky, I. V.Smolyaninov, Yu. A. Kurskii, G. K. Fukin, N. T Berberova; V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. – 2010. – V. 695. – P. 1215-1224.
- Wieber, M. Organostibonsaureester / M von Wieber, N. Baumann // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. - 1975. - V. 418. - N 3. - P. 279 -286.
- Denney, D. B. Peroxide route to pentaoxyphosphoranes / D. B Denney, D. H. Jones // Journal of the American Chemical Society. - 1969. - V. 91. - N 21. - P. 5821-5825.
- Prokof''ev, A. I. The reactions of group VA elements with orthoquinones / A. I. Prokof''ev, N. A. Malysheva, B. L. Tumanskii, N. N. Bubnov, S. P. Solodovnikov, M. I. Kabachnik // Izvestiya Akademii Nauk USSR. Seriya Chimicheskaya. - 1978. - V. 27. - P. 1738-1743.
- Tian, Z. Oxidation of Elemental Antimony by Substituted orthobenzoquinones / Z. Tian, D. G. Tuck // Journal of the Chemical Society Dalton Transactions. -1993. - P. 1381-1385.

- Annan, T.A. Studies of the oxidation of elemental phosphoros by substituted orthobenzoquinones / T. A. Annan, Z. Tian // Journal of the Chemical Society Dalton Transactions. - 1991.- V. 1. - P. 19-22.
- Hall, M. Synthesis and crystal structure of bis(triphenylantimony catecholate)hydrate. A new sqare-pyramidal antimony(V) compound / M. Hall, D.B. Sowerby // Journal of the American Chemical Society. 1980. V. 102. N. 2. P. 628-632.
- Holmes, R.R. Formation and structure of cyclic five-coordinated antimony derivatives. The first square-pyramidal geometry for a bicyclic stiborane / R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes // Inorganic Chemistry. -1987. - V. 26. - P. 157-163.
- Razuvaev, G.A. Reactions of triphenylstibine with tert-butyl- and triphenylsilyl hydroperoxides/ G. A. Razuvaev, T. G. Brilkina, A. I. Filimonov, V. Krasilnikova, T. I. Zinov'eva, // Journal of Organometallic Chemistry. - 1972. -V. 40. – N 1. - P.159-162.
- Dodonov, V. A. Synthesis and Structural Characterization of Some Complexes of Hexa-coordinated Antimony / V. A. Dodonov, A. Yu. Fedorov, G. K. Fukin, S. N. Zaburdyaeva, L. N. Zakharov, A. V. Ignatenko, // Main Group Chemistry. - 1999. - V. 3. – N 1. - P. 15-22.
- Разуваев, Г. А. Пирокатехинолятные и семихинолятные комплексы переходных металлов / Г. А. Разуваев, К. Г. Шальнова, Л. Г. Абакумова, Г. А. Абакумов // Известия Академии Наук СССР. - 1977. – Т. 7. – С. 1642-1645.
- Абакумов, Г.А. Гомоядерные бис-3,6-ди-*трет*-бутил-обензосемихиноновые и бис-3,6-ди-*трет*-бутил-о-катехолатные комплексы Pd(II) и Pt(II) с мостиковыми лигандами. Молекулярная структура (3,6-Cat)₂Pd₂L₂ (L=dppm, dppy) / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, В. И. Неводчиков, И. А. Теплова, Л. Н. Захаров, Г. К. Фукин, Ю. Т. Стручков // Известия Академии Наук. – 1996. – Т. 2. – С. 464-468.

