

2

Работы последнего десятилетия сразу нескольких исследовательских групп позволили вновь заговорить о химии непереходных металлов как перспективной. И в этом ключевую роль сыграли, несомненно, редокс-активные лиганды, кардинальным образом изменяющие окислительно-восстановительные возможности соединений непереходных металлов.

Производные сурьмы в сравнении с другими элементами 15 группы не так широко используется. Во многом это связано с токсичностью неорганических соединений сурьмы. Но, арильные МОС сурьмы весьма устойчивы на воздухе и в большинстве случаев толерантны к влаге, что является их неоспоримым преимуществом. И последние исследования в области химии сурьмаорганических соединений подтверждают их перспективы.

Это и обратимое присоединение кислорода катехолатными и о-амидофенолятными комплексами сурьмы(V) [1].

Создание на основе катехолатов сурьмы колориметрических и флуоресцентных датчиков на фторид-ионы [2],

Противогрибковая и в последнее время доказанная - противораковая активность. Именно в ходе исследования фармакологической активности было показано, что присутствие N-гетероциклических групп в координационной сфере сурьмы усиливает цитотоксические свойства ее комплексов.

3

Суммируя вышесказанное, нами была сформулирована цель данной работы - управление окислительно-восстановительными свойствами функционализированных катехолатных комплексов сурьмы(V) путем введения в молекулу N-гетероциклических и металлосодержащих групп. В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- Синтез моно- и биядерных катехолатных комплексов $Sb(V)$ с нейтральными N-донорными лигандами;

- Исследование влияния природы N-донорного лиганда на окислительно-восстановительные свойства полученных соединений;
- Разработка синтетических подходов и дизайн гетерометаллических соединений, содержащих катехолаты сурьмы(V), изучение их строения и редокс-свойств.

4

Данная работа состоит из двух частей, первая из которых посвящена катехолатным комплексам сурьмы(V) с N-донорными лигандами.

5

Как следует из литературных данных, сурьма в высшей степени окисления стремится к шестикоординационному окружению. По реакции присоединения замещенных пиридинов к соответствующим катехолатам сурьмы(V) нами была синтезирована серия моноядерных комплексов с N-донорными лигандами, охарактеризованными физико-химическими методами анализа. Согласно данным РСА, атом сурьмы находится в октаэдрическом окружении, длины связи (C(1)-O(1), C(2)-O(2)) во всех соединениях характерны для катехолатной формы *o*-хинонового лиганда, а расстояние Sb..N типично для координационного связывания.

6 и 7

Исследования окислительно-восстановительных свойств полученных комплексов показали, что введение в молекулу комплекса п-диметиламинопиридина не изменяет механизм электроокисления комплексов относительно исходных катехолатов – одноэлектронный, двухстадийный. В то время как присутствию акцепторного иминопиперидинового лиганда приводит к одностадийному двухэлектронному окислению, исключение комплексы на основе пиперазинового катехолата Sb. Для всех комплексов происходит сдвиг обоих потенциалов окисления в катодную область.

8

В случае орто- и пара-цианопиридинов – следующих N-донорных лигандов, используемых в нашей работе, также были получены комплексы с практически количественными выходами. Однако, п-CN-пиридин скоординирован азотом пиридина, в то время как о-CN-Ру азотом нитрильной группы. Рентгеноструктурное исследование кристаллов комплексов показало, что их геометрические характеристики подобны вышеописанным. Можно отметить, что в случае с о-CN-Ру наблюдается увеличение длины связи Sb...N в сравнении с аналогичными комплексами п-цианопиридина. Введение р-цианопиридина практически не изменило и электрохимическое поведение.

9 и 10

Использование бидентатных лигандов позволяет рассматривать катехолаты Sb(V) как модельные объекты для построения координационных полимеров. Нами были получены соответствующие комплексы с пиразином, бис-(пиридин-4-ил)-дисульфидом, 4,4'-дипиридиллом и diazobicyclo[2, 2, 2]-октан. Во всех случаях комплексы имеют геометрические характеристики подобные монокатехолатным производным. В зависимости от стерической загруженности катехолатного лиганда диэдральный угол между металлофрагментами изменяется от 70° для незамещенного 3б-катехолата до 180° - для пиперазинового производного.

11

Согласно данным ЦВА присутствие дипиридила и бис-(пиридин-4-ил)-дисульфида в молекуле приводит к многоэлектронному необратимому процессу окисления. Введение алифатического бидентатного лиганда не изменяет общую электрохимическую картину - окисление комплекса с DABCO протекает в три последовательные одноэлектронные стадии. Однако наблюдается существенное смещение потенциалов окисления в катодную область по сравнению с исходными катехолатами, что объясняется значительным увеличением общей электронной плотности шестикоординационного металлического узла.

