

УДК 546.86/87

## СИНТЕЗ, РЕАКЦИИ И СТРОЕНИЕ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ

© 2020 г. В. В. Шарутин<sup>1</sup>, \* А. И. Поддельский<sup>2</sup>, О. К. Шарутина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет

(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.03.2020 г.

После доработки 27.04.2020 г.

Принята к публикации 07.05.2020 г.

На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2009 г. по настоящее время, систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения арильных соединений пятивалентной сурьмы и примеры их возможного использования. Некоторые более ранние работы учтены в обзоре из-за их особой важности. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам к получению арильных соединений, например, реакциям перераспределения лигандов, замещения и окислительного присоединения. Рассмотрены реакции образования гетероциклических соединений сурьмы. Приведены сведения о биологической и каталитической активности некоторых производных сурьмы. Библиография – 318 ссылок.

*Ключевые слова:* моно-, би- и полиядерные соединения сурьмы(V), синтез, реакции окислительного присоединения, каталитическая, бактериальная и противоопухолевая активности

DOI: 10.31857/S0132344X20100011

### ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b>	579
<b>Синтез пентаарильных соединений сурьмы Ar<sub>5</sub>Sb</b>	580
<b>Производные сурьмы Ar<sub>4</sub>SbX и их реакции</b>	581
Получение соединений сурьмы Ar <sub>4</sub> SbX деарилрованием пентаарилсурьмы кислотами	581
Синтез соединений Ar <sub>4</sub> SbX из галогенидов тетраарилсурьмы	585
Синтез соединений пятивалентной сурьмы по реакции перераспределения лигандов	593
Синтез комплексных соединений сурьмы, содержащих тетраарилстибониевые катионы	595
<b>Методы синтеза и некоторые реакции производных сурьмы Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub></b>	598
Получение производных сурьмы из дигалогенидов триарилсурьмы	598
Окисление производных Ar <sub>3</sub> Sb органическими и неорганическими окислителями	609
Окислительный метод синтеза арильных производных сурьмы(V) из триарильных соединений сурьмы, кислоты HX и пероксида	615
Окислительный метод синтеза органических производных сурьмы(V) из триорганилсурьмы и орто-хинонов	619
<b>Производные сурьмы Ar<sub>2</sub>SbX<sub>3</sub>, ArSbX<sub>4</sub> и их реакции</b>	626
Окисление	627
Замещение	628
<b>Практическое применение арильных соединений сурьмы(V)</b>	636
<b>Заключение</b>	638
<b>Список литературы</b>	639

### ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес к органическим соединениям сурьмы во многом определяется растущим потенциалом их применения в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, в качестве реагентов и компонентов каталитических систем при полимеризации, в тонком органическом синтезе, в качестве антиоксидантов, и др. Сурьма в сурьмаорганических производных имеет две основ-

ные степени окисления: +3 и +5 и, соответственно, образует органические соединения сурьмы(III) и сурьмы(V). При этом производные сурьмы(III) во многих случаях имеют олигомерное или полимерное строение, что в определенной и иногда значительной степени затрудняет их изучение и применение, в то время как органические производные сурьмы(V) предлагают большее разнообразие структурных типов и, соответственно, реакционной способности. С точки зрения токсичности, соединения сурьмы(V)

менее токсичны по сравнению с органическими производными сурьмы(III). Фундаментальные исследования строения и свойств сурьмаорганических соединений дали толчок к расширению возможностей по их прикладному применению: установлены случаи нетривиального химического поведения, например обратимое связывание кислорода *o*-амидофенолятами и катехолятами сурьмы(V), способность к избирательной фиксации галогенид-анионов моно- и биядерными металлоорганическими производными сурьмы, высокая активность сурьмаорганических соединений в некоторых важных реакциях органического синтеза, значительная биохимическая активность при относительно невысокой токсичности и др. Эти обстоятельства в значительной степени определяют интерес к получению новых арильных соединений пятивалентной сурьмы и разработке методов их синтеза.

### СИНТЕЗ ПЕНТААРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ $Ar_5Sb$

В основе наиболее эффективных методов синтеза пентаарильных производных сурьмы лежат реакции с магнием- или литийорганическими реагентами. Так, пентаарильные соединения сурьмы с *n*-метилфенильными и *n*-трифторметилфенильными заместителями  $Ar_nTol_{(5-n)}Sb$  ( $n = 0-5$ :  $Ar = p-CF_3C_6H_4$ ,  $Tol = p-CH_3C_6H_4$ ):  $Tol_5Sb$  (**1**),  $ArTol_4Sb$  (**2**),  $Ar_2Tol_3Sb$  (**3**),  $Ar_3Tol_2Sb$  (**4**),  $Ar_4TolSb$  (**5**),  $Ar_5Sb$  (**6**), были синтезированы из соответствующих дигалогенидов триарилсурьмы или фторидов тетраарилсурьмы и реагентов Гриньяра или ариллития в эфире при  $-78^\circ C$  [1]. Выбор дифторидов триарилсурьмы и фторидов тетраарилсурьмы в качестве исходных соединений обуслов-

лен тем, что скорость их реакции с реактивом Гриньяра или литийорганическим производным значительно выше, чем у бромидов. По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в соединениях **2-6** имеют тригонально-бипирамидальное окружение, причем более электроотрицательные *n*-трифторметилфенильные лиганды в **2-5** избирательно занимают аксиальные положения. Найдено, что в растворе смеси соединений **1** и **6** в дейтеробензоле при  $60^\circ C$  имеет место реакция обмена лигандами и в равновесной смеси методом ЯМР  $^{13}C$ -спектроскопии были обнаружены все шесть соединений **1-6**, из которых наиболее устойчивое соединение **3**.

Другой представитель арильных производных пятивалентной сурьмы — пента(перхлорфенил)сурьма ( $C_6Cl_5$ ) $_5Sb$  (**7**) был синтезирован непосредственно из пятихлористой сурьмы и перхлорфениллития в смеси диэтилового эфира и гексана при  $-78^\circ C$  с выходом до 30% [2]. Невысокий выход целевого продукта обусловлен параллельным протеканием реакции восстановления  $Sb(V) \rightarrow Sb(III)$ . По данным РСА, атом сурьмы в молекуле **7** имеет слегка искаженную тригонально-бипирамидальную координацию.

При мольном соотношении перфторфениллития и пентахлорида сурьмы 4 : 1 реакция останавливается на стадии образования соответствующего монохлорида тетраарилсурьмы ( $C_6F_5$ ) $_4SbCl$  (**8**, 25%) [3].

Производные сурьмы несимметричного строения  $Ph_4ArSb$  (**9**) или  $Ph_3ArSbCl$  (**10**) могут быть получены из ариллития, содержащего в арильном заместителе группу *i*-Pr $_2P$ , и дихлорида трифенилсурьмы или бромида тетрафенилсурьмы (схема 1) [4].

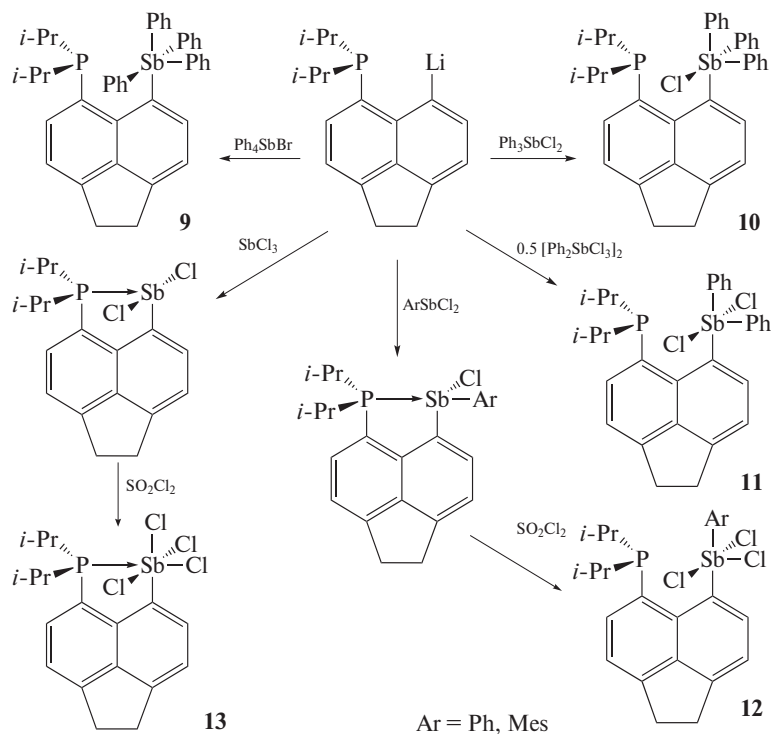


Схема 1.

При изучении реакций литийорганического производного аценафта была получена серия сурьмаорганических производных **9–13**, содержащих группировку  $\text{Ph}_{(4-n)}\text{SbCl}_n$ .

ПРОИЗВОДНЫЕ СУРЬМЫ  $\text{Ar}_4\text{SbX}$   
И ИХ РЕАКЦИИ

**Получение соединений  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  деарилацией пентаарилсурьмы кислотами.** В основе эффективного получения производных сурьмы общей формулы  $\text{Ar}_4\text{SbX}$ , где X – электроотрицательный лиганд, лежат реакции пентаарилсурьмы с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. В этом случае синтез целевого продукта происходит в одну стадию, а его выделение не является трудоемким. Таким способом получен ряд ароксидов тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4(\text{ArO})\text{Sb}$ , в которых  $\text{Ar} = 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (**14**) [5],  $2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2$  (**15**) [6];  $\text{C}_6\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_4$  (4-циклогексадиенилфенил) (**16**) [7],  $2,6\text{-Br}_2\text{-4-}i\text{-BuC}_6\text{H}_2$  (**17**) [7],  $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**18**) [7],  $2,6\text{-Br}_2\text{-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_2$  (**19**) [7],  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**20**) [8],

$\text{C}_6\text{Cl}_5$  (**21**) [8],  $2,6\text{-Br}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2$  (**22**) [9] и тетра-*n*-толилсурьмы  $\text{ToI}_4(\text{ArO})\text{Sb}$ , где  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$ , (**23**) [8],  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  (**24**) [8],  $2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**25**) [10],  $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**26**) [10],  $2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2$  (**27**) [10].

Аналогично протекают реакции пентафенилсурьмы с такими карбоновыми кислотами, как 1-адамantanкарбоновая (**28**) [11], *N*-бензоилглициновая (**29**) [12], фенилпропиоловая (**30**) [13], 4-оксибензойная (**31**) [14] и фталевая (**32**) [15].

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы и малоновой кислоты в толуоле получен кислый малонат тетрафенилсурьмы (**33**) (схема 2) [16]. В то же время реакции двухосновных карбоновых кислот (янтарной, яблочной и винной) с двумя молями пентафенилсурьмы (толуол, 48 ч) приводят к образованию биядерных производных сурьмы (**34–36**) с выходом до 98% [17]. Продуктом реакции ацетилендикарбоновой кислоты с пентафенилсурьмой (толуол, 24 ч, 23°C, мольное соотношение 1 : 2) является ацетилендикарбоксилат *бис*(тетрафенилсурьмы) (**37**) [18].

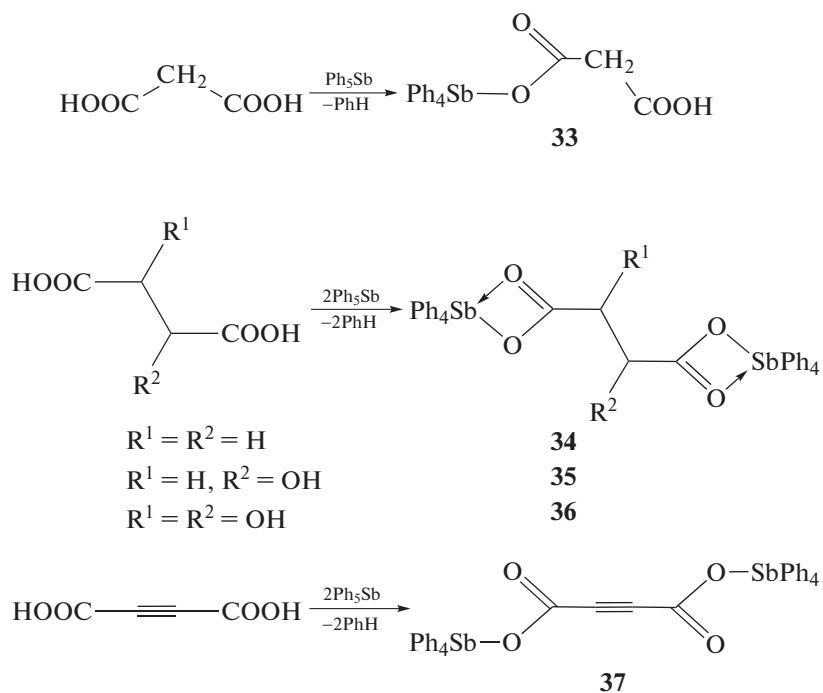


Схема 2.

Отметим реакцию сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с иодом в бензоле, в результате которой с выходом 72% был выделен сольват трииодида [ $(\mu_4\text{-сукцината})\text{гексадекафенилтетрасурьмы}$ ] с бензолом (**38**) (схема 3) [19].

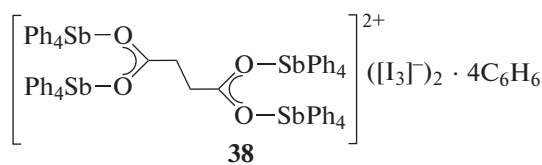


Схема 3.

Неэквивалентные атомы Sb(1) и Sb(2) в центросимметричном катионе **38** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (Sb(1,2)–O 2.347(4), 2.525(4), Sb(1,2)–C<sub>экр</sub> 2.109(7)–2.120(7) Å, 2.082(5)–2.106(7), Sb(1,2)–C<sub>акс</sub> 2.158(7), 2.121(9) Å; углы OSb(1,2)C<sub>акс</sub> 178.8(2)°,

174.5(3)°. Геометрия анионов [I<sub>3</sub>]<sup>–</sup> близка к линейной (угол I–I–I 179.41(4)°, расстояния I–I 2.880(1), 2.921(1) Å).

Особенность взаимодействия пентафенилсурьмы с тетрафторфталевой кислотой заключается в том, что даже при соотношении реагентов 1 : 1 продуктом реакции является биядерное соединение **39** (схема 4) [20].

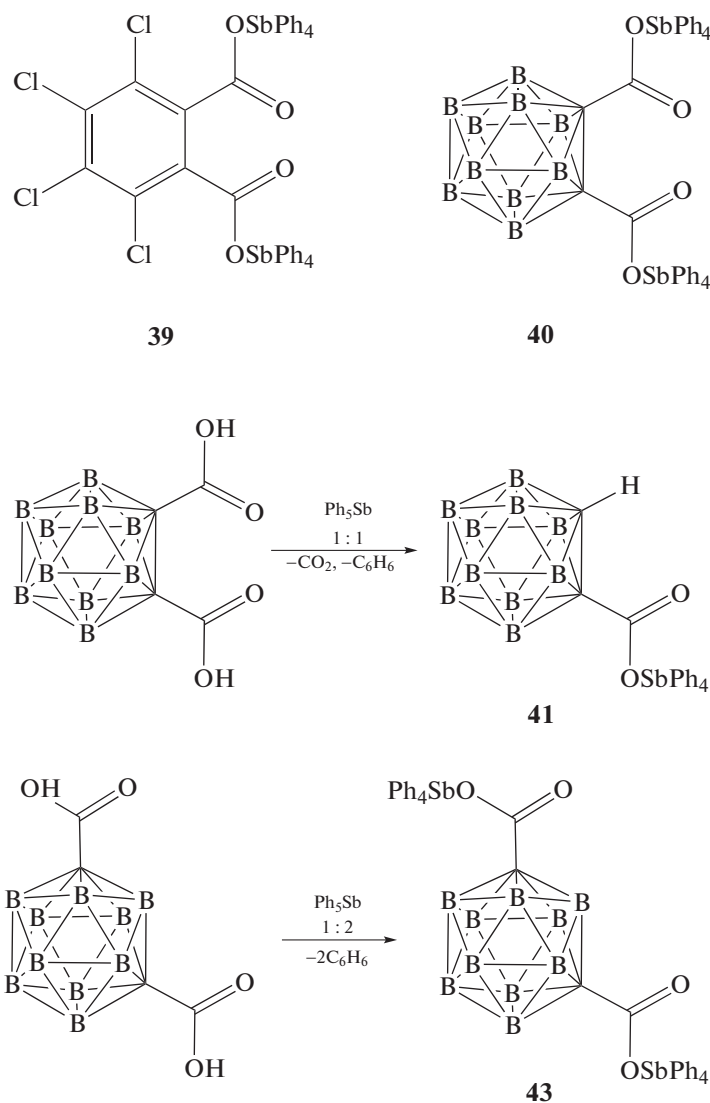


Схема 4.

Если продуктом реакции пентафенилсурьмы с карборандикарбоновой кислотой при мольном соотношении исходных реагентов 2 : 1 (толуол, 24°C, 18 ч) является биядерное производное сурьмы (**40**) (94%), то взаимодействие эквимольных количеств протекает с элиминированием углекислого газа и образованием монокарбосилата тетрафенилсурьмы (**41**) (схема 4) [21].

Отметим, что взаимодействие эквимольных количеств ацетилендикарбоновой кислоты и пентафенилсурьмы также сопровождалось элиминированием углекислого газа, при этом имело место образование пропиолата тетрафенилсурьмы (**42**), который синтезировали также из пентафенилсурьмы и пропиоловой кислоты [22].

В то же время *мета*-карборандикарбоновая кислота реагирует в растворе бензола с пентафе-

нилсурьмой независимо от соотношения исходных реагентов с образованием только биядерного дикарбоксилата (**43**) (схема 4) [23].

Показано, что взаимодействие пентафенилсурьмы с 2,4-дигидроксибензойной кислотой независимо от соотношения реагентов протекает с участием карбоксильной и *para*-гидроксильной групп и приводит к образованию 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы(V)

(**44**) (схема 5), в молекуле которого тригонально-бипирамидальная координация двух атомов сурьмы искажена в разной степени [24]. Установлено, что в реакции пентафенилсурьмы с 2,5- и 2,6-дигидроксибензойными кислотами участвуют только карбоксильные группы, продуктами являются 2,5-дигидроксибензоат тетрафенилсурьмы (**45**) и 2,6-дигидроксибензоат тетрафенилсурьмы (**46**) соответственно (схема 5) [25]:

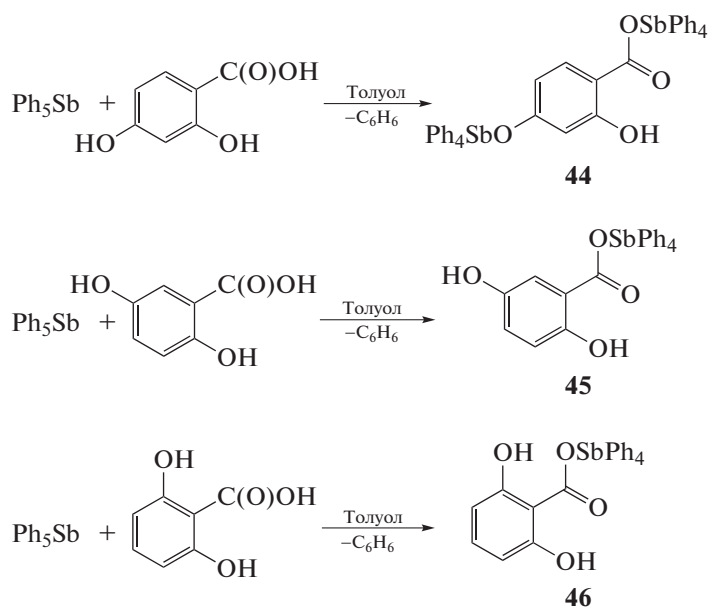


Схема 5.

2,3-Дигидроксибензойная кислота при взаимодействии с пентафенилсурьмой проявляет свойства дигидроксибензола, при этом карбоксильная группа остается инертной даже при нагревании реакционной смеси, содержащей избыток пента-

фенилсурьмы. Единственным продуктом реакции является ионный комплекс (**47**) – 2-карбоксикатехолатотетрафенилстиботата(V) тетрафенилстибония, – в анионе которого присутствует пятичленный металлоцикл (схема 6).

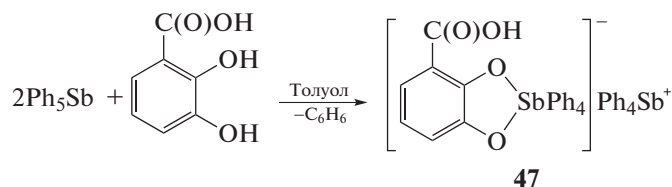


Схема 6.

Оксиматы тетрафенилсурьмы  $Ph_4SbON=CHR$  ( $R = C_6H_4(OH-2)$  (**48**) [26],  $C_6H_4(Br-2)$  (**49**) [27],  $C_6H_4(NO_2-2)$  (**50**) [27],  $C_4H_3S$  (**51**) [27]), в которых координационное число (КЧ) центрального атома увеличивается до шести вследствие дополнительной координации атома азота оксимного лиганда с атомом Sb, синтезированы из эквимолярных количеств пентафенилсурьмы и оксима в растворе ароматического углеводорода (24 ч, 20°C) [26, 27].

В аналогичных условиях пента-*para*-толилсурьма реагирует с 4-диметиламинобензальдоксимом с образованием оксимата тетра-*para*-толилсурьмы ( $4-MeC_6H_4$ )<sub>4</sub>SbON=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-4 (**52**) [28].

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 1,2-дифенилэтандиокусимом или 1,2-дифенил(1-окси)этаноксимом-2 независимо от соотношения исходных реагентов в толуоле синтезированы 1,2-дифенилэтандиокуксимат *бис*(тетрафенилсурьмы)

(53) в виде сольвата с толуолом и 1,2-дифенил(1-окси)-этаноксимат-2 тетрафенилсурьмы (54) (схема 7) [29].

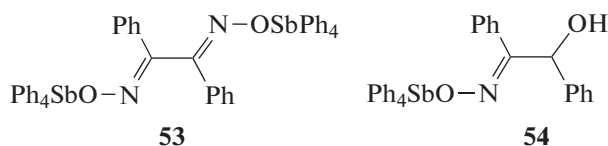


Схема 7.

Показано, что взаимодействие диоксима метиленидициклопентанона-2,2' с пентафенилсурьмой в жестких условиях (90°C, 5 ч) при мольном соотношении исходных реагентов 1 : 2 соответственно приводит к образованию макроциклического сурьмаорганического соединения – бис-μ-[(метиленидициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] (55), в молекулах которого симметричные диоксимные радикалы чередуются со структурными блоками трифенилсурьмы (схема 8) [30].

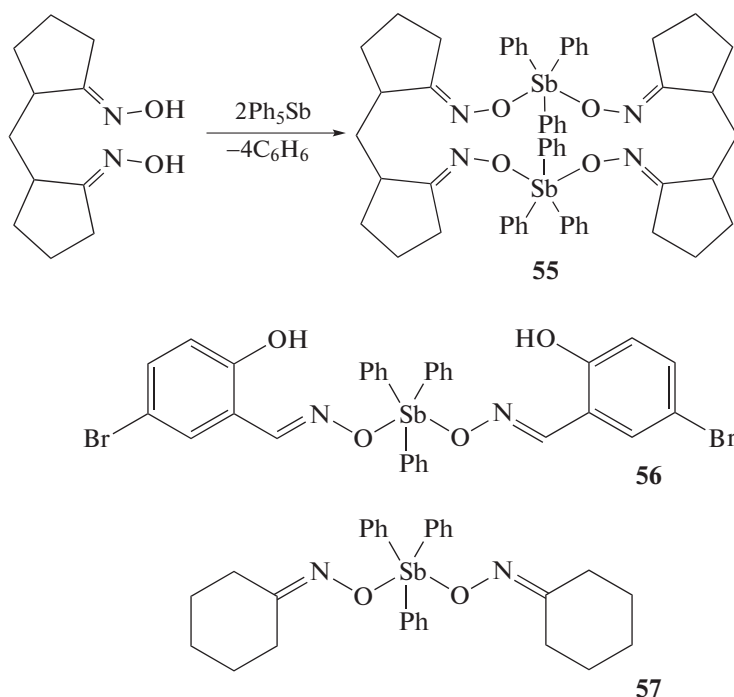


Схема 8.

В центросимметричном соединении 55 атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с 2-гидрокси-5-бромбензальдоксимом и циклогексанонноксимом (толуол, 90–100°C, 1–5 ч) приводит к образованию соответствующих диоксиматов трифенилсурьмы (56) и (57) (схема 8) наряду с оксиматами тетрафенилсурьмы (до 10%) [31].

Реакция эквимольных количеств пента-*пара*-толилсурьмы с бромистоводородной кислотой приводит к образованию бромиды тетра(*пара*-толил)сурьмы (58) [32]. В некоторых случаях галогениды тетраарилсурьмы синтезируют из пентахлорида сурьмы и ариллития в растворе эфира, например хлорид тетраakis(пентафторфенил)сурьмы (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>SbCl (59) был получен с выходом 25% [3].

Соли тетраарилсурьмы могут реагировать с избыточным количеством кислоты в реакционной

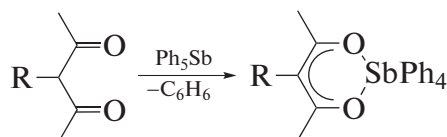
смеси. Так, ацетат и нитрат тетрафенилсурьмы с эквимольными количествами уксусной и азотной кислот образуют соответственно аддукты Ph<sub>4</sub>SbOC(O)CH<sub>3</sub> · CH<sub>3</sub>C(O)OH (60) и Ph<sub>4</sub>SbONO<sub>2</sub> · HNO<sub>3</sub> (61) [33].

Реакции пентафенилсурьмы с комплексными кислотами изучены на единичных примерах. Так, взаимодействием пентафенилсурьмы с золотохлористоводородной и гексахлороплатиноводородной кислотами в бензоле получены соответственно тетрахлороаурат тетрафенилсурьмы (62) [34, 35] и гексахлороплатинат бис(тетрафенилсурьмы) (63) [34]. При проведении последней реакции в растворе диметилсульфоксида (DMSO) из реакционной смеси были выделены желтые кристаллы комплекса [Ph<sub>4</sub>Sb(DMSO-O)][PtCl<sub>5</sub>(DMSO-S)] (64) [36].

Первые γ-алкилацетилацетонаты тетрафенилсурьмы (65–68), в которых атомы сурьмы имеют октаэдрическую координацию с бидентатным ацетилацетонатным лигандом, получили взаи-

модействием пентафенилсурьмы с  $\gamma$ -этилацетилацетоном,  $\gamma$ -аллилацетилацетоном,  $\gamma$ -фенил-

ацетилацетоном и  $\gamma$ -тиобутилацетилацетоном (толуол, 90°C, 10 ч) (схема 9) [37, 38].



R = Et (65), All (66), Ph (67), BuS (68)

Схема 9.

В гетероциклах  $\text{SbO}_2\text{C}_3$  длины связей  $\text{Sb}-\text{O}$  близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с октантетраоном-2,4,5,7 (мольное соотношение 2 : 1) в толуоле синтезирован биядерный хелатный комплекс  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{O})-(\text{O})\text{CCH}(\text{Me})\text{CO}]\text{SbPh}_4$  (69) (схема 10) [39].

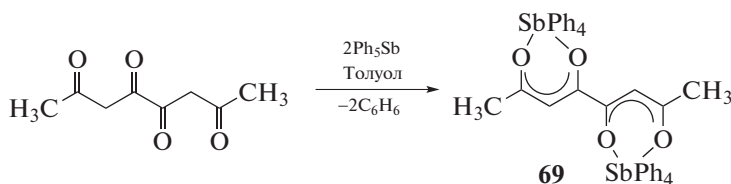


Схема 10.

**Синтез соединений  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  из галогенидов тетраарилсурьмы.** Эффективный способ синтеза производных сурьмы общей формулы  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  основан на реакции замещения атома галогена в галогениде тетраарилсурьмы на электроотрицательную группу X. Так, обработка хлорида тетраакис(пентафторфенил)сурьмы трифторметансульфоновой кислотой в ацетонитриле приводит к образованию трифлата тетраакис(пентафторфенил)сурьмы (70) (97%) [3]. Продуктом взаимодействия золотохлористоводородной кислоты с хлоридом тетрафенилстибония в ацетоне является  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{AuCl}_4]^-$  (62)

[34]. Если взаимодействие хлорида тетра-*para*-толилстибония с гидратом золотохлористоводородной кислоты в ацетоне приводило к образованию тетрахлораурата тетра-*para*-толилсурьмы  $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}]^+[\text{AuCl}_4]^-$  (71), то в ацетон-толуольном растворе направление реакции менялось. После испарения растворителя наблюдалось образование кристаллов темно-коричневого цвета, состоящих, по данным РСА, из тетраэдрических тетра-*n*-толилстибониевых катионов и плоскоквадратных анионов  $[(p\text{-Tol})\text{AuCl}_3]^-$  (72) (схема 11) [35].

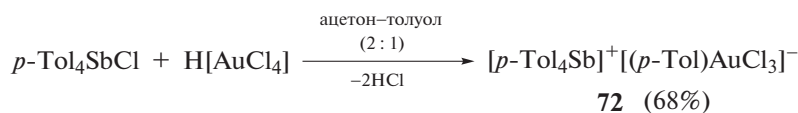


Схема 11.

Анионы  $[(p\text{-Tol})\text{AuCl}_3]^-$  имеют обычное плоскоквадратное строение, длины связей ( $\text{Au}-\text{Cl}$  2.286(2)–2.389(2) Å,  $\text{Au}-\text{C}$  2.028(7) Å, углы  $\text{ClAuCl}$  89.92(9)°, 92.42(9)°, 176.68(8)°,  $\text{CAuCl}$  88.27(18)°, 89.57(18)°, 175.59(19)°). Следует отметить, что реакции аурирования протекали только в присутствии хлорида тетра-*para*-толилстибония.

Для замещения галогена в галогенидах тетраарилсурьмы часто используют соли натрия или

калия. Например, взаимодействие хлорида тетрафенилсурьмы с перренатом натрия или хлоратом калия приводит к образованию с высокими выходами перрената тетрафенилсурьмы (73) и хлората тетрафенилсурьмы (74) соответственно [40].

Подобным образом были синтезированы трифлаты тетраарилсурьмы – эффективные катализаторы реакции циклоприсоединения оксиранов к изоцианатам [41].

Продуктом взаимодействия динатриевой соли 4-гидроксibenзойной кислоты с бромидом тетрафенилсурьмы (молярное соотношение 1 : 2 соответственно) в толуоле является сольват ( $\mu_2$ -оксibenзоато-О,О',О")-бис-(тетрафенилсурьмы) (75) с толуолом (схема 12) [42]. Пе-

ремешивание смеси бромида тетрафенилсурьмы и метоксида натрия в метаноле в течение 72 ч в атмосфере воздуха приводит к образованию карбоната бис-(тетрафенилсурьмы) (76), кристаллизующегося из раствора в виде триклинной модификации.