- Cherkasov, V. K. Oxidative addition reaction of o-quinones to triphenylantimony. Novel triphenylantimony catecholate complexes / V. K. Cherkasov, E. V. Grunova, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, A. Yu. Kurskii, L. G. Abakumova, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. – 2005. – V. 690. – P. 1273-1281.
- Abakumov, G. A. Cyclic Endoperoxides Based on Triphenylantimony(V) Catecholates: The Reversible Binding of Dioxygen / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, E. V. Grunova, A. I. Poddel'sky, L. G. Abakumova, A. Yu. Kurskii, G. K. Fukin, E. V. Baranov //Doklady Chemistry. – 2005. – V. 405. – P. 222-225.
- Poddel'sky, A. I. New dioxygen-inert triphenylantimony(V) catecholate complexes based on o-quinones with electron-withdrawing groups / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, A. Yu. Kurskii, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Chemical Bulletin. – 2009. – V. 58. – P. 532-537.
- 18. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С. С. Бацанов //Журнал Неорганической Химии // 1999. - Т. 36. - № 12. - С. 3015-3037.
- Smol'yaninov, I. V. Redox Transformations and Antiradical Activity of Triarylantimony(V) 3,6-Di-tert-butyl-4,5-dimethoxycatecholates / I. V. Smol'yaninov, A. I. Poddel'skii A, S. A. Smol'yaninova and N. O. Movchan N // Russian Journal of General Chemistry. 2014. - V. 84. – V. 9. – P. 1523-1529.
- Poddel'sky, A.I. Triarylantimony(V) catecholates Derivatives of 4,5difluoro-3,6-di-tert-butyl-obenzoquinone / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, G. K. Fukin, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. - 2016. – V. 824. – P. 1-6.
- Poddel'sky, A.I. New dioxygen-inert triphenylantimony(V) catecholate complexes based on o-quinones with electron-withdrawing groups / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, A. Yu. Kurskii, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Chemical Bulletin. 2009. V. 58. N 3. P. 532-537.
- Mantina, M. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. J. Truhlar // The Journal of Physical Chemistry. A. - 2009. – V. 113. – P. 5806-5812.
- 23. Poddel'sky, A.I. The nitro-substituted catecholates of triphenylantimony(V): tetragonal-pyramidal vs trigonal-bipyramidal coordination / A. I. Poddel'sky, E. V. Baranov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. 2013. V. 733. P. 44-48.
- Poddel'sky, A.I. / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, N. T. Berberova, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. 2015. V. 789-790. P. 8-13.
- Poddel'sky, A.I. 3,6-Di-tert-butylcatecholates of trialkyl/triaryl-antimony(V)/ A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, G. K. Fukin, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. - 2018. – V. 867. – P. 238-245.
- Poddel'sky, A.I. 3,6-di-tert-butylcatecholates of triaryl antimony(V): NMR study and redox-transformations / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov // Russian Journal of General Chemistry. 2010. V. 80. P. 538-540.
- 27. Poddel'sky, A.I. Triaryl- and trialkylantimony(V) Bis(catecholates) based on 1,1'-spirobis[3,3-dimethylindanequinone-5,6]: Spectroscopic and electrochemical studies / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, N. N. Vavilina, Yu. A. Kurskii, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2012. V. 38. P. 284-294.
- Poddel'sky, A. I. Antimony(V) catecholato complexes based on 5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalenequinone-2,3. Crystal structure of [Ph₄Sb]⁺[Ph₂Sb(Cat)₂]⁻ / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, N. V. Somov, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. 2010. V. 695. P. 530-536.
- 29. Millington, P. L. Phenylantimony (V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of [SbPh₄]SbPh₂(ox)₂], [SbPh₃(OMe)]₂ and (SbPh₄)₂ox / P. L.

Millington, D. B. Sowerby // Journal of the Chemical Society Dalton Transactions. - 1992. – P. 1199-1204.

- Michael, H. Donor properties of triphenylantimony dihalides: preparation and crystal structures of Ph₃SbCl₂·SbCl₃ and [Ph₃SbCl][SbCl₆] / H. Michael, D. B. Sowerby // Journal of the Chemical Society Dalton Transactions. – 1983. – P. 1095-1099.
- 31. Breunig, H. J. Redox behaviour and reactions of (PhCH₂)₃Sb; syntheses and structures of [(PhCH₂)₃SbMe]I and [(PhCH₂)₃SbMe]₃Sb₃I₁₂ / H. J. Breunig, K. H. Ebert, R. Kaller, Y. Mourad, A. Atmani, Y. Mugnier // Journal of Organometallic Chemistry. 1994. V. 483. P. 167-172.
- 32. Poddel'sky, A. I. New sterically-hindered 6th-substituted 3,5-di-tertbutylcatechols/oquinones with additional functional groups and their triphenylantimony(V) catecholates / A. I. Poddel'sky, M. V. Arsenyev, T. V. Astaf'eva, S. A. Chesnokov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. - 2017. – V. 835. – P. 17-24.
- 33. Smolyaninov, I. V. Electrochemical transformations of catecholate and o-amidophenolate complexes with triphenylantimony(V) / I. V. Smolyaninov, A. I. Poddel'sky, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2010 V. 36 P. 644-650.
- 34. Fukin, G.K. Experimental and Theoretical Investigation of Topological and Energetic Characteristics of Sb Complexes Reversibly Binding Molecular Oxygen / G. K. Fukin, E. V. Baranov, C. Jelsch, B. Guillot, A. I. Poddelskii, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // The Journal of Physical Chemistry. – 2011. – V. 115. – N 29. – P. 8271-8281.
- 35. Fukin, G.K. Reversible Binding of Molecular Oxygen to Catecholate and Amidophenolate Complexes of Sb^V: Electronic and Steric Factors / G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // ChemPhysChem. – 2012. - V. 13. - N 17. - P. 3773-3776.
- 36. Poddel'sky, A.I. The binuclear trimethyl/triethylantimony(V) bis-catecholate derivatives of four-electron reduced 4,4'-di-(3-methyl-6-tert-butyl-o-

benzoquinone) / A. I. Poddel'sky, N. V. Somov, N. O. Druzhkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. – 2011. - V. 696. - N 2. - P. 517-522.

