

На правах рукописи

**Грунова Екатерина Владимировна**

**ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫЕ КАТЕХОЛАТЫ И  
*o*-АМИДОФЕНОЛЯТЫ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ(V):  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА.**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Нижний Новгород - 2006**

Работа выполнена в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, в лаборатории химии элементоорганических соединений.

**Научный руководитель:**

Доктор химических наук,

Член-корр. РАН

Черкасов Владимир Кузьмич

**Официальные оппоненты**

Доктор химических наук, профессор

Масленников Владимир Павлович

Доктор химических наук, профессор

Милаева Елена Рудольфовна

**Ведущая организация:**

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН (г. Москва)

Защита состоится "30" ноября 2006 г. в 15 часов

на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан "18 " октября 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук, профессор

Степовик Л.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Химия комплексов переходных и непереходных элементов с пространственно-экранированными *o*-семихиноновыми и катехолатными лигандами является одним из активно развивающихся направлений современной элементоорганической химии. При изучении *o*-семихиноновых и катехолатных комплексов металлов обнаружен целый ряд уникальных, свойственных только этим производным, свойств: индуцируемый трансформацией координационной сферы внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд, явление редокс-изомерии и непосредственно связанный с этим феноменом фото/термомеханический эффект, характерная для смешанных *o*-семихинон-катехолатных производных непереходных элементов «блуждающая валентность».

Все эти свойства определяются самой природой диоксоленового лиганда, его редокс-активностью. В составе комплексов обе формы: *o*-семихиноновая и катехолатная, стабильны и способны обратимо превращаться друг в друга путем одноэлектронного восстановления и окисления. Это свойство *o*-семихиноновых и катехолатных производных лежит также в основе их возможного использования в качестве модельных соединений в катализе (катехолазы, оксидазы), прототипов молекулярных магнетиков и молекулярных проводников, а также различных устройств молекулярной электроники. Основные результаты в этой области химии получены на примере соединений переходных элементов. Химия пространственно-экранированных *o*-семихиноновых и катехолатных комплексов (и, особенно, их аналогов - *o*-иминосемихиноновых и *o*-амидофенолятных) непереходных элементов изучена недостаточно. Большая часть экспериментальных данных здесь получена при исследовании парамагнитных производных методом ЭПР в растворах. По сравнению с переходными элементами, очень мало известно о молекулярном строении, физических и химических свойствах индивидуальных соединений. Это заключение справедливо и по отношению к производным сурьмы. В литературе известны лишь немногочисленные, отрывочные данные об индивидуальных катехолатных и *o*-амидофенолятных производных сурьмы.

Принимая во внимание известный интерес к органическим соединениям сурьмы как реагентам и катализаторам в тонком органическом синтезе (селективное циклоприсоединение, амидирование, карбонилирование, аминолиз, синтез пептидов и др.), их биологическую активность и применение в фармацевтике, мы **в данной работе поставили целью:**

- 1) синтез пространственно-экранированных катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов трифенилсурьмы(V),
- 2) изучение их строения и свойств, в частности, изучение особенностей взаимодействия этих соединений с молекулярным кислородом.

**Объекты и предмет исследования.** Пяти- и шестикоординационные катехолатные (Cat) и *o*-амидофенолятные (AP) комплексы сурьмы(V) на основе различных пространственно-экранированных *o*-бензохиноновых и *o*-иминобензохиноновых лигандов вида  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP})$ ; моно- и диядерные комплексы сурьмы,  $\text{Ph}_3\text{SbCat-Q}$  и  $\text{Ph}_3\text{SbCat-CatSbPh}_3$ , биметаллические *o*-семихиноновые комплексы вида  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQML}_n$  [ $\text{ML}_n = \text{Cr}_2\text{Co}, \text{Li}, \text{Tl}, \text{Mn}(\text{CO})_{4-m}(\text{PPh}_3)_m$ , где  $m = 0, 1, 2$ ;  $\text{Re}(\text{CO})_{4-m}\text{L}_m$ , где  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$ ,  $m = 0, 1$ ;  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2, \text{Cu}(\text{dpffc}), \text{SnPh}_3$ ]; комплексы с молекулярным кислородом – циклические спироэндопероксиды, содержащие триоксастиболоновый цикл.

В качестве лигандов были применены: 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон, 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон, 4,5-диметокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон, 9,10-фенантрохинон, перхлороксантренхинон, 4,4'-ди-(3-метил-6-*трет*-бутил-*o*-бензохинон), 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропил-фенил)-*o*-иминобензохинон и 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-метилфенил)-*o*-иминобензохинон.

**Научная новизна и практическая ценность работы:**

– Синтезированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами ранее неизвестные пяти- и шестикоординационные комплексы трифенилсурьмы(V) с пространственно экранированными катехолатными и *o*-амидофенолятными лигандами. Молекулярное строение комплексов установлено методом РСА.

– Обнаружено, что фенантрен-9,10-диолат трифенилсурьмы(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{PhenCat}]$  в отсутствие кислорода в растворе толуола находится в равновесии с ионным комплексом  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{PhenCat})_2]^-$ . Молекулярная структура ионного комплекса установлена методом РСА.

– Получены и охарактеризованы различными физико-химическими методами моноядерный монокатехолат  $\text{Ph}_3\text{SbCat-Q}$  и биядерный дикатехолат  $\text{Ph}_3\text{SbCat-CatSbPh}_3$  на основе пространственно-экранированного ди-*o*-хинона (4,4'-ди-(3-метил-6-*трет*-бутил-*o*-бензохинона)). Методом РСА определена молекулярная структура  $\text{Ph}_3\text{SbCat-CatSbPh}_3$ .

– Установлено, что монокатехолат  $\text{Ph}_3\text{SbCat-Q}$  является удобным исходным реагентом для синтеза полиядерных гетерометаллических комплексов на основе ди-*o*-хинона. Методом спектроскопии ЭПР изучены парамагнитные производные вида  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQML}_n$  [ $\text{ML}_n = \text{Cr}_2\text{Co}, \text{Li}, \text{Tl}, \text{Mn}(\text{CO})_{4-m}(\text{PPh}_3)_m$ , где  $m = 0, 1, 2$ ;  $\text{Re}(\text{CO})_{4-m}\text{L}_m$ , где  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$ ,  $m = 0, 1$ ;  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2, \text{Cu}(\text{dpffc}), \text{SnPh}_3$ ];

– На примере полученных катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов сурьмы(V) показано, что при сочетании непереходного элемента с редокс-активным лигандом реализуется активный центр, аналогичный по своему поведению редокс-активным комплексам переходных металлов. Обнаружено, что полученные катехолаты ( $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})$ ,  $(\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})\cdot\text{MeOH})$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})\cdot\text{MeCN}$ ), *o*-амидофенолаты ( $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-Me})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-}i\text{Pr})$ ) и комплекс

$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{PhenCat}]$  способны в мягких условиях обратимо взаимодействовать с молекулярным кислородом с образованием циклических эндопероксидных комплексов, содержащих пятичленный триоксастиболоновый цикл. Предложен механизм взаимодействия комплексов с молекулярным кислородом. Установлено, что одной из ключевых стадий процесса является одноэлектронное окисление дианионного лиганда в анион-радикальный. На основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии оценены значения энтальпии элиминирования молекулярного кислорода эндопероксидами на основе *o*-амидофенолятов трифенилсурьмы(V).

**На защиту выносятся следующие положения:**

- особенности синтеза и молекулярного строения новых пяти- и шестикоординационных комплексов трифенилсурьмы(V) с пространственно экранированными катехолатными и *o*-амидофенолятными лигандами;
- особенности обратимого взаимодействия катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов трифенилсурьмы(V) с молекулярным кислородом;
- молекулярное строение эндопероксидов на основе комплексов трифенилсурьмы(V) с пространственно-экранированными катехолатными и *o*-амидофенолятными лигандами;
- результаты по сольватохромии монокатехолата трифенилсурьмы(V) на основе ди-*o*-хинона и данные по спектроскопии ЭПР парамагнитных производных этого комплекса.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на IX и X Нижегородских сессиях молодых ученых (“Голубая Ока” Нижний Новгород 2004 и 2005 гг.), на Международной конференции «Modern trends in organoelement and polymer chemistry» (Москва, 2004 г.), Международном форуме “Ломоносов-2005” (Москва, 2005 г.), «From molecules toward materials» (IV Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2005 г.); Всероссийской конференции молодых ученых и II школе им. Академика Н.М. Эммануэля “Окисление, окислительный стресс и антиоксиданты” (Москва, 2006 г.), Международной конференции по органической химии “Organic chemistry since Butlerov and Beilstein until present” (Санкт-Петербург 2006 г.) и на V Всероссийской конференции по химии кластеров и полиядерным соединениям “Кластеры-2006” (сентябрь 4-8, 2006, Астрахань).

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 8 тезисах докладов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 163 наименований. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, включает 20 таблиц и 37 рисунков.

1.1. Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В литературном обзоре (Глава I) рассматривается синтез и строение известных пяти- и шестикоординационных катехолатных комплексов сурьмы(V), четырех- и пятикоординационных комплексов сурьмы(III), а также

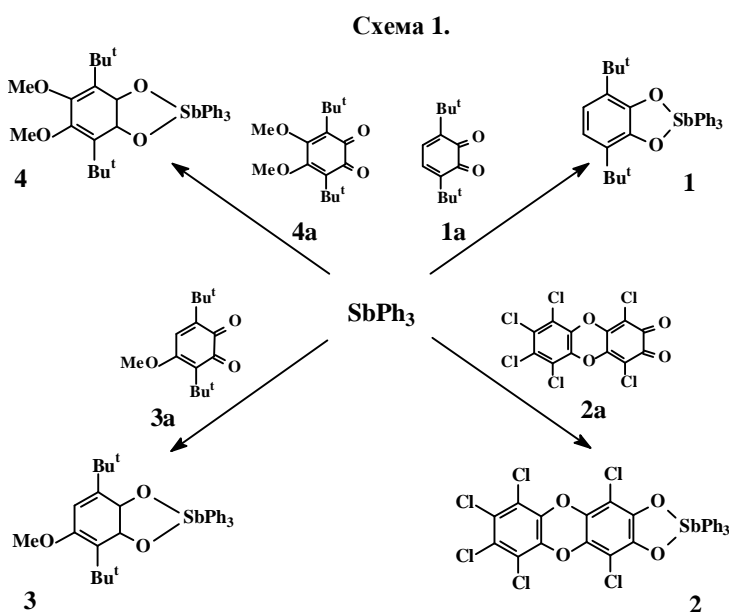
комплексов сурьмы(III, V) с *N,O*- , *N,N',O*-, *N,O,O'*- и *N,O,O',O''*-донорными лигандами.