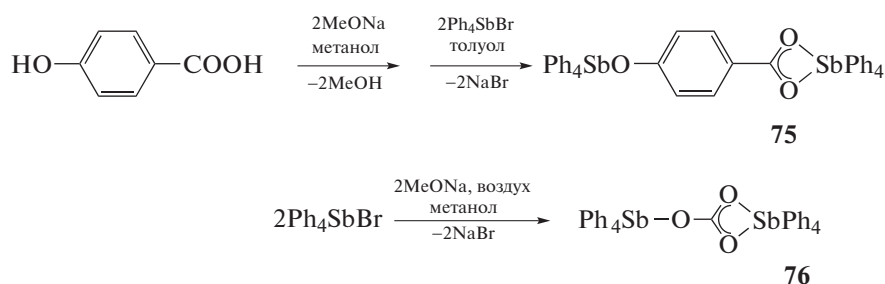


Схема 12.

Аналогично получали ряд других бис-карбоксилатов трифенилсурьмы (77–80), карбоксилатов

трифенилхлорсурьмы (81–84) и тетрафенилсурьмы (85–88) (схема 13) [43].

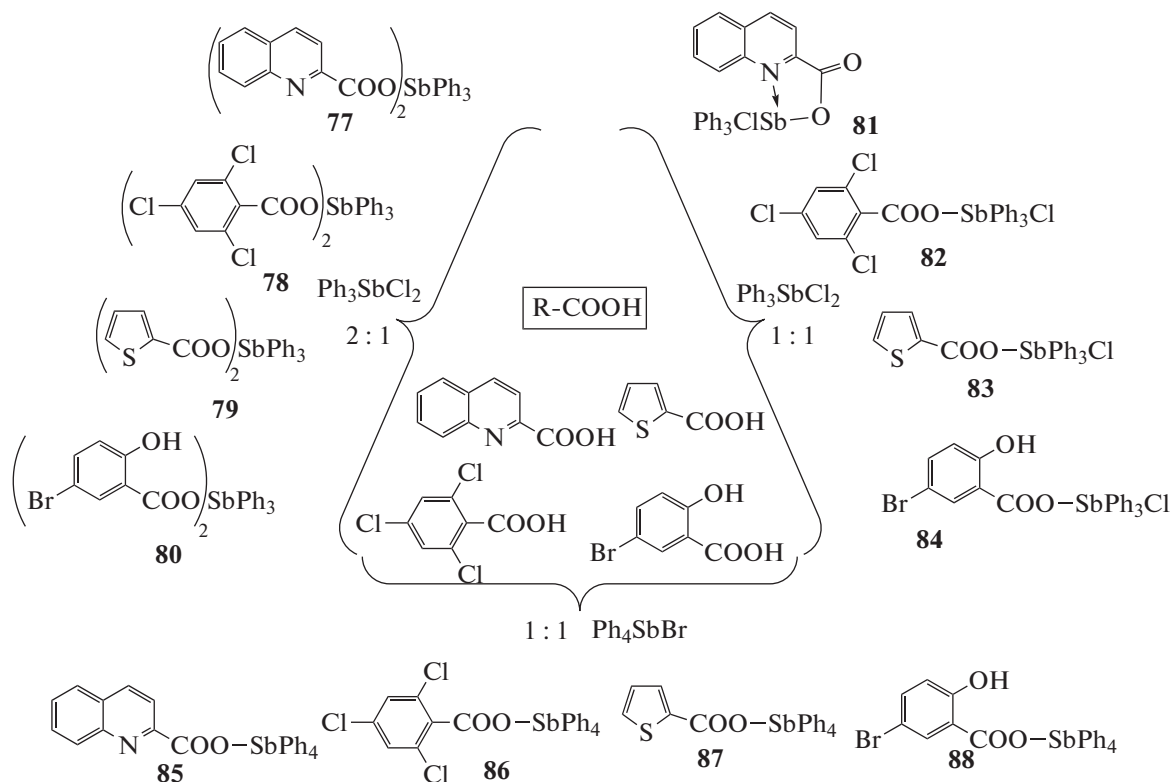


Схема 13.

Производные бис-(феноксипропионато)триарилсурьмы (89–92) с выходом 74–80% синтезировали из соответствующего дихлори-

да триарилсурьмы и калиевой соли карбоновой кислоты в метаноле (кипячение, 8 ч) (схема 14) [44].



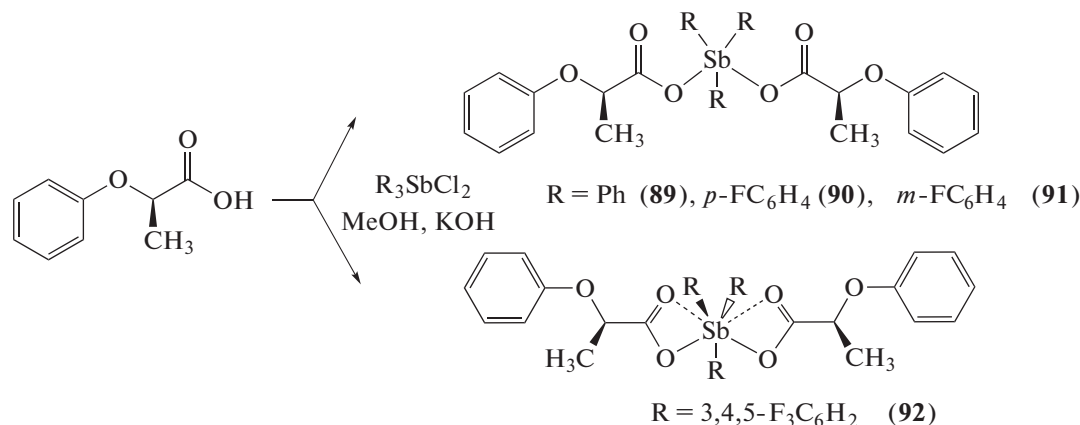
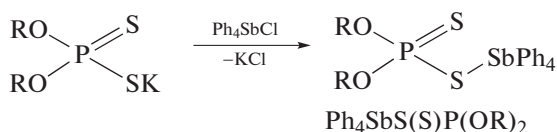


Схема 14.

Первые производные тетраарилсурьмы с О,О-диалкилдитиофосфатными заместителями, способными проявлять структурную неэквивалентность, были получены из хлорида тетрафенилсурьмы и соответствующих О,О-диалкилдитиофосфатов калия (схема 15) [45–48].



$R = \text{Et}$  (**93**),  $\text{Pr}$  (**94**),  $i\text{-Pr}$  (**95**),  $\text{Bu}$  (**96**),  $i\text{-Bu}$  (**97**)

Схема 15.

Показано, что атомы сурьмы в молекулах  $\text{Ph}_4\text{SbS}(\text{S})\text{P}(\text{OR})_2$  (**93–97**) имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с аксиально расположенными О,О-диалкилдитиофосфатными лигандами, при этом основные структурные характеристики молекул близки между собой.

В (**94**) атом сурьмы имеет координацию искаженного октаэдра с атомами серы и углерода в экваториальной плоскости [48]. В молекулах комплекса дипропилдитиофосфатный лиганд обнаруживает анизобидентатный характер координации, так как одна из связей  $\text{Sb}-\text{S}$  (3.006 Å) заметно короче другой (3.557 Å), поэтому можно сделать вывод, что геометрия координационного полиэдра атома сурьмы в указанных комплексах чувствительна даже к небольшим изменениям в структуре серосодержащих лигандов.

Реакция бромиды тетрафенилсурьмы с натриевыми солями тетракетонов независимо от мольного соотношения реагентов приводит к образованию с выходом до 76% биядерных хелатных комплексов общей формулы  $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{R})\text{CHC}(\text{O})-(\text{O})\text{CCH}(\text{R})\text{CO}]\text{SbPh}_4$  ( $R = \text{Et}$  (**98**);  $R = \text{tBu}$  (**99**) – аналогов комплекса **69** [49].

Карбоксилаты тетрафенилсурьмы общей формулы  $\text{ArC}(\text{O})\text{OSbPh}_4$  [ $\text{Ar} = 3\text{-F-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$  (**100**), 4-

$\text{F-2-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$  (**101**), 5- $\text{F-2-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$  (**102**)] синтезированы кипячением эквивалентных количеств бромиды тетрафенилсурьмы, карбоновой кислоты и этилата натрия в метаноле в течение 12 ч [50].

Взаимодействие бромиды тетрафенилсурьмы с трифлатом серебра в хлористом метиле приводит к образованию трифлата тетрафенилсурьмы, обработка которого такими донорами (donor) как оксид триметилфосфина или 4-метилпиридиноксид сопровождается образованием продуктов присоединения  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{donor})]^+[\text{OSO}_2\text{CF}_3]^-$  (**103** и **104**) [51].

Замещением атома хлора арильной группой в хлорксистиборане (**105**), содержащем С,О,С'-тридентатный лиганд, была получена смесь двух стереоизомеров комплексов сурьмы (**106** и **107**) (схема 16) [52].

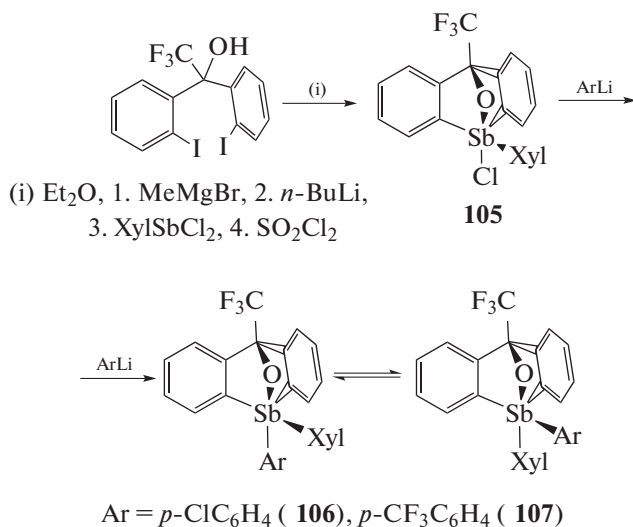


Схема 16.

Взаимодействие 1,8-дилитийнафталина с дибромидом трифенилсурьмы приводит к отщеплению одного фенильного лиганда от атома сурьмы и образованию четырехядерного комплекса

(108), который при действии гексафторфосфата таллия превращается в гексафторфосфат бис-( $\mu_2$ -нафталин-1,8-диилсурьма(V)-ртуть(II)) (109);

продуктом реакции комплекса 108 с иодидом тетрабутиламмония является бис-( $\mu_2$ -нафталин-1,8-диилдосурьма(V)-ртуть(II)) (110) (схема 17) [53].

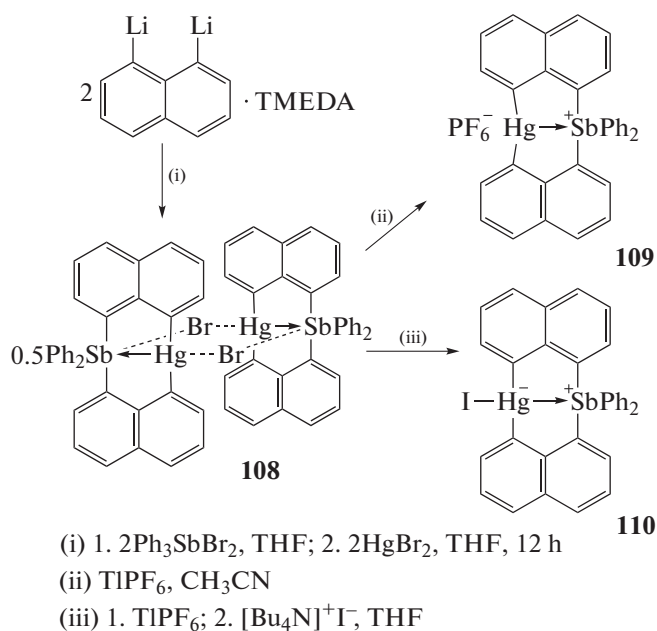


Схема 17.

Бромиды тетраарилсурьмы общей формулы  $[\text{ArSbPh}_3]^+\text{Br}^-$ , в которых  $\text{Ar} = 9$ -фенантрил (111), 1-пиренил (112), 3-периленил (113), описаны в [54]. Соединения (111–113) получены из дибромид трифенилсурьмы и литиевого производного соответствующего кон-

денсированного арена. Установлено, что (111) не является стабильным в воде, но (112 и 113) можно использовать в качестве датчиков для обнаружения фторид-анионов в водных растворах DMSO (10% объемн.) (pH 4.8) (схема 18) [54].

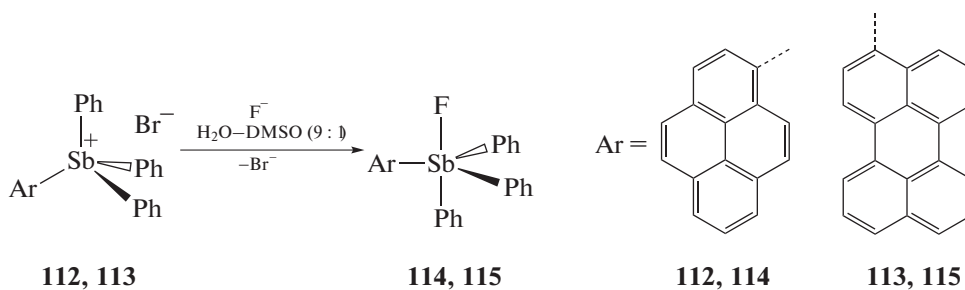


Схема 18.

Хлорид алкокситриарилсурьмы (105) при действии ариллития, содержащего потенциальный координирующий центр в арильном кольце, образует соединения шестикоордини-

рованной сурьмы (116–118) (схема 19), в которых атом кислорода и объемный 3,5-диметилфенильный лиганд расположены напротив друг друга [55].

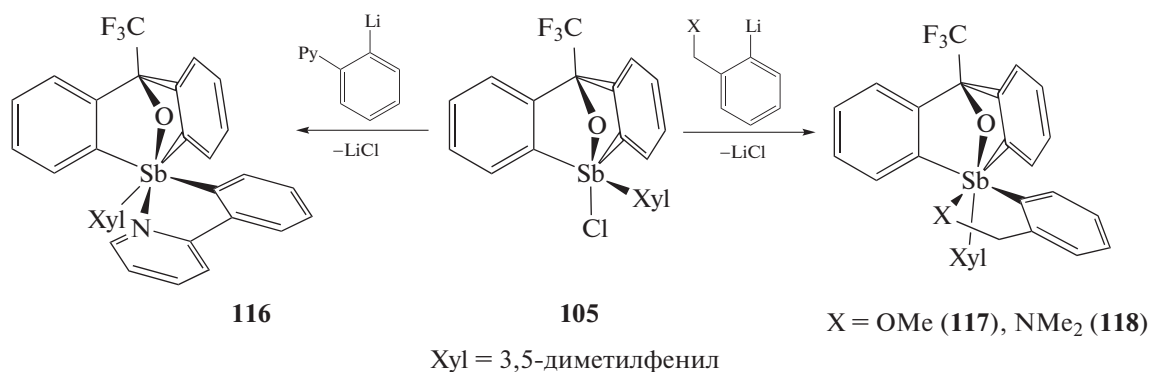


Схема 19.

В реакциях замещения могут участвовать не только галогениды тетраарилсурьмы. Так, например, при взаимодействии водорастворимого трифлата антра-

цен-9-ил-трифенилсурьмы (**119**) с растворами, содержащими фторид-анионы, образуется фторид антрацен-9-ил-трифенилсурьмы (**120**) (схема 20) [56].

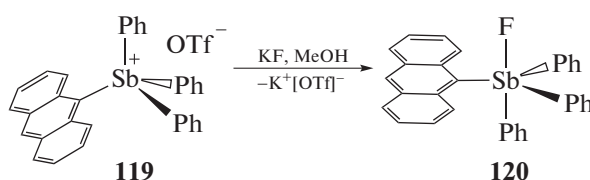


Схема 20.

Тетрафенилбораты триарил(L<sub>2</sub>PdCl)стибония (**121** и **122**) ионного строения, содержащие фрагмент L<sub>2</sub>PdCl, связанный с центральным атомом сурьмы посредством связи Sb–Pd, при

обработке фторидом тетрабутиламмония в хлористом метиле превращаются в ковалентные фториды триарил(L<sub>2</sub>PdCl)сурьмы (**123** и **124**) (схема 21) [57].

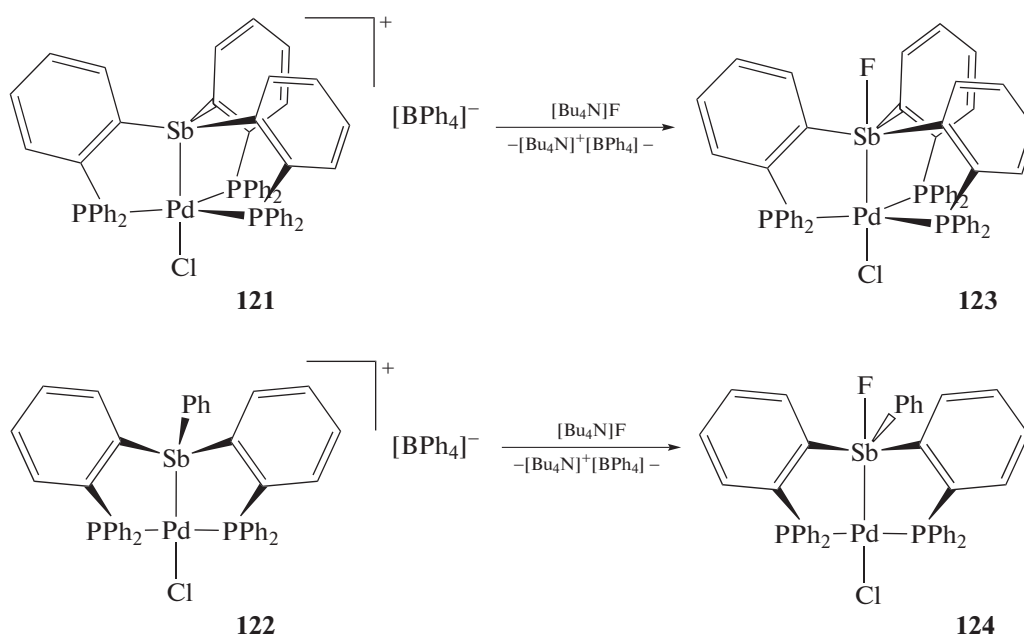
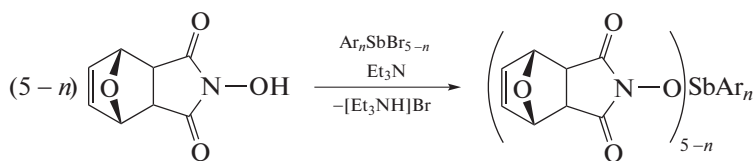


Схема 21.

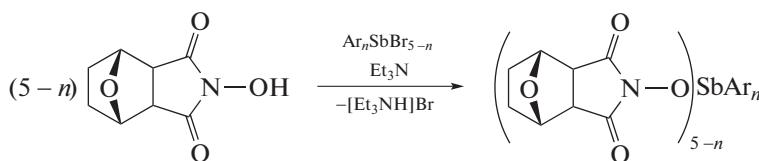
Весьма эффективным является способ синтеза производных тетраарилсурьмы  $Ar_4SbX$ , основанный на реакции галогенида тетраарилсурьмы с соединениями, содержащими активный атом водорода, в присутствии амина. Так были полу-

чены производные сурьмы  $Ar_4SbL$  и  $Ar_3SbL_2$  (**125–139**), где LH – N-гидроксигексагидро-4,7-эпоксизоиндол-1,3-дион, N-гидрокси-3',4,7,7'-тетрагидро-4,7-эпоксизоиндол-1,3-дион (схема 22) [58].



$n = 3$  Ar = Ph (**125**), *p*-Tol (**126**), *m*-Tol (**127**),  
*o*-Tol (**128**), *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**129**)

$n = 4$  Ar = Ph (**130**), *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**131**)



$n = 3$  Ar = Ph (**132**), *p*-Tol (**133**), *m*-Tol (**134**),  
*o*-Tol (**135**), *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**136**), *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**137**)

$n = 4$  Ar = Ph (**138**), *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**139**)

Схема 22.

По аналогичной схеме (схема 23) были синтезированы сурьмаорганические производные ари-

лгидроксамовых кислот (Ar = *p*-Tol (**140**), Ph (**141**)) [59].

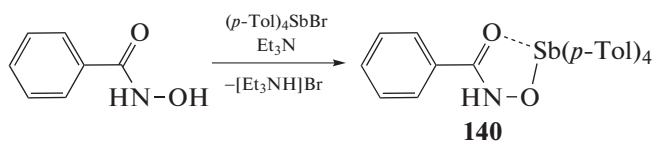
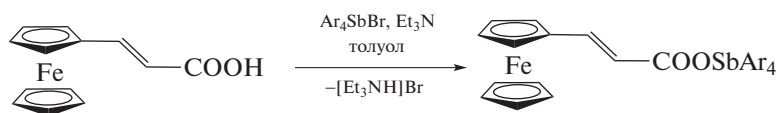


Схема 23.

Серия ферроценилакрилатов тетраарилсурьмы  $C_5H_5FeC_5H_4CH=CHC(O)OSbAr_4$  (Ar = Ph (**142**), *p*-Tol (**143**), *m*-Tol (**144**), *o*-Tol (**145**), *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**146**)) была синтезирована добавлением раствора

3-ферроценилакриловой кислоты в триэтиламин к суспензии бромид тетраарилсурьмы в толуоле (схема 24) [60].



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**142**), *p*-Tol (**143**), *m*-Tol (**144**),  
*o*-Tol (**145**), *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**146**)

Схема 24.

В молекуле фенильного производного (**142**) отношение  $d(\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C})/d(\text{Sb}-\text{O})$  близко к 1 ( $2.400 \text{ \AA}/2.269 \text{ \AA} = 1.06$ ), т.е. карбоксилатный лиганд является бидентатным. Вследствие этого координация атома сурьмы в (**142**) становится искаженной октаэдрической. В экваториальной плоскости находятся два атома углерода фенильных групп и два атома кислорода карбоксигруппы, аксиальные положения занимают атомы углерода двух других фенильных заместителей.

Найдено, что хлорид или бромид тетрафенилсурьмы реагируют при  $180^\circ\text{C}$  с карбамидом с образованием цианамид тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbNCN}$  (**147**) с выходом 52%. По данным РСА, центральный атома сурьмы находится в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении с цианамидной и фенильной группами в аксиальных положениях ( $\text{CSbN } 177.76(7)^\circ$ ,  $\text{Sb}-\text{C } 2.107(2)-2.167.2$ ,  $\text{Sb}-\text{N } 2.3383(18) \text{ \AA}$ ) [61]. Подобная реакция дибромид трифенилсурьмы с мочевиной при  $155^\circ\text{C}$  приводила к образованию соединения сурьмы  $(\text{OCN})\text{Ph}_3\text{SbOSbPh}_3(\text{NCO})$  (**148**),

который был закристаллизован из диоксиана (угол  $\text{SbOSb } 146.2^\circ$ ).

Сурьмасодержащие соединения ионного типа  $[\text{Ar}_4\text{Sb}]^+[\text{X}]^-$  могут быть синтезированы из галогенида тетраарилсурьмы и комплексной соли переходного металла. Например, комплекс  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (**149**) был получен из хлорида тетра(*para*-толил)сурьмы и дицианоаурата калия в воде с выходом 83% [62]. Длины связей  $\text{Au}-\text{C}$  в (**149**) составляют  $1.94(7)-2.00(6) \text{ \AA}$ , что меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и углерода ( $2.11 \text{ \AA}$ ) [63].

Установлено, что при растворении дигидрата гексахлороосмата(IV) натрия и хлоридов тетрафенил- или тетра(*para*-толил)стибония (мольное соотношение 2 : 1) в диметилсульфоксиде и последующем медленном испарении растворителя образуются устойчивые на воздухе зеленые кристаллы комплексов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+[\text{OsCl}_6]^{2-}$  (**150**) и  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]_2^+[\text{OsCl}_6]^{2-}$  (**151**) (схема 25) [64].

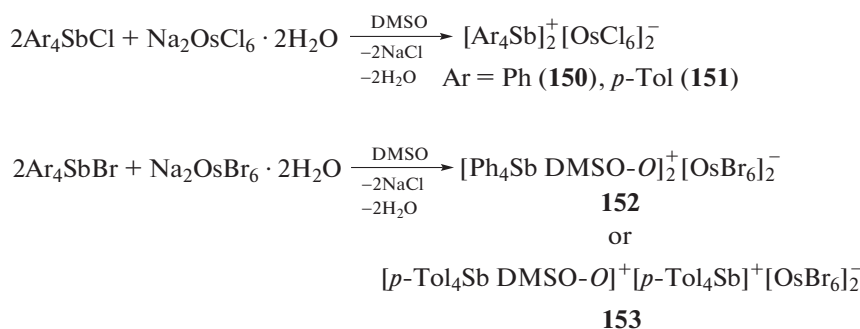


Схема 25.

По данным РСА, кристаллы комплексов (**150**) и (**151**) состоят из тетраэдрических катионов тетраарилстибония и октаэдрических гексахлороосмат-анионов. Подобные реакции между бромиды тетрафенил- и тетра-*n*-толилсурьмы и гексабромосматом натрия привели к образованию комплексов (**152** и **153**) ионного типа (схема 25), однако в этих случаях молекулы растворителя входят в координационную сферу тетраарилстибониевого катиона, в результате чего КЧ атома сурьмы увеличивается до 5 с учетом O-связанной молекулы диметилсульфоксида [65]. Анионы  $[\text{OsHal}_6]^{2-}$  (Hal = Cl, Br) в реакциях с галогенидами тетраарилстибония в растворе DMSO кинетически инертны и не вступают в дальнейшие реакции внутрисферного лигандного обмена.

Хлорид тетрафенилсурьмы в растворе диметилсульфоксида реагирует с гидратом трихлорида рутения с образованием *транс-бис*-(диметилсульфоксидо)тетрахлорорутената (диметилсульфоксидо)тетрафенилсурьмы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})]^+$

$[\text{RuCl}_4(\text{DMSO-S})_2]^-$  (**154**) [66]. Атомы сурьмы в катионе имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода DMSO в аксиальном положении ( $\text{Sb}-\text{O } 2.633(15)$ ,  $\text{Sb}-\text{C } 2.094(15)-2.146(15) \text{ \AA}$ ,  $\text{CSbO } 178.54(16)^\circ$ ). В октаэдрических анионах комплекса  $[\text{транс-RuCl}_4(\text{DMSO-S})_2]^-$  лиганды DMSO координируются на атом металла атомом серы ( $\text{Ru}-\text{S } 2.349(3)$ ,  $\text{Ru}-\text{Cl } 2.353(5)$ ,  $2.355(3)$  и  $2.332(3)$ ,  $2.344(6)$ ,  $2.336(4)-2.353(3) \text{ \AA}$  соответственно), углы  $\text{SRuS}$  и *транс*- $\text{ClRuCl}$  составляют  $180^\circ$ .

Комплексы иридия аналогичного строения  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})]^+[\text{IrCl}_4(\text{DMSO-S})_2]^-$  (**155**) и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{IrX}_4(\text{DMSO-S})_2\text{-транс}]^-$  (X = Br (**156**); X = Cl, (**157**)) были получены из галогенида тетрафенилсурьмы и гексахлоро-, гексабромоиридата натрия в диметилсульфоксиде [67]. В продуктах реакции бромид тетра(*para*-толил)сурьмы с гексабромоиридатом натрия в DMSO был также обнаружен комплекс  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO-O})]^+[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^+[\text{IrBr}_6]^{2-}$  (**158**). При быстром удалении растворителя

образуются темно-синие кристаллы комплекса (**158**), анионы которого не содержат координированных молекул диметилсульфоксида (3 ч, 50°) [68]. Однако при медленном испарении растворителя

(480 ч) наблюдается образование желто-коричневых кристаллов комплекса  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-O)]^+[\text{IrBr}_4(\text{DMSO}-S)_2\text{-транс}]^-$  (**159**) (схема 26).

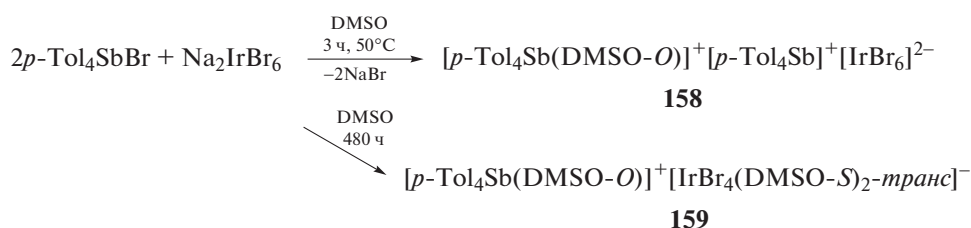


Схема 26.

Отметим, что анион  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$  менее устойчив в растворе DMSO, чем  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ , так как в случае комплексов осмия даже медленное испарение растворителя не приводило к реакциям восстановления и внутрисферного замещения в анионах.

В то же время взаимодействие бромида тетра-*para*-толилстибония и гексабромородиата(III) натрия в DMSO приводило к образованию красно-коричневых кристаллов комплекса  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-O)]_2^+ [\text{RhBr}_4(\text{DMSO}-S)_2\text{-транс}]^- [\text{RhBr}_4(\text{DMSO}-S)_2\text{-цис}]^-$  (**160**) (схема 27) [69].

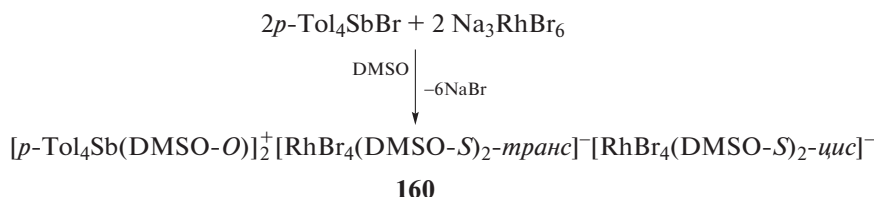


Схема 27.

Изомерные октаэдрические анионы  $[\text{RhBr}_4(\text{DMSO}-S)_2\text{-транс}]^-$  и  $[\text{RhBr}_4(\text{DMSO}-S)_2\text{-цис}]^-$  в **160** различаются расположением *S*-координированных молекул DMSO.

Первые диметилсульфоксидные комплексы палладия были получены путем растворения

$\text{PdCl}_2$  в DMSO [70]. Ионные комплексы с сурьма-содержащими катионами и моноядерными анионами  $[\text{PdHal}_3(\text{DMSO}-S)]^-$  (**161** и **162**) могут быть синтезированы непосредственным взаимодействием галогенидов тетраарилсурьмы с галогенидами палладия в DMSO (схема 28) [71, 72].

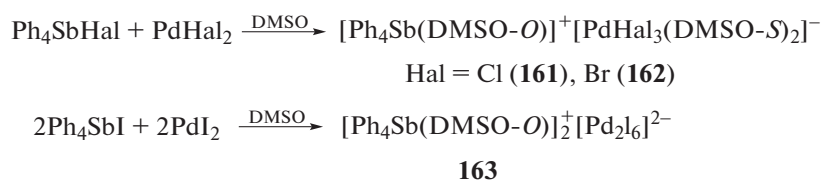


Схема 28.

По данным РСА, координационный полиэдр атома палладия в анионах  $[\text{PdHal}_3(\text{DMSO}-S)]^-$  представляет собой искаженный квадрат, молекулы DMSO координируются на атом палладия атомом серы, валентные углы незначительно отличаются от теоретических значений.