- Ilyakina, E. V. Features of photolytic transformation of [4-(2-methyl-5-t-butyl-cyclohexadiene-1,5-dion-3,4-yl)-3-methyl-6-tert-butyl-catecholato]triphenyl-antimony(V) / E.V. Ilyakina, O.G. Mishchenko, A.I. Poddel'skii, S.V. Maslennikov, I.V. Spirina // Russian Journal of General Chemistry. 2009. V. 79. N 7. P. 1483-1486.
- 38. Kuropatov, V.A. ESR study of paramagnetic derivatives of sterically hindered di-o-quinone with the tetrathiafulvalene bridge / V. A. Kuropatov, S. V. Klementieva, A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Chemical Bulletin. – 2010. - V. 59. – N 9. - P. 1698-1706.
- Poddel'sky, A. I. New bis-o-benzoquinoid ligands with ethylene bridge and their metal complexes. Synthesis, Spectroscopy and X-ray study / A. I. Poddel'sky, A. V. Piskunov, N. O. Druzhkov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. -2009. – V. 635. – P. 2563-2571.
- 40. Arsenyev, M.V. New sterically hindered bis-catechol, bis-o-quinone and its bis-triphenylantimony(v) bis-catecholate.3,5-Di-tert-butyl-6-methoxymethylcatechol as alkylating agent / M. V. Arsenyev, T. V. Astaf'eva, E. V. Baranov, A. I. Poddel'sky, S. E. Chesnokov // Mendeleev Communications. 2018. V. 28. P. 76–78.
- Protasenko, N. A. Complex of triphenylantimony(V) catecholate with 5-(2,6-dimethylphenyl)-3-(4-pyridyl)-1-phenylformazan / N. A. Protasenko, A. I. Poddel'skii, I. V. Smolyaninov, N. T. Berberova, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Chemical Bulletin. 2014. V. 63. N 4. P. 930–937.
- Poddel'skii, A. I. Complexes of triphenylantimony(V) catecholates with ammonium salts. Spectroscopic and electrochemical investigations / A. I. Poddel'skii, E. V. Ilyakina, I. V. Smolyaninov, G. K. Fukin, N. T. Berberova,

V. K. Cherkasov, G. K. Abakumov // Russian Chemical Bulletin. - 2014. – V. 63. – N 4. – P. 923-929.

- 43 Loll, B. Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II / B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka // Nature. – 2005. – V. 438. - P. 1040-1044.
- 44. Tsukihara, T. Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids / T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa // Science. 1995. V. 269. P. 1069.
- 45. Peters, J.W. Exploring new frontiers of nitrogenase structure and mechanism / J. W. Peters, R. K. Szilagyi // Current Opinion in Chemical Biology. 2006. V. 10. P. 101-108.
- 46. Corpas, F.J. The Expression of Different Superoxide Dismutase Forms is Cell-type Dependent in Olive (Olea europaea L.) Leaves / F. J. Corpas, A. Fernández-Ocaña, A. Carreras, R. Valderram, F. Luque, F. J. Esteban, M. Rodríguez-Serrano, M. Chaki, J. R. Pedrajas, L. M. Sandalio, L. A. del Río, J. B. Barroso // Plant & Cell Physiology. 2006. V. 47. P. 984-994.
- 47. Schenk, G / G. Schenk, Y. Ge, L. E. Carrington, C. J. Wynne, I. R. Searle, B. J. Carroll, S. Hamilton, J. de Jersey // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1999. V. 370. P. 183.
- 48. Adams, R.D. Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes / R. D. Adams, F. A. Cotton. Wiley-VCH: 1998. P. 283.
- Appel, A.M. Frontiers Opportunities, and Challenges in Biochemical and Chemical Catalysis of CO₂ Fixation / A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer, G. L. Waldrop // Chemical Reviews. – 2013. – V. 113 – P. 6621-6658.
- Braunstein, P. Heterometallic Clusters in Catalysis / P. Braunstein, J. Rosé. -Wiley-VCH: 1999. – P. 220.

- Buchwalter, P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters / P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein // Chemical Reviews. – 2015. – V. 115. – P. 28-61.
- Collman, J.P. Functional Analogues of Cytochrome c Oxidase, Myoglobin, and Hemoglobin / J. P. Collman, R. Boulatov, C. J. Sunderland, L. Fu // Chemical Reviews. – 2004. – V. 104. – P. 561-588.
- 53. Gavrilova, A.L. Principles of Mononucleating and Binucleating Ligand Design / A. L. Gavrilova, B. Bosnich // Chemical Reviews. 2004. V. 104. P. 349-384.
- Harrop, T.C. Structural and spectroscopic models of the A-cluster of acetyl coenzyme a synthase/carbon monoxide dehydrogenase: Nature's Monsanto acetic acid catalyst / T. C. Harrop, P. K. Mascharak // Coordination Chemistry Reviews. – 2005. – V. 249. – P. 3007-3024.
- 55. Karkas, M.D. Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation / M. D. Karkas, O. Verho, E. V. Johnston, B. Akermark // Chemical Reviews. – 2014. – V. 114. – P. 11863-12001.
- Kim, E. Synthetic Models for Heme–Copper Oxidases / E. Kim, E. E. Chufan, K. Kamaraj, K. D. Karlin // Chemical Reviews. – 2004. - V. 104. – P. 1077-1134.
- 57. Lee, S.C. Developments in the Biomimetic Chemistry of Cubane-Type and Higher Nuclearity Iron–Sulfur Clusters / S. C. Lee, W. Lo, R. H. Holm // Chemical Reviews. – 2014. – V. 114. – P. 3579-3600.
- Tard, C. Structural and Functional Analogues of the Active Sites of the [Fe]-, [NiFe]-, and [FeFe]-Hydrogenases / C. Tard, C. J. Pickett // Chemical Reviews. - 2009. - 109. - P. 2245-2274.
- Tsui, E.Y. Synthetic Cluster Models of Biological and Heterogeneous Manganese Catalysts for O₂ Evolution / E. Y. Tsui, J. S. Kanady, T. Agapie // Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 52. – P. 13833-13848.