12

Ранее было обнаружено, что некоторые катехолатные комплексы сурьмы обратимо присоединяют кислород. А будут ли присоединять кислород комплексы с дополнительным N-донорным лигандом.

13

На примере ряда комплексов (**8**, **10** и **21**) было показано, что появление следов кислорода приводит к изменению окраски их растворов. Образование спироэндопероксидов также подтверждается ИК- ($850-950\text{ см}^{-1}$) и ЯМР-спектроскопией. Таким образом, присутствие N-донорного лиганда не препятствует взаимодействию с молекулярным кислородом. Поскольку связь Sb-N координационная, то в растворе данные комплексы способны диссоциировать. И в реакцию с кислородом по сути, вступает исходный катехолат сурьмы(V). Контроль реакционной смеси методом ЯМР-спектроскопии не выявил существенной разницы в предельной конверсии и времени ее достижения, что подтверждает наше предположение. Некоторые эндопероксиды были выделены и охарактеризованы структурно.

14

Электронное строение ряда соединений было исследовано квантово-химическими расчетами методом DFT, согласно которым граничные орбитали, отвечающие за окислительно-восстановительное поведение комплексов имеют четко выраженную лигандную природу, исключение комплекс с DABCO в случае с которым НСМО расположена на диоксаленовом фрагменте.

На примере реакций 3.6-CatSbPh_3 с выбранными нами N-лигандами выполнен расчет изменения полных электронных энергий ΔE реакций образования комплексов.

Выигрыш в энергии при образовании комплексов подтверждает принципиальную возможность получения подобных комплексов. В случае р-цианопиридина 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.

15

Вторая часть данной работы посвящена гетерометаллическим производным сурьмы.

Гетерометаллические системы – объекты активных исследований, используемые в различных областях. Один из путей их получения - использование ди-хиноновых лигандов. В данной работе в качестве подобных лигандов использовались 2.5-дигидрокси-3.6-ди-трет-бутил-п-бензохинон и 4,4'-ди-(3-метил-6-трет-бутил-о-бензохинон).

16

В случае дигидрокси-п-бензохинона нами был получен соответствующий катехолат трифенилсурьмы реак-ей присоединения в присутствии триэтиламина. Попытки ввести еще один металлический центр не увенчались успехом, что возможно связано с понижением потенциала окисления всего о-хинонового фрагмента, приводящее к дезактивации его. Данные ЦВА подтверждают наше предположение.

17

Ранее в нашей лаборатории был получен хиноно-катехолатный комплекс (Q-Cat)SbPh₃, представляющий собой удобный объект для создания гетерометаллических соединений сурьмы. По обменной реакции хлорида хрома (III) с семихинолятом таллия на основе (Q-Cat)SbPh₃ в растворе ТГФ был получен мелкокристаллический продукт, идентифицированный ИК- и масспектроскопиями как трислигандное производное хрома **29**. Взаимодействие комплекса **29** с трифлатом серебра в молярном соотношении 1:1 в растворе ТГФ приводит к образованию парамагнитного катиона, в котором один из семихиново-катехолатных лигандов окислен до хиноново-катехолатной формы. Изотропный спектр ЭПР полученного катиона и его параметры приведены на слайде.

Одноэлектронное восстановление комплекса хрома **29** с помощью металлического натрия в растворе ТГФ приводит к восстановлению одного из о-бензосемихиноновых лигандов до катехолатного, в результате чего также образуется парамагнитное производное содержащее один неспаренный электрон, спектр ЭПР которого имеет несколько иные характеристики: $g_{\text{iso}}=1.9725$, $a_i(^{53}\text{Cr}) = 24.9$ Э (рис. 1 (б)). 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).

Данные ЦВА также подтверждают предложенное строение. Согласно последним в катодной области наблюдаются три редокс-перехода, характеризующих электровосстановление о-семихинонового фрагмента лиганда, а в анодной области регистрируются два необратимых многоэлектронных пика окисления катехолатных фрагментов. Эти данные хорошо согласуются при сравнении потенциалов окисления исходного Q-CatSbPh₃ и комплекса **29**.

18

По аналогичной схеме был получен комплекс меди **30**. Характерный набор полос в ИК-спектре соединения **30** подтверждает смешанную природу сурьмаорганического лиганда.

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

превалирования антиферромагнитного обмена металл-лиганд в данном комплексе. Подобные ситуации описаны в литературе.