Комплекс с биядерным анионом  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO}-O)]_2^+ [\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$  (**163**) является продуктом реакции диодида палладия с иодидом тетрафенилстибония (схема 28) [73]. По данным РСА, в биядерных анионах  $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$  координация атомов палладия плоско-квадратная, атомы палладия связаны друг с

другом посредством двух  $\mu_2$ -мостиковых атомов иода. Связи Pd–I<sub>терм.</sub> (2.5836(8)–2.6093(4) Å) практически совпадают с расстояниями Pd–I<sub>мост.</sub> (2.5875(5)–2.6129(3) Å).

Известно, что термическое разложение галогенидов тетрафенилстибония в отсутствие растворителя протекает при 250°C по схеме реакции восста-

новительного элиминирования с образованием трифенилстибина и галоидбензола [74]. Однако в присутствии K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] восстановление Sb(V) → Sb(III) осуществляется в растворе DMSO при комнатной температуре, при этом имеет место образование нейтрального смешанолигандного комплекса (Ph<sub>3</sub>Sb)(DMSO-*S*)Pt(Cl<sub>2</sub>-*цис*) (**164**) (схема 29) [75].

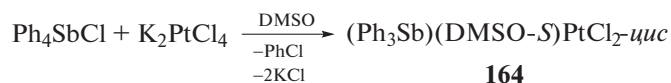


Схема 29.

Как следует из данных РСА, комплекс **164** имеет характерное для соединений Pt(II) плоско-квадратное строение, в координационной сфере центрального атома, наряду с двумя *цис*-хлоролигандами, присутствуют S-координированная молекула DMSO и молекула трифенилстибина [75]. *Транс*-углы ClPtS 177.96(4)°–178.01(6)°, *цис*-SPtSb 90.75(4)°, SPtCl(1) 90.24(6)°, SbPtCl 88.36(4)°, ClPtCl 90.71(6)°. Длина связи Pt–Sb (2.5118(4) Å) меньше суммы ковалентных радиусов атомов платины и сурьмы (2.78 Å) [63]. Подобные соединения фосфора (Ph<sub>3</sub>P)(DMSO-*S*)PtCl<sub>2</sub>-*цис* (**165**) и (Ph<sub>3</sub>P)(SOEt<sub>2</sub>-*S*)PtCl<sub>2</sub>-*цис* (**166**) образуются из хлорида 2-бутенил-*бис*-(трифенилфосфония) и гексахлороплатиновой кислоты в присутствии

диметил- или диэтилсульфоксида в ацетонитриле [76].

Для получения гексабромоплатината тетрафенилсурьмы [Ph<sub>4</sub>Sb]<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (**167**) в качестве исходных соединений были использованы гексабромоплатинат калия и бромид тетрафенилсурьмы [77]. По данным РСА, кристалл комплекса состоит из тетраэдрических стибиониевых катионов и октаэдрических анионов [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. При перекристаллизации полученного комплекса **167** из диметилсульфоксида наблюдалось внутрисферное замещение одного из атомов брома на молекулу DMSO с образованием комплекса **168** (схема 30).

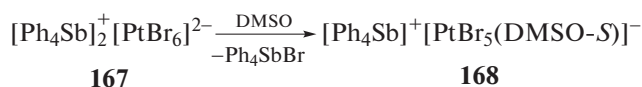


Схема 30.

По данным РСА, октаэдрические анионы [PtHal<sub>5</sub>(DMSO-*S*)]<sup>-</sup> практически не искажены.

Взаимодействием тетрахлорида циркония с хлоридом тетрафенилстибония в ацетонитриле с выходом 86% синтезирован и структурно охарактеризован гексахлороцирконат тетрафенилстибония [Ph<sub>4</sub>Sb]<sub>2</sub><sup>+</sup>[ZrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (**169**) [78].

**Синтез соединений пятивалентной сурьмы по реакции перераспределения лигандов.** Начало изучения реакций перераспределения лигандов в ряду арильных соединений пятивалентной сурьмы относится к 1974 г., когда Фергюсон и Хавли при перекристаллизации дигидроксида трифенилсурьмы

из хлороформа в атмосфере воздуха наблюдали образование карбоната *бис*-(тетрафенилсурьмы) (**76**) [79]. Очевидно, что формирование фрагмента Ph<sub>4</sub>Sb можно объяснить только обменом фенильных заместителей между атомами сурьмы.

Изучая строение производного сурьмы, полученного из дихлорида трифенилсурьмы и оксалата серебра, Соверби с Миллингоном показали, что данное соединение имеет солеобразное строение [Ph<sub>4</sub>Sb][Ph<sub>2</sub>Sb(Ox)<sub>2</sub>] (**170**), где Ox = O<sub>2</sub>CCO<sub>2</sub>, и предположили, что оно может быть получено из дихлорида трифенилсурьмы по следующей схеме (схема 31) [80].

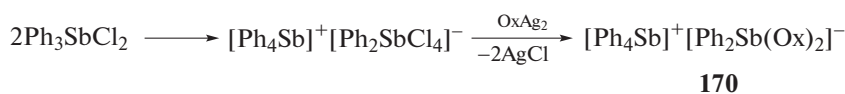
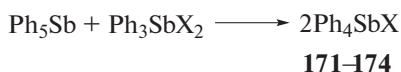


Схема 31.

Решив исследовать взаимодействие пентаарилсурьмы с производными общей формулы  $Ar_3SbX_2$ , где X – электроотрицательный лиганд, авторы [81] полагали, что будет иметь место либо образование комплексов ионного типа, либо перераспределение органических радикалов и синтез производных несимметричного строения.

Действительно было обнаружено, что пентафенилсурьма реагирует с дигалогенидами, дибензоатом и диороданидом трифенилсурьмы с образованием продуктов несимметричного строения (**171–174**) – галогенида, бензоата и роданида тетрафенилсурьмы соответственно, с выходом до 99% (схема 32).



X = Cl (**171**), Br (**172**), OC(O)Ph (**173**), SCN (**174**)

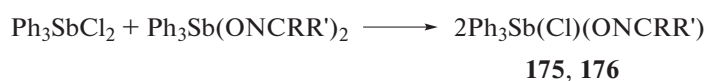
**Схема 32.**

Взаимодействие реагентов протекает в ароматическом углеводороде при комнатной температуре в течение суток.

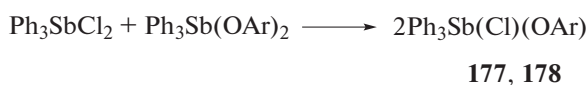
Возможность подобных реакций пентаарилсурьмы с другими производными пентавалентной сурьмы общей формулы  $Ar_3SbX_2$ , где X – электроотрицательный лиганд, установлена для диоксиматов [26], дисульфонов [82], диароксидов [9, 83] и дикарбоксилатов [11–15, 81, 84] триарилсурьмы. В зависимости от природы лиганда X исчезновение пентаарилсурьмы из реакционной смеси происходило при нагревании (90°C) через 0.25–2 ч. После удаления растворителя и перекристаллизации твердого остатка из смеси гептан–бензол выделяли единственный продукт реакции.

В продолжение этого направления исследований была изучена возможность синтеза произ-

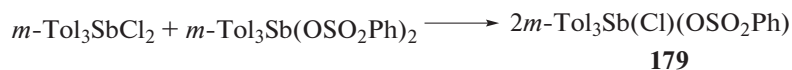
водных сурьмы несимметричного строения общей формулы  $Ph_3SbXY$  из соединений  $Ph_3SbX_2$  и  $Ph_3SbY_2$ . Установлено, что хлорооксиматы трифенилсурьмы  $Ph_3Sb(Cl)ONCMePh$  (**175**) [85] и  $Ph_3Sb(Cl)ONCHC_6H_4(OH-2)$  (**176**) [86], в которых присутствуют различные электроотрицательные заместители, также могут быть получены по реакции перераспределения лигандов (схема 33). Отметим, что хлороксиматы трифенилсурьмы (**175** и **176**) гладко фенилируются пентафенилсурьмой до оксимата тетрафенилсурьмы; вторым продуктом реакции является хлорид тетрафенилсурьмы. Подобная реакция синтеза хлороксиматов трифенилсурьмы осуществима и для *бис*-(4-нитрофеноксо)трифенилсурьмы [87], *бис*-(2,6-дихлорфеноксо)трифенилсурьмы [88] и *бис*-(бензолсульфоната) три(*мета*-толил)сурьмы (**177–179**, схема 33) [89].



R = Me, R' = Ph (**175**); R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH-2) (**176**)



Ar = OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>-4) (**177**), OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Cl<sub>2</sub>-2,6) (**178**)

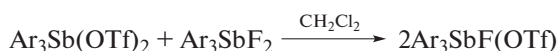


**Схема 33.**

Реакции перераспределения радикалов между дифторидом триарилсурьмы и *бис*-(трифторметансульфонатом) триарилсурьмы в растворе хлористого метилена протекает с образованием производных сурьмы (**180** и **181**) несим-

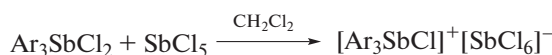
метричного строения (схема 34). Аналогичное перераспределение радикалов с образованием производных (**182** и **183**) имеет место в реакции дихлорида триарилсурьмы с пятихлористой сурьмой [90].





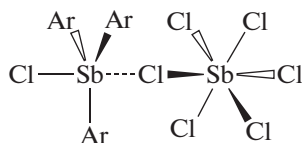
**180, 181**

Ar = Ph (**180**); Mes (**181**)

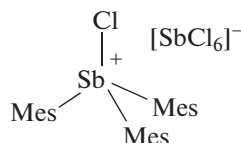


**182, 183**

Ar = Ph (**182**); Mes (**183**)



**182**



**183**

Схема 34.

По аналогичной схеме реагирует дихлорид трифенилсурьмы с *бис*-(пентахлор-) и *бис*-(пентафторароксо)трифенилсурьмой [91].

В случае взаимодействия дихлорида три(*пара*-толил)сурьмы с *бис*-(4-нитрофенокси)-три-*пара*-толилсурьмой реакция перераспределения оста-

навливается на образовании аддукта *p*-Tol<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub> · *p*-Tol<sub>3</sub>Sb(Cl)OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>-4) (**184**) [92].

**Синтез комплексных соединений сурьмы, содержащих тетраарилстибониевые катионы.** Известно, что хлорид тетрафенилсурьмы реагирует с тетрахлоридом олова в бензоле с образованием ионного комплекса (**185**) (схема 35) [34]:



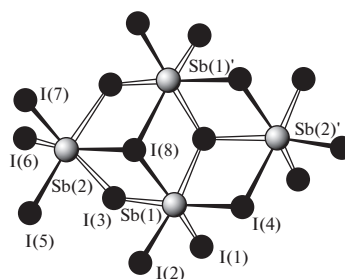
**185**



**186**

Схема 35.

В реакциях перераспределения лигандов с участием производных пентавалентной сурьмы также предполагалось промежуточное образование комплексных соединений сурьмы, например  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_4\text{SbX}_2]^-$ , которые далее превращались в производные сурьмы общей формулы  $\text{Ph}_4\text{SbX}$ . В связи с этим авторы [93], изучая взаимодействие иодида тетрафенилсурьмы с трийодидом сурьмы в ацетоне, предполагали образование подобного комплекса, однако единственным продуктом реакции являлся комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_4^+[\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (схема 35) (**186**). Реакцию проводили при комнатной температуре в растворе ацетона, при этом цвет менялся с коричневого, характерного для растворов трийодистой сурьмы, на красно-вишневый. По данным РСА, в комплексе (**186**) анионы  $[\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-}$  имеют циклическое центросимметричное строение (схема 36).

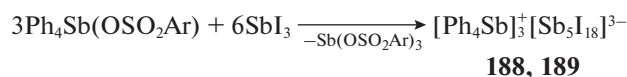


$[\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-}$

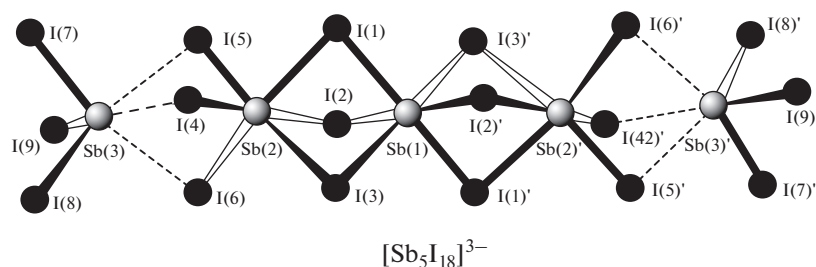
Схема 36.

По аналогичной схеме был синтезирован изоструктурный комплекс  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_4^+[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**187**) [94].

Несколько иначе протекают реакции 4-метилбензолсульфоната и 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы с трийодидом сурьмы в ацетоне (схема 37) [93].



Ar = *p*-Tol (**188**), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>-2,4) (**189**)

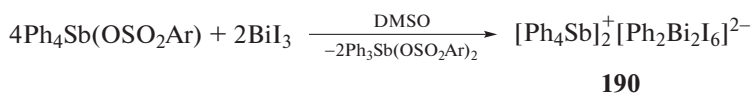


**Схема 37.**

В этом случае из реакционной смеси были выделены комплексы (**188** и **189**), состоящие из тетрафенилстибониевых катионов и анионов  $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$  (схема 37).

Реакции аренсульфонатов тетрафенилсурьмы с триоидом висмута в диметилсульфоксиде приводят к образованию смешаннолигандного

комплекса фенилтрийодовисмутата(III) тетрафенилстибония  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{I}_6]^{2-} \cdot 2\text{DMSO}$  (**190**), образованного из катионов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ , анионов  $[\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{I}_6]^{2-}$  и молекул кристаллизационного DMSO (схема 38) [95].

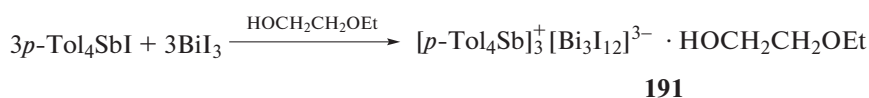


Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,5; C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH-4)(COOH-3); C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,4; *p*-Tol

**Схема 38.**

При взаимодействии эквимольных количеств иодида тетра(*пара*-толил)сурьмы с триоидом висмута в 2-этоксипропанол (схема 39)

образуется сольватный комплекс (**191**) ионного типа [96].



**Схема 39.**

Продуктом взаимодействия эквимольных количеств иодида тетра(*пара*-толил)сурьмы и триоидом висмута в растворе тетрагидрофурана являлся ионный комплекс  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})]^{2-}$  (**192**); увеличение количества иодида висмута в два раза и замена растворителя на ацетон приводит к образованию комплекса  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$  (**193**) с полимерным анионом [97].

Аналогично с образованием комплексов ионного типа реагируют с иодидом тетрафенилсурьмы диоиды ртути или кадмия. Так, взаимодействие между указанными реагентами при комнатной температуре в растворе ацетона (12 ч) сопровождается образованием сурьмаорганических производных общей формулы  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{E}_2\text{I}_6]^{2-}$  (E = Cd (**194**), Hg (**195**)) (схема 40) [98].

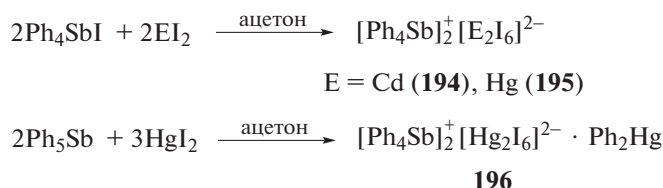


Схема 40.

Полученные соединения имеют высокую температуру плавления и хорошо растворимы в органических растворителях. Установлено, что независимо от соотношения исходных реагентов пентафенилсурьма фенилирует иодид ртути в ацетоне до комплекса  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-} \cdot \text{Ph}_2\text{Hg}$  (**196**), макси-

мальный выход которого достигается при мольном соотношении исходных реагентов 2 : 3 (схема 40).

Из продуктов реакции 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы с диiodидом ртути в ацетоне при комнатной температуре из реакционной смеси дробной перекристаллизацией были выделены кристаллы (**197**) желтого цвета (схема 41).

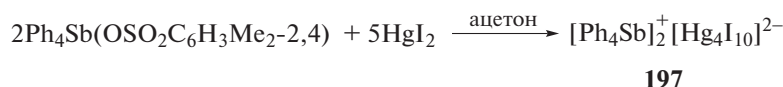


Схема 41.

Показано, что изменение мольного соотношения исходных реагентов в реакции иодида тетра(*пара*-толил)сурьмы с иодидом ртути приводит к изменению структуры ртутьсодержащего аниона комплекса при соединении [99]. Так, при проведении реакции экви-

молярных количеств иодида тетра(*пара*-толил)сурьмы и иодида ртути был получен с выходом 92% (ди- $\mu_2$ -иодо)тетраиододимеркурат *бис*[(тетра-*пара*-толил)сурьмы] (**198**) (схема 42).

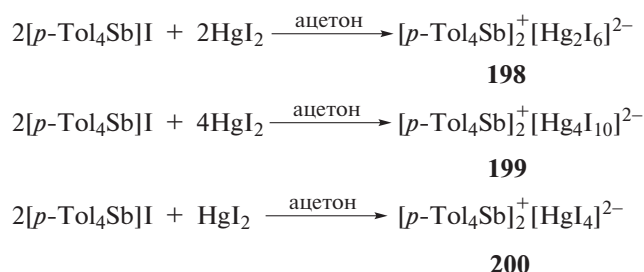


Схема 42.

Из данных РСА следует, что кристалл комплекса (**198**) состоит из тетра(*пара*-толил)стибониевых катионов и centrosymmetric биядерных анионов  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ . При увеличении концентрации иодида ртути в реакционной смеси (мольное соотношение 1 : 2 соответственно) строение ртутьсодержащего аниона в целевом продукте усложняется. Реакция протекает с образованием комплекса (**199**), представляющего собой прозрачные кристаллы желтого цвета (схема 42). Наоборот, увеличение концентрации иодида тетра(*пара*-толил)сурьмы в реакционной смеси (2 : 1 мольн.) приводит к единственному продукту (**200**) (схема 42) с мооядерным анионом — тетраиододимеркурату *бис*[(тетра(*пара*-толил)сурьмы)]. В состав кристалла комплекса (**200**), кроме двух типов кристалло-

графически независимых тетраэдрических катионов тетра(*пара*-толил)стибония, входят тетраиододимеркуратные анионы  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ .

Бромид дифенил[*бис*-( $\mu_2$ -1,8-нафталиндиилртуть)]сурьмы (**108**), в котором два нафтильных лиганда связаны между собой через атомы ртути, при действии гексафторфосфата таллия в тетрагидрофуране или фторида тетрабутиламмония превращается в комплекс (**201**) с координированной молекулой THF или во фторид (**202**) соответственно [100]. Последующее прибавление к раствору (**201**) в THF 4-диметиламинопиридина (DMAP) приводит к образованию аддукта (**203**) с тремя молекулами DMAP (схема 43).

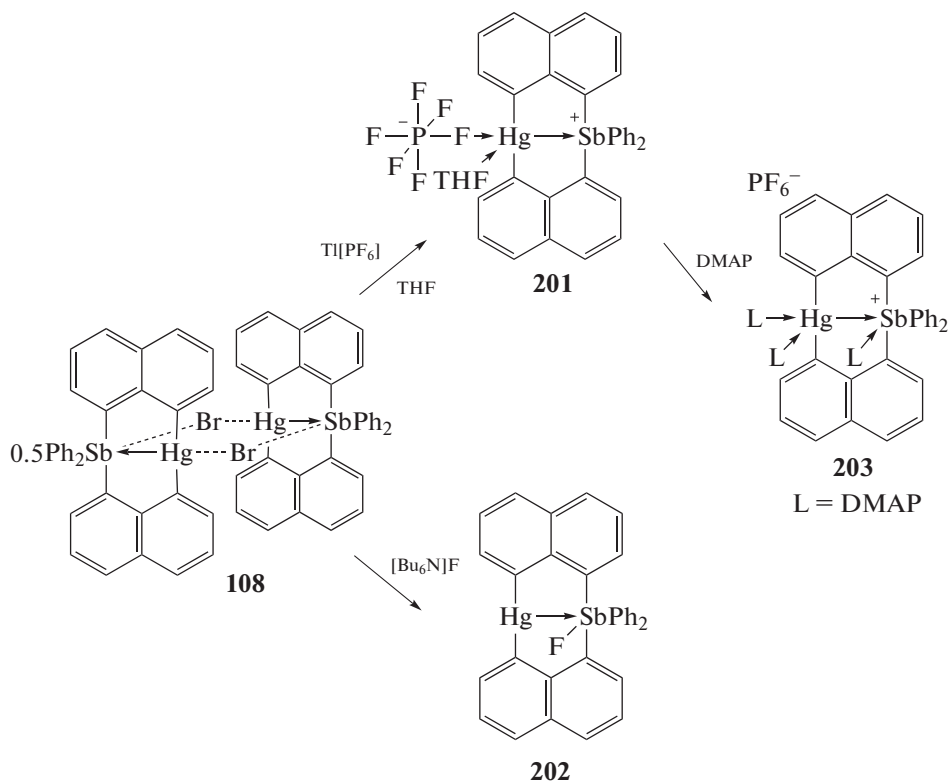


Схема 43.

#### МЕТОДЫ СИНТЕЗА И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ СУРЬМЫ $Ar_3SbX_2$

Одними из наиболее изученных арильных производных пентавалентной сурьмы являются соединения  $Ar_3SbX_2$ , где X – электроотрицательный лиганд. Существует несколько эффективных способов их получения, среди которых следует выделить реакции замещения атомов галогена на иные группы. Это прежде всего реакции дигалогенидов триарилсурьмы с натриевыми, калиевыми

или серебряными солями кислот и подобных им соединений.

**Получение производных сурьмы из дигалогенидов триарилсурьмы.** Дихлорид *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы при действии фторида натрия в водно-ацетоновом растворе практически количественно превращается в дифторид *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (**204**), представляющий собой бесцветные темнеющие на свету кристаллы (схема 44) [101].

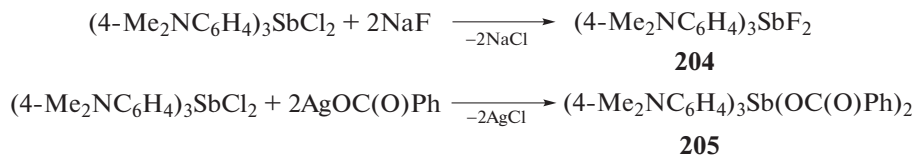


Схема 44.

Дибензоат *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (**205**) был также синтезирован по реакции обмена из бензоата серебра и дихлорида *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (схема 44).

Взаимодействием дибромид трифенилсурьмы с азидом натрия (метанол, 10 мин) получен диазид трифенилсурьмы (**206**) (72%) [102].

Показано, что реакция дихлорида трифенилсурьмы с оксимом ацетилферроцена (мольное соот-

ношение 1 : 2 соответственно) в присутствии метилата натрия в толуоле (4 ч, 110°C) приводит к образованию *бис*-(ферроценилэтаноноксимата) трифенилсурьмы (**207**). Координационный полиэдр атома сурьмы в (**207**) представляет собой тригональную бипирамиду с фенильными заместителями в экваториальных положениях и оксиматными лигандами – в аксиальных положениях (схема 45) [103].

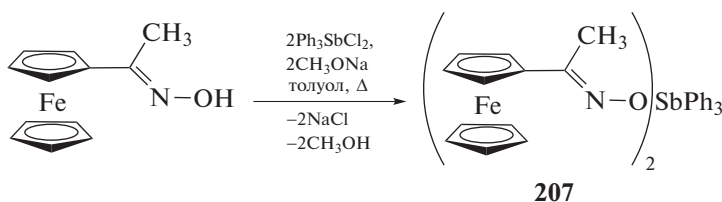


Схема 45.

К образованию этого же соединения с выходом 72% приводит реакция дибромид трифенилсурьмы с ферроценилэтаноноксимом (12 ч, тетрагидрофуран) [104].

По аналогичной схеме получали дикарбоксилаты триарилсурьмы (208–210) из дибромид триарил-

сурьмы и натриевой соли *мета*- или *пара*-ферроценилбензойной кислоты в хлороформе (схема 46) [105] и дикарбоксилаты трифенилсурьмы (211, 212) из дихлорида трифенилсурьмы и натриевой соли 2-трифторметил- и 3-трифторметилбензойной кислоты соответственно с выходом до 84% [106].

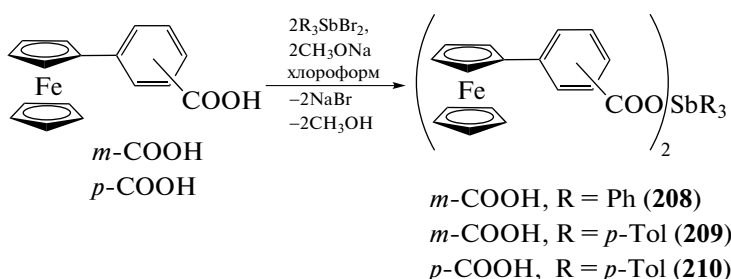


Схема 46.

В реакции дихлорида трифенилсурьмы с N-оксифталимидом и N-оксисукцинимидом (молярное соотношение 1 : 2 соответственно) присутствия основания не требуется (схема 47) [107]. Было обнару-

жено, что оба полученных соединения Ph<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub> (213, 214) являются перспективными противораковыми агентами, более активными, чем цисплатин.

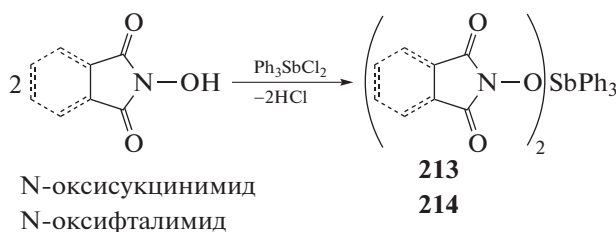


Схема 47.

Взаимодействием дихлорида трифенилсурьмы с лапахолом (LpH) получено сурьмаорганическое производное лапахола (Lp)Ph<sub>3</sub>SbOH (215) (схема 48), которое ингибировало рост клеток хронической миелогенной лейкемии [108].

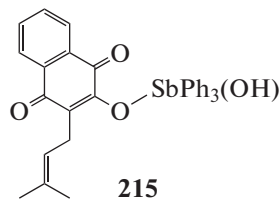


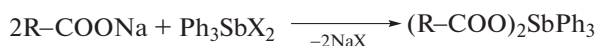
Схема 48.

Из натриевой соли 2-гидроксibenзальдоксима и дихлорида трифенилсурьмы была получена с выходом 86% *бис*-(2-гидроксibenзальдоксима)трифенилсурьма (216) [109].

Из натриевых солей 2-амино-4-хлорбензойной кислоты, 2-ацетилбензойной, 4-ацетилбензойной и дихлорида трифенилсурьмы в метаноле (0.5–3 ч, перемешивание) получены *бис*-(2-амино-4-хлорбензоато)трифенилсурьма (217) [110], *бис*-(2-ацетилбензоато)трифенилсурьма (218) и *бис*-(4-ацетилбензоато)трифенилсурьма (219), обладающие противоопухолевой активностью (схема 49) [111]. Подобным образом были синте-

зированы из 2-хлорфенилуксусной и 4-хлорфенилуксусной кислот в спирте аналогичные соединения сурьмы (**220** и **221**), однако в случае 3-хлор-

фенилуксусной кислоты из реакционной смеси было выделено лишь шестиядерное производное пятивалентной сурьмы (**222**) (схема 50) [112].



X = Cl

R = 2-NH<sub>2</sub>-4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**217**), 2-(C(O)CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**218**),  
4-(C(O)CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**219**), 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**220**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**221**),  
2-(OC(O)CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**223**), 3-(OC(O)CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**224**),  
5-NH<sub>2</sub>-2-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**225**), 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**226**)

X = Br

R = Ph (**227**), 2-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**228**), *p*-Tol (**229**), 2-NHPhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**230**),  
3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**231**), Et (**232**), 3-Py (**233**), 2-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**234**),  
4-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**235**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**236**)

Схема 49.

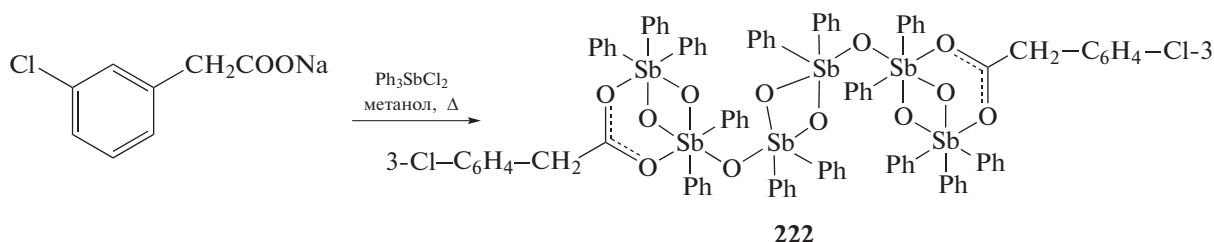
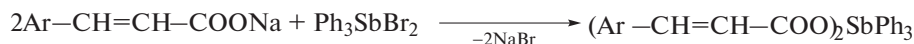


Схема 50.

Обладающие антилейшманиозной и антибактериальной активностью *in vivo*- и цитотоксичностью против макрофагов сурьмаорганические производные ацетилсалициловой (**223**) и 3-ацетоксибензойной (**224**) кислот [113] были получены по этой же схеме (в метаноле или толуоле), как и *бис*-(5-амино-2-хлорбензоато)трифенилсурьма (**225**) [114] с *бис*-(4-трифторметилбензоато)трифенилсурьмой (**226**) [115] (схема 49) и

другие дикарбоксилаты триарилсурьмы (**227**–**236**) [116].

Дикарбоксилаты триарилсурьмы (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CHCOO)<sub>2</sub>SbPh<sub>3</sub> (**237**) и (4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CHCOO)<sub>2</sub>Sb(*p*-Tol)<sub>3</sub> (**238**), обладающие антиопухолевой активностью, и их аналоги (**239**–**241**) были синтезированы с выходом до 82% из дибромидов триарилсурьмы и натриевых солей соответствующих карбоновых кислот в толуоле (схема 51) [117].



Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Ph (**237**)

Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = *p*-Tol (**238**)

Ar = 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Ph (**239**)

Ar = 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = *p*-Tol (**240**)

Ar = 4-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = *p*-Tol (**241**)

Схема 51.

Взаимодействие эквимольных количеств калиевых солей бензоилгидроксамовой и N-фе-

нилбензоилгидроксамовой кислот с дихлоридом трифенилсурьмы в смеси растворителей (мета-

нол–толуол, 1 : 1, перемешивание 0.5 ч) приводит к образованию биологически активных производных пентавалентной сурьмы – метоксида бензоил-

гидроксаматотрифенилсурьмы (**242**) и хлорида N-фенилбензоилгидроксамато-трифенилсурьмы (**243**) (схема 52) [118].