- 60. Nam, W. Tuning Reactivity and Mechanism in Oxidation Reactions by Mononuclear Nonheme Iron(IV)-Oxo Complexes / W. Nam, Y. M. Lee, S. Fukuzumi // Accounts of Chemical Research. – 2014. – V. 47. – P. 1146-1154.
- Levason, W. Coordination chemistry of organostibines / W. Levason and C. A. McAuliffe // Accounts of Chemical Research. - 1978. - V. 11. - N 9 - P. 363-368.
- 62. Champness, N.R Coordination chemistry of stibine and bismuthine ligands / N.
 R. Champness and W. Levason // Coordination Chemistry Reviews. 1994. V. 133. P. 115-217.
- 63. Silvestru, C Structural Chemistry of Bismuth Compounds. I. Organobismuth Derivatives / C. Silvestru, H. J. Breunig and H. Althaus // Chemical Reviews. – 1999. – V. 99. – P. 3277-3328.
- 64. Schulz, S. The chemistry of Group 13/15 compounds (III–V compounds) with the higher homologues of Group 15, Sb and Bi/ S. Schulz // Coordination Chemistry Reviews. – 2001. – V. 215. – P. 1-37.
- 65. Schulz, S. Synthesis, Structure and Reactivity of Group 13/15 Compounds Containing the Heavier Elements of Group 15, Sb and Bi / S. Schulz // Structure and Bonding – 2002. – V. 103. – P. 117-166.
- Breunig, H.J. n-Ligands Coordination Compounds with Organoantimony and Sbn Ligands / H. J. Breunig and I. Ghesner // Advances of Organometallic Chemistry. - 2003. – V. 49. – P. 95-131.
- 67. Werner, H The Way into the Bridge: A New Bonding Mode of Tertiary Phosphanes, Arsanes, and Stibanes / H. Werner // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – V. 43. – P. 938-954.
- 68. Levason, W. Developments in the coordination chemistry of stibine ligands / W. Levason and G. Reid // Coordination Chemistry Reviews. – 2006. – V. 250. – P. 2565-2594.
- Burt, J. Coordination chemistry of the main group elements with phosphine, arsine and stibine ligands / J. Burt, W. Levason, and G. Reid // Coordination Chemistry Reviews. – 2014. – V. 260. – P. 65-115.

- Waterman, R. Antimony–Antimony Bond Formation by Reductive Elimination from a Hafnium Bis(stibido) Complex / R. Waterman and T. D. Tilley // Inorganic Chemistry. – 2006. – V. 45. – P. 9625-9627.
- 71.Вышинская, Л. И. Синтез и некоторые свойства биметаллорганических соединений, содержащих связь ванадий-сурьма / Л. И. Вышинская, С. П. Корнева, Г. П. Куликова, Т. А. Вишнякова // Металлорганическая химия. – 1989. – Т. 2. – N 5. – С. 1163-1167.
- 72. Cullen, W.R. Iron-57 and antimony-121. Moessbauer spectroscopic studies [XnSb(Fe(CO)₂(.pi.-C₅H₅))_{4-n}]+ species [X = chlorine, bromide, iodide, trifluoromethyl, phenyl, butyl; n = 1-3]. Nature of the iron-antimony bond / W. R. Cullen, D.J. Patmore, J. R. Sams, and J. C. Scott // Inorganic Chemistry. 1974. V. 13. P. 649-655.
- Sharma, P. Novel rhodium–antimony bimetallic complexes containing an unusual distibute cis-eclipsed conformation / P. Sharma, N. Rosas, S. Hernandez, and A. Cabrera // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1995. – P. 1325-1326.
- 74. Jones, C., The interaction of 2-arsa- and 2-stiba-1,3-dionato lithium complexes with Group 8–12 metal halides / C. Jones, P. C. Junk, J. W. Steed, R. C. Thomas, and T. C. Williams // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 2001. P. 3219-3226.
- 75. Malisch, W. Redox Reactions of a Ferrio-arsane and -stibane with Chlorophosphanes: Synthesis of a Diferrioarsonium Chloride and a Stiborane with Asymmetric Iron Atoms / W. Malisch, H. A. Kaul, E. Gross, and U. Thewalt // Angewandte Chemie International Edition Engl.. - 1982. – V. 21. – P. 549-550.
- 76. Akiba, K.-Y. Synthesis, Structure, and Reactions of a 10-Sb-4 Type Antimony Ate Complex / K.-Y. Akiba, H. Nakata, Y. Yamamoto, and S. Kojima // Chemistry Letters. – 1992. – V. 21. – P. 1559-1562.