Глава II содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Моноядерные катехолатные комплексы трифенилсурьмы(V).

Катехолатные комплексы (3,6-ди-*трет*-бутилкатолато)трифенилсурьма(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(3,6\text{-DBCat})$  (**1**), (перхлороксантренкатолато)трифенилсурьма(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OXCatCl})$  (**2**), (4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилкатолато)трифенилсурьма(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})$  (**3**) и (4,5-диметокси-3,6-ди-*трет*-бутилкатолато)трифенилсурьма(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})$  (**4**) получены по реакции окислительного присоединения трифенилсурьмы к соответствующим *o*-бензохинонам (**1a-4a**) при комнатной температуре в толуоле (схема 1) с количественными выходами.



Комплексы **1 - 4** выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и элементным анализом. При выделении комплексов из неполярных растворителей (гексан, толуол) получают пятикоординатные катехолатные комплексы сурьмы (рис.1 а, б).

Использование же полярных растворителей для перекристаллизации полученных катехолатов приводит к образованию шестикоординатных комплексов. Таким образом, при кристаллизации комплексов **3** и **4** из растворов метанола и ацетонитрила соответственно получены комплексы **3**· $\text{CH}_3\text{OH}$  (**5**), **4**· $\text{CH}_3\text{CN}$  (**6**) (рис.1 в, г).

Реакцией окислительного присоединения трифенилсурьмы к фенантренхинону-9,10 получен высокочувствительный к кислороду воздуха фенантрен-9,10-диолат  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{PhenCat}]$  (**7**), имеющий зеленую окраску в твердом виде и в растворе толуола. В вакуумированном растворе толуола комплекс **7** находится в равновесии с ионным комплексом  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{PhenCat})_2]^-$  (**8**) (схема 2).

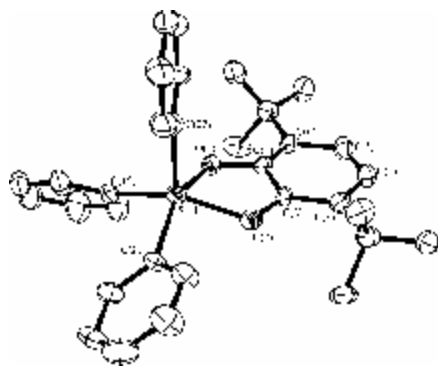
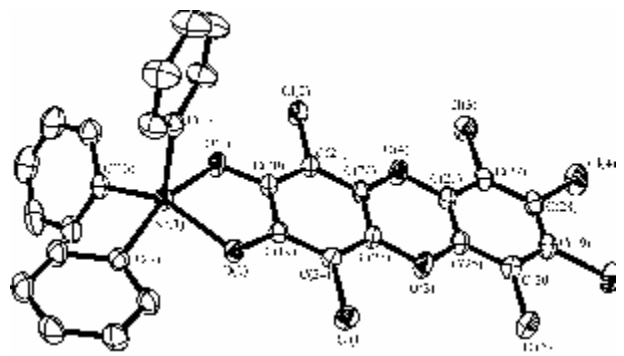
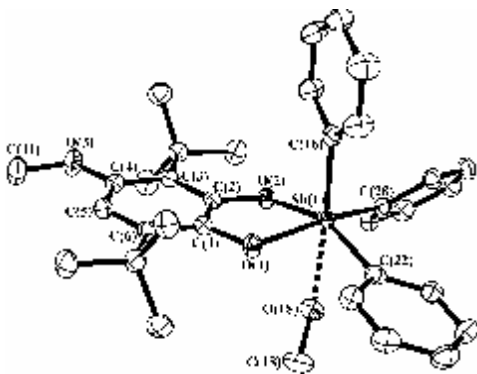
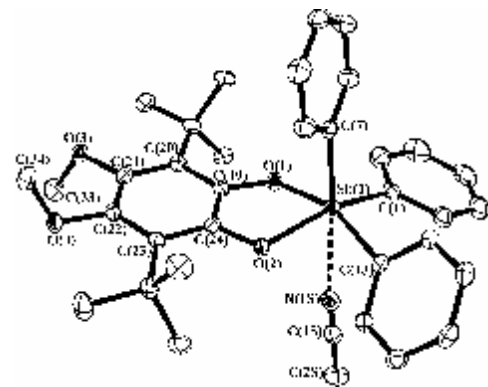
а)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(3,6\text{-DBCat})$  (1)б)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OXCatCl})$  (2)в)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})\cdot\text{MeOH}$  (5)г)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})\cdot\text{MeCN}$  (6)

Рис. 1. Молекулярное строение пяти- (а, б) и шести- (в, г) координационных катехолатных комплексов трифенилсурьмы (H атомы не показаны).

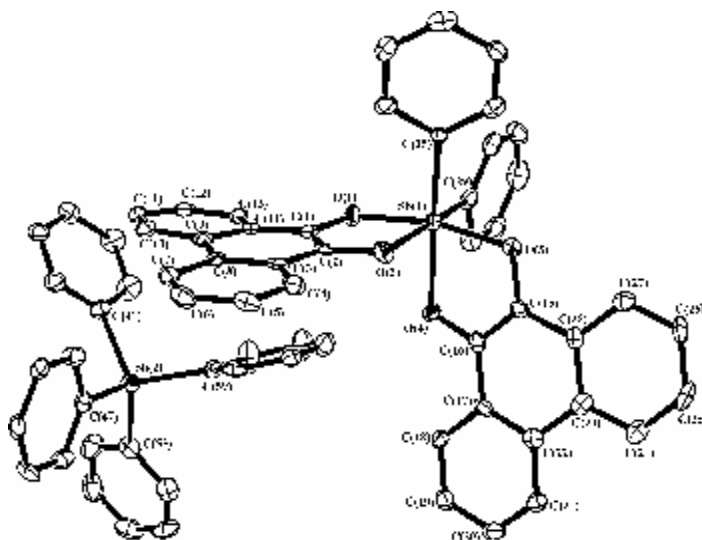
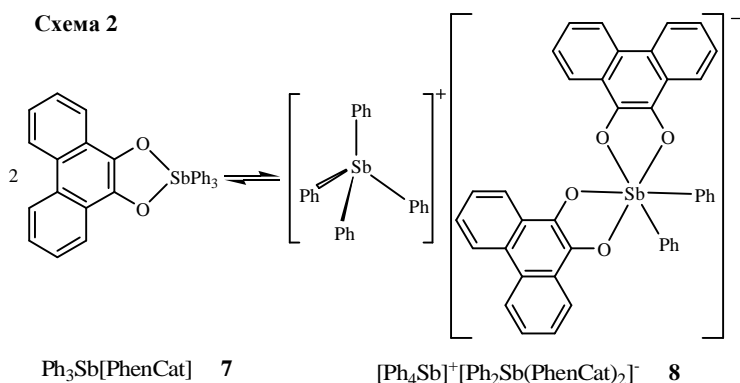


Рис. 2. Молекулярное строение  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{PhenCat})_2]^-$  (8)

Комплексы **7** и **8** выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методом



ИК-спектроскопии и элементарным анализом. В ИК спектрах обоих комплексов присутствуют полосы поглощения валентных колебаний одинарных связей С—О (1255, 1340  $\text{см}^{-1}$  для **7** и 1264, 1341  $\text{см}^{-1}$  для **8**), и отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям карбонильных групп С=О (1670  $\text{см}^{-1}$ ), что подтверждает образование катехолатных комплексов **7** и **8**. Молекулярная структура комплекса **8** определена методом РСА. Комплекс состоит из тетраэдрического катиона  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$  и октаэдрического бис-(фенантрен-9,10-диолат)

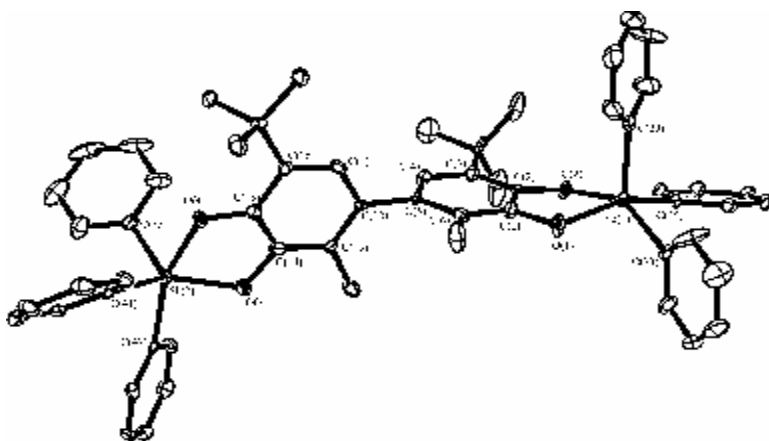
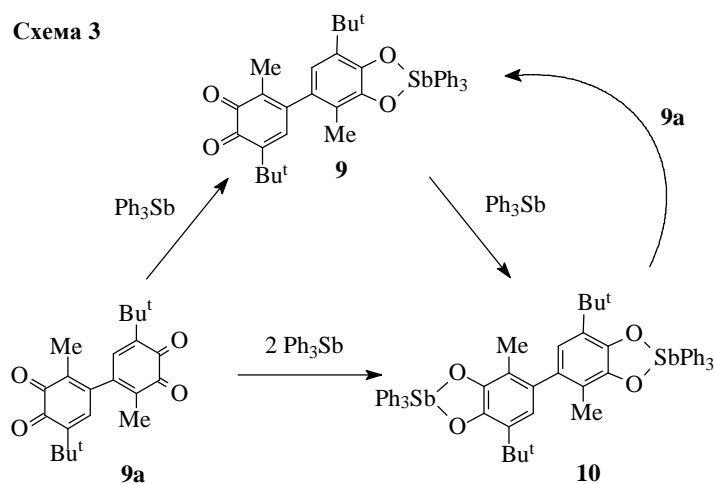


Рис. 3. Молекулярное строение  $\text{Ph}_3\text{SbCat-CatSbPh}_3$  (**10**) дифенилстибат(V) аниона (рис. 2).

## 2. Катехолаты трифенилсурьмы(V) на основе 4,4'-ди-(3-метил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинона).