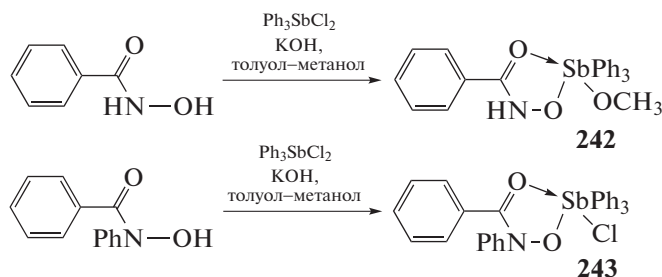


Схема 52.

Реакция 3-метокси-2,4,5-трифторбензойной кислоты и этоксида натрия в метаноле с дихлоридом трифенилсурьмы при перемешивании в течение 12 ч при комнатной температуре после перекристаллизации из смеси дихлорметан-метанол (1 : 1) позволила получить целевой продукт (3-OCH<sub>3</sub>-2,4,5-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>1</sub>COO)<sub>2</sub>SbPh<sub>3</sub> (**244**) с выходом 86% [119]. По аналогичной методике синтезировали другие дикарбоксилаты трифенилсурьмы (4-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>SbPh<sub>3</sub> (**245**) [120] и (3-F-4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>SbPh<sub>3</sub> (**246**), (4-F-2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>SbPh<sub>3</sub> (**247**), (5-F-2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>SbPh<sub>3</sub> (**248**) [121]. В кристаллах (**246** и **247**) за счет межмолекулярных С–Н...О, С–Н...F и π–π-стекинг-взаимодействий реализуются супрамолекулярные структуры.

Супрамолекулярные структуры, обусловленные наличием нескольких типов невалентных взаимодействий (С–Н...π, С–Cl...π, С–Н...Cl), присутствуют и в кристаллах двух соединений [Ph<sub>3</sub>SbL<sup>1</sup>]<sub>2</sub> (**249**) и [Ph<sub>3</sub>SbL<sup>2</sup>]<sub>2</sub> (**250**) (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> = 5-[(2-карбоксиметил)метил]амино}-4-хлорбензойная кислота, H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> = 5-[(2-карбоксиметил)метил]амино}-2-хлорбензойная кислота), синтезированные из дихлорида трифенилсурьмы, оснований Шиффа и этилата натрия и представляющие собой 24-членные макроциклы симметричного строения, содержащие по два атома сурьмы, связанных между собой мостиковыми основаниями Шиффа (схема 53) [122]:

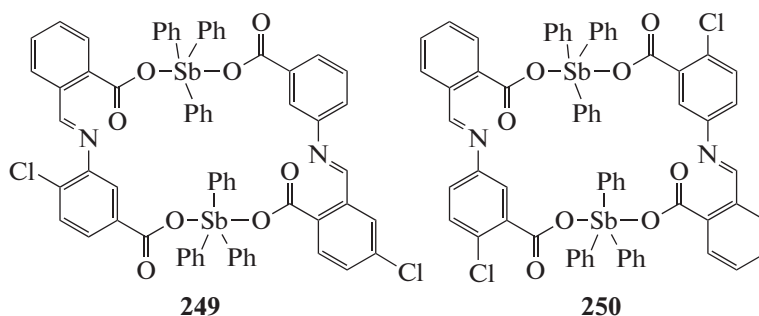


Схема 53.

Взаимодействие 2,3-дибромбутандиовой кислоты и метоксида натрия с дихлоридом трифенилсурьмы в метаноле приводит к образованию соединения сурьмы **251**, в котором два фрагмента

Ph<sub>3</sub>Sb, связанные через мостиковый остаток 2,3-дибромбутандиовой кислоты, содержат еще и терминальные метоксильные заместители (схема 54) [123].

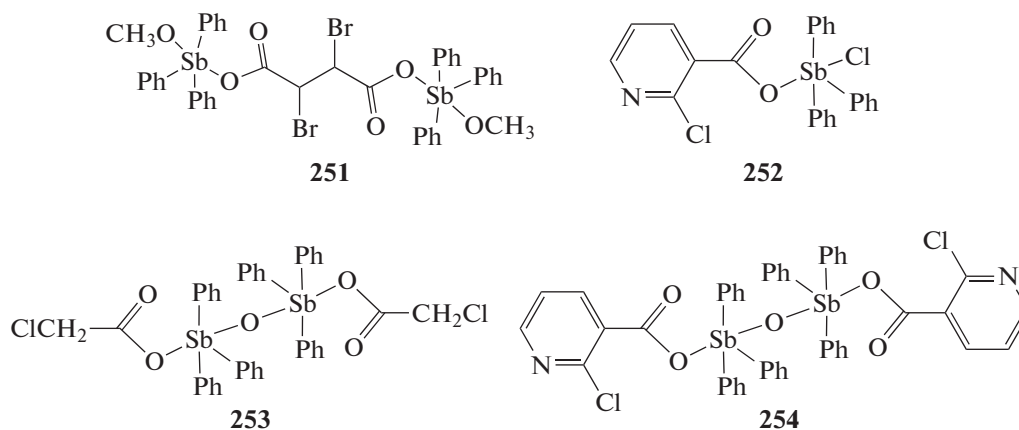


Схема 54.

Производное сурьмы несимметричного строения — хлоридо(2-хлорникотинато)трифенилсурьму (**252**) можно получить кипячением (8 ч) смеси эквимольных количеств 2-хлорникотиновой кислоты, метоксида натрия и дихлорида трифенилсурьмы в толуоле [124]. Атом сурьмы в кристалле (**252**) имеет идеальную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом хлора и карбоксилатным лигандом в аксиальных положениях. Серия бромоксиматов трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Br})(\text{ON}=\text{CRR}')$  была получена по аналогичной схеме с использованием дибромида трифенилсурьмы, оксима и метилата натрия, смесь которых перемешивали в растворе хлористого метилена 10–12 ч [125]. По аналогичной реакции из оксо-бис[(хлоро)трифенилсурьмы], метоксида натрия и хлоруксусной или 2-хлорпиридил-3-

карбоновой кислоты в толуоле (24 ч,  $T_{\text{комн}}$ ) синтезированы с выходом до 85% оксо-бис[(хлорацето)трифенилсурьма] (**253**) [126] и оксо-бис[(2-хлорпиридинкарбоксилато)трифенилсурьма] (**254**) соответственно (схема 54) [127]. Атомы сурьмы в (**253** и **254**) имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию с карбоксильным лигандом и мостиковым атомом кислорода в аксиальных положениях.

По этой же схеме из дихлоридов триарилсурьмы,  $\alpha$ -оксифенилуксусной кислоты и этоксида натрия в метаноле были синтезированы четырехъядерные производные пентавалентной сурьмы (**255–258**) (схема 55), обладающие противоопухолевыми свойствами [128].

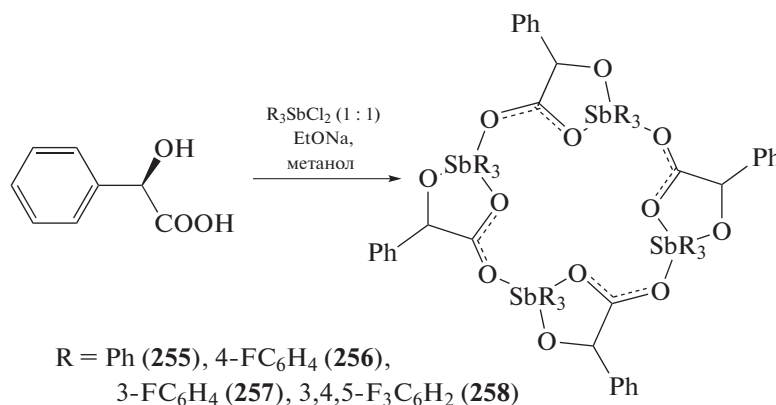
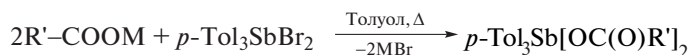


Схема 55.



Аналогично с помощью калиевых или натриевых солей карбоновых кислот и дибромида триарилсурьмы был получен ряд биологически активных дикарбоксилатов три-*n*-толилсурьмы (259–266) (схема 56) [129].



M = Na, K

R' = *p*-Tol (259), 2-NHPhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (260), 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (261),

Et (262), 3-Py (263), 2-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (264),

4-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (265),

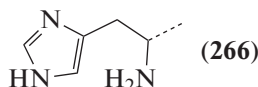
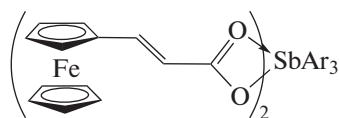


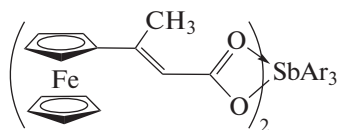
Схема 56.

Показано, что взаимодействие дигалогенида триарилсурьмы с соединениями, содержащими активный атом водорода, в присутствии амина приводит к замещению атомов галогена и образованию производных сурьмы Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub> с высоким выходом. Так, последовательное прибавление к суспензии дибромида триарилсурьмы Ar<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub>

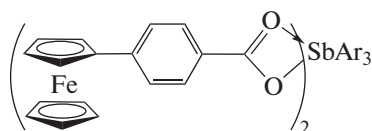
(Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-Tol, *m*-Tol, *o*-Tol, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) в толуоле 3-ферроценилакриловой кислоты и триэтиламина с последующим перемешиванием реакционной смеси в течение 24 ч, фильтрованием и удалением растворителя из фильтрата приводило к образованию с высоким выходом дикарбоксилатов триарилсурьмы (267–271) (схема 57) [60].



Ar = Ph (267), *p*-Tol (268), *m*-Tol (269),  
*o*-Tol (270), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (271)



Ar = Ph (272), *p*-Tol (273), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (274),  
4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (275)



Ar = Ph (276), *p*-Tol (210), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (277),  
4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (278)

Схема 57.

По аналогичной методике получены другие дикарбоксилаты триарилсурьмы: (272–275) с ферроценилметилакриловыми и (210, 276–278) с 4-ферроценилбензоатными заместителями [130].

Гетероциклические диакрилаты трифенил- и три(*пара*-толил)сурьмы (279, 280), синтезированные по указанной схеме, проявляют себя как эффективные средства в борьбе с лейшманиозом и

стафилоккоком [131]. По аналогичной схеме, но в растворе тетрагидрофурана, проводили реакцию дибромида трифенилсурьмы с *N*-фенилглицином, при этом выделяли *бис*-(*N*-фенилглицинат) трифенилсурьмы (281) [132]. Молекулы перечисленных дикарбоксилатов триарилсурьмы имеют ожидаемую тригонально-бипирамидальную конфигурацию с несимметричной координацией на

атом сурьмы двух атомов кислорода карбоксильных групп. Указанные выше дикарбоксилаты триарилсурьмы проявляют противоопухолевую активность *in vitro*.

Перемешивание толуольного раствора эквивалентных количеств дихлорида трифенилсурьмы с 8-оксихинолином или 2-пиридинэтанолом в присутствии триэтиламина приводит к образованию октаэдрических производных сурьмы (**282** и **283**) с выходом до 37%, в которых бидентатные N,O-донорные лиганды занимают у центрального атома металла (КЧ 6) аксиальное и экваториальное положения [133].

Несколько дикарбоксилатов триарилсурьмы  $[\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OOCR})_2]$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$ ;  $\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 2\text{-BrC}_6\text{H}_4, \text{CHPh}_2, \text{CH}_2\text{CH}(i\text{-Pr})\text{NHSO}_2\text{Ph}$ ) (**284–291**) были получены по реакции замещения с использованием дибромидов трифенил- или три(*nara*-толил)сурьмы, соответствующей карбоновой кислоты и триэтиламина в толуоле с выходом 78–81% (схема 58). Исследована биологическая активность полученных соединений [134]. Показано, что производные *трис*(*nara*-толил)сурьмы имеют более выраженную антилейшманиозную активность.

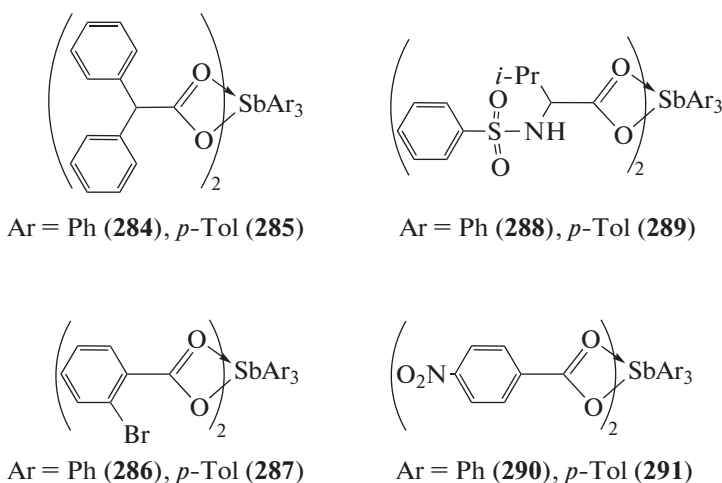


Схема 58.

Взаимодействие оксидов триарилсурьмы ( $\text{Ph}_3\text{SbO}$ )<sub>2</sub> и  $[(2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{SbO}]_2$  с кислотой Льюиса  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  сопровождается образованием продуктов

присоединения  $\text{Ph}_3\text{SbOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**292**) (схема 59) и 2,6- $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SbOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**293**), имеющих чрезвычайно короткие связи  $\text{Sb}-\text{O}$  [135].

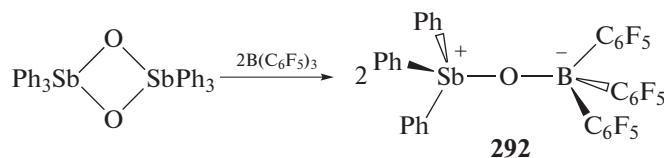


Схема 59.

Реакция оксида трифенилсурьмы с метанолом приводит к образованию биядерного сольвата (**294**) (схема 60) [136]. Взаимодействие полимерной формы оксида трифенилсурьмы с фенилфосфиновой, дифе-

нилфосфиновой, *трет*-бутилфосфониевой и фенилселеновой кислотами приводит к образованию моно- и биядерных органических производных сурьмы (**295–299**) (схема 60) [137].

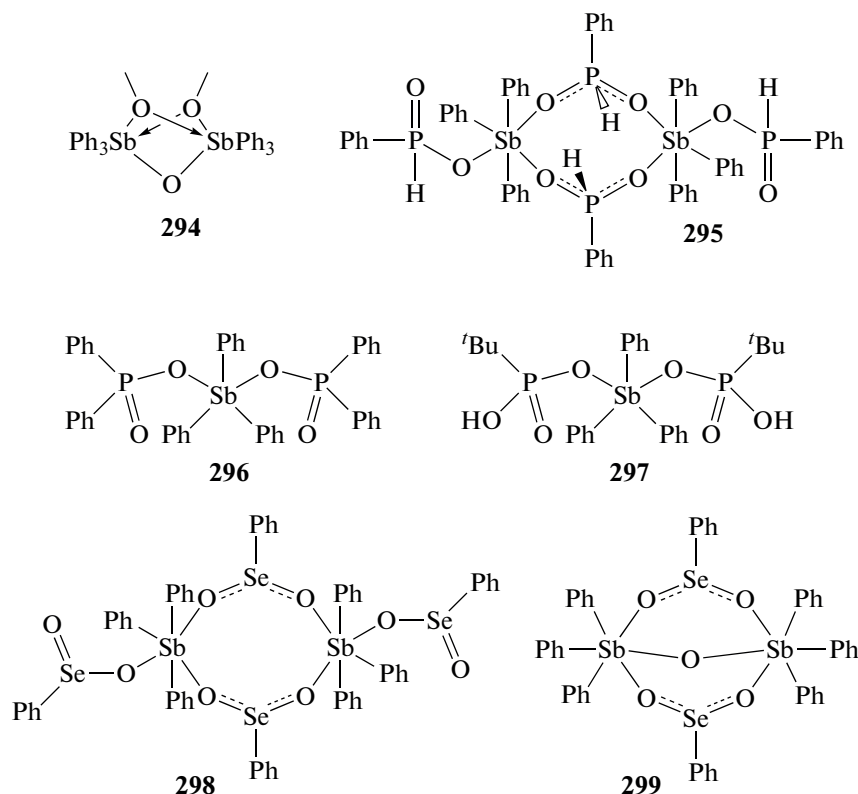


Схема 60.

Гидролизом дибромиды трифенилсурьмы или дибромид три(*o*-толил)сурьмы в бензоле получены сольваты  $(\text{Ph}_3\text{SbBr})_2\text{O} \cdot 2\text{PhH}$  (триклинная модификация) (**300**) и  $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}]_2\text{O} \cdot 1/2\text{PhH}$  (**301**), в которых атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с арильными лигандами в экваториальных положениях, мостиковым атомом кислорода и концевым лигандом Br в аксиальных положениях [138]. Из дибромиды *трис*(4-фторфенил)сурьмы и роданида калия в водно-ацетонном растворе получен оксид  $[(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{SbCNS}]_2\text{O}$  (**302**) [139]. Атомы сурьмы в его молекулах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроноакцепторными лигандами в аксиальных положениях.

Дихлорид трицимантренилсурьмы при действии гидроксида калия в спирте превращается в дигидроксид трицимантренилсурьмы (**303**), в кото-

ром атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с гидроксильными группами в аксиальных положениях [140].

Соединения сурьмы мостикового типа  $\mu$ -оксо-*bis*[(нитрато)трифенилсурьма] (**304**) и аддукт  $\text{Ph}_2(2\text{-PhC}_6\text{H}_4)(\text{NO}_3)\text{SbOSbPh}_3(\text{NO}_3) \cdot (\text{Ph}_3\text{SbNO}_3)_2\text{O}$  (**305**) синтезировали из дибромиды трифенилсурьмы и азотнокислого серебра в растворах бензола и *пара*-ксилола, соответственно [141]. Если первый комплекс (**304**) выделяли сразу из реакционной смеси, то (**305**) перекристаллизовывали из бензола. Образование в *пара*-ксилоле комплекса (**305**), в котором присутствуют два типа молекул:  $\mu$ -оксо-*bis*[(нитрато)трифенилсурьма] и  $\mu$ -оксо[(нитрато)(2-фенилфенил)дифенилсурьма]-[(нитрато)трифенилсурьма], несомненно вызывает интерес, поскольку в этой реакции имеет место *орто*-фенилирование фенильного заместителя при атоме Sb(V) (схема 61).

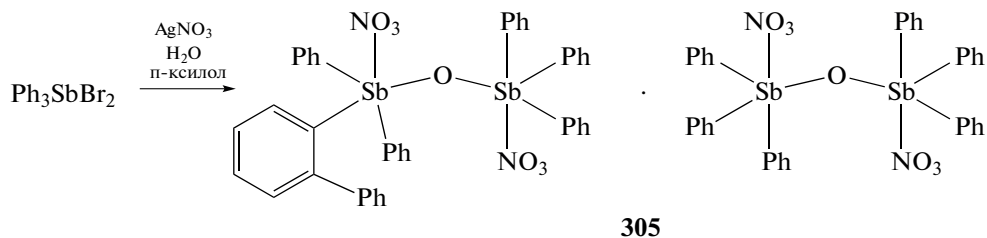


Схема 61.



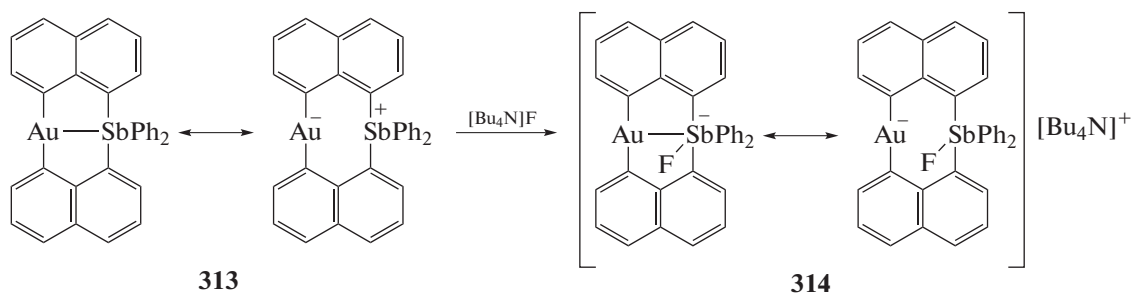


Схема 65.

Из *tris*(2-дифенилфосфинофенил)стиби-на и комплекса AuCl(Tht) было получено дру- гое биядерное Sb,Au-содержащее соединение (**315**), которое при действии дихлорида фени- лиодония превращается в соответствующий

дихлорид (**316**) (схема 66). Взаимодействие по- следнего комплекса с иодистым натрием со- провождается восстановлением сурьмы и об- разованием Au-содержащего моноиодида (**317**) [146].

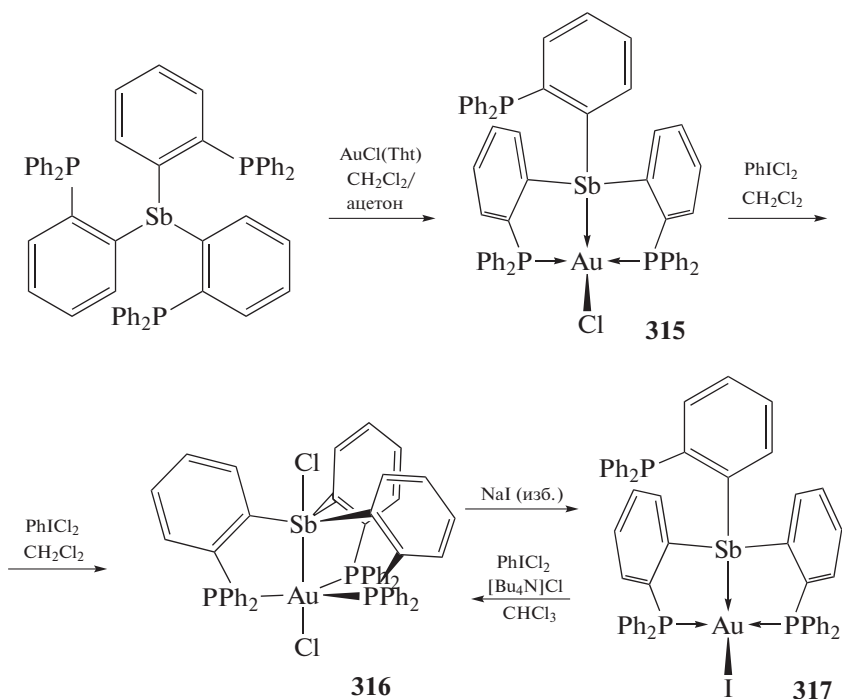


Схема 66.

Весьма интересны реакции литийорганиче- ских производных первичных аминов с ди- хлоридом трифенилсурьмы и трихлоридом ди- фенилсурьмы (схема 67) [147]. Взаимодействие амида лития с дихлоридом трифенилсурьмы (2 : 1, тетрагидрофуран) приводило к образова- нию циклодистибазанов (**318**), в которых два фрагмента Ph<sub>3</sub>Sb связаны между собой через

два мостиковых атома азота NR-группы. Про- дуктами подобных реакций амида лития с три- хлоридом дифенилсурьмы (3 : 1, тетрагидрофу- ран) являлись аналогичные димеры (**319**) с дву- мя терминальными фрагментами Ph<sub>2</sub>SbNHR, но при изменении мольного соотношения ис- ходных реагентов на 2 : 1 образуется димер (**320**) с терминальными группами Ph<sub>2</sub>SbCl.

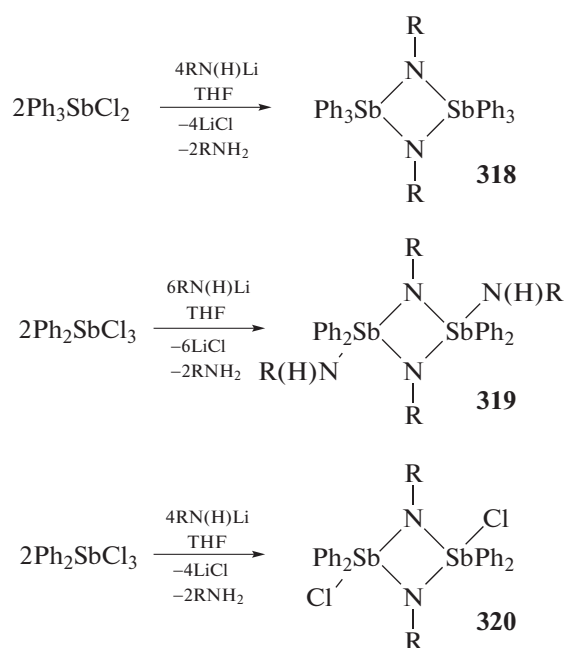


Схема 67.

Действие ариллития, содержащего в арильном заместителе группировку *i*-Pr<sub>2</sub>P, на дихлорид трифениларилсурьмы приводит к образованию хлорида трифениларилсурьмы Ph<sub>3</sub>SbArCl (**10**) (схема 1) [4]. Продуктом реакции эквимольных количеств ариллития и трихлорида дифениларилсурьмы является дихлорид дифениларилсурьмы (**11**) (схема 1).

Трифлат 1-дифенилфосфинонафтил-8-трифенилстибония (**321**) получен из 1-литий-8-дифенилфосфинонафталина и дибромид трифениларилсурьмы с последующим отщеплением атома брома трифлатом серебра (схема 68). Подобным способом получен и аналог (**322**) без фосфиновой группы.

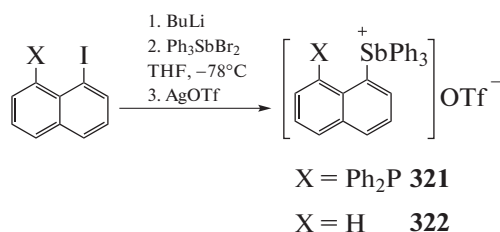


Схема 68.

Соединение **321**, стабильное к действию кислорода и воды, является катализатором реакции альдегидов с триэтилсиланом, приводящей к синтезу симметричных эфиров (схема 69). В то же время трифлат **321** катализирует реакцию альдольной конденсации. Понижение температуры реакции до  $-10^\circ\text{C}$  приводит к образованию 1,3,5-триоксанов с выходом 50–90% [148].

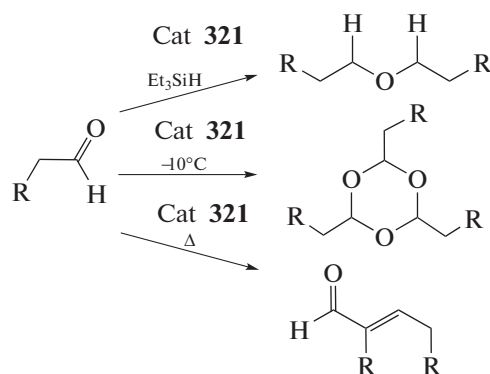


Схема 69.

Случай *орто*-металлирования одного из фенольных колец исходного литийорганического соединения, полученного из фениллития и бензонитрила, наблюдали при взаимодействии дихлорида трифениларилсурьмы с имидом лития LiN=CPh<sub>2</sub> в тетрагидрофуране (схема 70) [149].

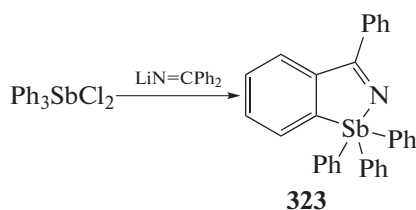


Схема 70.

Из продукта гидролиза дихлорида трифениларилсурьмы и 1,1,2,3,3-пентаметилтриметиленфосфиновой кислоты в бензоле получено биядерное производное сурьмы [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>2</sub>(μ-O)(μ-cycPO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**324**) (cycPO<sub>2</sub> = 1,1,2,3,3-пентаметилтриметилен-

фосфинат), которое при перекристаллизации из водного ацетонитрила превращается в девятиядерный комплекс сурьмы [(Ph<sub>2</sub>Sb)<sub>2</sub>(PhSb)<sub>7</sub>(μ-O)<sub>11</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(μ-cycPO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(cycPO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2CH<sub>3</sub>CN · H<sub>2</sub>O (**325**) (схема 71) [150].

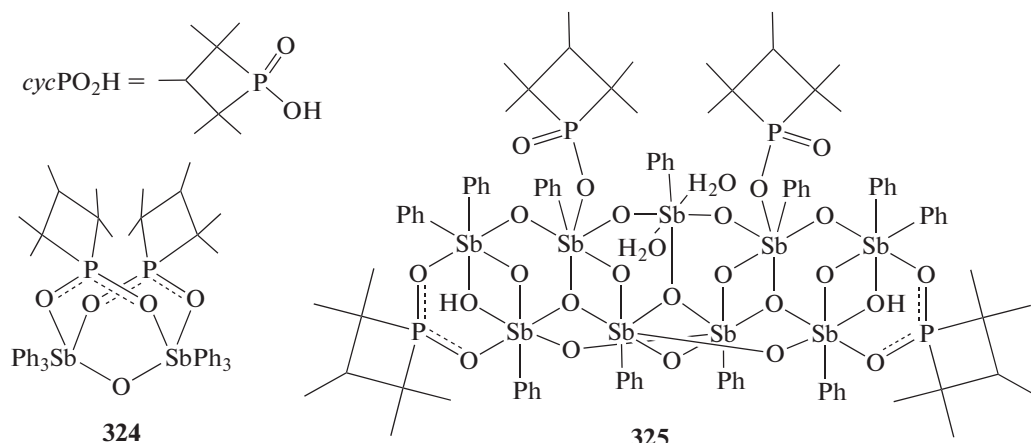
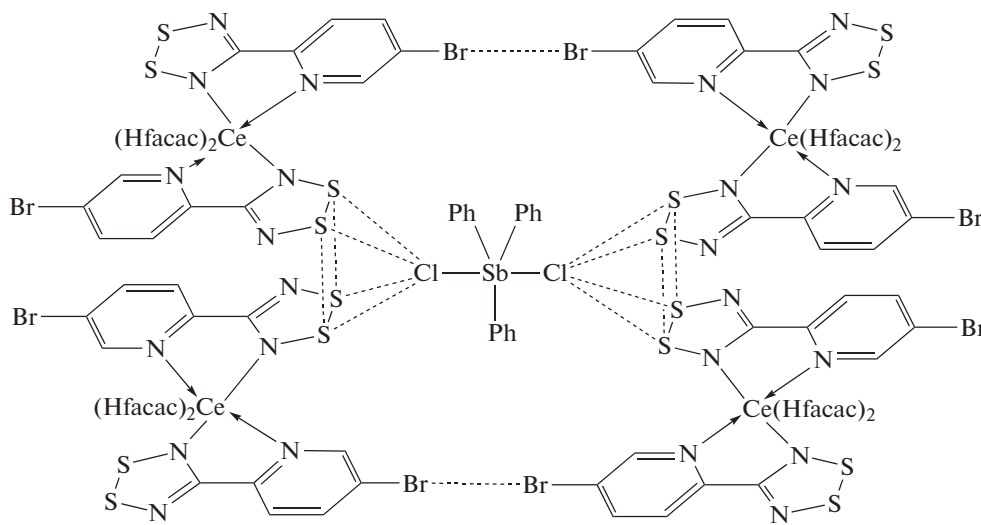


Схема 71.

Стабилизирующий эффект дихлорида трифенилсурьмы проявляется в кристалле его аддукта (326) с бис-[4-(5-бромпиридин-2-ил)-1,2,3,5-дигиазозо-

лил-N,N'-трис(гексафторацетилацетонато-O,O')церием], включающим невалентные взаимодействия: контакты S...S, Cl...S и Br...Br (схема 72) [151].