- 77. Yamamoto, Y. Synthesis and Structure of Hypervalent Antimony Compounds Bearing Antimony-Iron Bonds / Y. Yamamoto, M. Okazaki, Y. Wakisaka, and K.-Y. Akiba // Organometallics. – 1995. – V. 14. - P. 3364-3369.
- Toyota, K. Synthesis and Pseudorotational Barriers of Hypervalent Antimony Compounds Bearing Antimony-Group 6 Transition Metal Bonds / K. Toyota, Y. Yamamoto, and K.-Y. Akiba // Chemistry Letters. - 1999. -V. 28. - P. 783-784.
- Toyota, K. Synthesis and Structures of Hypervalent Antimony Compounds Bearing an Antimony–Group 6 Transition Metal Bond / K. Toyota, Y. Yamamoto, and K.-Y. Akiba // Organometallics. – 2000. – V. 19. – P. 5134-5142.
- Toyota, K. Evidence for Intramolecular Permutation (Pseudorotation) at the Central Antimony Atom and Strong Equatophilicity of an Iron and a Ruthenium Ligand in Pentacoordinate Hypervalent Antimony Compounds / K. Toyota, Y. Wakisaka, Y. Yamamoto, and K.-Y. Akiba // Organometallics. – 2000. – V. 19 – P. 5122-5133.
- 81. Ke, I.-S. σ-Donor/Acceptor-Confused Ligands: The Case of a Chlorostibine / I.-S. Ke and F. P. Gabbaï // Inorganic Chemistry. 2013. V. 52. P. 7145-7151.
- Sen, S. Anion-Controlled Positional Switching of a Phenyl Group about the Dinuclear Core of a AuSb Complex / S. Sen, I.-S. Ke, F. P. Gabbaï // Inorganic Chemistry. - 2016. - V. 55. – P. 9162-9172.
- Jones, J.S. Guilty on Two Counts: Stepwise Coordination of Two Fluoride Anions to the Antimony Atom of a Noninnocent Stibine Ligand / J. S. Jones, C. R. Wade, F. P. Gabbai // Organometallics. - 2015. - V. 34. – P. 2647–2654.
- Черкасов В. К. Исследование парамагнитных производных 4-(2-метил-5трет-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ял)-3-метил-6-трет-бутилкатехолато)трифенилсурьмы(V) с помощью спектроскопии ЭПР / В. К. Черкасов, Е. В. Грунова, Г. А. Абакумов // Известия Академии Наук Серия химическая. - 2005. – Т. 9. – С. 2004-2009.

- 85. Liu, R.-C. Synthesis, characterization and *in vitro* antitumor activity of some arylantimony ferrocenecarboxylates and crystal structures of C₅H₅FeC₅H₄CO₂SbPh₄ and (C₅H₅FeC₅H₄CO₂)₂Sb(4-CH₃C₆H₄)₃ / R.-C. Liu, Y.-Q. Ma, L. Yu, J.-S.Li, J.-R. Cui, R.-Q. Wang // Applied Organometallic Chemistry. 2003. V. 17. P. 662–668.
- Li, J.-S. Synthesis, characterization and structure of some arylantimony ferrocenylacrylates / J.-S. Li, R.-C. Liu, X.-B. Chi, G.-C. Wang, Q.-S. Guo // Inorganica Chimica Acta. - 2004. – V. 357. – P. 2176–2180.
- 87. H. Yin, Synthesis, spectroscopic and structural of aspects triphenylantimony(V) complex with internally functionalized molecular acetylferroceneoxime: Crystal and of structures $[C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=NO]_2SbPh_3$ and $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=NOH / H$. Yin, L. Quan, L. Li // Inorganic Chemistry Communications. - 2008. - V. 11. - P. 121-1124.
- Asghar, F. Synthesis, characterization and DNA binding studies of organoantimony(V) ferrocenylbenzoates / F. Asghar, A. Badshah, A. Shah, M. K. Rauf, M. I. Ali, M. N. Tahir, E. Nosheen, Z. Rehman, R. Qureshi // Journal of Organometallic Chemistry. - 2012. - V. 717. – P. 1-8.
- Baryshnikova , S. V. Tin(IV) and antimony(V) complexes bearing catecholate ligand connected to ferrocene. Synthesis, molecular structure and electrochemical properties / S. V. Baryshnikova, E. V. Bellan, A. I. Poddel'sky, M. V. Arsenyev, I. V. Smolyaninov, G. K. Fukin, A. V. Piskunov, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // European Journal of Inorganic Chemistry. 2016. 2016. V. 33. P. 5230-5241.
- Sun, H. Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth / H. Sun. -Singapore: Wiley. - 2011, p. 400.
- Tirmenstein, M.A. Antimony-Induced Oxidative Stress and Toxicity in Cultured Cardiac Myocytes / M. A. Tirmenstein, P. I. Plews, C. V. Walker, M. D. Woolery, H. E. Wey, and M. A. Toraason // Toxicology and Applied Pharmacology. - 1995. - V. 130. - N. 1. - P. 41–47.