В реакции окислительного присоединения трифенилсурьмы к 4,4'-ди-(3-метил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинону) (**9a**) в зависимости от мольного соотношения реагентов



возможно образование двух продуктов (схема 3). В случае эквивалентного соотношения реагентов при комнатной температуре в толуоле получен монокатехолат 4-(2-метил-5-*трет*-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-3-метил-6-*трет*-бутил-катехолато)-трифенилсурьма(V),  $\text{Ph}_3\text{SbCat-Q}$ , (**9**), а при стехиометри-



ческом соотношении  $\text{Ph}_3\text{Sb} : \mathbf{9a}$  как 2:1 - образуется дикатехолат - 4,4'-ди-[(3-метил-6-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)],  $\text{Ph}_3\text{SbCat-CatSbPh}_3$ , (**10**). Комплекс **10** также может быть получен при действии трифенилсурьмы на комплекс **9**, а комплекс **9** может образовываться по реакции исходного ди-*о*-хинона **9a** с комплексом **10**.

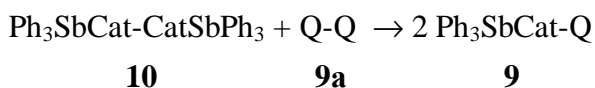
Комплексы **9** и **10** являются устойчивыми на воздухе твердыми веществами (комплекс **9** имеет темно вишневую окраску, а **10** – желтую). Образование этих комплексов подтверждается данными ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР-, УФ-спектроскопии и элементным анализом. Методом РСА определена молекулярная структура комплекса **10** (рис. 3). Образование комплекса **9** доказано методами ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР-, УФ- спектроскопии и элементным анализом. ИК спектр комплекса **9** в интервале от 700 до 1600  $\text{cm}^{-1}$  содержит характеристичные полосы поглощения, в том числе полосы валентных колебаний двойных и одинарных связей углерод-кислород:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1655, 1675  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1260, 1330  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплекса **10** в  $\text{CDCl}_3$  показывает наличие в комплексе двух эквивалентных метильных и двух эквивалентных *трет*-бутильных групп обоих катехолатных фрагментов (2.13 и 1.43 м.д., соответственно). Протоны двух ароматических колец также эквивалентны и им соответствует синглет с  $\delta = 6.54$  м.д. В отличие от  $^1\text{H}$  ЯМР спектра комплекса **10**, в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре комплекса **9** каждая из этих полос расщепляется на две. Протоны *трет*-бутильных групп хинонового и катехолатного фрагментов проявляются как два синглета при 1.22 и 1.43 м. д. соответственно, а протоны метильных групп - при 1.82 и 2.23 м. д. Протоны Н(5) и Н(5') хинонового и катехолатного фрагментов в **9** также неэквивалентны (6.46 и 6.79 м. д.). В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах **9** и **10** также присутствуют сигналы от протонов фенильных групп при 7.46–7.84 и 7.43–7.86 м.д., соответственно.

В растворе толуола при 290 К в ЭСП комплекса **10** присутствует одна высокоинтенсивная полоса поглощения при 291 нм ( $\epsilon = 2.21 \cdot 10^4$  л/моль·см). В ЭСП комплекса **9** кроме полос поглощения, характерных для катехолатов (288 нм,  $\epsilon = 0.72 \cdot 10^4$  л/моль·см) и хинонов (400 нм,  $\epsilon = 0.36 \cdot 10^4$  л/моль·см), наблюдается полоса поглощения с максимумом при 505 нм ( $\epsilon = 0.305 \cdot 10^4$  л/моль·см), соответствующая внутримолекулярному переносу заряда между катехолатным и хиноновым фрагментами в комплексе **9**.

Обнаружено, что растворы комплекса **9** в зависимости от природы растворителя имеют разную окраску. В таблице 1. приведены данные электронных спектров поглощения для комплекса **9** в различных растворителях при 290 К, а также значения  $E_T(30)$  этих растворителей. Полученные данные свидетельствуют о наличии положительного сольватохромного поведения комплекса **9** в различных растворителях.

Как уже отмечалось выше, комплекс **9** может быть получен по реакции между ди-*о*-хиноном **9a** и дикатехолатом **10** в толуоле (схема 4).

#### Схема 4



Нами проведены исследования данной реакции с помощью электронной спектроскопии поглощения. В интервале температур 281-321 К во всех электронных спектрах поглощения реакционной смеси **9a** и **10** сохраняется изобес- тическая точка. Ее присутствие указывает на то, что в данной системе нет каких-либо других путей реакции кроме указанного, и, таким образом, комплекс **9** является единственным

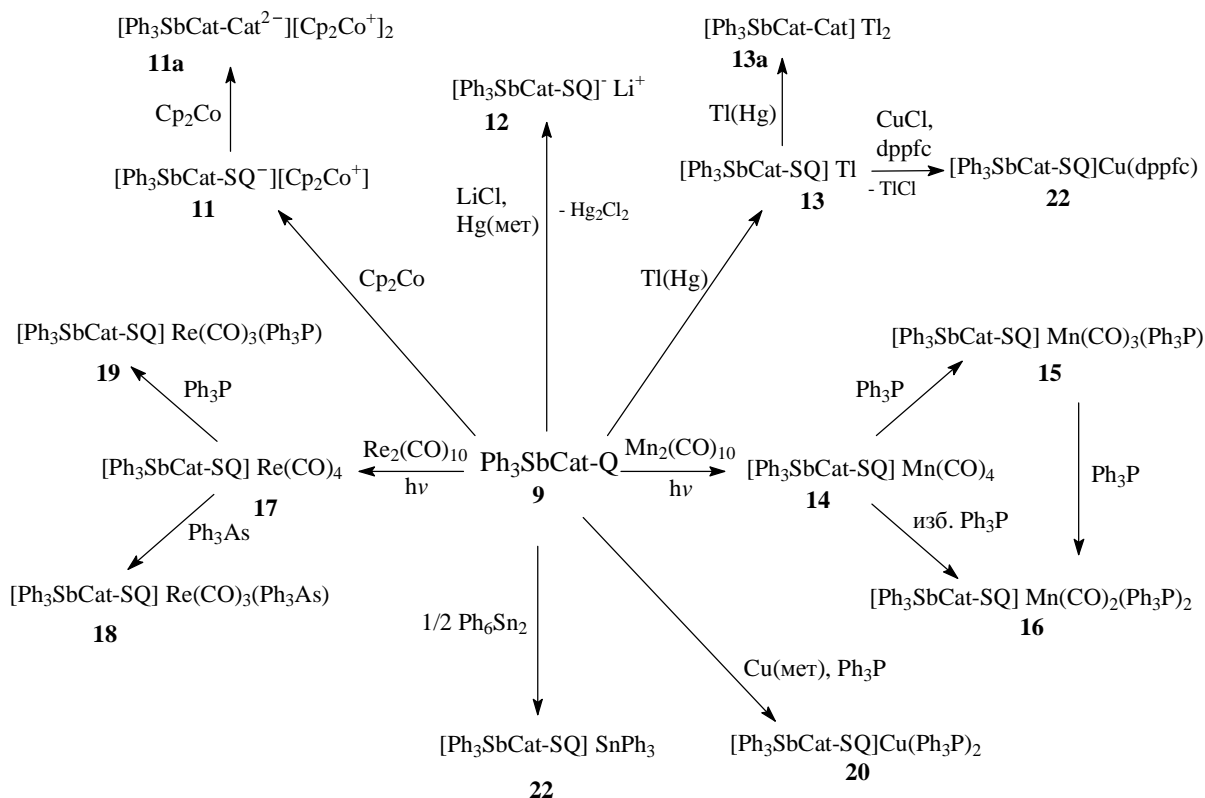
Растворитель	$\lambda_1$ , нм $\epsilon$ , л/моль·см	$\lambda_2$ , нм $\epsilon$ , л/моль·см	E <sub>T</sub> (30), ккал/моль
CH <sub>3</sub> OH	421 3758	577 3637	55.4
iPrOH	418 2031	566 1978	48.4
Пиридин	413 2490	557 2281	40.5
Бутанон-2	407 2663	529 2167	41.3
ТГФ	402 3129	521 2647	37.4
CH <sub>3</sub> CN	408 2812	515 2312	45.6
Et <sub>3</sub> N	397 2655	511 2101	32.1
Толуол	400 3660	501 3020	33.9
<i>n</i> -гексан	393 3699	491 3250	30.9

продуктом реакции. Исследования показали, что реакция образования комплекса **9** описывается уравнением II порядка (линейный характер зависимости  $1/C = f(t)$ ). На основании полученных данных рассчитаны энергия активации ( $E_a = 39.8 \pm 3.5$  кДж/моль), энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования активированного комплекса (при  $T = 296$ К):  $\Delta S^\ddagger = -3.9$  Дж/моль·К,  $\Delta H^\ddagger = 37.3 \pm 3.3$  кДж/моль,  $\Delta G^\ddagger = 36.1 \pm 3.2$  кДж/моль.

Мы показали, что монокатехолат **9** является удобным исходным синтоном в синтезе полиядерных комплексов на основе ди-*o*-хинона **9a**. Необходимо отметить, что гетероядерные комплексы – производные **9a** - до настоящего времени не были описаны.

Одноэлектронное восстановление комплекса **9** кобальтоценом в ТГФ приводит к получению свободного анион-радикального катехолсептихинолята кобальтициния **11** (схема 5). Спектр ЭПР **11** представляет собой дублет с шириной линии ~ 0.15 мТл. Дублет обусловлен сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с протоном H<sup>5</sup> (в пятом положении) семихинонового фрагмента с константой СТС  $A_i(H) = 0.36$  мТл. Дальнейшее взаимодействие с кобальтоценом приводит к восстановлению **11** до диамагнитного бис-катехолата  $[\text{Ph}_3\text{SbCat-Cat}^{2-}][\text{Cp}_2\text{Co}^+]_2$  (**11a**) (схема 5).

Схема 5



Для комплекса **9** возможно одноэлектронное восстановление металлической ртутью в присутствии  $\text{LiCl}$  (схема 5) в растворе ТГФ. Спектр ЭПР полученного семихинолята лития **12** имеет вид аналогичный спектру ЭПР семихинолята кобальтициния **11**. Дублет  $A_i(\text{H}^5) = 0.32 \text{ мТл}$  обусловлен СТВ неспаренного электрона с протоном  $\text{H}^5$ .

Взаимодействие **9** с амальгамой таллия приводит к получению хелатно-связанного катехолсемихинолята таллия(I) (**13**), о чем свидетельствует наличие в спектре ЭПР расщепления на магнитных изотопах таллия. Для катехолсемихинолята таллия(I) **13** наблюдается зависимость константы СТС  $A_i(^{203,205}\text{Tl})$  от природы растворителя. При дальнейшем взаимодействии с амальгамой таллия происходит восстановление семихинолята таллия **13** до диамагнитного дикатехолата **13a**.