326

Схема 72.

Окисление производных  $Ar_3Sb$  органическими и неорганическими окислителями. Важным способом синтеза соединений сурьмы(V) является их получение по реакции окислительного при-

соединения. Так, стибины при действии хлористого сульфурила превращаются в производные пятивалентной сурьмы (327–329) (схема 73) [152].

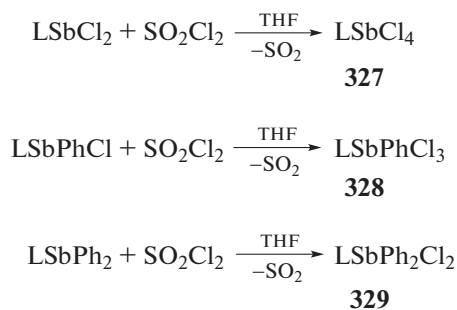
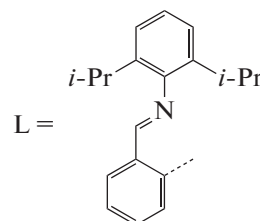


Схема 73.



Известная реакция окислительного присоединения, когда из триарилстибина и алкилгалогенида образуется галогенид алкилтриарилстибония [74], в некоторых случаях протекает с образованием иных продуктов присоединения, например при метилировании *tris*(2-диметил-

стибинфенилметил)амин иодистым метилом (схема 74), когда продуктом взаимодействия является гетероциклическое соединение пятикоординированной сурьмы (**330**), в котором присутствует anomalно короткая связь  $\text{Sb}\cdots\text{N}$  (2.565(4) Å) [153].

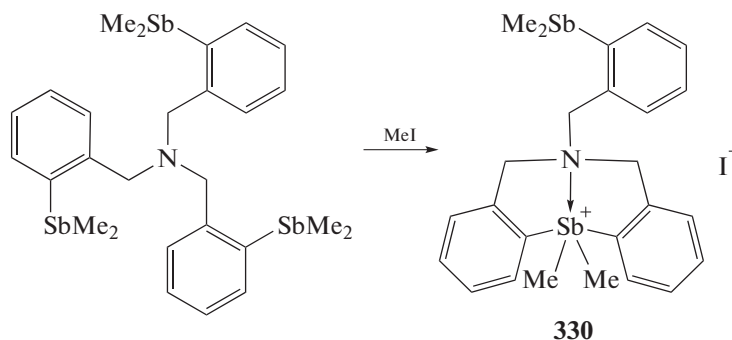


Схема 74.

Реакция кварternизации триарилстибина, содержащего в одном из фенильных заместителей в положении 2  $\text{Mes}_2\text{B}$ -группу, протекает с образованием ионного трифторметансульфоната дифениларилметилстибония (**331**) (схема 75) [154].

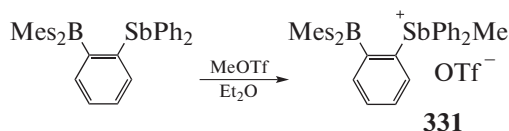


Схема 75.

Исследуя реакцию (**331**) с фтор-(2-димезитилборилфенил)-метилдифенилфосфораном, авторы установили образование более стабильного производного (**332**) (схема 76), в котором наблюдается anomalно короткая связь  $\text{Sb}-\text{F}$  (2.450(2) Å), что значительно меньше связи  $\text{P}-\text{F}$  (2.666(2) Å) в аналогичном исходном фосфоране несмотря на меньший размер атома фосфора.

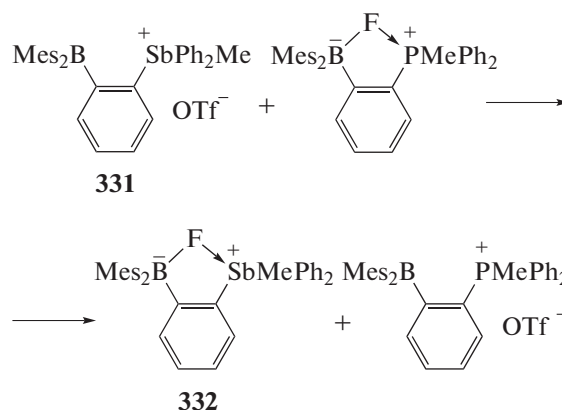


Схема 76.

Обычная схема реакции кварternизации наблюдается при обработке соединения (**333**) метилтрифлатом (схема 77) [155]. Образующийся продукт присоединения (**334**) при действии KF превращается во фторид метилдифениларилсурьмы (**335**).

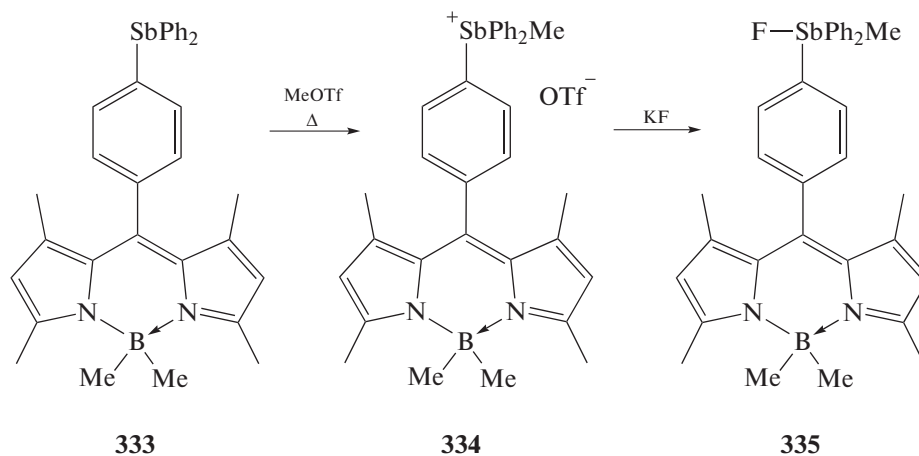


Схема 77.



Дистибониевые соли (**336** и **337**) могут быть синтезированы обработкой *o*-фенилен-*бис*-(дифенилстибина) метилтрифторметансульфонатом (MeOTf) и тетрафторборатом триметилоксония ([Me<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) соответственно (схема 78) [156].

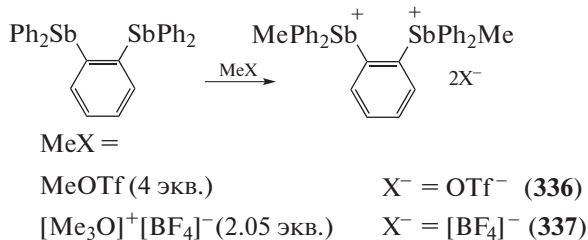


Схема 78.

Еще в начале 1900-х гг. было показано, что триарилстибины легко и количественно окисляются галогенами, галогенидами двухвалентной меди и другими производными галогенов в органических растворителях [74]. В настоящее время диалогениды триарилсурьмы получают этим же способом.

Установлено, что 2,3,6,7,14,15-гексаметил-9-фосфа-10-стибатриптицен и 2,3,6,7,14,15-гексаметил-9,10-дистибатриптицен окисляются бромом до соответствующих тетрабромидов (**338** и **339**) (схема 79), последний при перекристаллизации из тетрагидрофурана превращается в сольват (**340**), в котором две молекулы THF координируются на атомы сурьмы [157].

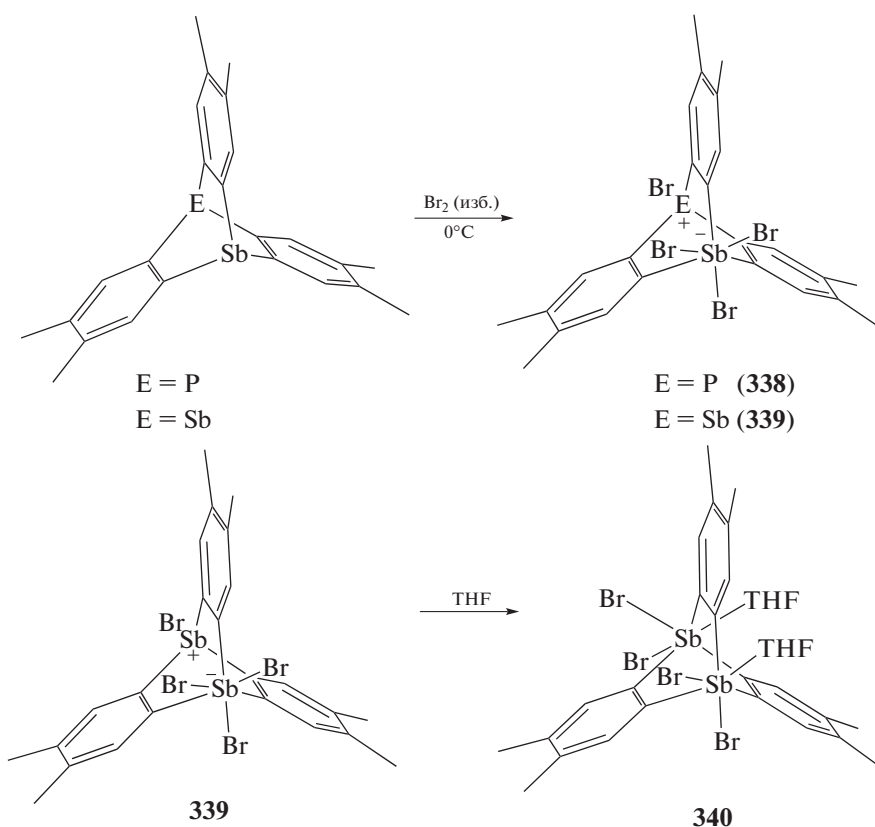


Схема 79.

Показано, что *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьма окисляется дихлоридом меди в спиртово-ацетоновом растворе при комнатной температуре до дихлорида *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (**341**) (схема 80), выделенного из реакционной смеси с выходом 60% в виде бесцветных чувствительных к свету кристаллов [101].

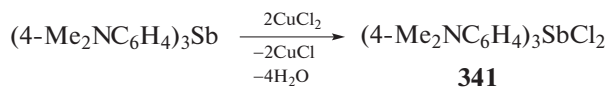


Схема 80.

Взаимодействием *трис*(4-фторфенил)сурьмы с дибромидом меди в ацетоне синтезирован дибромид *трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> (**342**), перекристаллизация которого из этанола привела к образованию аддукта (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> · [(4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (**343**) [139].

Аналогичное бромирование трицимантренилсурьмы в хлороформе приводило к образованию дибромид трицимантренилсурьмы (**344**) [140].

Дихлорид *трис*(4-бромфенил)сурьмы (**345**) был получен последовательным хлорированием триа-

рилсурьмы в петролейном эфире, удалением растворителя и перекристаллизацией остатка из хлористого метилена с выходом 43% [158].

Комплекс платины, содержащий в лиганде 2,2'-Виру группу  $\text{Ph}_2\text{Sb}$ , при обработке дихлоридом иодбензола в растворе DMSO превращается в соответствующий платина-содержащий дихлорид триарилсурьмы (**346**) (схема 81), катализирующий реакцию присоединения мезитилена с этиловым эфиром ацетиленкарбоновой кислоты [159].

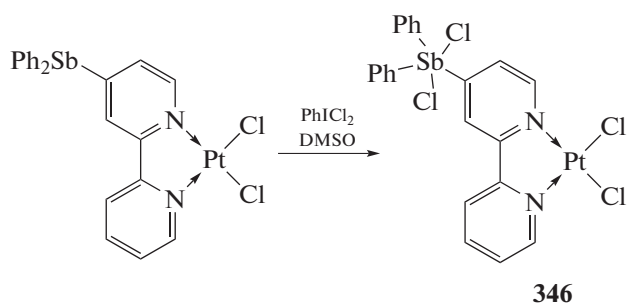


Схема 81.

Отметим, что известны и другие реакции алкинов, катализируемые соединениями платины, например окисление толана кислородом воздуха, в результате чего образуется дифенилэтандион-1,2 с выходом 91% [160].

Взаимодействие комплекса (*o*-( $\text{Ph}_2\text{P}$ )- $\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_3\text{SbCl}$ ) $\text{Pt}(\text{Cl})$  (**347**), полученного из стибина [*o*-( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ ] $_3\text{Sb}$  и  $(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2$ , с фторидами приводит к образованию фторстиборанильного комплекса ((*o*-( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_3\text{SbF}$ ) $\text{Pt}(\text{Cl})$  (**348**) (схема 82) – аналога комплекса палладия (**123**). Из (**347**) по реакциям обмена получены [[(*o*-( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_3\text{Sb}$ ] $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})$ ] $^{2+}$ [ $\text{SbF}_6$ ] $^-$  (**349**), [[(*o*-( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_3\text{SbF}$ ] $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})$ ] $^+$ [ $\text{SbF}_6$ ] $^-$  (**350**) и ((*o*-( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_3\text{SbF}_2$ ) $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})$  (**351**) ( $\text{C}_6\text{H}_5$  = циклогексил), в которых фторидные лиганды связаны с атомом сурьмы. Структурные исследования этой серии показывают, что связь  $\text{Sb}-\text{Pt}$  удлиняется при последовательной координации фторидов у атома сурьмы, что согласуется с ослаблением взаимодействия  $\text{Sb}-\text{Pt}$  [161].

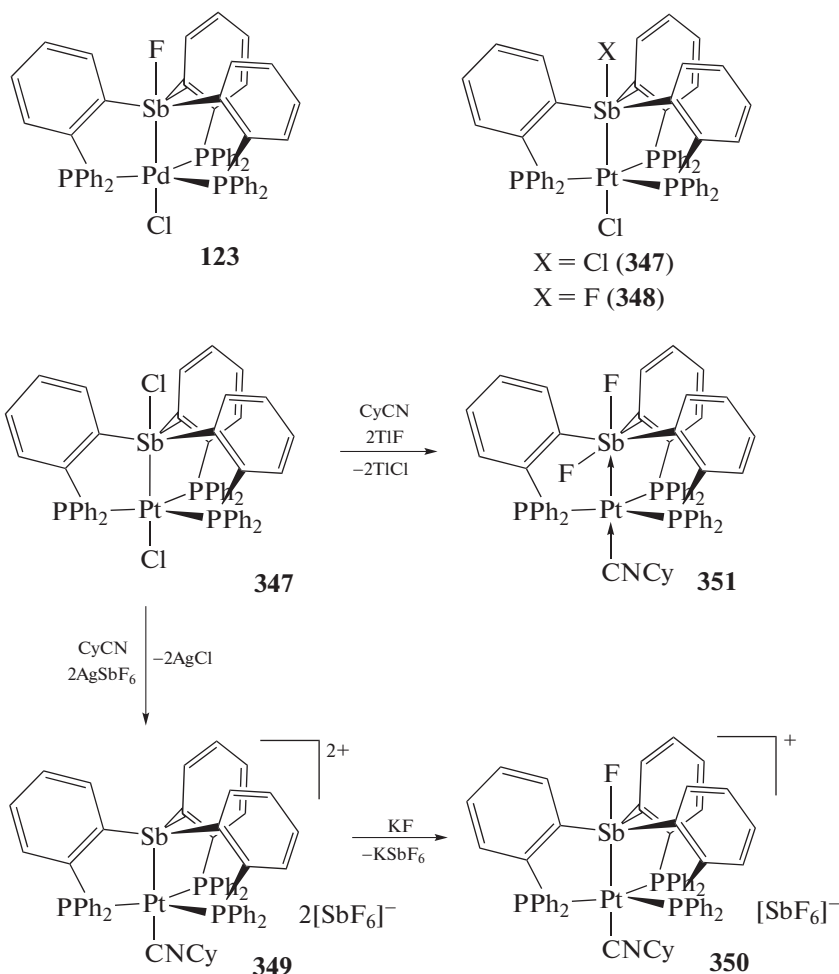


Схема 82.

О контролируемом перемещении фенильной группы в биядерных Au–Sb комплексах (**352**–**357**) (схема 83), осуществляемом при действии на них различных реагентов, сообщали авторы работы [162]. Исходное соединение ((*o*-(*i*-

$\text{Pr}_2\text{P}$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{SbPhCl}_2$ )Au(Cl) (**352**) для всей серии превращений синтезировали по реакции окислительного присоединения, обрабатывая Au–Sb биядерный комплекс ((*o*-(*i*- $\text{Pr}_2\text{P}$ )– $\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{SbPh}$ )Au(Cl) хлористым фенилиодонием.

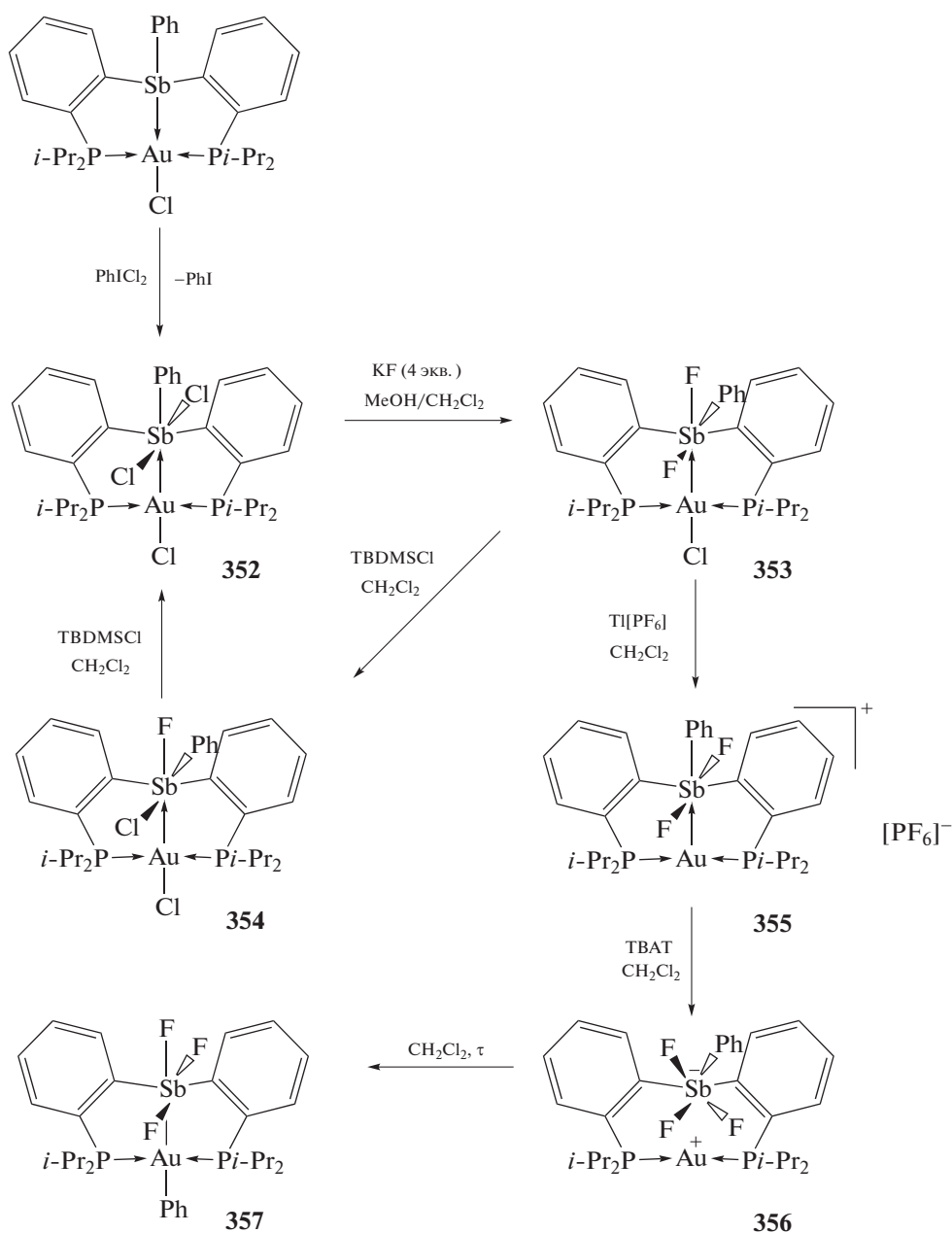


Схема 83.

Синтез и реакционная способность аналогичного Au–Sb биядерного комплекса ((*o*-( $\text{Ph}_2\text{P}$ )– $\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{SbPh}$ )Au(Cl) с дифенилфосфиновыми заместителями в *орто*-положениях двух арильных групп исследована в [163, 164]. Найдено, что производное трехвалентной сурьмы реагирует с *орто*-хлоранилом при комнатной температуре в

растворе хлористого метилена, при этом с выходом 60% образуется комплекс шестикоординированной сурьмы (**358**), который, в свою очередь, при действии гексафторфосфата таллия в ацетонитриле превращается в ионный комплекс (**359**), содержащий трехкоординированный атом золота (схема 84).

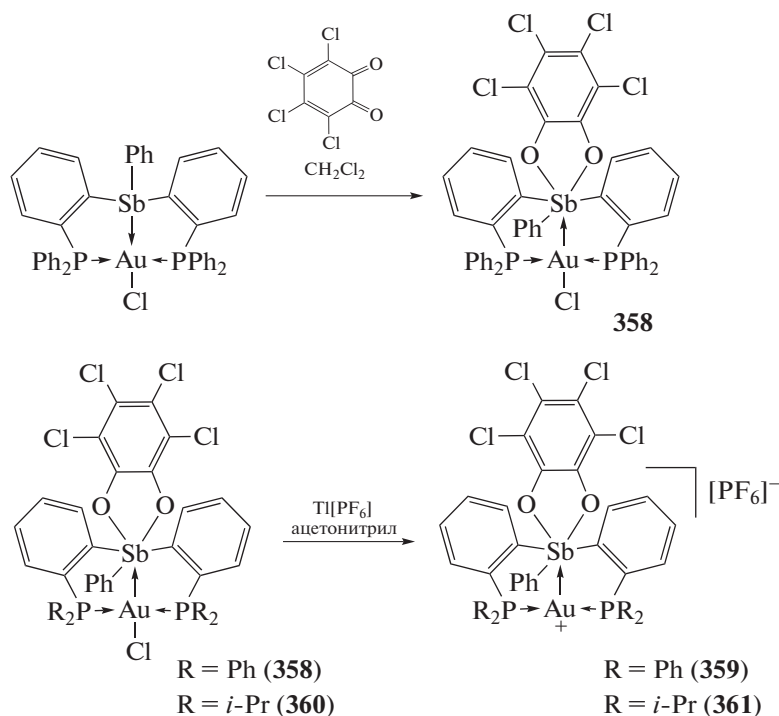


Схема 84.

К образованию подобного ионного комплекса (**361**) приводит и аналогичная реакция диизопропилфосфинового производного (**360**) с гексафторфосфатом таллия (схема 84).

Комплекс  $((o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_3)\text{Au}(\text{Cl})$  (**362**), полученный аналогично комплексу (**352**), но при действии на прекурсор  $((o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl})\text{Au}(\text{Cl})$  фторида тетрабутиламмония вместо хлористого фенилиодония, превращается в соответствующий трифторид  $((o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2\text{SbF}_3)\text{Au}(\text{Cl})$  (**363**),

схожий по строению с комплексом  $((o\text{-(}i\text{-Pr}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2\text{SbF}_3)\text{Au}(\text{Ph})$  (**357**) [165].

Окисление комплекса  $((o\text{-(}i\text{-Pr}_2\text{P)C}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl})\text{Au}(\text{Cl})$  – производного хлордиарилстибина с хлоридом золота, содержащего в *орто*-положении арильного заместителя *i*-Pr<sub>2</sub>P-группировки, – *орто*-хлоранилом также приводит к образованию производного пятивалентной сурьмы (**364**) – аналога комплекса (**358**) (схема 85) [166].

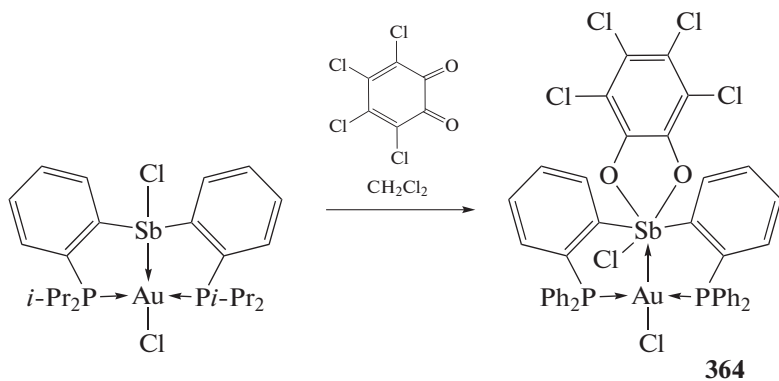


Схема 85.

Аналогично окислением соответствующего стиби- на 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном (**3,5-DBBQ**) и *о*-хлоранилом (**Cl<sub>4</sub>Q**) были получены производ-

ные пятивалентной сурьмы (**365** и **366**) (схема 86) (перемешивание 15–30 мин, хлористый метилен) [167].

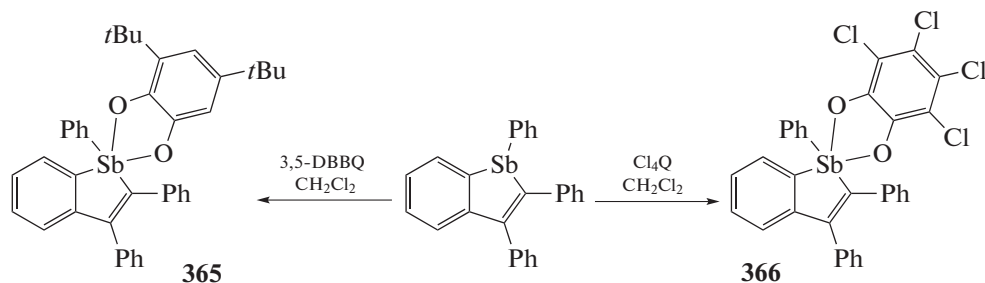


Схема 86.

Окисление трифенилсурьмы N-хлоротрифенилфосфоранимином в растворе дихлорметана приводит к образованию продукта присоединения – хлорида трифенилфосфиниминотрифенилстибония  $[\text{Ph}_3\text{PNSbPh}_3]\text{Cl}$  (367), в котором атомы фосфора и сурьмы имеют тетраэдрическую и тригонально-бипирамидальную координацию соответственно [168].

При изучении реакций три-*пара*-толилсурьмы с трифторуксусной, трихлоруксусной, иодуксусной, толуолсульфоновой кислотами и 2,4,6-тринитрофенолом (НХ) в растворе толуола в присутствии или отсутствие кислорода воздуха было показано, что взаимодействие указанных реагентов протекает по двум конкурирующим между собой направлениям (схема 87) с образованием производных пятивалентной сурьмы общей формулы  $p\text{-Tol}_3\text{SbX}_2$ , где Х – остаток карбоновой, толуолсульфоновой кислот или 2,4,6-тринитрофенола [169].

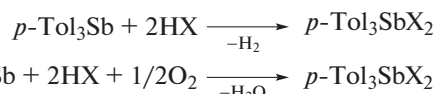


Схема 87.

*Бис*-(трифторметансульфонат) трифенилсурьмы, полученный по реакции обмена из трифлата серебра и дихлорида трифенилсурьмы в хлористом метиле, при действии таких электронодонорных лигандов, как фосфины, превращается в ионный комплекс с элиминированием трифенилстибина (схема 88) [51].



R = Me, *n*-Pr

Схема 88.

Аддукт трифенилсурьмы с азотнокислым серебром использовали для получения дикарбоксилатов трифенилсурьмы (схема 89) [170].

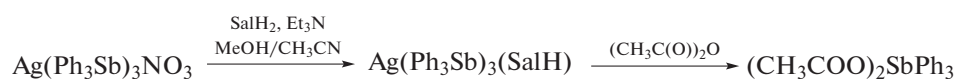


Схема 89.

**Окислительный метод синтеза арильных производных сурьмы(V) из триарильных соединений сурьмы, кислоты НХ и пероксида.** В основе одного из эффективных способов синтеза соединений пятивалентной сурьмы лежит реакция окислительного присоединения, когда из триарильных соединений сурьмы, кислоты НХ и пероксида получают арильные производные пятивалентной сурьмы  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$ . Эта реакция впервые была осуществлена на примере синтеза диацетата трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, уксусной кислоты и пероксида водорода [171]. Именно по этой схеме были синтезированы дикротонат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_2$  (368) [172], *бис*(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы (369) [173], *бис*(бромацетат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (370) [174], *бис*(2-нитробензоат) трифенилсурьмы (371) [175], *бис*(1-адамантанкарбоксилат) три-*м*-толилсурьмы (372) [176],

*бис*(фенилкарборанилкарбоксилат) три-*р*-толилсурьмы (373) [177], *бис*(2-метилкарборанилкарбоксилат) трифенилсурьмы (374) [178], *бис*(2-метоксибензоат) трифенилсурьмы (375) [179], *бис*(циклопропанкарбоксилат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (376) [180],  $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6]$  (377) [181], *бис*(салицилальдоксимат) трифенилсурьмы (378) [26], *бис*(2-гидрокси-5-бромбензальдоксимат) трифенилсурьмы (56) [31], *бис*(циклогексаноксимат) три-*пара*-толилсурьмы (379) [31], дибензоат *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (205) [101], *бис*(2-метилбензоат) *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (380) [182], *бис*(4-метилбензоат) *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (381) [183], *бис*(2,4,6-трибромфеноксид) *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (382) [182], *бис*(2-нитробензоат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (383) [184], *бис*(хлорацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифе-

нил)сурьмы (**384**), *бис*(бромацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**385**) и *бис*(иодацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**386**) [185], *бис*(4-нитрофенилацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**387**), *бис*(2-метоксибензоат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**388**) и *бис*(фенилпропионат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (**389**) [186], *бис*(4-оксифензолсульфонат) трифенилсурьмы (**390**) [187]. Сольват *бис*[(*E*)-3-(4-метоксифенил)про-2-еноато]трифенилсурьмы (**391**) с бензолом получали окислением трифенилсурьмы пероксидом водорода в присутствии фенилкоричной кислоты в тетрагидрофуране с последующей перекристаллизацией

из смеси бензол–гексан [188]. Реже в реакции окислительного присоединения применяют смесь растворителей, например окисление трифенилсурьмы пероксидом водорода в присутствии метакриловой кислоты проводят в смеси изопропанол–диэтиловый эфир (4 : 1 объем.), при этом выход диметакрилата трифенилсурьмы достигает 79% [189].

Серия  $\alpha$ -гидроксикарбоксилатных комплексов трифенилсурьмы (**392–395**) синтезирована по реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, карбоновой кислоты и гидроперекиси третичного бутила (схема 90) [190].

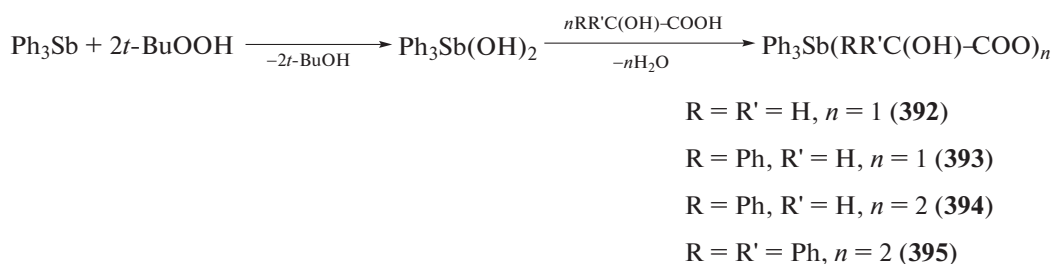


Схема 90.