- 92. Kato, K.C. Hepatotoxicity of Pentavalent Antimonial Drug: Possible Role of Residual Sb(III) and Protective Effect of Ascorbic Acid / K. C. Kato, E. Morais-Teixeira, P. G. Reis, N. M. Silva-Barcellos, P. Salaun, P. P. Campos, J. D. Correa-Junior, A. Rabello, C. Demicheli, and F. Frezard / Antimicrobial Agents and Chemotherapy. 2014. V. 58. N. 1. P. 481–488.
- 93. Sharma, P. Perspectives of antimony compounds in oncology / P. Sharma, D. Perez, A. Cabrera, N. Rosas, J. L. Arias // Acta Pharmacologica Sinica. 2008.
 V. 29. P. 881-890.
- 94. Lizarazo-Jaimes, E.H. Complexes of different nitrogen donor heterocyclic ligands with SbCl₃ and PhSbCl₂ as potential antileishmanial agents against SbIII-sensitive and -resistant parasites / E. H. Lizarazo-Jaimes, P. G. Reis, Fi. M. Bezerra, B. L. Rodrigues, R. L. Monte-Neto, M. N. Melo, F. Frézard, C. Demicheli // Journal of Inorganic Biochemistry. 2014. V. 132. P. 30–36.
- 95. Smolyaninov, I. V. Radical scavenging activity of sterically hindered catecholate and *o*-amidophenolate complexes of LSb^VPh₃ type / I. V. Smolyaninov, N. A. Antonova, A. I. Poddel'sky, S. A. Smolyaninova, V. P. Osipova, N. T. Berberova // Journal of Organometallic Chemistry. 2011. V. 696. N. 13. P. 2611-2620.
- 96. Smolyaninov, I.V. The Influence of Ph₃Sb(V)L Complexes with Redox Active Ligands on in Vivo Lipid Peroxidation / I. V. Smolyaninov, N. A. Antonova, A. I. Poddel'sky, V. P. Osipova, M. N. Kolyada, N. T. Berberova // Doklady Chemistry. - 2012. - V. 443. - N 1. - P. 72-76.
- 97. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide. CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
- Pierpont, C.G. Unique properties of transition metal quinine complexes of the MQ₃ series / C. G. Pierpont // Coordination Chemistry Reviews. - 2001. - V. 219-221. - P. 415-433.
- 99. Pierpont, C.G Transition metal complexes of o-benzoquinone, osemiquinone and catecholate ligands / C. G. Pierpont, R. M. Buchanan // Coordination Chemistry Reviews. - 1981. - V. 38. - N 1. - P. 45-87.

- 100. Holmes, R.R. Formation and structure of cyclic five-coordinated antimony derivatives. The first square-pyramidal geometry for a bicyclic stiborane / R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes // Inorganic Chemistry. -1987. - V. 26. - P. 157-163.
- 101. Gibbons, M.N. New square-pyramidal organoantimony(V) compounds; crystal structures of (biphenyl-2,2'-diyl)phenylantimony(V) dibromide, dichloride and diisothiocyanate, SB(2,2'-C₁₂H₈)PhX₂ (X =Br, Cl or NCS), and of octahedral SbPh(o-O₂C₆Cl₄)Cl₂·OEt₂ / M. N. Gibbons, M. J. Begley, A. J. Blake, D. B. Sowerby // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. - 1997. - P. 2419-2425.
- 102. Lippert, C.A. Redox-Active Ligands Facilitate Bimetallic O₂ Homolysis at Five-Coordinate Oxorhenium(V) Centers / C. A. Lippert, S. A. Arnstein, C. D. Sherrill, J. D. Soper // Journal of the American Chemical Society. - 2010. - V. 132. - P. 3879–3892.
- 103. Kaim, W. Manifestations of Noninnocent Ligand Behavior / W. Kaim // Inorganic Chemistry. - 2011. - V. 50. - P. 9752–9765.
- 104. Mata, J.A. Heterometallic complexes, tandem catalysis and catalytic cooperativity /J.A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris // Chemical Science. - 2014. - V. 5. - P. 1723-1732.
- 105. Yalymov, A.I. High Catalytic Activity of Heterometallic (Fe6Na7 and Fe6Na6) Cage Silsesquioxanes in Oxidations with Peroxides / A. I. Yalymov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, A. A. Korlyukov, V. N. Khrustalev, L. S. Shul'pina, P. V. Dorovatovskii, M. A. Es'kova, F. Lamaty, X. Bantreil, B. Villemejeanne, J. Martinez, E. S. Shubina, Yu. N. Kozlov, G. B. Shul'pin // Catalysts. 2017. V. 7. P. 1-18.
- 106. Kalck, P. Homo- and Heterobimetallic Complexes in Catalysis / P. Kalck // Topics Organometallic Chemistry. - 2016. - V. 59. - P. 1-276.
- 107. Abakumova, L.G. VI Fechem conference on organometallic chemistry. Riga1985. Book of Abstracts. 1985. C. 185.