19

Известно, что комбинация о-хинонов с галогенидами металлов, являющихся кислотами Льюиса, приводит к образованию комплексов, в которых о-хиноны выступают в роли нейтральных лигандов. Для целенаправленного получения комплекса данного типа провели реакцию йодида цинка с хиноно-катехолатным комплексом Sb, в результате чего было получено соединение **31**. ИК-спектр комплекса **31** содержит полосы, характерные для одинарной связи C-O и для координированной карбонильной группы. Согласно данным DFT за счет координации с йодидом цинка ВЗМО незначительно понижается, зато существенно увеличивается окислительная способность комплекса из-за сильного понижения НСМО больше, чем на 1эВ. Полученные данные подтверждаются УФ-спектроскопией, в спектрах которой в области ближнего ИК наблюдаем интенсивную полосу поглощения с максимумом 910 нм. Для данной полосы выполняется з-н Б-Л-Б, что указывает на поглощение единой молекулярной системы.

20

Электрохимическое восстановление молекулярного комплекса **31** протекает в две стадии, причем первый потенциал восстановления очень сильно смещен в анодную область (+0.43 В) и разница между первым и вторым потенциалом составляет порядка 1 В, что обусловлено координацией хиноновой группы на ZnI_2 . В анодной области наблюдаются два слабо разделенных пика окисления, которые можно отнести к превращению катехолатного фрагмента до соответствующего о-хинона. Стоит отметить, что, скорее всего, не происходит декоординация ZnI_2 , поскольку потенциалы окисления были бы идентичны полученным ранее для (Q-Cat)SbPh₃ (1,10 и 1,40 В).

21

Образование молекулярного комплекса **31** приводит к усилению акцепторных свойств о-хинона, что делает возможным протекание

окислительно-восстановительной р-и, в результате которой получается комплекс **32**, содержащий редокс-активный лиганд в радикальной форме. Изотропный спектр ЭПР комплекса **32** в ТГФ представляет собой триплет мультиплетов с $g=2.0039$. Сверхтонкая структура спектра обусловлена СТВ неспаренного электрона с протоном в 5-ом положении ароматического кольца о-бензосемихинонового фрагмента и с протонами двух неэквивалентных метильных групп. Спектр ЭПР типичен для моно-о-семихиноновых производных данного ди-о-хинона.

22

Следующим редокс-активным лигандом, используемым в нашей работе, является о-бензохинон, содержащий второй редокс-активный центр другой природы – диазабутадиен. Присутствие в одной молекуле таких групп позволяет создать гетерометаллические соединения с металлами разной природы. Этот лиганд был получен давно, но структурно охарактеризован именно в данном исследовании.

Реакцией окислительного присоединения лиганда **33** DAD-Q к трифенилсурьме был получен соответствующий катехолат **34**, охарактеризованный ФХМА. Последующее присоединение йодида цинка привело к образованию гетерометаллического комплекса **35**. Согласно данным РСА атом сурьмы в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении, а атом Zn - в тетраэдрическом. Плоскости двух различных замещенных фенильных колец по отношению к ДАД-фрагменту практически ортогональны. Электрохимические редокс-превращения протекают по обоим центрам – в катодной области происходит одноэлектронная стадия восстановления диазадиенового фрагмента молекулы, в анодной области двухэлектронная волна окисления катехолатного лиганда.

24

Диазадиеновые комплексы меди давно используются как модельные объекты для изучения процессов внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд. Взаимодействие комплекса **34** с безводным хлоридом меди (II)

неожиданно привело к образованию продукта окислительно-восстановительной реакции **36**, а не продукта присоединения. Согласно данным РСА, комплекс содержит катехолат трифенилSb(V) и хлорид меди (I), связанных диазациеновым мостиком. ЯМР реакционной смеси показал смесь исходного хинона Q-DAD **33** и его катехолата **34**. Исходя из полученных данных нами предложена следующая схема реакции, согласно которой медь(II) окисляет катехолат до семихинонового производного сурьмы, который крайне неустойчивый и распадается на вышеописанные продукты.

24

Выводы

1. Синтезирован широкий ряд моно- и биядерных катехолатов Sb(V) с N-донорными лигандами. Состав, строение и окислительно-восстановительные свойства полученных соединений детально установлены с применением комплекса физико-химических методов исследования.
2. Установлено, что природа N-донорного лиганда оказывает влияние на окислительно-восстановительные свойства полученных комплексов. Введение нейтральных лигандов понижает потенциалы окисления полученных комплексов и в некоторых случаях изменяет механизм электрохимического окисления.
3. Введение N-донорного лиганда в катехолатный комплекс сурьмы(V), проявляющий активность по отношению к молекулярному кислороду, не препятствует реакции с кислородом.
4. Разработаны подходы к синтезу гетерометаллических комплексов на основе катехолатов сурьмы(V), содержащих одинаковые и разные по природе редокс-активные центры. Получены примеры гетерометаллических комплексов типов «хром-сурьма», «медь-сурьма», «цинк-сурьма» с бис-о-хиноновыми и диазациен-о-хиноновыми лигандами. Установлено, что присутствующие в данных гетерометаллических комплексах редокс-активные центры различной природы являются доступными для редокс-процессов.