Облучение раствора комплекса **9** излучением видимого диапазона в присутствии  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  приводит к образованию моно-*o*-семихинонового комплекса  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQMn}(\text{CO})_4$  (**14**).

На рис.4 приведены изотропный спектр ЭПР **14**, а также продуктов замещения в комплексе **14** одной и двух карбонильных групп на трифенилфосфин соответственно. Большие значения констант СТС  $A_i(^{31}\text{P})$  для монофосфинового (**15**) и дифосфинового (**16**) производных (см. табл. 2) свидетельствуют о том, что фосфиновые лиганды занимают апикальные положения.

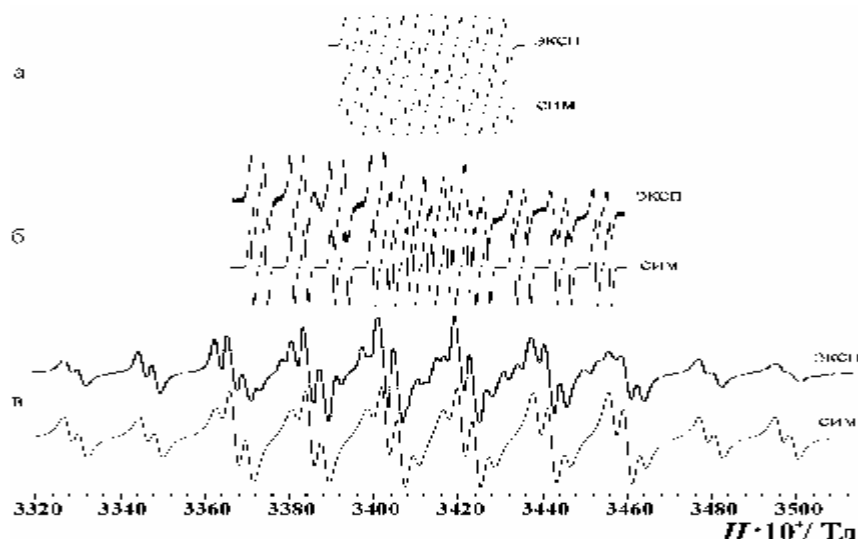


Рис. 4. Изотропные спектры ЭПР *o*-семихиноновых комплексов (эксп– экспериментальный (290 К, толуол), сим - симулированный):  
 а)  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQMn}(\text{CO})_4$  (**14**);  
 б)  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQMn}(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})$  (**15**);  
 в)  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQMn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$  (**16**).

Облучение раствора комплекса **9** излучением видимого диапазона в присутствии  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  также приводит к образованию моно-*o*-семихинонового комплекса  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQRe}(\text{CO})_4$  (**17**). В спектре ЭПР наблюдается СТС с магнитными изотопами атома рения и протоном  $\text{H}^5$  семихинонового кольца. При добавлении к **17** донорных лигандов

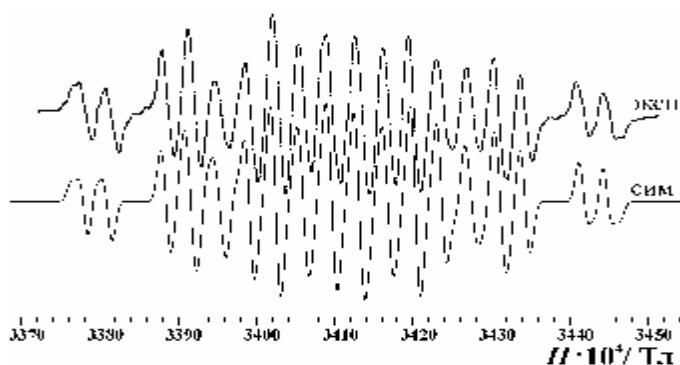


Рис. 5. Изотропный спектр ЭПР  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQCu}(\text{Ph}_3\text{P})_2$  (**20**).

$\text{Ph}_3\text{As}$  и  $\text{Ph}_3\text{P}$  образуются продукты замещения **18** и **19**. В спектре замещенного комплекса  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQRe}(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{As})$  (**18**) появляется дополнительное расщепление на магнитном ядре мышьяка с константой 3.39 мТл., а в фосфиновом комплексе  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQRe}(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})$  (**19**) - на магнитном ядре фосфора  $^{31}\text{P}$  с константой 2.64 мТл.

В сольватирующем растворителе в присутствии  $\text{Ph}_3\text{P}$  комплекс **9** растворяет металлическую медь с образованием семихинолята  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQCu}(\text{Ph}_3\text{P})_2$  (**20**) (схема 5). Спектр ЭПР полученного комплекса **20** показан на рис. 5. Особенностью полученного спектра ЭПР является неэквивалентность констант СТВ с фосфором  $A_i(^{31}\text{P})$  (1.415 мТл и 1.785 мТл), указывающая на несимметричное расположение

трифенилфосфиновых лигандов по отношению к плоскости семихинонового анион-радикала. В присутствии dppfc (бис-дифенилфосфино-ферроцен) из семихинолята таллия **13** и хлорида меди(I) (схема 5) получен семихиноновый комплекс меди(I) Ph<sub>3</sub>SbCat-SQCu(dppfc) (**21**). Спектр ЭПР данного производного также отражает СТВ с магнитными ядрами двух неэквивалентных атомов фосфора (1.637 мТл и 1.855 мТл), магнитными изотопами одного атома меди, протона H<sup>5</sup>. Параметры спектров ЭПР комплексов меди **20** и **21** представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры изотропных спектров ЭПР семихиноновых производных <b>11</b> - <b>22</b> при 290 К						
Комплекс		растворитель	g <sub>i</sub>	изотоп / A <sub>i</sub> (M), мТл	A <sub>i</sub> (H <sup>5</sup> ), мТл	Изотоп / A <sub>i</sub> ( <sup>31</sup> P) или A <sub>i</sub> ( <sup>75</sup> As), мТл
<b>11</b>	[Ph <sub>3</sub> SbCat-SQ] <sup>-</sup> [Cr <sub>2</sub> Co <sup>+</sup> ]	ТГФ	2.0046	-	0.36	-
<b>12</b>	[Ph <sub>3</sub> SbCat-SQ] <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	ТГФ	2.0033	-	0.33	-
<b>13</b>	[Ph <sub>3</sub> SbCat-SQ]Tl	толуол	1.9964	<sup>203</sup> Tl / 4.35 <sup>205</sup> Tl / 4.39	0.35	-
		ТГФ	1.9974	<sup>203</sup> Tl / 5.83 <sup>205</sup> Tl / 5.89	0.35	-
		триэтиламин	1.9981	<sup>203</sup> Tl / 8.73 <sup>205</sup> Tl / 8.82	0.35	-
<b>14</b>	Ph <sub>3</sub> SbCat-SQMn(CO) <sub>4</sub>	толуол	2.0039	<sup>55</sup> Mn / 0.69	0.34	-
<b>15</b>	Ph <sub>3</sub> SbCat-SQMn(CO) <sub>3</sub> (Ph <sub>3</sub> P)	толуол	2.0033	<sup>55</sup> Mn / 0.96	0.33	<sup>31</sup> P / 3.36
<b>16</b>	Ph <sub>3</sub> SbCat-SQMn(CO) <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub>	толуол	2.0041	<sup>55</sup> Mn / 1.79	0.33	<sup>31</sup> P / 3.94
<b>17</b>	Ph <sub>3</sub> SbCat-SQRe(CO) <sub>4</sub>	толуол	2.0045	<sup>187</sup> Re, <sup>185</sup> Re / 2.74	0.40	-
<b>18</b>	Ph <sub>3</sub> SbCat-SQRe(CO) <sub>3</sub> (Ph <sub>3</sub> As)	Et <sub>2</sub> O	2.0024	<sup>187</sup> Re, <sup>185</sup> Re / 3.32	0.40	<sup>75</sup> As / 3.39
<b>19</b>	Ph <sub>3</sub> SbCat-SQRe(CO) <sub>3</sub> (Ph <sub>3</sub> P)	Et <sub>2</sub> O	2.0036	<sup>187</sup> Re, <sup>185</sup> Re / 3.63	0.40	<sup>31</sup> P / 2.64
<b>20</b>	Ph <sub>3</sub> SbCat-SQCu(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub>	ТГФ	2.0050	<sup>63</sup> Cu / 1.06	0.30	<sup>31</sup> P / 1.42
				<sup>65</sup> Cu / 1.14		<sup>31</sup> P / 1.79
<b>21</b>	Ph <sub>3</sub> SbCat-SQCu(dppfc)	ТГФ	2.0058	<sup>63</sup> Cu / 1.12	0.32	<sup>31</sup> P / 1.64
				<sup>65</sup> Cu / 1.20		<sup>31</sup> P / 1.86
<b>22</b>	Ph <sub>3</sub> SbCat-SQSnPh <sub>3</sub>	толуол	2.0037	<sup>117</sup> Sn / 0.99 <sup>119</sup> Sn / 1.04	0.34	-

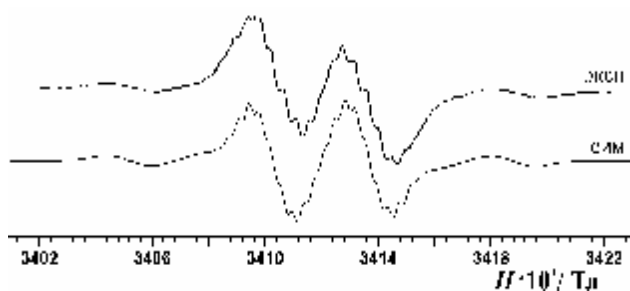


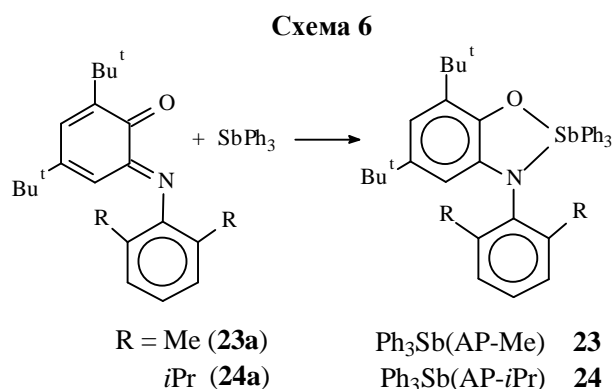
Рис. 6. Изотропный спектр  
ЭПР  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQSnPh}_3$  (**22**).

СТВ неспаренного электрона с протоном  $\text{H}^5$  (0.34 Гл) и протонами двух метильных групп в положениях 3 и 3' (0.04 Гл).