- 108. Smolyaninov, I.V. Electrochemical transformations of catecholate and oamidophenolate complexes with triphenylantimony(V) / I. V. Smolyaninov, A. I. Poddel'skiy, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Journal of Coordination Chemistry. - 2010. - V. 36. - N 9. - P. 644-650.
- 109. Pierpont, C.G. Coordination Properties of o-Benzoquinones. Structure and Bonding in Tris(tetrachloro-1,2-benzoquinone)chromium(0) / C. G. Pierpont, H. H. Downs // Journal of the American Chemical Society. - 1976. - V. 98. - N 16. - P. 4834-4838.
- 110. Chang, H.-Ch. Synthesis, X-ray crystal structures and properties of chromium complexes with semiquinonate and catecholate / H.-Ch. Chang, T. Ishii, M. Kondo, S. Kitagawa // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1999. P. 2467–2476.
- 111. Sofen, S. R. Structural, electrochemical, and magnetic properties of a four-membered redox series ([Cr(_{L3})]ⁿ⁻, n = 0-3) in catechol-benzoquinone complexes of chromium / S.R. Sofen, D.C. Ware, S.R. Cooper, K.N. Raymond // Inorganic Chemistry. 1979. V. 18. N 2. P. 234-239.
- 112. Абакумов, Г. А. Синтез, молекулярная структура и магнитные свойства бис-(3,6-ди-трет.бутил-о-бензосемихинон)никеля(II) и меди(II) / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, М. П. Бубнов, О. Г. Эллерт, Ю. В. Ракитин, Л. Н. Захаров, Ю. Т. Стручков, Ю. Н. Сафьянов // Известия Академии наук, Серия химическая. – 1992. – Т. 10. – С. 2315-2322.
- 113. Bubrin, M. Probing the Intramolecular Metal-Selenoether Interaction in a Bis(iminosemiquinone)copper(II) Compound / M. Bubrin, A. Paretzki, R. Hübner, K. Beyer, B. Schwederski, P. Neugebauer, S. Zális, W. Kaim // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. 2017. V. 643. P. 1621-1627.
- 114. Rakshit, R. Effect of Ligand Substituent Coordination on the Geometry and the Electronic Structure of Cu(II)-Diradical Complexes / R. Rakshit, S. Ghorai, S. Biswas, C. Mukherjee, // Inorganic Chemistry. - 2014 - V. 53. - P. 3333-3337.

- 115. Paretzki, A. Electronic, charge and magnetic interactions in three-centre systems / A. Paretzki, R. Hubner, Sh. Ye, M. Bubrin, S. Kamper, W. Kaim, // Journal of Materials Chemistry. - 2015. - V. 3. - P. 4801-4809.
- 116. Mondal, M. K. An unprecedented one-step synthesis of octahedral Cu(II)bis(iminoquinone) complexes and their reactivity with NaBH₄ / M. K. Mondal, C. Mukherjee // Dalton Transactions. - 2016. - V. 45. - P. 13532-13540.
- 117. Kaim,W. The chemistry and biochemistry of the copper-radical interaction /
 W. Kaim // Dalton Transactions. 2003. P. 761-768.
- 118. Абакумов, Г.А. Молекулярные комплексы цинка с простраственннозатрудненными о-хиноном и о-иминохиноном / Г.А. Абакумов, В. К. Черкасов, А. В. Пискунов, А. В. Ладо, И. Н. Мещерякова, Г. К. Фукин // Доклады Академии Наук. - 2009. - Т. 427. - N. 3. - С. 330-334.
- 119. Абакумов, Г.А. Активирующее комплексообразование в системе диазабутадиен – галогенид цинка / Г. А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.В. Пискунов, О.Ю. Трофимова, Г.В. Романенко // Доклады Академии Наук. -2010. - Т. 434. - N. 3. - С. 344-347.
- 120. Абакумов, Г. А. Новые полидентатные лиганды на основе пространственно-затрудненных о-хинонов (пирокатехинов), содержащих 1,4-диазадиеновую группировку / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Н. О. Дружков, Т. Н. Кочерова, А. С. Шавырин // Известия Академии Наук. -2011. - Т. 1. - С. 108-113.
- 120. Абакумов, Г. А. [(3,6-Ди-трет.-бутил-о-бензосемихиноно)(3,6-ди-трет.бутил-катехолато)купрат(II)] бис (1,4-ди-трет.-бутил-1,4диазабутадиен)меди (I). Молекулярная структура и реакции внутримолекулярного переноса электрона / Г. А. Абакумов, А. В. Крашилина, В. К. Черкасов, И. Л. Еременко, С. Е. Нефедов // Известия Академии Наук. - 2001. - N. 11. - С. 2094-2099.
- 121. Сафьянов, Ю. Н. Кристаллическая структура (3,6-ди-трет.бутил-4-хлор-1,2-катехолато)(3,6-ди-трет.бутил-4-хлор-1,2-семихиноно)(тетрагидрофуран)купрата *бис*-(N,N-ди-трет.бутил-1,4-диазабута-1, 3-диен)-меди(I) / Ю.