При растворении в таком полярном растворителе, как диметилсульфоксид, дикарбоксилат трифенилсурьмы (**394**) превращается в более устойчивый комплекс (**396**) (схема 91).

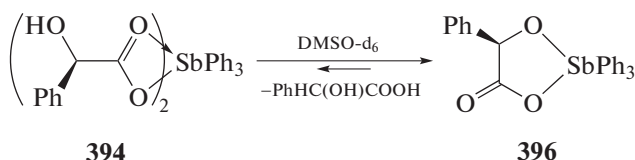


Схема 91.

Отметим, что, несмотря на наличие двух карбоксильных групп в *орто*-фталевой кислоте, ее взаимодействие с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода протекает по классической схеме реакции окислительного присоединения [191]. Особенностью молекулярной структуры дифталата трифенилсурьмы является отсутствие внутримолекулярной водородной связи, характерной для *орто*-фталевой кислоты.

*Бис*- $\mu$ -[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимат) трифенилсурьмы] (**55**), ранее полученный из пентафенилсурьмы и диоксима при нагревании [30], по реакции окислительного присоединения образуется практически с количественным выходом [192], как и *бис*(фенилметансульфонат) трифенилсурьмы (**397**) [193]. Если образование (**397**) по указанной схеме протекало с выходом 91%, то выход *бис*(2-нафталинсульфоната) трифенилсурьмы (**398**) и *бис*(1-нафталинсульфоната) трифенилсурьмы (**399**) достигал 46 и 25% соответ-

ственно. Возможно, это связано с увеличением объема органического фрагмента в аренсульфонатном лиганде. Реакция между трифенилсурьмой и хлорангидридом фенилметансульфоновой кислоты в присутствии пероксида водорода протекает с образованием сурьмаорганического цвиттер-иона (**400**), который после перекристаллизации из толуола выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходом 91% (схема 92) [193].

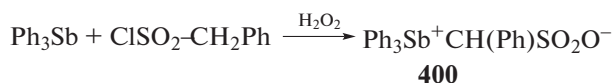


Схема 92.

По данным РСА, атомы сурьмы в (**400**) имеют искаженную тетраэдрическую координацию, причем две молекулы (**400**) связаны между собой водородными связями посредством атома водорода метиновой группы и атома кислорода алкансульфонатного заместителя, который координирован с атомом кислорода второй молекулы (расстояние  $\text{Sb}-\text{O}(1')$  составляет 3.019(2) Å). Кроме того, в каждой молекуле (**400**) расстояние между атомом кислорода O(3) и атомом Sb равно 2.988(2) Å. Длина одной из связей S–O в сульфогруппе (S–O(2) 1.433(2) Å) значительно отличается от двух других (S–O(1,3) 1.446(2), 1.454(2) Å соответственно, что можно объяснить дополнительным взаимодействием атомов O(1,3) с атомами Sb и H метиновой группы.

*Бис*(4-иодфеноксифенил)трифенилсурьма (**401**) гладко образуется по схеме реакции окислитель-

ного присоединения из трифенилстибина, фенола и пероксида водорода в эфире [83].

При взаимодействии эквимольных количеств триарилсурьмы, кислоты НХ и пероксида водорода в эфире образуются соединения сурьмы мостикового типа  $(Ar_3SbX)_2O$  (**402**), что, например, наблюдается в реакциях три(*орто*-толил)сурьмы с 2-гидрокси-5-бромбензальдоксимом и фурфуральдоксимом [194]. В отсутствие оксима в реакционной смеси имеет место окисление исходной триарилсурьмы до димерной формы оксида триарилсурьмы.

В случае подобной реакции трифенилстибина с салициловой кислотой с выходом 40% образуется мостиковое соединение сурьмы (**403**), обладающее противоопухолевой активностью [195].

Взаимодействием трифенилсурьмы с 6,6,6-трифтор-2,2-диметилгександионом-3,5 в присутствии пероксида водорода в эфире синтезирован комплекс (6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолато)трифенилсурьма (**404**) (схема 93) [196].

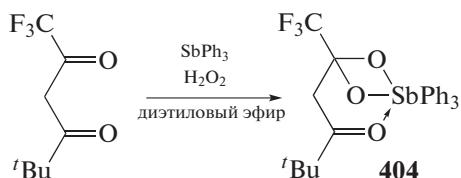


Схема 93.

По данным РСА, атом Sb в комплексе имеет искаженную октаэдрическую координацию. Расстояния Sb—C изменяются в интервале 2.123(4)—2.131(4) Å, длины связей Sb—O(1,2,3) составляют 2.052(2), 2.047(3), 2.669(2) Å соответственно.

Установлено, что реакции эквимольных количеств 2-гидроксибензальдоксима с *трис*(*пара*-толил)сурьмой, *трис*(3-фторфенил)сурьмой и *трис*(4-фторфенил)сурьмой в присутствии пероксида водорода в эфире приводят к образованию биядерных гетероциклических соединений сурьмы (**405–407**) [197].

Эффективным методом синтеза арильных производных пентавалентной сурьмы можно считать взаимодействие триарилсурьмы с органическими пероксидами в присутствии кислоты НХ. Показано, что в качестве кислот могут выступать спирты, фенолы, оксими, карбоновые, сульфоновые, неорганические и другие OH- и SH-кислоты. Роль окислителя в реакциях выполняет, как правило, гидропероксид третичного бутила. Указанный метод обладает рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с другими способами: протекает в одну стадию при комнатной температуре с высоким выходом целевых продуктов. Так, из три-*орто*-толилсурьмы и циклогексаноноксима в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1 : 2 : 1) был синтезирован *бис*(циклогексаноноксимат) три-*о*-толилсурьмы (*o*-Tol)<sub>3</sub>Sb(ON=C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-цикло)<sub>2</sub> (**408**). При мольном

соотношении реагентов 1 : 1 : 1 из реакционной смеси выделяли аддукт (*o*-Tol)<sub>3</sub>Sb(ON=C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-цикло)<sub>2</sub> · [(*o*-Tol)<sub>3</sub>SbO]<sub>2</sub> (**409**) [198].

Аналогично получены *бис*(2-бромбензальдоксимат) трифенилсурьмы (**410**), *бис*(3-нитробензальдоксимат) трифенилсурьмы (**411**), *бис*(3-бромбензальдоксимат) трифенилсурьмы (**412**), *бис*(5-нитрофурфуральдоксимат) трифенилсурьмы (**413**) [199]. Другие диоксиматы триарилсурьмы, содержащие заместители в арильных кольцах (*бис*(2-оксибензальдоксимат) *трис*(*пара*-толил)сурьмы (**414**), *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*(*пара*-толил)сурьмы (**415**), *бис*(2-бромбензальдоксимат) *трис*(*пара*-толил)сурьмы (**416**), *бис*(2-оксибензальдоксимат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**417**), *бис*(2-бромбензальдоксимат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**418**) и *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**419**) [200]; *бис*(5-нитрофурфуральдоксимат) *трис*(*орто*-толил)сурьмы (**420**) и *бис*(тиофен-2-карбальдоксимат) *трис*(*орто*-толил)сурьмы (**421**) [201]; *бис*[4-N,N-диметиламино)бензальдоксимат] *трис*(*орто*-толил)сурьмы (**422**), *бис*-(ацетофеноноксимат) *трис*(*орто*-толил)сурьмы (**423**), *бис*(фурфуральдоксимат) *трис*-(*мета*-толил)сурьмы (**424**) [202]; *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*-(*мета*-толил)сурьмы (**425**) и *бис*(2-нитробензальдоксимат) *трис*(*орто*-толил)сурьмы (**426**) [203], *бис*(5-нитрофурфуральдоксимат) *трис*(*мета*-толил)сурьмы (**427**) [204]), были получены аналогично.

Взаимодействием *трис*(*пара*-толил)сурьмы с фенолами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1 : 2 : 1) в диэтиловом эфире синтезированы диароксиды *трис*(*пара*-толил)сурьмы (*p*-Tol)<sub>3</sub>Sb(OAr)<sub>2</sub>, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>-2,4 (**428**), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>-2,4,6 (**429**) [205], C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4 (**430**) [206], C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>-4) (**431**) [206].

Диароксиды *трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb(OAr)<sub>2</sub> (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>-2,4 (**432**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4 (**433**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4 (**434**)) [207], C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>-4) (**435**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**436**), C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> (**437**) [206] получены из триарилсурьмы, фенолов и гидропероксида третичного бутила в эфире с выходом 70–91%. По этой же схеме были синтезированы *бис*(2,6-дибром-4-метилфеноксид) трифенилсурьмы (**438**) [9], *бис*-(4-бромфеноксид) трифенилсурьмы (**439**) [208] и диароксиды *трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb(OAr)<sub>2</sub> (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>-2,4 (**440**), OC<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> (**441**)) [209]. По данным РСА, атомы сурьмы в полученных соединениях имеют искаженную координацию тригональной бипирамиды с кислородсодержащими заместителями в аксиальных положениях. Однако *трис*(*пара*-толил)сурьма в подобных условиях реагирует с 2,4-динитрофенолом, независимо от соотношения исходных реагентов, с образованием только соединения мостикового типа

(*p*-Tol<sub>3</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,5)<sub>2</sub>O (**442**) [210], что, видимо, обусловлено стерическими затруднениями.

Схема реакции окислительного присоединения не изменяется при добавлении *трет*-бутилгидропероксида в раствор трифенилсурьмы и 4-нитрофенола в гептане [87]. Взаимодействие триарилсурьмы с карбоновыми кислотами в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию дикарбоксилатов трифенилсурьмы: *бис*(фенилпропионат) трифенилсурьмы (**443**) [13], *бис*(4-оксибензоат) трифенилсурьмы (**444**) [14], *бис*(пропионат) трифенилсурьмы (**445**) [22], *бис*(иодацетат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**446**) и *бис*-(пентафторбензоат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**447**) [211], *бис*(1-адамantanкарбоксилат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**448**) и *бис*(циклопропанкарбоксилат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**449**) [212], *бис*(хлорацетат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**450**), *бис*-(4-нитрофенилацетат) *трис*-(4-фторфенил)сурьмы (**451**) и дибензоат *трис*(4-фторфенил)сурьмы (**452**) [213], дикарбоксилаты *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**453**) [214, 215], диакрилаты трифенилсурьмы (**454**) [216, 217].

По аналогичной схеме протекают реакции три(*мета*-толил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой [218], бензойной кислотой [219] и три(*пара*-толил)сурьмы с 3,4-диметилбензолсульфоновой кислотой [220].

При использовании в подобных реакциях донорных лигандов возможно образование донорно-акцепторных комплексов сурьмы, например при взаимодействии триарилсурьмы с этиленгликолем или пирокатехином в бензоле в присутствии диметилсульфоксида [221].

Отметим, что в случае взаимодействия эквивалентных количеств исходных реагентов реак-

ции окислительного присоединения протекают с образованием соединений мостикового типа. Так, взаимодействие трифенилсурьмы с пропиоловой кислотой в присутствии пероксида водорода (мольное соотношение 1 : 1 : 1) в диэтиловом эфире приводит к образованию  $\mu_2$ -оксо-*бис*[(пропиолато)трифенилсурьмы] [Ph<sub>3</sub>SbOC(O)C≡CH]<sub>2</sub>O (**455**) [22].

Производные  $\mu_2$ -оксо-*бис*[(арокси)триарилсурьмы] общей формулы [Ar<sub>3</sub>Sb(OAr')]<sub>2</sub>O (Ar = Ph, Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-2,4,6 (**456**), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-2,6-(*t*-Bu)-4 (**457**); Ar = *p*-Tol, Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6 (**458**) [222] и Ar = *p*-Tol, Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>-2,4,6 (**459**), C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> (**460**), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,4 (**461**) [223] были также получены по аналогичной схеме.

Окисление *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы эквивалентным количеством *трет*-бутилгидропероксида в растворе тетрагидрофурана приводит к образованию *бис* [ $\mu_2$ -оксо-*трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы] (**462**), в котором атомы металла имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях [224].

В некоторых случаях вместо целевого вещества реакции окислительного присоединения из реакционной смеси выделяли неожиданные продукты. Так, взаимодействием *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2-оксибензальдоксимом в присутствии пероксида водорода с выходом 94% синтезирована *бис*-( $\mu_3$ -2-оксибензальдоксимато-О,О',N)-( $\mu_2$ -оксо)-*бис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьма (**463**) (схема 94), в которой реализуются различные способы координации двух донорных атомов (кислорода и азота) оксимного лиганда [225].

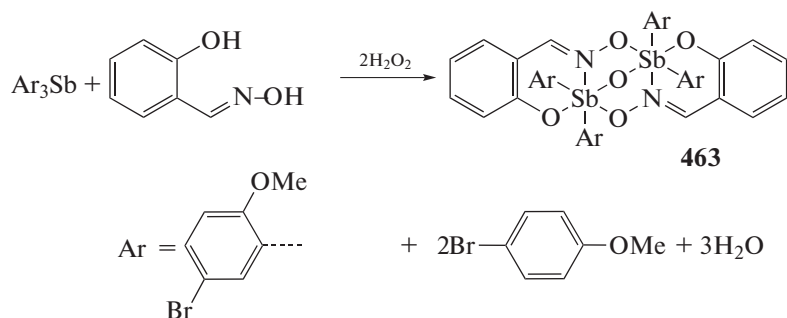


Схема 94.

В молекуле комплекса связь атома сурьмы с лигандом осуществляется через атом кислорода (Sb—O 2.0768(11) Å), внутримолекулярные расстояния Sb...N равны 2.882(14) Å, гидроксигруппы в ароматическом кольце оксиматного лиганда

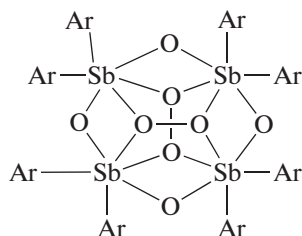
участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей.

Реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, пероксида водорода и ацетоксима или ацетофеноноксима в диокса-



не сопровождалось образованием сольватов тетраядерных сурьмаорганических перекисей (464, 465) с диоксаном (схема 95), кристаллизу-

ющиеся с различным содержанием молекул растворителя в кристаллической ячейке (1.5 и 6) [226].



Ar = Ph (464), *p*-Tol (465)

Схема 95.

Отметим, что строение подобного соединения (464) в виде сольвата с хлороформом ранее было описано в [227].

**Окислительный метод синтеза органических производных сурьмы(V) из триорганилсурьмы и орто-хинонов.** Впервые о реакции окислительного присоединения между триарилсурьмой и орто-бензохиноном, приводящей к образованию 3,4,5,6-тетрахлоркатохлата трифенилсурьмы(V) (466), сообщалось в работе Холмса с соавторами [228]. Несколько позже было показано, что по аналогичной схеме реагируют с триорганилсурьмой различные замещенные *o*-

бензохиноны и *o*-иминобензохиноны [229–243]. Показано, что некоторые катехолаты общей формулы (Cat)SbAr<sub>3</sub> (467), содержащие электронодонорные группы, и *o*-амидофеноляты трифенилсурьмы(V) (AP)SbAr<sub>3</sub> (468) обратимо реагируют с молекулярным кислородом с образованием циклических эндопероксидных комплексов типов L<sup>Cat</sup>(OO)SbAr<sub>3</sub> (469) и L<sup>AP</sup>(OO)SbPh<sub>3</sub> (470), содержащих пятичленный триоксастиболоновый цикл (схема 96) [224–252].

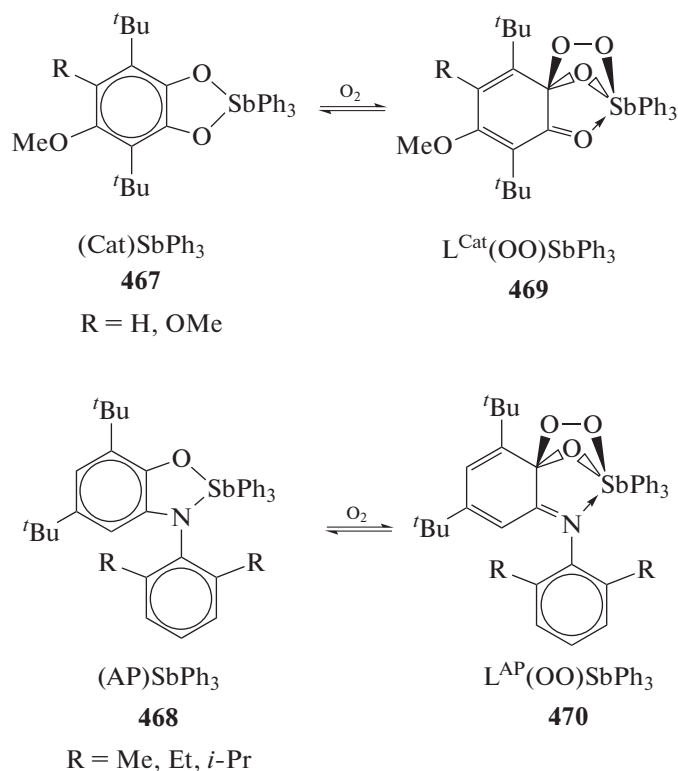


Схема 96.

Предложен механизм взаимодействия комплексов с молекулярным кислородом [244, 246, 247]. Установлено, что одной из ключевых стадий

процесса является одноэлектронное окисление дианионного лиганда в анион-радикальный (схема 97).

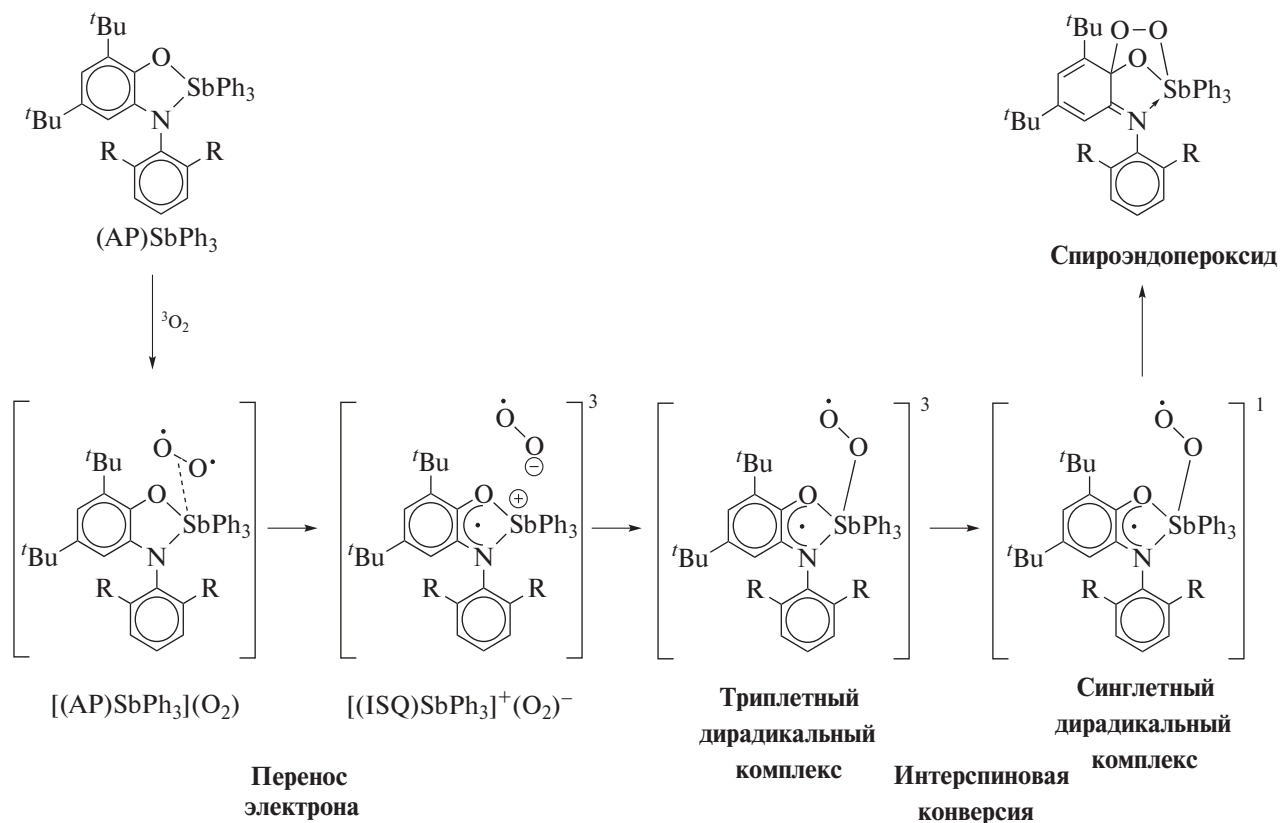


Схема 97.

На данной стадии предполагается процесс одноэлектронного окисления лиганда (*o*-амидофенольного, катехолатного или фенантрен-9,10-диолатного) молекулярным кислородом, при этом образуется ионная пара, состоящая из молекулярного сурьма-содержащего катиона [(ISQ)SbPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и супероксид-аниона. Далее ионная пара рекомбинирует с образованием триплетного дирадикального комплекса, имеющего *o*-иминобензосемихиноновый (или *o*-семихиноновый) и суперпероксидный лиганды. Последующий процесс – интерспиновая конверсия триплетного дирадикального 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 кон-

станты спин-орбитального взаимодействия. Последующая рекомбинация синглетной дирадикальной пары приводит к образованию эндопероксида.

Установлены и детально исследованы факторы, влияющие на способность данного класса комплексов к обратимому присоединению молекулярного кислорода [253–257]. Показано, что введение акцепторных заместителей в редокс-активный катехолатный лиганд повышает окислительный потенциал комплекса и ведет к его инертности по отношению к кислороду. Электронодонорные заместители, наоборот, понижают окислительный потенциал и увеличивают активность соответствующего комплекса в реакции с молекулярным кислородом.

Установлено, что варьирование заместителей при центральном атоме сурьмы, несмотря на удаленность от редокс-активного лиганда, позволяет точно задавать окислительно-восстановительные потенциалы производных комплексов и управлять их активностью в реакции с молекулярным кислородом [258–263].

Обнаружено влияние стерических факторов на активность комплексов сурьмы в данной реакции. Показана возможность управления строением образующихся эндопероксидов с помощью стерических факторов [247, 249].

Катехолатные и *o*-амидофенолятные комплексы были исследованы на противорадикальную активность, в качестве ингибиторов перекисного окисления липидов [264–271].

Взаимодействие тридентатных *N*-2-гидрокси-фенилзамещенных *o*-иминобензохиноновых лигандов с триорганилстибинами происходит по механизму окислительного присоединения, но сопровождается миграцией протона с гидроксигруппы на атом азота и приводит к получению амино-*bis*-*o*-фенолятных комплексов сурьмы(V) типа (L<sup>O-NHO</sup>)SbR<sub>3</sub> (**471**) [272–274]. Данные соединения также проявляют заметную антирадикальную активность и могут быть применены в качестве перехватчиков радикалов. Комплексы типа

(**471**) на основе триалкилсурьмы легко отщепляют алкан и превращаются в амидо-*bis*-фенолятные производные диалкилсурьмы типа (L<sup>O-NO</sup>)SbR<sub>2</sub> (**472**). Этот процесс ускоряется в присутствии кислорода и протекает с образованием соответствующих простых эфиров.

С использованием реакций окислительного присоединения была проведена функционализация трифенилсурьмой полимерных материалов, содержащих *o*-бензохиноновые фрагменты в боковых цепях, с получением сурьмасодержащих полимеров, обладающих активностью по отношению к молекулярному кислороду [275–277].

В некоторых случаях, когда соответствующий *o*-бензохинон неустойчив, синтез катехолатного комплекса производят по обменной реакции между пирокатехином и дигалогенидом триорганилсурьмы(V) в присутствии основания [231, 232, 269, 278, 279].

Катехолаты трифенилсурьмы способны образовывать комплексы с *N*-донорными лигандами, в которых КЧ центрального атома металла повышается до шести [280]. Так, из 3,6-ди-*tert*-бутилкатехолата трифенилсурьмы и 5-(2,6-диметилфенил)-3(4-пиридил)-1-фенилформазана (схема 98) получен комплекс шестикоординированной сурьмы (**473**).

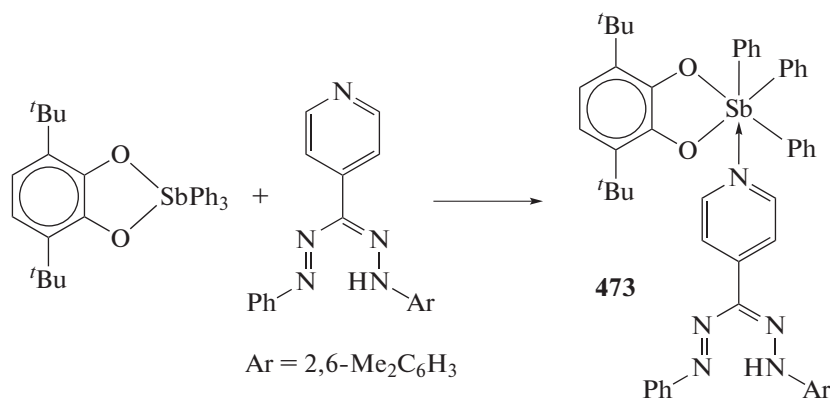
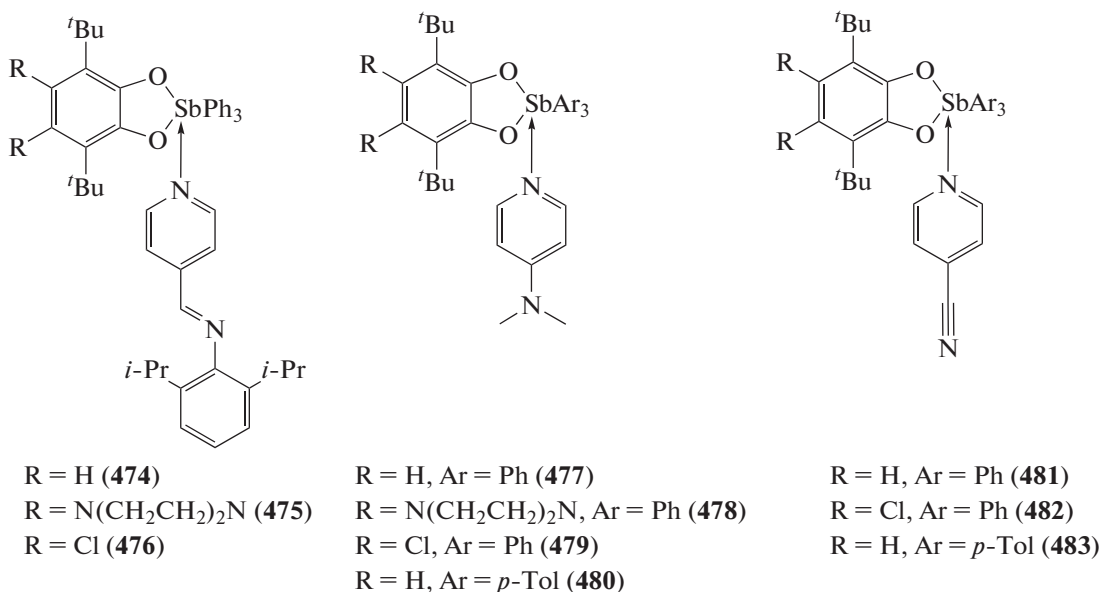


Схема 98.

Подобные шестикоординационные комплексы трифенилсурьмы (**474–476**) на основе различных замещенных *o*-бензохинонов и иминометилпиридина типа (Cat)SbPh<sub>3</sub> · ImPy описаны в [281], молекулярное строение и особен-

ности электрохимического поведения комплексов триарилсурьмы(V) (**477–483**) с *n*-*N,N*-диметиламинопиридином и *n*-цианопиридином рассмотрены в [282] (схема 99). Обнаружено, что координация дополнительного лиганда

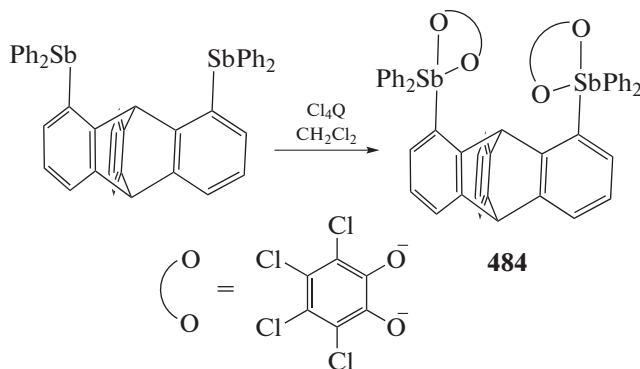
может не только сдвигать потенциалы электро- окисления редокс-активных катехолатных ли- химического окисления, но и менять механизм гандов.



### Схема 99.

Авторы [283] показали, что обработка биядерного стибиана *орто*-хлоранилом в дихлорметане при комнатной температуре приводит к образо-

ванию биядерного производного пятивалентной сурьмы (484) (схема 100).



### Схема 100.

Показано, что органостибораны, содержащие 2,2'-бифениленфенильную группировку и остаток *орто*-хинона, при действии фторида *трис*(диметиламино)сульфония превращаются в соли (485 и 486), в анионах которых присутствуют шестикордини-

рованные атомы сурьмы (схема 101) [284]. Группа различных ионных комплексов типа  $[(Cat)SbPh_3X]^- [R_4N]^+$  (487) получена при действии на катехолаты трифенилсурьмы тетраалкиламмониевых солей в ацетонитриле (схема 101) [256].

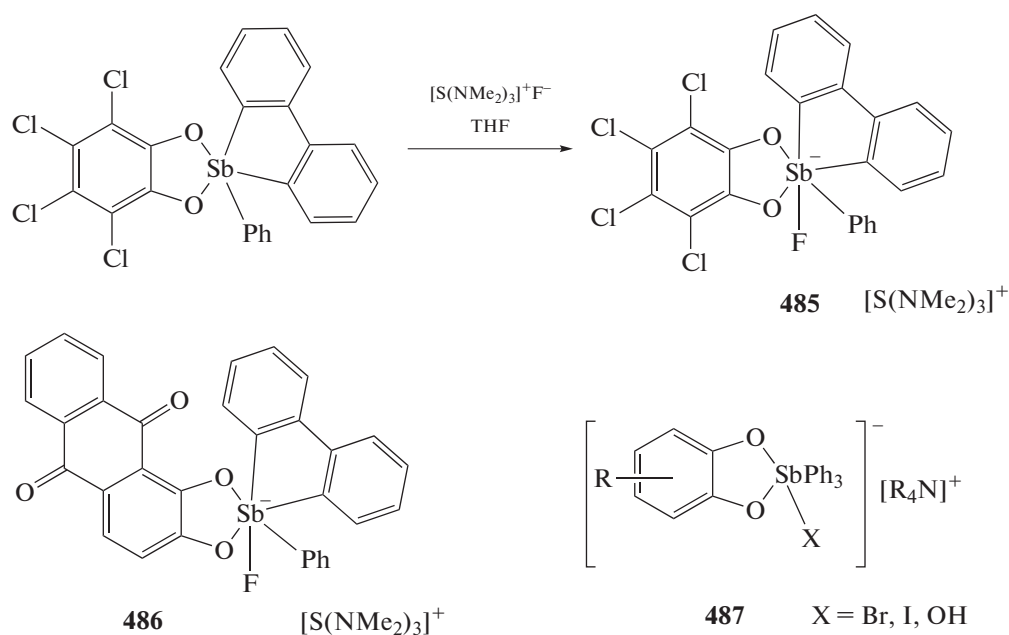


Схема 101.