Взаимодействием гексафенил-дистанна с комплексом **9** в мольном соотношении 1:2 получен  $\text{Ph}_3\text{SbCat-SQSnPh}_3$  (**22**). ЭПР спектр **22** (рис. 6) представляет собой дублет мультиплетов с сателлитами, обусловленными СТВ неспаренного электрона с магнитными изотопами олова. Дублет мультиплетов связан с

### 3. *o*-Амидофенолятные комплексы трифенилсурьмы(V).

*o*-Амидофенолятные комплексы (4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-метил)-*o*-амидофенолято)трифенилсурьма(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb(AP-Me)}$  (**23**), (4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*изо*-пропил)-*o*-амидофенолято) трифенилсурьма(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb(AP-}i\text{Pr)}$  (**24**) получены по реакции окислительного присоединения трифенилсурьмы к соответствующим *o*-иминобензохинонам (**23a-24a**) при комнатной температуре в толуоле (схема 6) с количественными выходами.



Соединения **23** и **24** представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества желтого цвета. Комплексы **23** и **24** выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и элементным анализом. В ИК спектрах комплексов **23** и **24** имеются характерные наборы полос в области 700 - 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Факт восстановления *o*-иминобензохинонов подтверждается отсутствием в ИК спектре характеристических полос валентных колебаний двойных  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{N}$  связей *o*-иминобензохинона (1670 и 1635  $\text{cm}^{-1}$  соответственно). В ИК спектрах комплексов наблюдаются интенсивные полосы

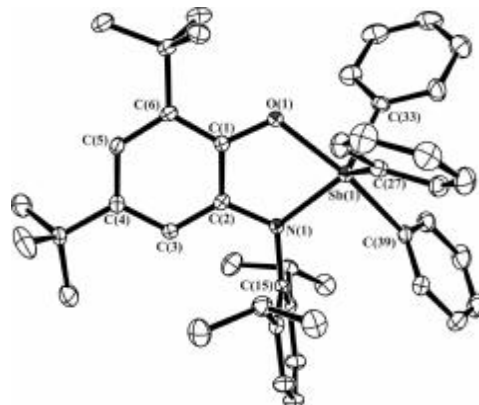


Рис. 7. Молекулярное строение  $\text{Ph}_3\text{Sb(AP-}i\text{Pr)}$  (**24**).

валентных колебаний простых С–О и С–N связей в области 1000-1200 см<sup>-1</sup>. Для комплекса Ph<sub>3</sub>Sb(AP-*i*Pr) **24** выполнен рентгеноструктурный анализ. Согласно данным РСА атом сурьмы в комплексе **24** имеет искаженную тетрагонально-пирамидальную конфигурацию (рис. 7).

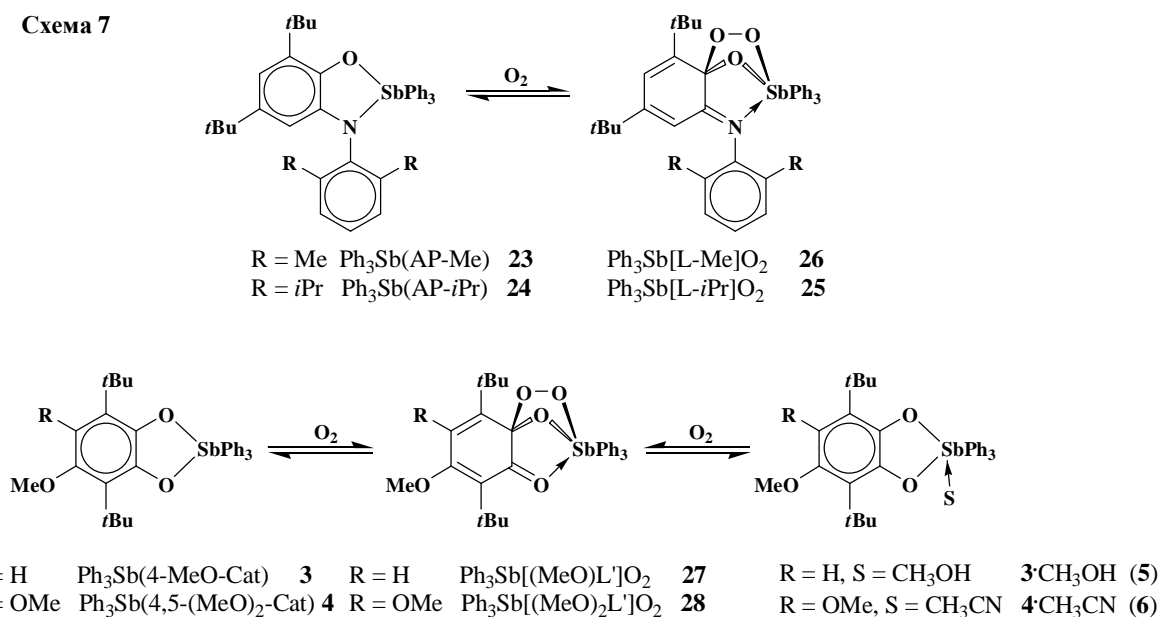
### 3. Обратимое присоединение молекулярного кислорода к катехолатным и *o*-амидофенолятным комплексам трифенилсурьмы(V).

На примере полученных катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов сурьмы(V) показано, что применение в комплексах непереходных элементов лигандов переменной валентности при определенных условиях позволяет смоделировать систему, которая по своему поведению ведет себя как комплекс переходного элемента. Нами обнаружено, что комплексы трифенилсурьмы(V) с *o*-амидофенолятными **23** и **24**, катехолатными **3** - **6** лигандами и комплекс Ph<sub>3</sub>Sb[PhenCat] **7** способны обратимо связывать молекулярный кислород. До последнего времени среди соединений, способных обратимо присоединять молекулярный кислород, комплексы непереходных элементов не значились.

Взаимодействие *o*-амидофенолятных (**23**, **24**) и катехолатных **3** – **6** комплексов трифенилсурьмы(V) с молекулярным кислородом протекает в растворе с образованием циклических эндопероксидных комплексов **25** - **28**, содержащих пятичленный триоксастиболоновый цикл (схема 7).

Аналог катехолатов, комплекс **7**, также способен обратимо присоединять молекулярный кислород с образованием циклического эндопероксида Ph<sub>3</sub>Sb[PhenL']O<sub>2</sub> (**29**), содержащего пятичленный триоксастиболоновый цикл, аналогично комплексам трифенилсурьмы(V) с молекулярным кислородом **25-28**.

Схема 7



Образование комплексов **25-29** подтверждается наличием типичных полос поглощения в их ИК спектрах в интервале 700-1600 см<sup>-1</sup>, среди которых следует отметить полосы поглощения в области 850-950 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний связи О-О.

Реакция обратимого присоединения кислорода к комплексам была изучена с помощью ЯМР-спектроскопии. К дегазированным растворам соединений **3-7**, **23** и **24** в CDCl<sub>3</sub> добавлялся кислород, и фиксировались изменения в <sup>1</sup>H ЯМР-спектрах. При этом в <sup>1</sup>H ЯМР спектре комплекса **24** (рис. 8) интенсивность сигналов от протонов уменьшалась с одновременным увеличением интенсивности сигналов от протонов комплекса **25**. Протоны двух *трет*-бутильных групп комплекса **24** проявляются в виде двух синглетов с химическим сдвигом  $\delta = 1.13$  и 1.44 м.д., тогда как сигналы от аналогичных протонов комплекса с молекулярным кислородом **25** сдвинуты до значений  $\delta = 1.02$  и 1.36 м.д. в CDCl<sub>3</sub>. Сигналы от ароматических протонов в хиноновой части амидофенолятного лиганда комплекса **24** имеют вид дублетов с центром 5.91 и 6.69 м.д. (<sup>4</sup>J(H,H)=2.3 Гц), а соответствующие им протоны комплекса **25** проявляются также в виде дублетов при 5.53 и 6.51 м.д. (<sup>4</sup>J(H,H)=1.5 Гц). В комплексе с молекулярным кислородом **25** метиновые протоны и протоны четырех метильных групп изопропильных заместителей в *N*-арильном фрагменте являются неэквивалентными. Два метиновых протона изопропильных групп комплекса **24** проявляются в виде септета при 3.07 м.д. (<sup>3</sup>J(H,H)=6.8 Гц), а в комплексе **25** в виде двух септетов с  $\delta = 2.58$  и 2.94 м.д. (<sup>3</sup>J(H,H)=6.8 Гц). Протонам метильных групп изопропильных заместителей в комплексе **24** соответствуют два дублета с центрами  $\delta = 0.71$  и 0.94 м.д. (<sup>3</sup>J(H,H)=6.8 Гц), а в комплексе **25** они проявляются в виде четырех дублетов при - 0.02, 0.38, 0.78 и 0.86 м.д. (<sup>3</sup>J(H,H)=6.8 Гц).

Установлено, что между исходными комплексами **3 - 7**, **23** и **24** и их аддуктами с молекулярным кислородом (комплексами **25 - 29**) в растворе существует равновесие. При дегазировании ампул с растворами кислородных комплексов **25 - 29**, равновесие смещается в сторону образования исходных комплексов **3-7**, **23** и **24**. Способность обратимо связывать кислород комплексами **3 - 7**, **23** и **24** доказана многократным повторением цикла: “добавление в систему кислорода – дегазирование”.

На рис. 9 приведены спектры <sup>1</sup>H ЯМР, соответствующие комплексу **23** и его спиро-эндо-пероксида **26**. Протоны двух *трет*-бутильных групп комплекса **23** проявляются в виде двух синглетов с химическим сдвигом  $\delta = 1.15$  и 1.49 м.д., тогда как сигналы от аналогичных протонов комплекса с молекулярным кислородом **26** сдвинуты до значений  $\delta = 1.02$  и 1.36 м.д. в CDCl<sub>3</sub>. Сигналы от двух ароматических протонов в хиноновой части амидофенолятного лиганда комплекса **23** - дублеты с центром 5.87 и 6.75 м.д. (<sup>4</sup>J(H,H)=2.3 Гц), а соответствующие им протоны комплекса **26** - дублеты при 5.42 и 6.47 м.д. (<sup>4</sup>J(H,H)=1.6 Гц). Протонам двух метильных групп в *N*-



арильном фрагменте комплекса **23** соответствует синглет с  $\delta = 1.98$  м.д., а в комплексе **26** эти группы являются неэквивалентными и проявляются в виде двух синглетов при 1.45 и 1.44 м.д. Ароматическим протонам *N*-арильного фрагмента обоих комплексах соответствует сигнал с  $\delta = 6.69$  м.д.