Н. Сафьянов, Л. Н. Захаров, Ю. Т. Стручков, В. А. Гарнов, В. К. Черкасов,
Г. А. Абакумов // Координационная Химия. - 1990. - Т. 16. - В. 6. - С. 802-810.

- 122. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. М.: Мир, 1976. С. 437-444.
- 123. Пугачевич, П.П. Работа с ртутью в лабораторных и производственных условиях / П.П. Пугачевич. - М.: Химия, 1972. – С. 320.
- 124. Litvinenko, A.S. Effect of spin–orbit coupling on the magnetic susceptibility of polynuclear complexes of 3d metals containing a Co²⁺ ion / A. S. Litvinenko, E. A. Mikhaleva, S. V. Kolotilov, V. V. Pavlishchuk // Theoretical and Experimental Chemistry. - 2011. - V. 46. - P. 422.
- 125. Gaussian 09 (Revision E.01) / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 126. SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite / G.M. Sheldrick ; Bruker AXS. - Madison, 2003.
- 127. Krause, L. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for singlecrystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M.

Sheldrick, D. Stalke // Journal of Applied Crystallography. - 2015. - V. 48. - P. 3-10.

N⁰	Аббревиатура
1	(3,6-DBCat)-SbPh ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)
2	(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)
3	$(4,5-Cl_2-3,6-DBCat)SbPh_3 \cdot (p-Me_2N-Py)$
4	(3,6-DBCat)Sb(p-Tol) ₃ ·(p-Me ₂ N-Py)
5	$(4,5-Cl_2-3,6-DBCat)SbPh_3$
6	$[Ph_4Sb]^+[(4,5-Cl_2-3,6-DBCat)_2SbPh_2]^-$
7	(3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(PyCH=N-Ar)
8	(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar)
9	(4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar)
10	(etgly-3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(Py-CH=N-Ar)
11	(3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-CN-Py)
12	(4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(p-CN-Py)
13	(3,6-DBCat)Sb(p-Tol) ₃ ·(p-CN-Py)
14	(3,6-DBCat)SbPh ₃ ·(o-CN-Py)
15	[(3,6-DBCat)SbPh ₃)] ₂ Pyraz
16	[(3,6-DBCat)SbPh ₃)] ₂ ·(PySSPy)
17	[(3,5-DBCat)SbPh ₃)] ₂ ·biPy
18	[(3,6-DBCat)SbPh ₃)] ₂ ·biPy
19	[(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃)] ₂ ·biPy
20	[(4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·biPy
21	$[(4,5-(MeO)_2-3,6-DBCat)SbPh_3]_2$ ·biPy
22	[(3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·(DABCO)
23	[(4,5-pip-3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·(DABCO)

Нумерация соединений

24	[(4,5-Cl ₂ -3,6-DBCat)SbPh ₃] ₂ ·(DABCO)
25	(etgly-L)(O ₂)SbPh ₃
26	(pip-L)(O ₂)SbPh ₃
27	$[Et_3NH]^+[(4,5-(C=O)_2-3,6-DBDiolate)SbPh_3Br]^-$
28	(4,5-(C=O) ₂ -3,6-DBDiolate)SbPh ₃
29	Cr ^{III} (SQ-CatSbPh ₃) ₃
30	Cu ^{II} (SQ-CatSbPh ₃) ₂
31	$I_2Zn(Q-Cat)SbPh_3$
32	IZn(SQ-Cat)SbPh ₃
33	DAD-Q
34	(DAD-Cat)SbPh ₃
35	I ₂ Zn(DADCat)SbPh ₃
36	Cu ₂ Cl ₂ (DAD-Cat)SbPh ₃

Благодарности

Автор признателен всем, кто способствовал выполнению данной работы, принимал участие в обсуждении результатов и оформлении статей. Автор благодарит научного руководителя д.х.н., профессора РАН Поддельского Андрея Игоревича, а также д.х.н., профессора РАН Пискунова Александра Владимировича.

За помощь в проведении экспериментов огромная благодарность

Богомякову А.С. (МТЦ РАН) - магнетохимические измерения

Смолянинову И.В. (АГТУ) - циклическая вольтамперометрия

Гришину И.Д. (ННГУ им. Н.А.Лобачевского) - масс-спектроскопия

Пискунову А.В. (ИМХ РАН) - квантово-химические расчёты

Черкасову А.В., Баранову Е.А., Румянцеву Р.В. (все ИМХ РАН)

- рентгеноструктурный анализ

Лопатину М.А. и Лопатиной Т.А. (ИМХ РАН) - УФ-спектроскопия

Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН) - ИК-спектроскопия

Шавырину А.С. (ИМХ РАН) - ЯМР-спектроскопия

Новиковой О.В. (ИМХ РАН) - элементный анализ

Диссертант благодарен всем сотрудникам лаборатории МРАЛ за моральную поддержку и Астафьевой Т.В. (ППИ) за дружескую помощь.