Продуктом реакции окислительного присоединения 3,4,5,6-тетрахлоро-1,2-бензохинона с 1,8-бис-(дифенилстибино)бифениленом является

биферное соединение сурьмы (**488**), в котором атомы металла имеют разные КЧ (4 и 6) (схема 102) [285].

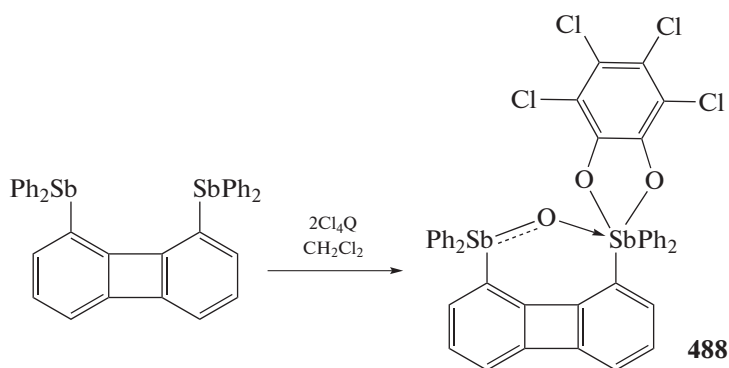


Схема 102.

Соединение (**489**), полученное окислением 4,5-бис-(дифенилстибино)-9,9-диметилксантена двумя молями *o*-хлоранила  $Cl_4Q$ , при действии  $[nBu_4N]^+[Ph_3SiF_2]^-$  (схема 103) превращается в ионный комплекс (**490**) [286], анион ко-

торого содержит цепочку из атомов  $Sb-F-Sb$  ( $Sb(1)-F(1)$  2.1684(17),  $Sb(2)-F(1)$  2.1622(18) Å, что приближается по своему значению к сумме ковалентных радиусов указанных атомов – 2.12 Å [63].

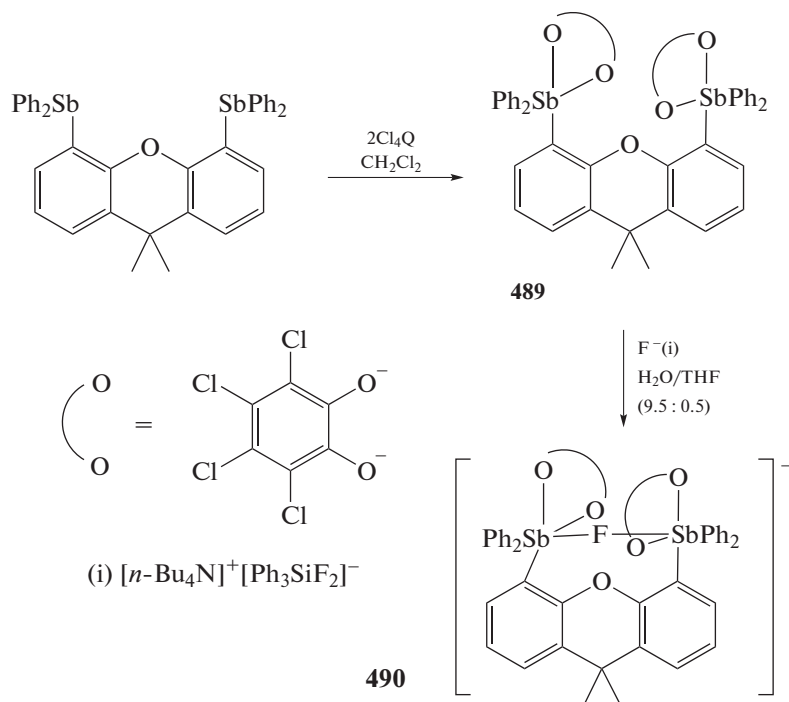


Схема 103.

Окислением *трис*(пентафторфенил)сурьмы *о*-хлоранилом получен стиборан (**491**), который при действии *трис*(*трет*-бутил)фосфина с параформом (схема 104) превращается в цвиттер-ион (**492**), а реак-

ция стиборана (**491**) с триэтилфосфиноксидом (L) приводит к образованию продукта присоединения (**493**), в котором лиганд L координируется на атом сурьмы через атом кислорода [287].

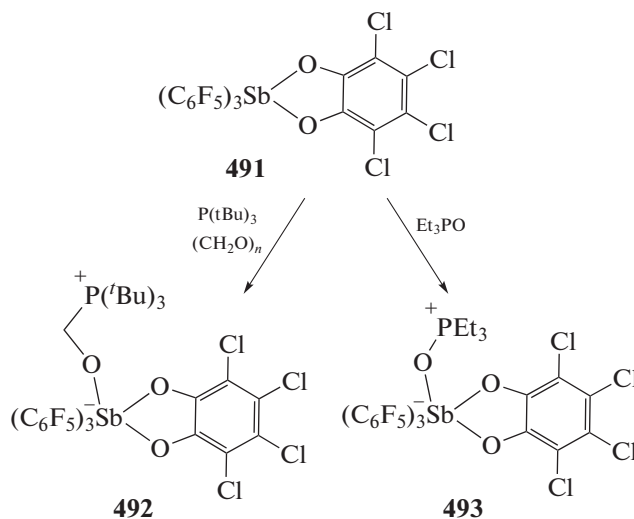


Схема 104.

Присутствие в одном из арильных лигандов триарилсурьмы дифенилфосфиновой группировки не изменяет схемы окисления производного трехвалентной сурьмы, однако в целевых

продуктах (**494** и **495**) имеет место координация атома фосфора на атом сурьмы, благодаря чему КЧ последнего увеличивается до шести (схема 105) [287].

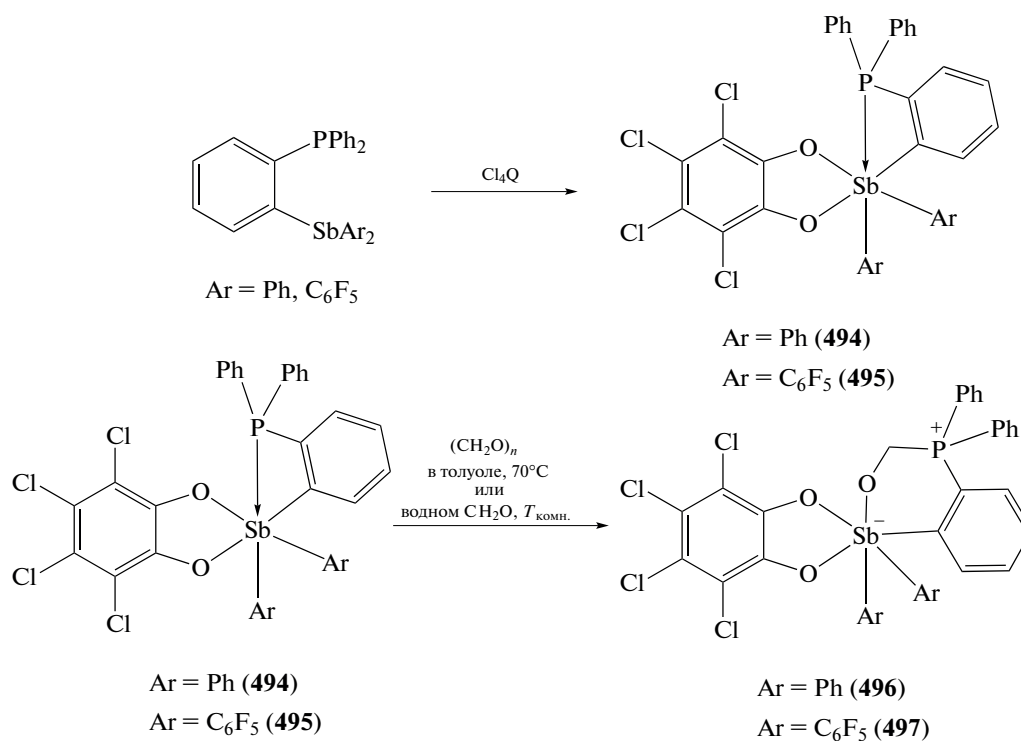


Схема 105.

Взаимодействие полученных фосфиноантиборанов (**494** и **495**) с параформом (толуол, 70°C) или формальдегидом ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\text{комн}}$ ) приводит к образованию гетероциклических соединений сурьмы (**496** и **497**) (схема 105) [287].

Установлено, что окисление (*o*- $(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbNi}(\text{PPh}_3)$  с помощью  $\text{PhICl}_2$  сопро-

вождается конверсией стибина в стибораниловый лиганд [*o*- $(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{ClSb}] \text{NiCl}$  (**498**). Кроме того, реакция (**498**) с катехолат-дианионом в присутствии циклогексилизотиоцианида (схема 106) приводит к образованию комплекса никеля [*o*- $(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_3(\text{Cl}_4\text{Cat})\text{Sb}] \text{Ni}-(\text{CNCy})$  (**499**), в котором атом никеля координируется с атомом сурьмы [288].

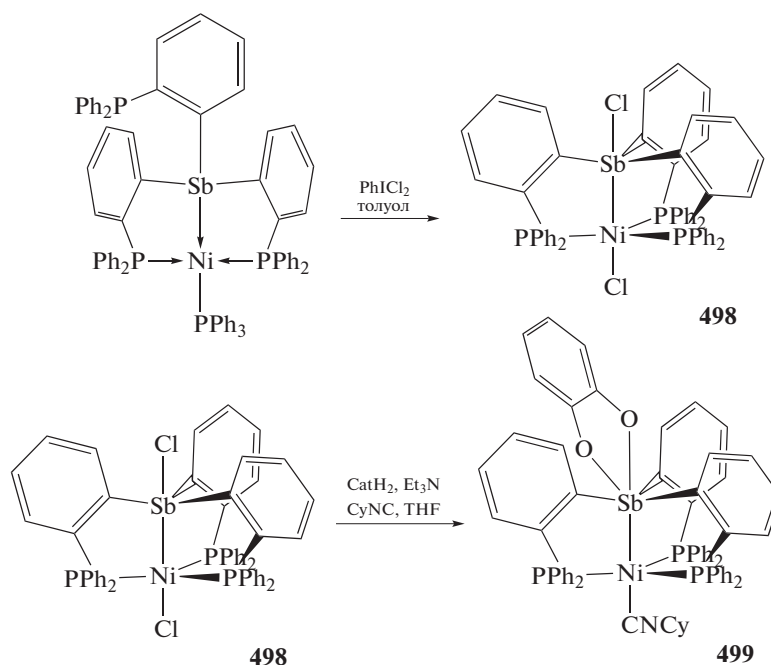


Схема 106.

Катехолатный комплекс (**500**), полученный из  $[(o-(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbClPh}]\text{PtCl}$  и *o*-хлоранила, в присутствии фторид-анионов (при действии избытка фторида калия; схема 107) превращается во фторо-

стиборан  $[(o-(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{Cl}_4\text{Cat})\text{SbF}]\text{PtClPh}$  (**501**). Это преобразование сопровождается удалением хлоридного лиганда от атома платины и присоединением фторидного лиганда к атому сурьмы [289].

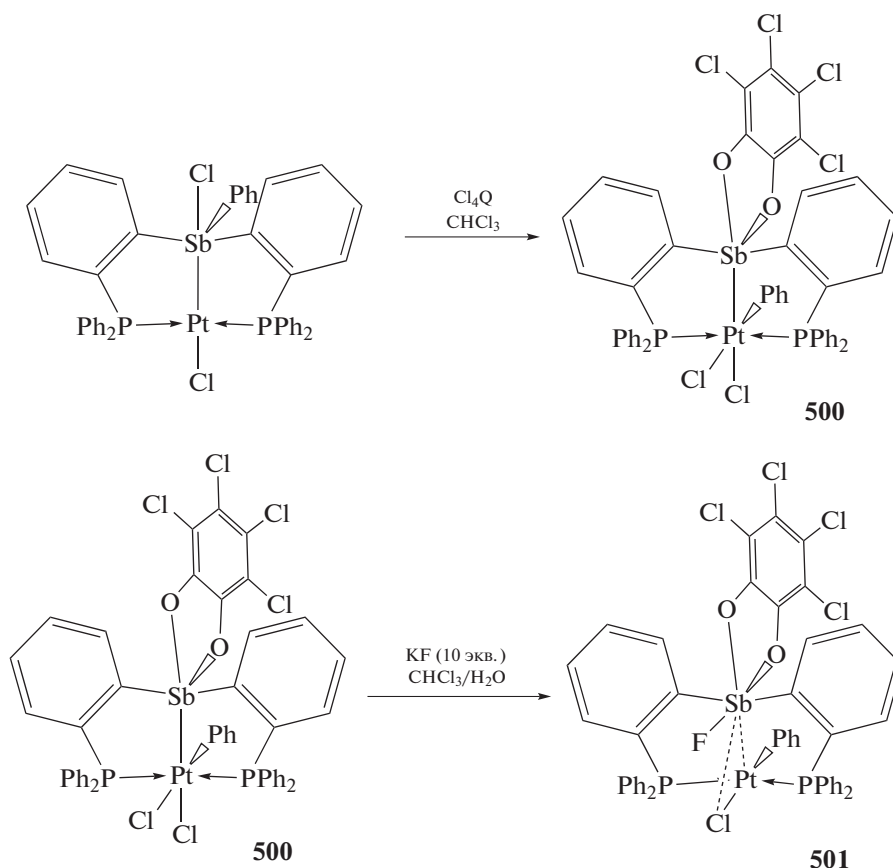


Схема 107.

Следует отметить работу [290], в которой были выделены и структурно охарактеризованы продукты реакций (протекающих с участием диоксида углерода, кислоты и пентаарилсурьмы), имеющие необычное строение с трехкоординированным атомом углерода в катионе, например  $[(\text{Ph}_4\text{SbO})_3\text{C}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4]^-$  (**502**) (схема 108).

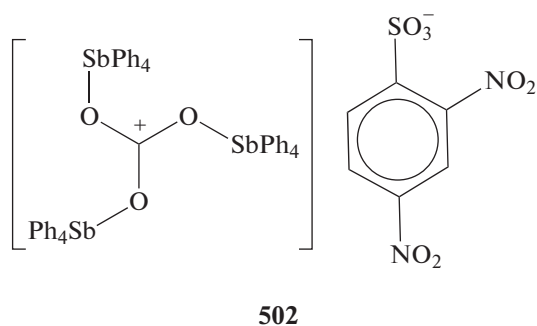


Схема 108.

### ПРОИЗВОДНЫЕ СУРЬМЫ $\text{Ar}_2\text{SbX}_3$ , $\text{ArSbX}_4$ И ИХ РЕАКЦИИ

Вопросы синтеза и реакционной способности производных пятивалентной сурьмы с одной или двумя арильными группами при центральном атоме рассматриваются в значительно меньшей мере по сравнению с аналогичными соединениями с четырьмя и тремя органическими заместителями.

Производные сурьмы(V) с двумя или одной арильными группами при атоме сурьмы, имеющие молекулярную или ионную структуру, можно получить по реакциям перераспределения лигандов, окисления или замещения. Показано, что комплексы (**503–508**) с октаэдрическими анионами  $[\text{R}_2\text{SbCl}_4]^-$  (схема 109) легко можно получить из солей фосфония, стибония или аммония и тригалогенидов диорганилсурьмы [291]. При этом иодид метилтриорганилсурьмы взаимодействует с выделяющимся иодом с образованием соединения (**509**) — ионного производного метилтриорганилстибониевого катиона.



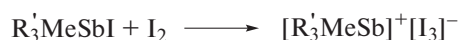
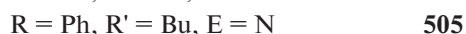
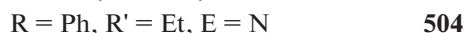
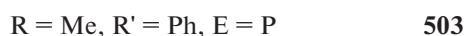


Схема 109.

Трихлорид дифенилсурьмы реагирует с хлоридом арилселения (схема 110) с образованием ком-

плексного соединения (**510**), содержащего анионы дифенилтетрахлорсурьмы [292].

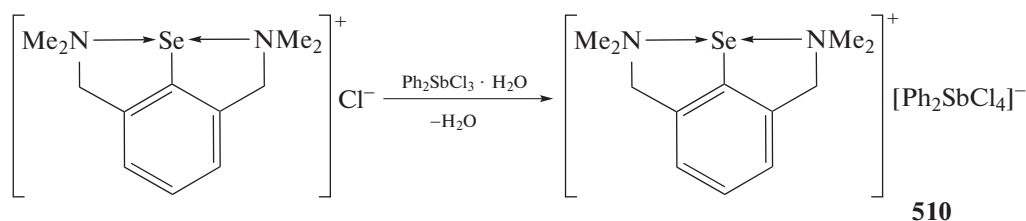


Схема 110.

**Окисление.** Стибины  $LSbCl_2$  и  $LPhSbCl$  при действии хлористого сульфурила превращаются в нейтральные производные пентавалентной сурьмы  $LSbCl_4$  (**327**) и  $LPhSbCl_3$  (**328**) (схема 73) [152].

В роли окислителя могут быть использованы соединения платины. Так, окисление хлордиарилстибина производным платины (схема 111) с

последующим действием хлористого фенилиодония приводит к последовательному хлорированию по атомам сурьмы и платины с образованием комплексов (**511** и **512**). При фотолизе конечного продукта окисления имеет место элиминирование хлора и образование соединения пятикоординированной сурьмы [293].

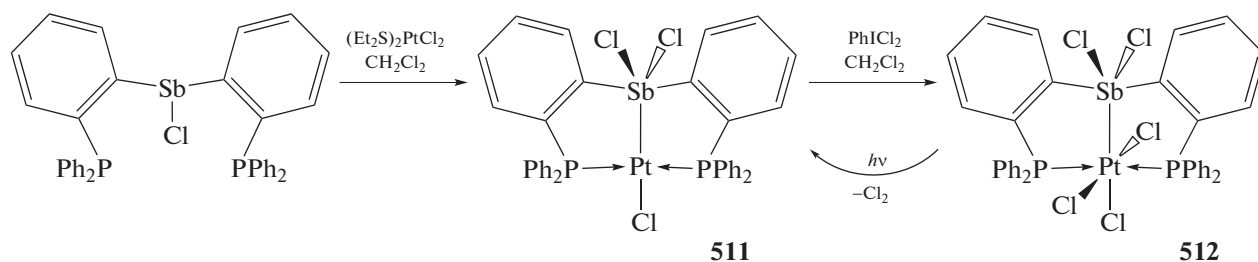


Схема 111.

Действие хлористого фенилиодония на комплекс (**513**), полученный из хлорида палладия и хлордиарилстибина (схема 112), приводит к окислению атомов палладия и сурьмы с образо-

ванием производного (**514**). Образующийся комплекс (**514**) при фотолизе элиминирует хлор и восстанавливается до прежнего состояния [294].

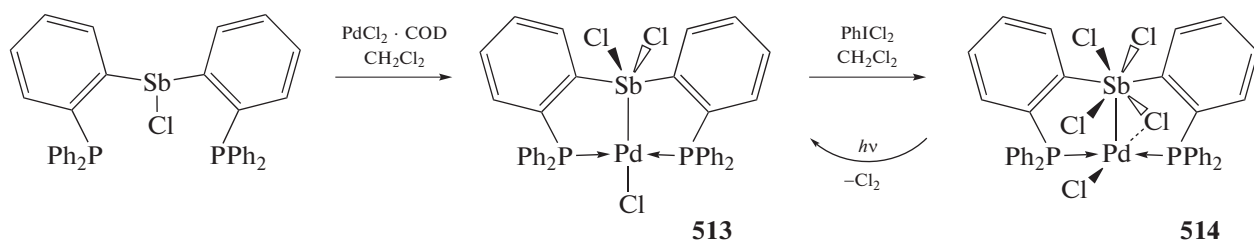


Схема 112.

Производное пятикоординированной сурьмы (515) может быть получено из [(2-дифенилфос-

фанил)фенил]дихлорстибина и AuCl(Tht) в тетрагидрофуране (схема 113) [295].

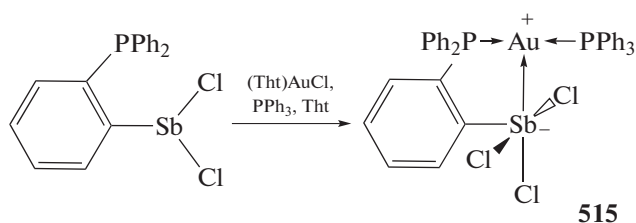


Схема 113.

**Замещение.** Обработка комплекса (511) фторидом таллия (схема 114) приводит к образованию трифторстиборанов (516 и 517) [296].

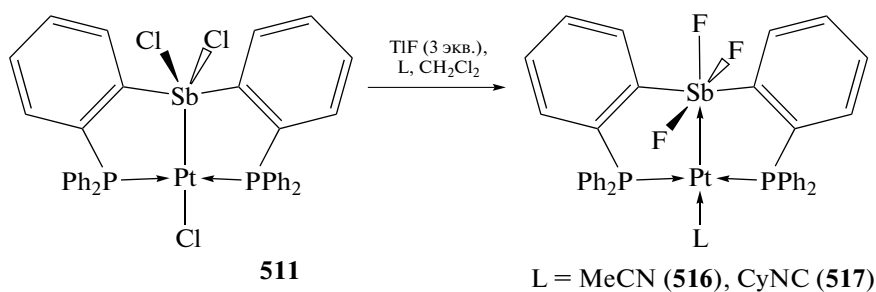


Схема 114.

Реакции эквимольных количеств *para*-галогенофенилстибиновых кислот с дифенилсиланолом в кипящем толуоле (6 ч) приводит к образованию четырехъядерных комплексов сурьмы [(*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sb)<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>(Ph<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (518), [(*p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sb)<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>(Ph<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (519) (схема 115). Кластеры (518 и 519) изоструктурны и содержат центральный искаженный кубический фрагмент Sb<sub>4</sub>O<sub>4</sub> [297].

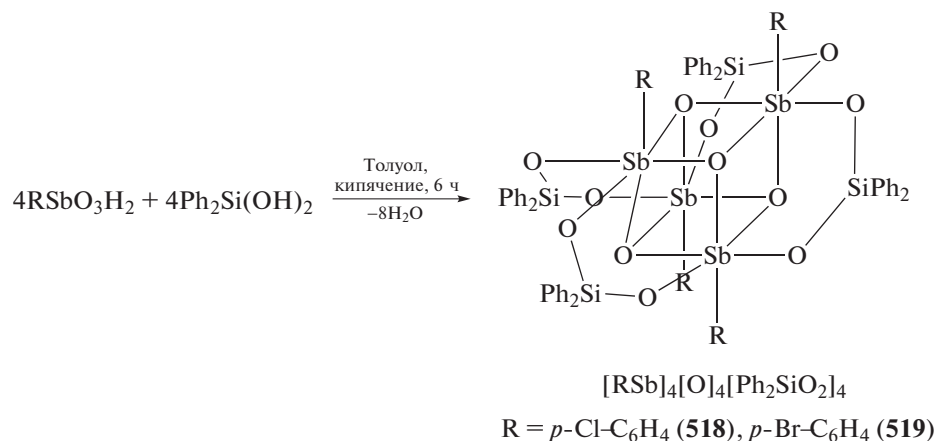


Схема 115.

Взаимодействие трихлорида дифенилсурьмы с трифлатом серебра в присутствии N-оксида *n*-метилпиридина в различных соотношениях исход-

ных реагентов (схема 116) приводит к образованию четырех типов соединений шестикординированной сурьмы (**520–523**) [298].

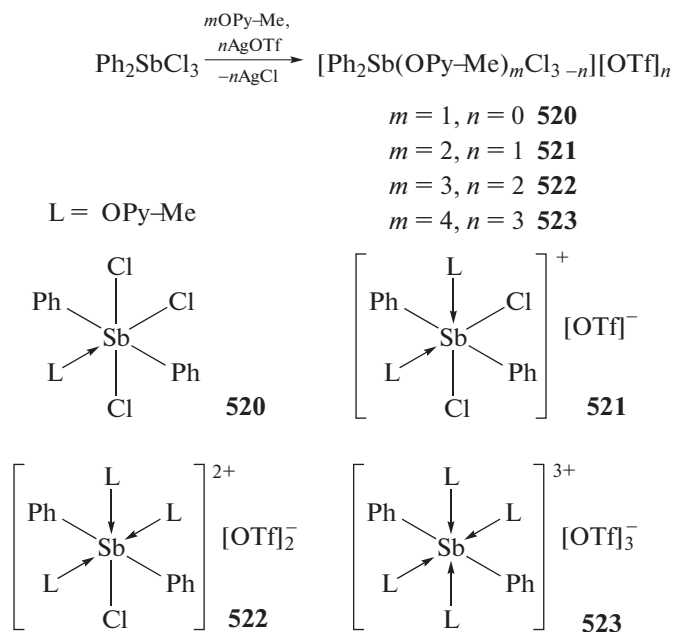


Схема 116.

Взаимодействие замещенных бензойных кислот с трихлоридом дифенилсурьмы в бензоле в присутствии триэтиламина (схема 117) сопровождается образованием четырехядер-

ных оксопроизводных дифенилсурьмы (**524–526**) с двумя симметричными остатками карбоновых кислот, расположенными напротив друг друга [299].

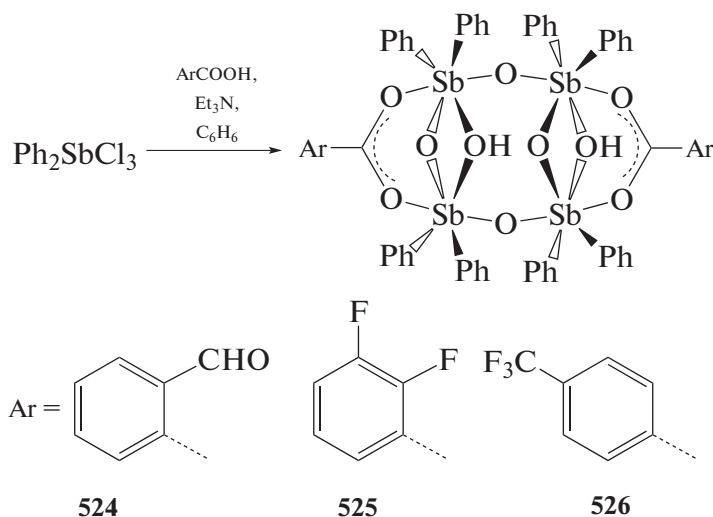


Схема 117.

Трифлатный комплекс (**527**) получается из трифлата серебра в хлористом метиле-

не в хлористом метиле (схема 118) [300].

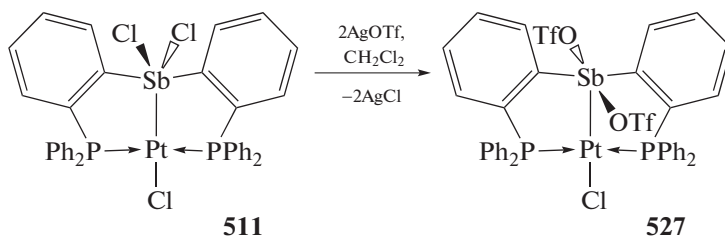


Схема 118.

Серия солей вольфрамоарсенатов (**528–530**) (схема 119), содержащих одну, две или три группировки PhSb, синтезирована из неорганических

солей вольфрамоарсенатов и дихлорфенилстибина в растворе уксусной кислоты [301].

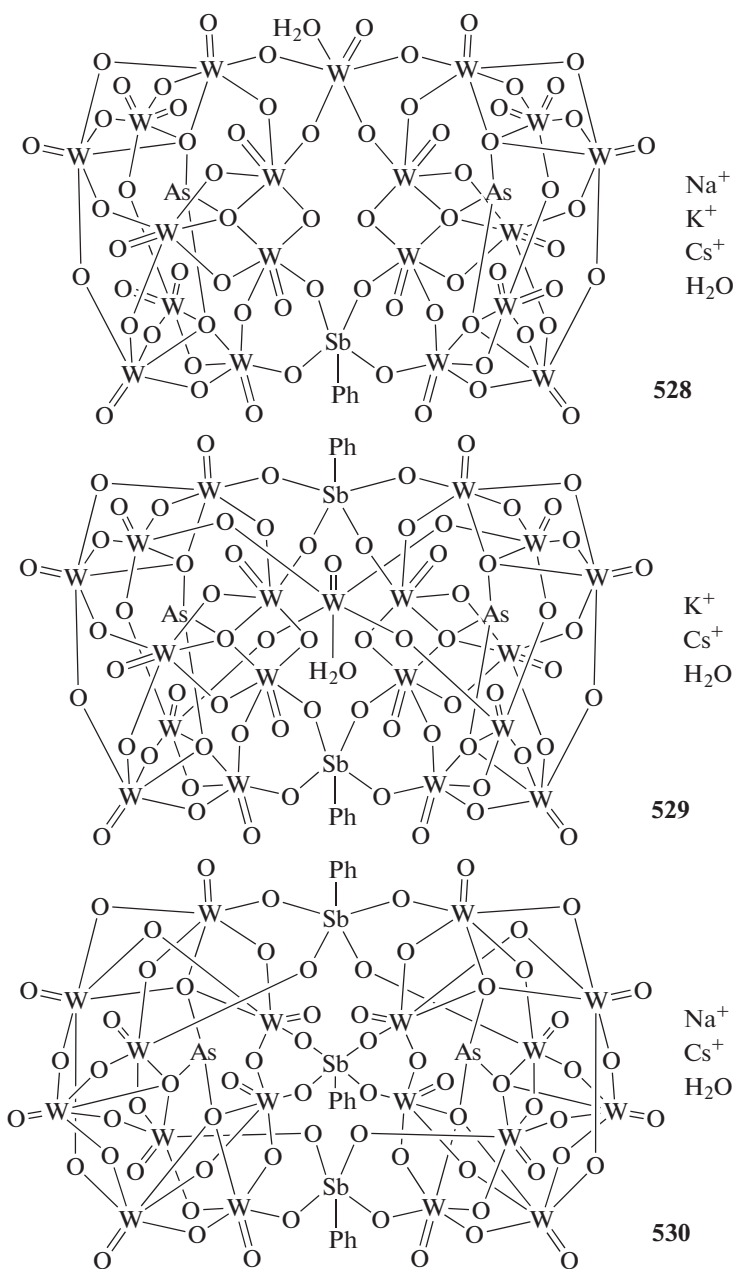


Схема 119.