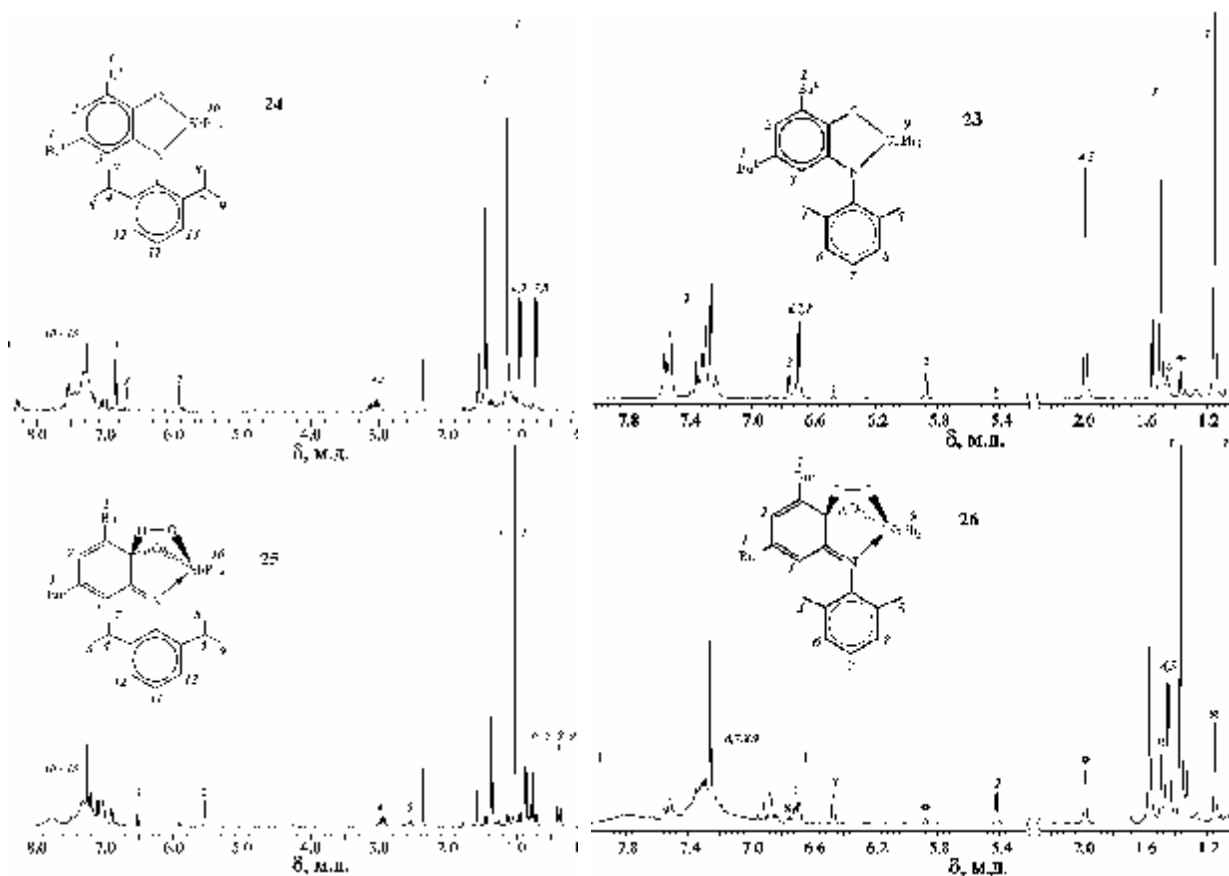


Рис. 8. <sup>1</sup>H ЯМР спектры соединения **24** (наверху) и его комплекса с молекулярным кислородом **25** (внизу) (CDCl<sub>3</sub>, 298 К).

Рис. 9. <sup>1</sup>H ЯМР спектры соединения **23** (наверху) и его комплекса с молекулярным кислородом **26** (внизу) (CDCl<sub>3</sub>, 298 К). На спектрах видны примеси, соответственно, кислородного комплекса **26** (†) и *o*-амидофенолята **23** (\*).

В <sup>1</sup>H ЯМР спектре раствора комплекса **3** в CDCl<sub>3</sub> в условиях отсутствия воздуха наблюдались сигналы от протонов метокси-группы (синглет,  $\delta = 3.72$  м.д.), протона ароматического кольца (синглет,  $\delta = 6.30$  м.д.), двух *tert*-бутильных групп (синглеты с  $\delta = 1.42$  и  $\delta = 1.53$  м.д.) и протонов трех фенильных групп (мультиплеты в области  $\delta = 7.3$ -7.8 м.д.) (рис 10). При добавлении в эту систему кислорода в спектре появлялись сигналы от протонов продукта взаимодействия с кислородом **27**. Сигнал от протонов метокси-группы в **27** сдвинут до значения  $\delta = 3.95$  м.д., от протона Н(3') кольца – до 6.44 м.д. и протонов двух *tert*-бутильных групп – до  $\delta = 1.28$  и  $\delta = 1.31$  м.д. Одновременно пики, соответствующие исходному комплексу **3**, теряли свою интенсивность (рис. 10). Аналогичные изменения в спектре <sup>1</sup>H ЯМР наблюдаются и в случае присоединения молекулярного кислорода к комплексу **4** с образованием комплекса **28** (рис. 10). Образование комплексов с молекулярным кислородом также подтверждается изменениями в электронных спектрах поглощения при выдерживании

растворов исходных комплексов в толуоле на воздухе. Так, в электронном спектре поглощения комплекса **24** появляется новая полоса поглощения с  $\lambda_{\max} = 338$  нм, при этом интенсивность полосы поглощения при  $\lambda_{\max} = 300$  нм исходного комплекса падает. Аналогичные изменения происходят в ЭСП комплексов **3** и **4**: при действии на них кислорода интенсивность полос поглощения с  $\lambda_{\max} = 295$  нм (для **3**) и  $\lambda_{\max} = 299$  нм (для **4**) падает, и появляются новые полосы поглощения с  $\lambda_{\max} = 383$  нм (для **27**) и  $\lambda_{\max} = 372$  нм (для **28**).

Все полученные эндопероксидные комплексы **25-29** имеют сходные по строению пятичленные триоксастиболановые циклы.

Атом сурьмы в комплексах **25-29** имеет искаженную октаэдрическую геометрию. Взаимодействие молекулярного кислорода с *o*-амидофенолятными **23**, **24** и катехолатными **3-6** комплексами трифенилсурьмы(V) и фенантрен-9,10-диолатом трифенилсурьмы(V) **7** приводит к:

1) разрыву ковалентной связи Sb-O (в катехолатах и фенантрен-9,10-диолате) или Sb-N (в *o*-амидофенолятах) и образованию связей Sb-O и C-O в Sb-O-O-C фрагменте. В результате этого один из атомов углерода в шетиуглеродном цикле исходных соединений **3 - 7**, **23** и **24** меняет свою степень гибридизации с  $sp^2$  до  $sp^3$ , что ведет к потере ароматичности этого углеродного цикла в соответствующих комплексах с молекулярным кислородом;

2) образованию двойных связей N=C (в **25** и **26**) или C=O (в **27 - 29**) и, соответственно, к образованию донорно-акцепторных связей Sb...O (в **27 - 29**) или Sb...N (в **25** и **26**), которые варьируют в широком диапазоне, тогда как другие геометрические параметры координационной сферы атома сурьмы в комплексах **25 - 29** близки.

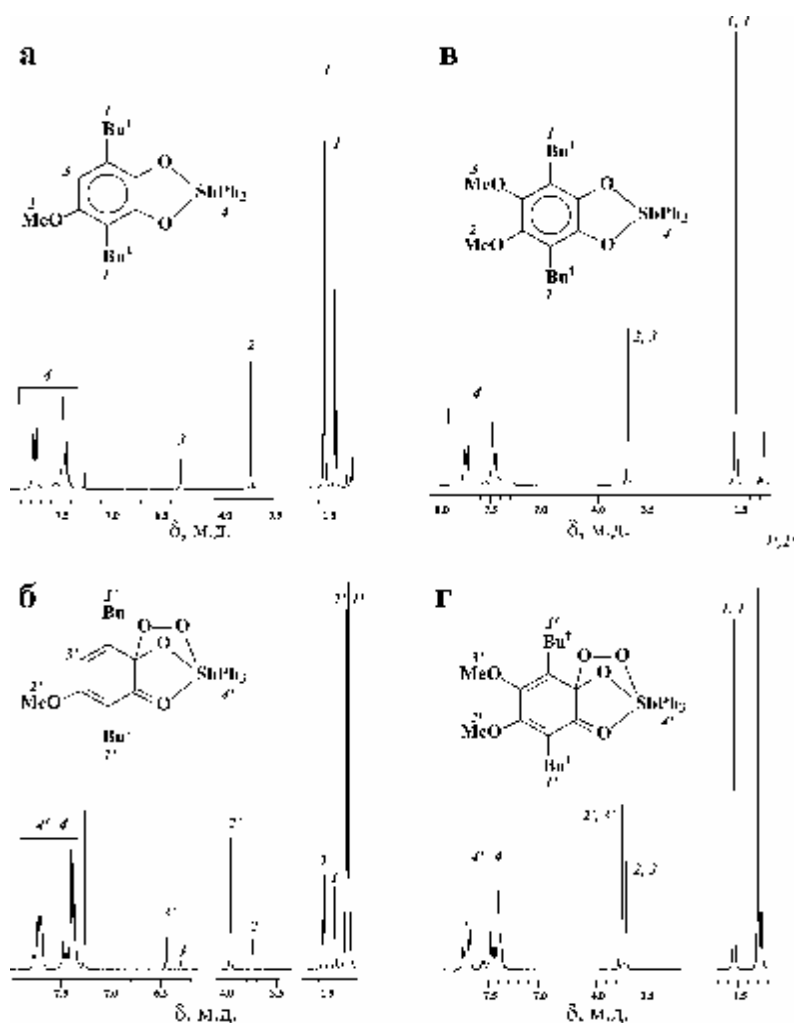


Рис. 10.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры соединений **3** (а) и **4** (в) и их комплексов с молекулярным кислородом **27** (б) и **28** (г) соответственно. ( $\text{CDCl}_3$ , 298 К).

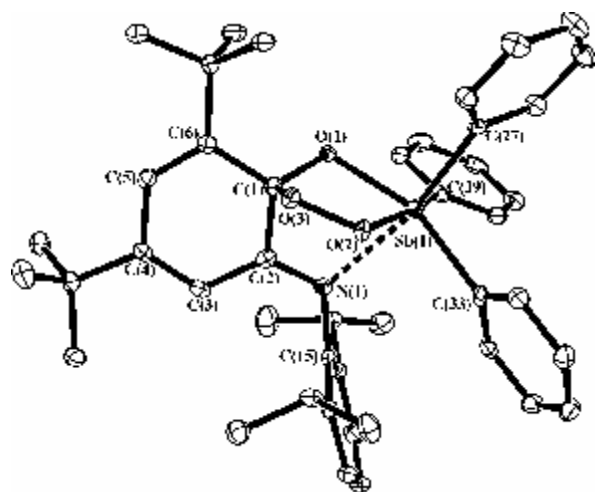


Рис. 12. Молекулярное строение комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{L-}i\text{Pr})\text{O}_2$  (**25**).

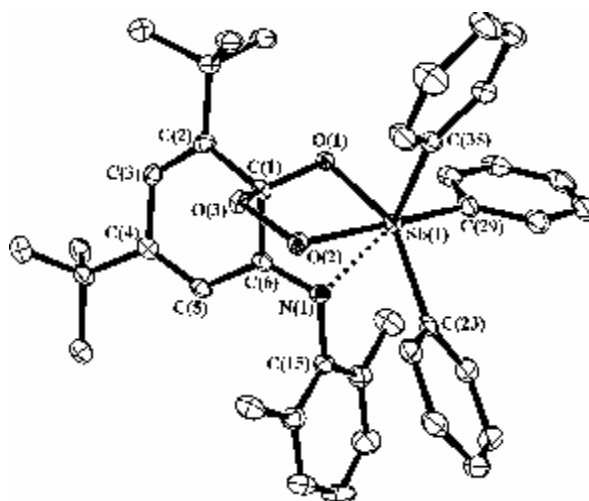


Рис.13. Молекулярное строение комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{L-Me})\text{O}_2$  (**26**).

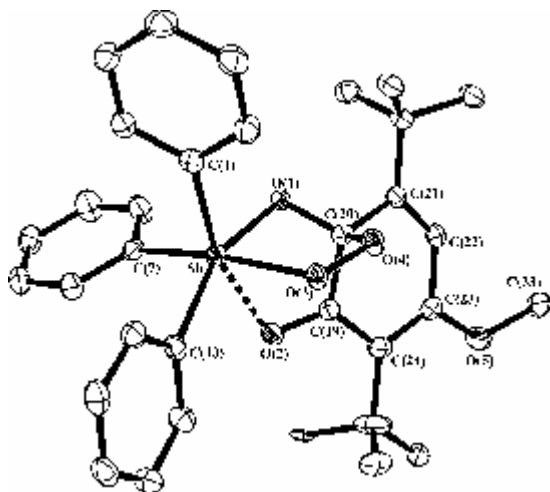


Рис. 14. Молекулярное строение комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}[(\text{MeO})\text{L}']\text{O}_2$  (**27**).

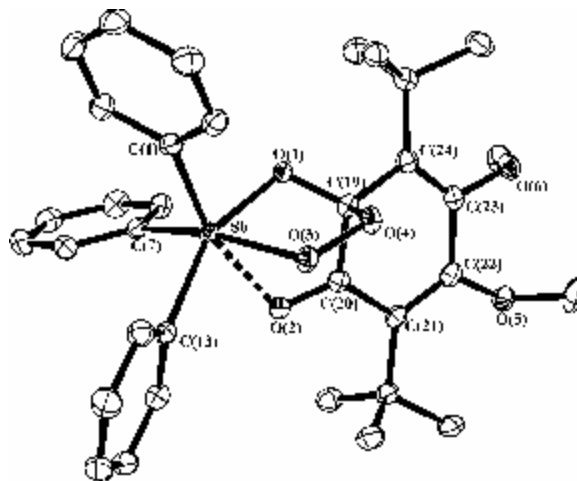


Рис. 15. Молекулярное строение комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}[(\text{MeO})_2\text{L}']\text{O}_2$  (**28**).

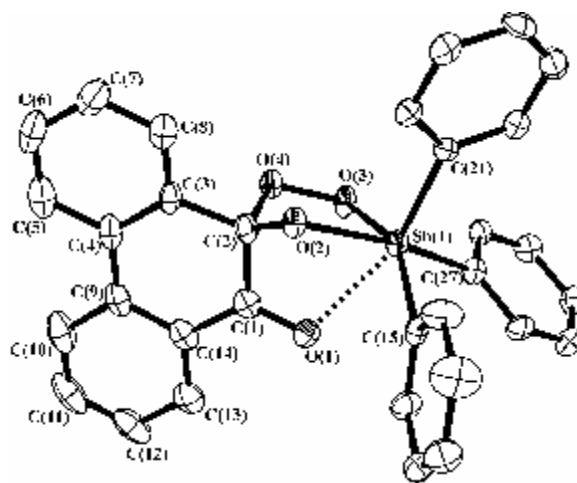


Рис. 16. Молекулярное строение комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{PhenL}']\text{O}_2$  (**29**)

(На рис.12-16 атомы Н не показаны).

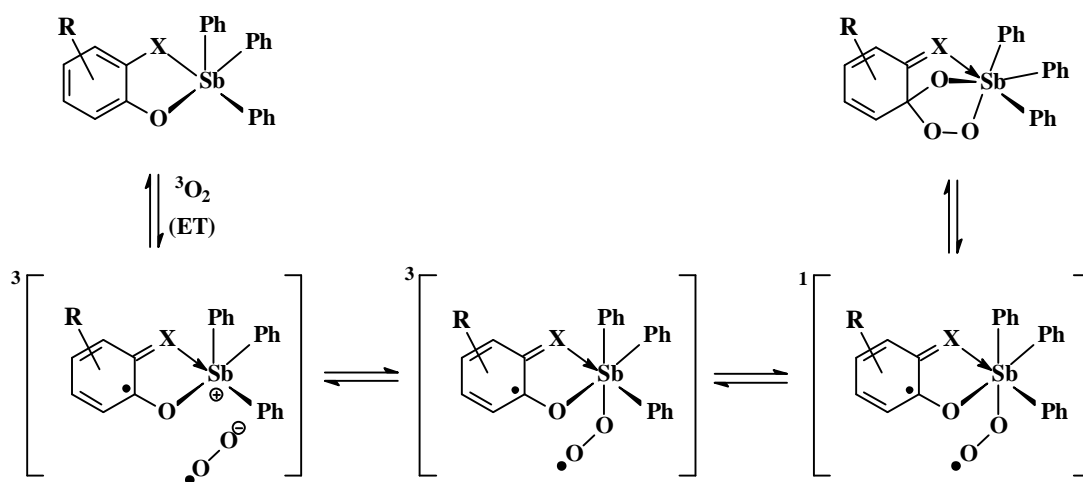
Необходимо отметить, что длины пероксидных связей в эндопероксидах **25-29** лежат в интервале от 1.46 до 1.48 Å, что немного меньше, чем в известных органических эндопероксидах (1.48-1.49 Å).

Установлено, что полученные комплексы **3-7**, **23** и **24** взаимодействуют с молекулярным кислородом в триплетном состоянии. На это указывает тот факт, что реакция этих комплексов с молекулярным кислородом протекает с одинаковой скоростью, как на свету, так и в темноте.

Уникальная способность комплексов **3-7**, **23** и **24** обратимо взаимодействовать с молекулярным кислородом обусловлена окислительно-восстановительной способностью *o*-амидофенолятных, катехолатных и фенантрен-9,10-диолатного лигандов.

Мы предложили механизм обратимого присоединения молекулярного кислорода к комплексам **3-7**, **23** и **24** (схема 8).

Схема 8



На первой стадии этого механизма предполагается процесс одноэлектронного окисления лиганда (*o*-амидофенолятного, катехолатного или фенантрен-9,10-диолатного) молекулярным кислородом, при этом образуется ионная пара, состоящая из молекулярного катиона и супероксид аниона. Далее, ионная пара рекомбинирует с образованием триплетного бирадикального комплекса, имеющего *o*-иминобензосемихиноновый (или *o*-семихиноновый) и пероксидный лиганды. Последующий процесс – интерспиновая конверсия триплетного бирадикального комплекса в синглетный. Известно, что процесс интерспиновой конверсии триплетного состояния в синглетное облегчается в присутствии тяжелых атомов. В данном случае таким атомом является атом сурьмы, имеющий большое значение константы спин-орбитального взаимодействия. Последующая рекомбинация синглетной бирадикальной пары приводит к образованию эндопероксида.

Процесс элиминирования молекулярного кислорода протекает в обратном порядке, включая все стадии, представленные на схеме 8.

Таким образом, можно выделить следующие факторы, способствующие обратимому взаимодействию комплексов **3-7**, **23** и **24** с молекулярным кислородом:

- Разрыв ковалентной связи Sb-N (или Sb-O) сопровождается образованием стабильного *o*-иминобензосемихинонового (или *o*-семихинонового) радикала. Это компенсирует энергетический барьер реакции разрыва ковалентной связи Sb-N (или Sb-O) энергией стабилизации *o*-иминобензосемихинонового (или *o*-семихинонового) радикала.
- Взаимодействие между атомами Sb...N (или Sb...O) не исчезает полностью с разрывом ковалентной связи между этими атомами, а сопровождается образованием донорно-акцепторной связи.
- Присоединение молекулярного кислорода не сопровождается изменением степени окисления атома сурьмы (она остается равной +5). Однако степень окисления лиганда (*o*-амидофенолятного, катехолятного и фенантрен-9,10-диолятного) изменяется.

Предложенный механизм процесса обратимого присоединения молекулярного кислорода предполагает, как уже было сказано, что одной из ключевых стадий является одноэлектронное окисление дианионного лиганда в анион-радикальный. При этом редокс-потенциал перехода катехолята в семихинолят (*o*-амидофенолята в *o*-иминобензосемихинолята) должен играть критическую роль, разрешая или запрещая реализацию самого процесса. Катехоляты трифенилсурьмы(V) с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноновым **1** и сильно-акцепторным перхлорооксантирениноновым **2** лигандами являются устойчивыми к действию кислорода, как в твердом виде, так и в растворе. Однако, катехоляты со слабоакцепторными лигандами, содержащие электронно-донорные группы, обладают способностью обратимо связывать молекулярный кислород (комплексы **3 - 7**). Эти рассуждения подтверждаются данными, полученными при электрохимических исследованиях комплексов **1 – 4**, **10**, **23**, **24** (Табл. 3).

Таблица 3. Электрохимические характеристики комплексов <b>1 – 4</b> , <b>10</b> , <b>23</b> , <b>24</b>	
Соединение	$E_{\text{па1}}/ E_{\text{пк1}}$ , В ( $E_{\text{п2}}$ )
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat}_{\text{Cl}})$ ( <b>2</b> )	1.23
$\text{Ph}_3\text{Sb}(3,6\text{-DBCat})$ ( <b>1</b> )	0.76
$\text{Ph}_3\text{SbCat-CatSbPh}_3$ ( <b>10</b> )	0,82/0,62 (0,74)
$\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})$ ( <b>3</b> )	0.76/0.64 (0.68)
$\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{Cat})$ ( <b>4</b> )	0.67/0.56 (0.6)
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-Me})$ ( <b>23</b> )	0.62/0.54 (0.54)
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-}i\text{Pr})$ ( <b>24</b> )	0.53/0.40 (0.44)

Электрохимические исследования исходных катехолятных и *o*-амидофенолятных комплексов показали, что пороговое значение первой полувольты окисления этих комплексов ( $E_{\text{п2}}$ ), характеризующее их способность к одноэлектронному окислению молекулярным кислородом, равно 0.68 В. Комплексы, имеющие  $E_{\text{п2}} < 0.68$  В, как

показывают полученные результаты, способны к обратимому присоединению молекулярного кислорода.

Нами проведен оценочный расчет энтальпии процесса элиминирования молекулярного кислорода для комплексов **25** и **26** методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Так, при нагревании комплекса **25** в интервале 84-132°C наблюдается эндотермический процесс ( $\Delta H = 40 \pm 2$  кДж/моль), который соответствует элиминированию молекулярного кислорода из комплекса. Этот факт подтверждается ЯМР-спектроскопией: после нагревания до 140°C и последующего охлаждения до 20°C в образце содержится только бескислородный комплекс **24**. Наблюдаемый эндотермический процесс повторно не воспроизводится. Характер зависимости кривой ДСК при этом полностью совпадает с кривой ДСК для исходного *o*-амидофенолята **24**. Дальнейшее нагревание образца комплекса **25** приводит к его плавлению с разложением в интервале 175-185 °С.

Таким образом, на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии рассчитаны значения энтальпии элиминирования молекулярного кислорода спиро-эндопероксидами на основе *o*-амидофенолятов трифенилсурьмы(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-Me})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-}i\text{Pr})$ :  $\Delta H = 38 \pm 2$  кДж/моль и  $40 \pm 2$  кДж/моль соответственно.

### Выводы:

1. Синтезирован ряд новых катехолатных ( $\text{Ph}_3\text{Sb}(3,6\text{-DBCat})$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{CatCl})$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})\cdot\text{MeOH}$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})\cdot\text{MeCN}$ , *o*-амидофенолятных ( $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-Me})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-}i\text{Pr})$ ) комплексов трифенилсурьмы(V) и фенантрен-9,10-диолат  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{PhenCat}]$ . Строение полученных комплексов установлено методами ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и элементным анализом; молекулярная структура определена с помощью метода РСА.

2. Обнаружено, что фенантрен-9,10-диолат трифенилсурьмы(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{PhenCat}]$  в отсутствие кислорода в растворе толуола находится в равновесии с ионным комплексом  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{PhenCat})_2]^-$ . Молекулярная структура ионного комплекса установлена методом РСА.

3. Показано, что реакция ди-*o*-хинона 4,4'-ди-(3-метил-6-*трет*-бутил-*o*-бензохинона) с трифенилсурьмой в зависимости от стехиометрии приводит к получению монокатехолата  $\text{Ph}_3\text{SbCat-Q}$  (1:1) или дикатехолата  $\text{Ph}_3\text{SbCat-CatSbPh}_3$  (1:2). Строение комплексов  $\text{Ph}_3\text{SbCat-Q}$  и  $\text{Ph}_3\text{SbCat-CatSbPh}_3$  подтверждено методами ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР- и УФ-видимой спектроскопией. Методом РСА определена молекулярная структура  $\text{Ph}_3\text{SbCat-CatSbPh}_3$ .

4. Изучено влияние растворителя на параметры электронного спектра поглощения комплекса  $\text{Ph}_3\text{SbCat-Q}$ . Полученные данные свидетельствуют о наличии положительного сольватохромного поведения этого комплекса в различных растворителях.

5. Методом спектроскопии ЭПР изучены парамагнитные производные  $\text{Ph}_3\text{SbCat-Q}$ . Установлено, что взаимодействие данного комплекса с  $\text{Cr}_2\text{Co}$  или  $\text{LiCl}$  в присутствии  $\text{Hg}_{\text{мет.}}$  приводит к образованию “свободных” (нехелатированных на атом металла) анион-радикалов семихинонов. В случае  $\text{Tl}(\text{Hg})$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$ ,  $\text{Cu}_{\text{мет.}}$ ,  $[\text{CuCl} + \text{dppfc}]$ , где  $\text{dppfc} = \text{бис-дифенилфосфиноферроцен}$  получаются хелатно-связанные семихиноновые комплексы соответствующих металлов.

6. На примере полученных катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов сурьмы(V) показано, что при сочетании непереходного элемента с редокс-активным лигандом реализуется активный центр, аналогичный по своему поведению редокс-активным комплексам переходных металлов. Обнаружено, что полученные катехолаты ( $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})\cdot\text{MeOH}$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})\cdot\text{MeCN}$ ) и *o*-амидофеноляты ( $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-Me})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-}i\text{Pr})$ ) способны к обратимому присоединению триплетного молекулярного кислорода в мягких условиях с образованием циклических эндопероксидных комплексов, содержащих пятичленный триоксастиболоновый цикл. Предложен механизм взаимодействия этих комплексов с молекулярным кислородом. Одной из ключевых стадий этого процесса является одноэлектронное окисление дианионного лиганда в анион-радикальный. На основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии оценены значения энтальпии элиминирования молекулярного кислорода спиро-эндопероксидами на основе *o*-амидофенолятов трифенилсурьмы(V)  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-Me})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-}i\text{Pr})$ :  $\Delta H = 38 \pm 2$  кДж/моль и  $40 \pm 2$  кДж/моль соответственно.

### Список публикаций по теме диссертации.

1. Cherkasov V. K., Abakumov G.A., **Grunova E.V.**, Poddel'sky A.I., Fukin G.K., Baranov E.V., Kurskii Yu.A., Abakumova L.G., Triphenylantimony(v) catecholates and *o*-amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen // *Chem. Eur. J.*, 2006. - V. 12. - N 24. - P. 3916-3927.
2. Abakumov G. A., Poddel'sky A. I., **Grunova E. V.**, Cherkasov V. K., Fukin G. K., Kurskii Yu. A., Abakumova L. G., Reversible binding of dioxygen by a non-transition-metal complex // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. - V. 44. - P. 2767 –2771.
3. Cherkasov V. K., **Grunova E. V.**, Poddel'sky A. I., Fukin G. K., Kurskii Y. A., Abakumova L. G., Abakumov G. A., Oxidative addition reaction of *o*-quinones to triphenylantimony. Novel triphenylantimony catecholate complexes // *J. Organomet. Chem.*, 2005. - V. 690. - N 5. - P. 1273-1281.
4. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., **Грунова Е.В.**, Поддельский А.И., Абакумова Л.Г., Курский Ю.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Циклические эндопероксиды на основе катехолатов трифенилсурьмы(V). Обратимое связывание молекулярного кислорода // *Докл. АН*, 2005, Т. 405, № 2, С. 199-203. (Engl. Trans. Dokl. Chem. 2005. - V. 405. - N 1-3. - P. 222-224).

5. Черкасов В.К., Грунова Е.В., Абакумов Г.А., Исследование парамагнитных производных 4-(2-метил-5-трет-бутил-циклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)-3-метил-6-трет-бутил-катехолата) трифенилсурьмы(V) с помощью спектроскопии ЭПР// *Изв. АН. Сер. хим.* - 2005. - N 9. – С. 2004-2009.
6. **Grunova E.V.**, Cherkasov V.K., Fukin G.K., Kyrskii Yu.A., Abakumov G.A. Oxidative addition of *o*-benzoquinones to triphenylantimony // International conference “Modern trends in organoelement and polymer chemistry” Book of abstracts., Moscow, May 30-June-4, 2004. - P.58.
7. **Грунова Е.В.**, Черкасов В.К., Фукин Г.К., Курский Ю.А., Абакумова Л.Г., Абакумов Г.А. Новые катехолатные производные трифенилсурьмы // IX Нижегородская сессии молодых ученых. Сборник тезисов докладов. “Голубая Ока” 25-30 апреля 2004. - С.14-15.
8. **Грунова Е.В.**, Поддельский А.И., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. Обратимое присоединение молекулярного кислорода к *o*-амидофенолятам и катехолатам трифенилсурьмы(V) // Международный форум "Ломоносов-2005", Москва 12-15 апреля 2005. - С.40.
9. **Грунова Е.В.**, Поддельский А.И., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. Катехолаты и *o*-амидофеноляты трифенилсурьмы(V) как перспективные переносчики молекулярного кислорода // X Нижегородская сессии молодых ученых. Сборник тезисов докладов. “Голубая Ока” 17-22 апреля 2005. – С. 178-179.
10. **Grunova E.V.**, Cherkasov V.K., Fukin G.K., Kurskii Yu.A., Abakumov G.A. Novel triphenylantimony(V) catecholate complexes and their reversible binding of molecular oxygen // International conference “From molecules towards materials”, Nizhny Novgorod. Russia, September 3-11, 2005. – O.34.
11. **Грунова Е.В.**, Поддельский А.И., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., Курский Ю.А., Фукин Г.К., Абакумов Г.А. Обратимое присоединение молекулярного кислорода к *o*-амидофенолятам и катехолатам трифенилсурьмы(V) // Всероссийская конференция молодых ученых и II школа им. Академика Н.М. Эмануэля “Окисление, окислительный стресс и анитиоксиданты” Доклады и тезисы. Москва 1-3 июня, 2006. - С. 93-94.
12. **Grunova E.V.**, Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumova L.G., Fukin G.K., Kurskii Yu.V., Abakumov G.A. The reversible dioxygen binding by triphenylantimony(V) catecholates and N-aryl-*o*-amidophenolates // International conference “Organic chemistry since Butlerov and Beilstein until present time” Saint-Petersburg, Russia., 26-29 June, 2006. - P. 499.
13. **Grunova E.V.**, Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. Sterically hindered triphenylantimony(V) catecholates and N-aryl-*o*-amidophenolates: reversible binding of molecular oxygen // V Conference on cluster's chemistry and polynuclear compounds, Astrakhan, Russia September 4-8, 2006. – P.31.