Полиядерные кластерные соединения  $[\text{Co}(p\text{-TolSb})_{12}\text{O}_{28}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**531**),  $[\text{Co}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-Sb})_{12}\text{O}_{28}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]\text{Cl}_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  (**532**),  $(\text{PhCH}_2\text{NMe}_3)_2[\text{Zn}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-Sb})_{12}\text{O}_{28}\text{Zn}_4\text{Cl}_{2.54}\text{Br}_{1.46}] \cdot 8\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**533**) и  $[\text{BaCoH}_4(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Sb})\text{O}_{28}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**534**), содержащие в своем составе группы  $\text{ArSb}$  ( $\text{Ar} = 4\text{-R-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{Me}, \text{Cl}$ ) и атомы кобальта, цинка, бария, кислорода, синтезировали добавлением солей металлов к раствору арилстибиновой кислоты и аммиака в воде [302]. После

перемешивания реакционной смеси до полного растворения исходных реагентов, удаления растворителя и перекристаллизации остатка из водного ацетонитрила получали целевые продукты.

В результате реакции хлорирования дихлорида арилсурьмы сульфурилхлоридом получен тетра-хлорид арилсурьмы  $\text{ArSbCl}_4$  **535** (схема 120), гидролиз которого приводил к образованию кислород-содержащего соединения сурьмы  $(\text{ArSb})_4\text{O}_6(\text{OH})_4$  (**536**) адамантанобразной структуры [303].

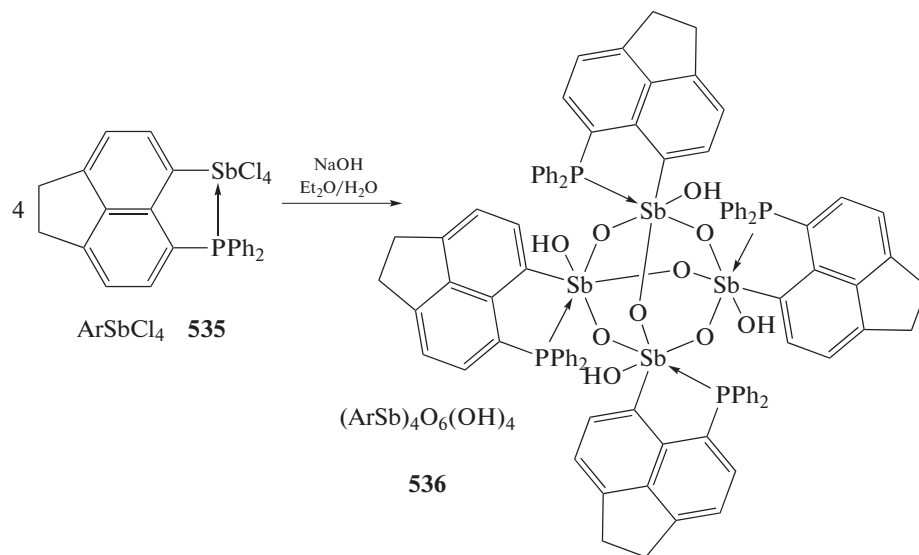


Схема 120.

При взаимодействии комплекса  $(\text{ArSb})_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph})_4(\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{Ph})_4$  (**537**) (продукта конденсации 1 экв. хлорфенилстибиновой кислоты  $\text{ArSbO}(\text{OH})_2$  ( $\text{Ar} = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ) и 2 экв.

фенилфосфиновой кислоты  $\text{PhPO}(\text{OH})_2$ ) с ацетатом кобальта(II) впервые получено полиядерное производное (**538**) [304] (схема 121).

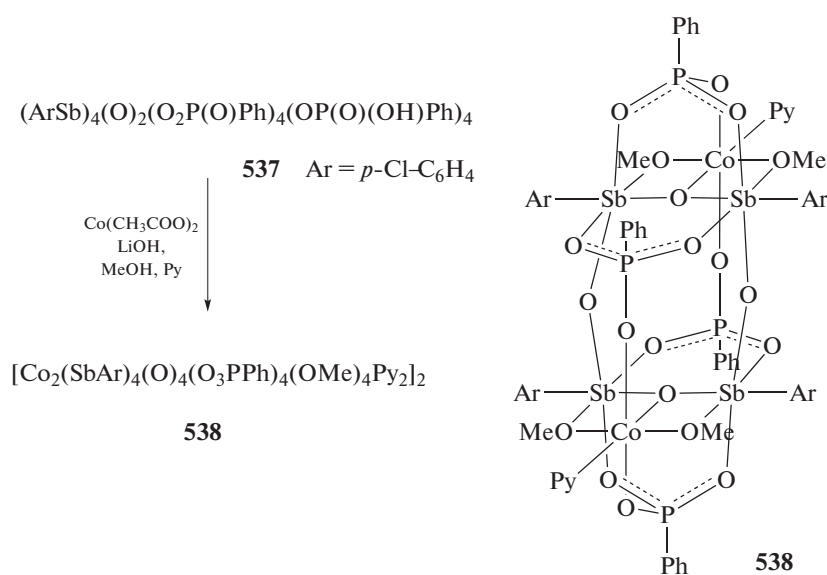


Схема 121.

О синтезе полиядерного соединения  $(\text{ArSb})_2\text{O}(\text{OP}(\text{O})(\text{OH})t\text{-Bu})_6$  (**539**) из *para*-хлорфенилстибиновой и *трет*-бутилфосфиновой кислот сообщалось в [305]. Данный комплекс содержит

два атома сурьмы, связанных мостиковым атомом кислорода, два мостиковых и четыре терминальных остатка *трет*-бутилфосфиновой кислоты (схема 122).

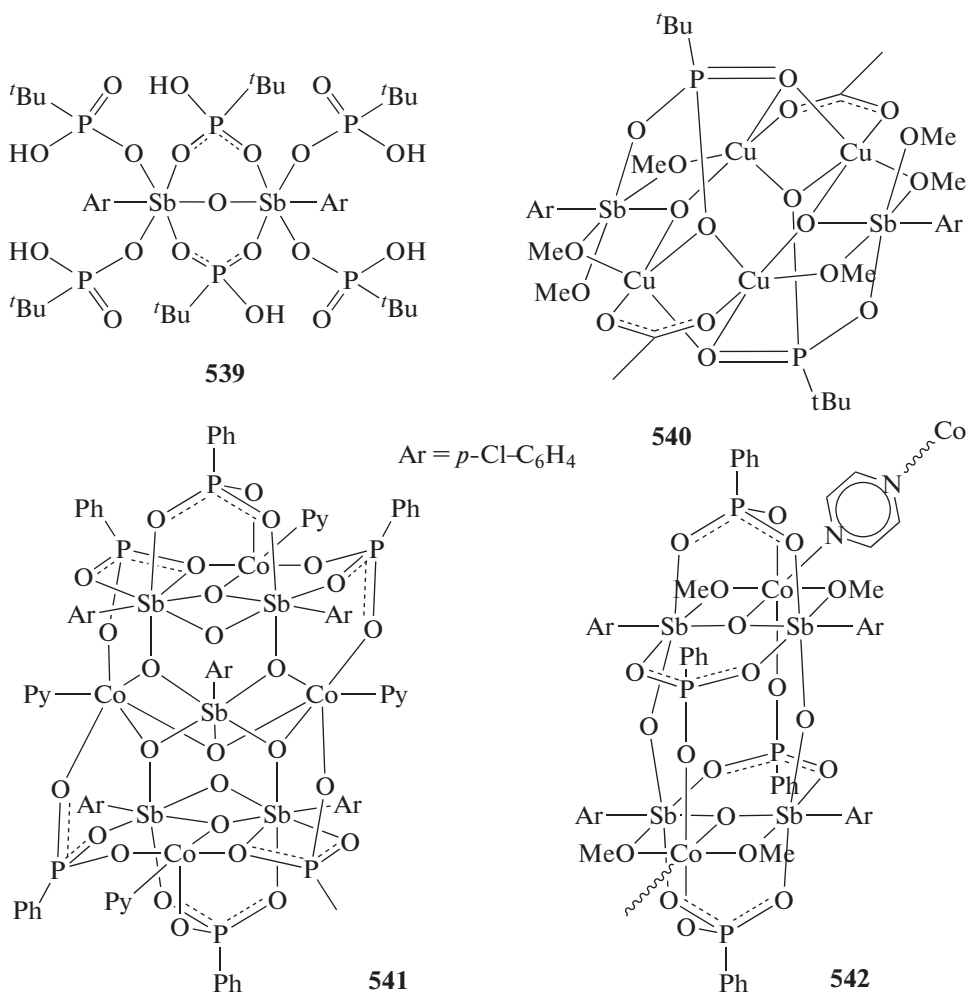


Схема 122.

Взаимодействие комплекса (**539** с ацетатом меди приводит в зависимости от условий проведения к образованию 4-, 3-, 5- или 8-ядерных комплексов меди, например комплекса (**540**).

Продуктами реакций полиядерных кислородсодержащих сурьмаорганических соединений  $(\text{ArSb})_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph})_4(\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{Ph})_4$  (**537**) и  $(\text{ArSb})_2\text{O}(\text{OP}(\text{O})(\text{OH})t\text{-Bu})_6$  (**539**) с ацетатом кобальта(II) в присутствии метоксида лития и пиридина в метаноле являются, соответственно, комплексы кобальта (**538** и **541**) (схема 122) [306]. Молекулы пиридина в комплексах могут быть заменены на иные амины, которые вводятся в реакционную смесь взамен пиридина. Например, замена пиридина в (**538**) на пирозин приводит к формированию координационного полимера (**542**) (схема 122).

Синтез новых полиоксометаллатов  $\text{Sb}_{12}$  (**543**) и  $\text{Sb}_{14}$  (**544**), полученных из *para*-толилстибиновой кислоты и солей металлов в присутствии основания, описали авторы [307].

Реакции  $\text{Ph}_2\text{SbCl}_3$  с  $\text{RSi}(\text{OH})_3$ , где R – *трет*-Бу, *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, и  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  в толуоле в присутствии триэтиламина привели к образованию соединений сурьмы(V) и оксогидроксокластеров сурьмы смешанной валентности (III/V). Интересно, что во всех реакциях наблюдается, по крайней мере, один разрыв связи Sb–C, что приводит к формированию новых кластерных производных  $[(\text{Ph}_2\text{Sb})_4(\text{PhSb})_2-(\text{C}_4\text{H}_9\text{SiO}_3)_2(\text{O})_6(\text{OH})_2]$  (**545**),  $[(\text{Ph}_2\text{Sb})_4(\text{PhSb})_2(\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{SiO}_3)_2(\text{O})_6(\text{OH})_2]$  (**546**),  $[(\text{Ph}_2\text{Sb})(\text{PhSb})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2(\text{O})_3-(\text{OH})_2]^- \text{Et}_3\text{NH}^+$  (**547**) и  $[(\text{Ph}_2\text{Sb})_4(\text{Sb})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2(\text{O})_6-(\text{OH})_2]$  (**548**) соответственно (схема 123) [308].

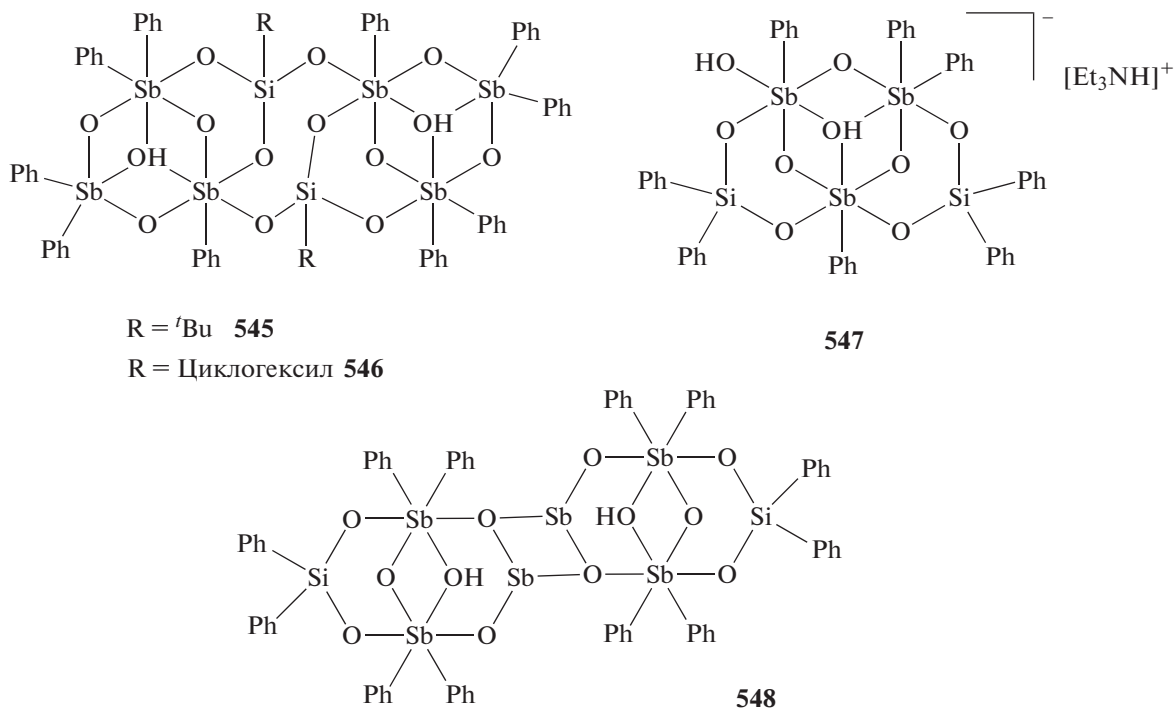


Схема 123.

Трехъядерные производные сурьмы типа  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}] \cdot [(\text{ArSb})_3\{(\textit{t}\text{Bu})_4\text{Si}_4\text{O}_9\}\{(\textit{t}\text{Bu})_2\text{Si}_2\text{O}_5\}(\mu^3\text{-O})(\mu\text{-OH})]$ , где Ar – *p*-Cl–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**549**), *p*-Br–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**550**), 3,5-Cl<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**551**), и типа  $[(\text{ArSb})_3\{(\textit{t}\text{BuSiO}_2)_4(\textit{t}\text{BuSiO}_2\text{OH})_2\}(\mu^3\text{-O})(\mu\text{-OH})_2]$  (Ar = *p*-I–PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **552**) образуются из арилстибониевой кислоты и *трет*-бутилсилантриола (толуол, 110°C, 8 ч) [309].

Особенности синтеза и строения арилстибониевых кислот и их калиевых и натриевых солей обсуждены в [310]. Показано, что после растворения арилстибониевых кислот в водном растворе

щелочи, удаления воды и перекристаллизации остатка из водного ацетонитрила образуются кристаллы комплексов, содержащие 12-ядерные анионные соединения сурьмы, например анион  $[\text{K}_2\text{H}_8(\textit{p}\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{Sb})_{12}\text{O}_{30}]^{2-}$  (**553**).

Фосфонаты и фосфоселенаты моноарилсурьмы (**554–558**) (схема 124) получены с 54–86% выходом из арилстибониевых кислот и органилфосфиновых и фенилселеновой кислот в ацетонитриле при перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре [311].

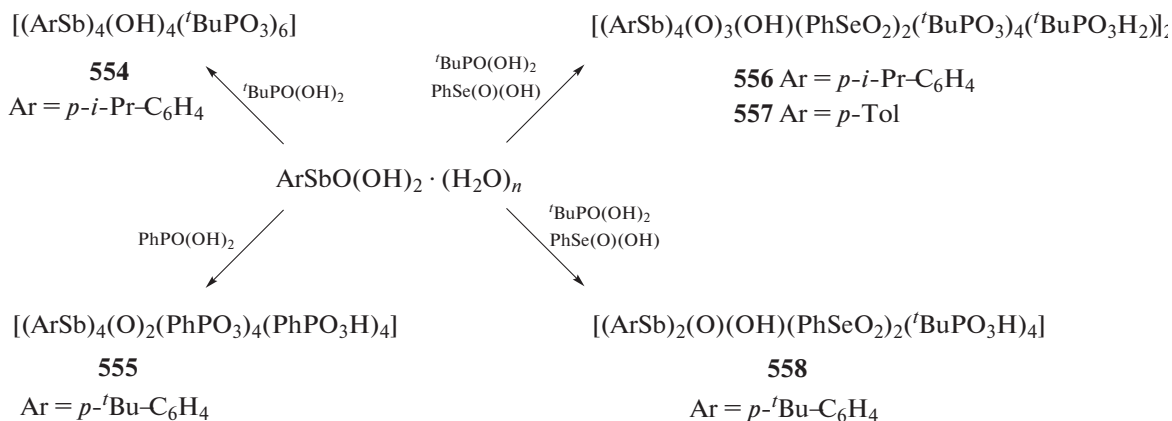


Схема 124.

Биядерный оксид (2,6-димезитилфенил)сурьмы при обработке серной кислотой превращается

в биядерный комплекс (**559**) с мостиковым сульфатным лигандом; действие на оксид водного

раствора гидроксида натрия приводит к образованию тетраядерного сурьмаорганического про-

изводного (**560**) (схема 125), в состав которого входит гидратированные катионы натрия [312].

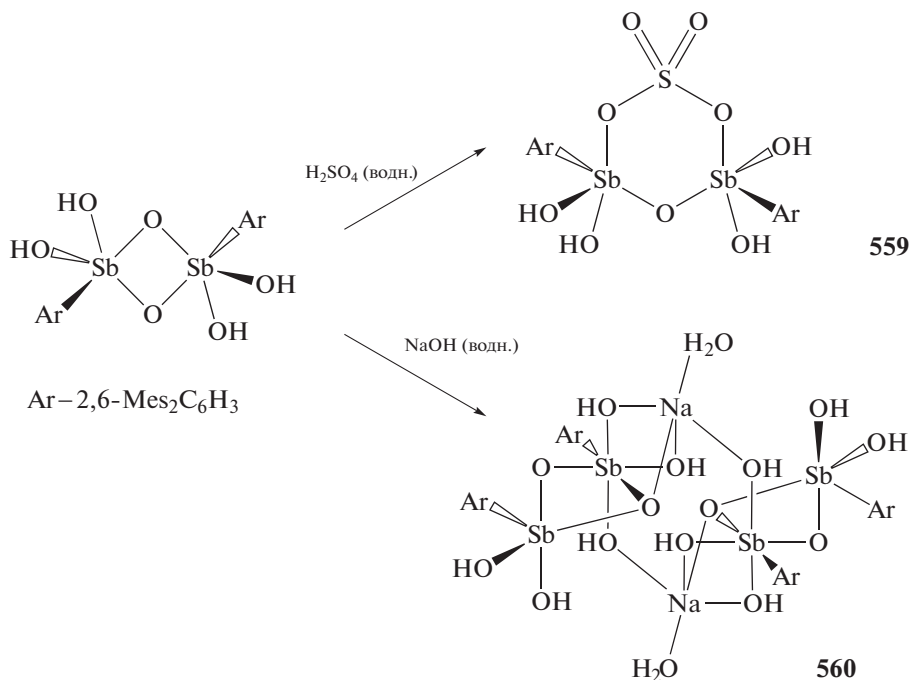


Схема 125.

Три полиядерных арилстибоната тетрабутиламмония  $[(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{Sb})_{16}(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OH})_5(\mu_2\text{-O})_{23}]^{3-}[\text{Et}_4\text{N}]_3^+$  (**561**),  $[(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{Sb})_{16}(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OH})_6(\mu_2\text{-O})_{22}]^{4-}[\text{Et}_4\text{N}]_4^+$  (**562**, схема 126) и  $[\text{Na}_2(p\text{-Cl-}$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb})_{12}(\mu_4\text{-O})_3(\mu_3\text{-O})_{12}(\mu_2\text{-O})_9(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}[\text{Et}_4\text{N}]_3^+$  (**563**), содержащих сольватные молекулы воды и ацетонитрила, синтезированы из *para*-хлорфенилстибониевой кислоты и гидроксида тетрабутиламмония [313].

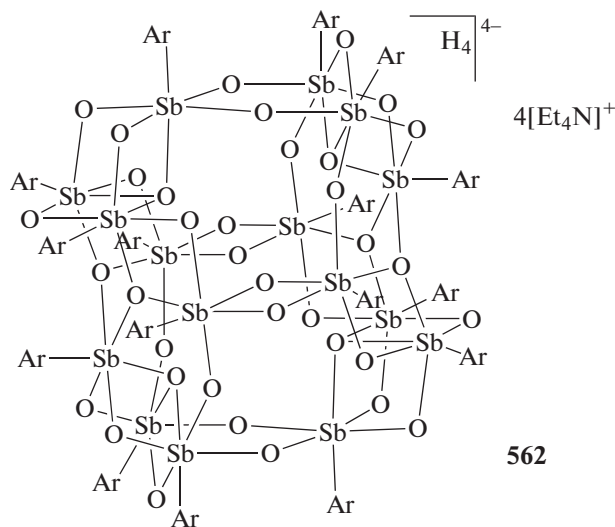
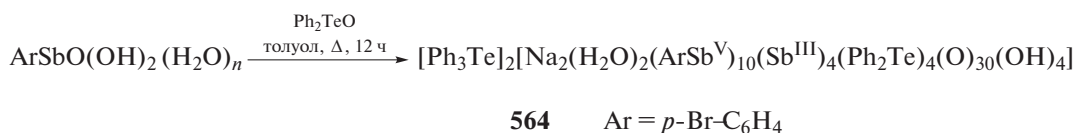


Схема 126.

При взаимодействии оксида дифенилтеллурия с органичестибониевой кислотой или полимерным оксидом трифенилсурьмы образуются 14- (**564**) и восьмиядерные (**565**) сурьмаорганические кластерные соединения (схема 127) [314].



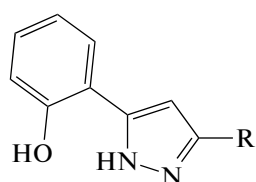


**565**

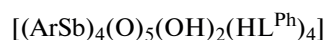
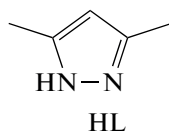
**Схема 127.**

Из пиразолильных лигандов H<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, HL и арил-стибониевых кислот синтезированы 4- и 16-ядерные кластеры сурьмы (**566–571**) (схема 128), в которых наряду со связями Sb–O может иметь место

координация атомов азота с атомом металла, определяемая, по мнению авторов, объемом пиразолильного лиганда [315].

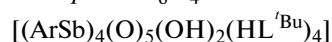


H<sub>2</sub>L<sup>R</sup>: R = Ph, <sup>t</sup>Bu, H

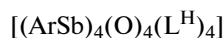


Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>    **566**

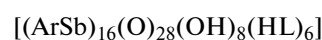
Ar = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>    **567**



Ar = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>    **568**

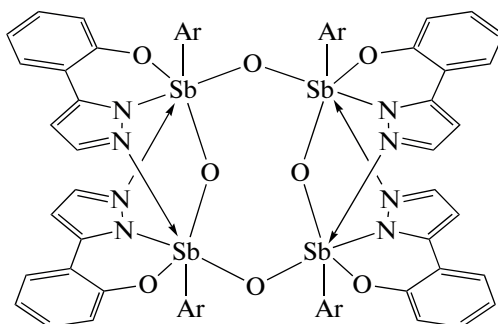


Ar = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>    **569**



Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>    **570**

Ar = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>    **571**



Ar = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>    **569**

**Схема 128.**

Взаимодействие эквимольных количеств арил-стибониевых кислот с 8-гидроксихинолином (HL<sup>1</sup>) или 2-(пиразол-5-ил)-α-нафтолом (HL<sup>2</sup>) в толуоле при кипячении позволяет получить адамантаноподобные кластеры типа L<sub>4</sub>(RSb)<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (схема 129): [(*p*-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sb)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>6</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>], где X = Cl (**572**), Br (**573**), [(*p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sb)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>6</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>4</sub>] · HL<sup>2</sup> (**574**) и [(*p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sb)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>6</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · HL<sup>2</sup> (**575**) [316]. Интересно, что (**572–575**) по структуре напоминают димерную

форму оксида сурьмы Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тетрамер [(*p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sb)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>(L<sup>2</sup>-H)<sub>4</sub>] (**576**), имеющий строение, подобное структуре тетраядерного комплекса сурьмы (**569**), также был выделен в качестве побочного продукта. В данном комплексе нафтольный лиганд депротонирован не только по гидроксильной группе, но и по атому азота пиразолильной группы, и наблюдается дополнительное ковалентное взаимодействие этого атома азота с соседним атомом сурьмы в четырехядерном кластере (**576**) (схема 129).

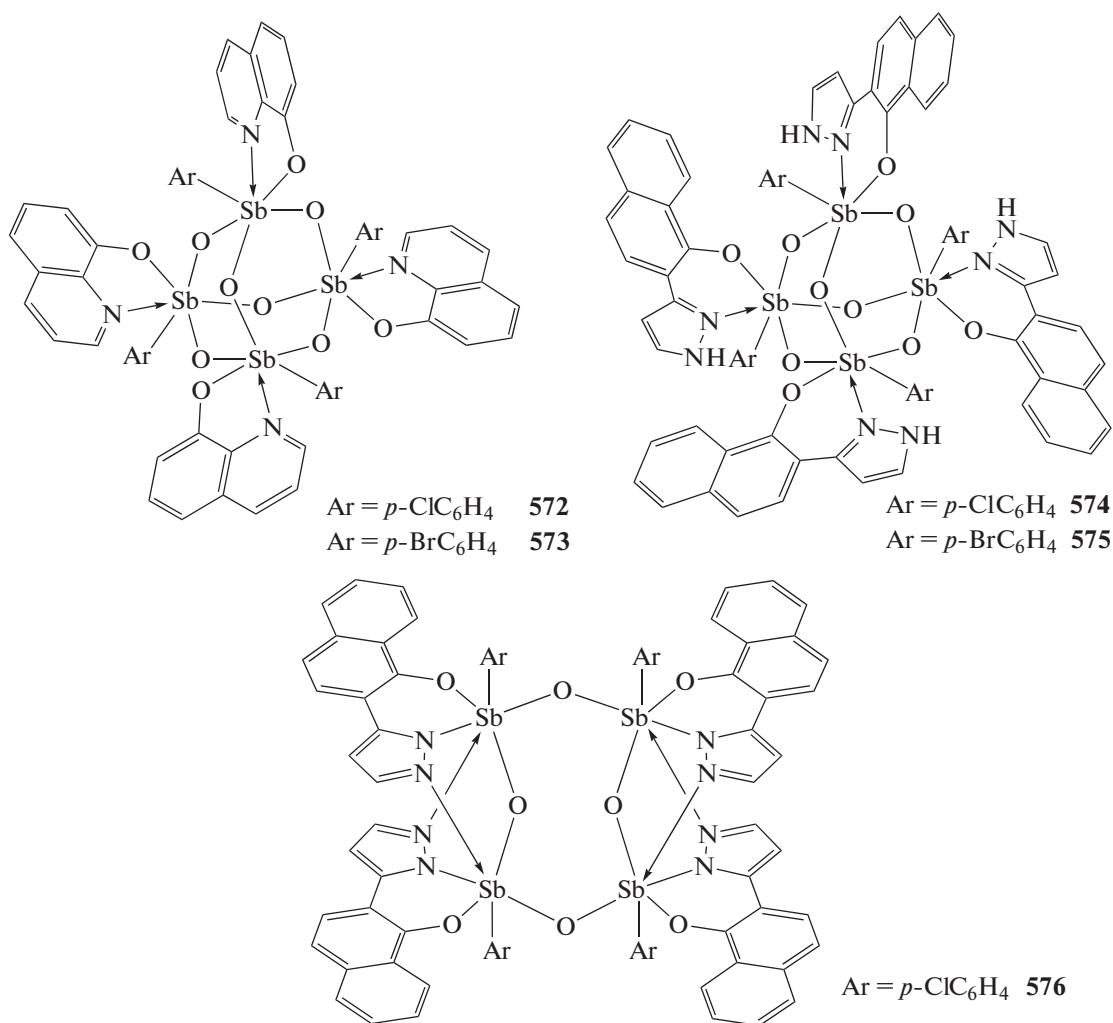


Схема 129.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(V)

Несмотря на то, что соединения сурьмы достаточно токсичны, в течение почти столетия они широко используются в терапии в качестве противопаразитарных средств, особенно при лечении лейшманиоза [317]. В целом же можно сказать, что работ, посвященных практическому использованию и исследованию потенциальных возможностей использования арильных производных пятивалентной сурьмы, известно относительно мало. Показано, что некоторые дикарбоксилаты триарилсурьмы (**259–266**) (схема 56), (**284–291**) (схема 58) являются биологически активными веществами [129, 134], сурьмаорганические производные ацетилсалициловой, 3-ацетоксибензойной кислот (соединения **223** и **224**) [113] и диакрилаты трифенил- и три-*пара*-то-

лилсурьмы (**227–236**) (схема 49) [116]; (**279, 280**) [131]) обладают антибактериальной активностью и эффективны в лечении лейшманиоза и стафилококка. Противоопухолевой активностью обладают некоторые арильные соединения пятивалентной сурьмы: (**213, 124**) [107], (**218, 219**) [111], (**237–241**) (схема 51) [117], (**255–258**) (схема 55) [128], (**281**) и др. *бис*-(*N*-фенилглицилаты) триарилсурьмы(V) [132], (**403**) [195]. Отдельно следует выделить комплексы *бис*-(*N*-оксифталымид) и *бис*-(*N*-оксисукцинимид) трифенилсурьмы(V) (**213** и **214**) (схема 47) [107], которые являются более активными противораковыми агентами, чем цисплатин.

Высокая каталитическая активность арильных соединений сурьмы описывалась на примерах трифлата (**321**), катализирующего реакцию альдольной конденсации (схема 69) [148]; комплексов (**336** и **337**), последний из которых показан эффективным катализатором в реакции гидроси-

лировании бензальдегида с использованием триэтилсилана (схема 130) [156].

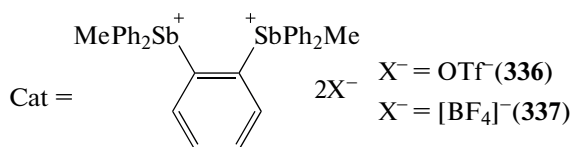
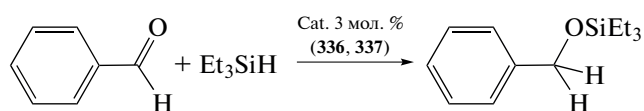


Схема 130.

Каталитические свойства этих соединений стибония были исследованы в гидросилилирова-

нии бензальдегида с использованием триэтилсилана в CDCl<sub>3</sub> (схема 130). Хотя [Ph<sub>3</sub>MeSb]<sup>+</sup> [OTf]<sup>-</sup> и [Ph<sub>3</sub>MeSb]<sup>+</sup> [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (3 мол. %) не способствуют реакции при комнатной температуре, некоторая каталитическая активность наблюдалась в случае (336) (1.5 мол. %) с конверсией 11% через 8 ч. Удивительно контрастное поведение наблюдалось в случае (337) (1.5 мол. %), который оказывается гораздо более активным, когда гидросилилирование бензальдегида протекает до полной конверсии в течение 8 ч.

Платиносодержащий комплекс дихлорида триарилсурьмы (346) (схема 81) катализирует реакцию присоединения мезитилена к этиловому эфиру ацетиленкарбоновой кислоты (схема 131) [159].

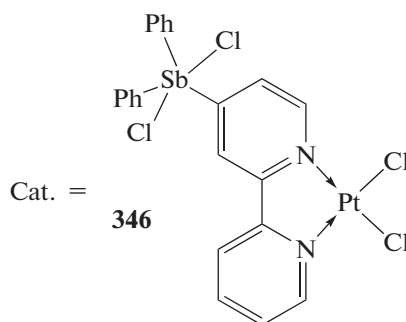
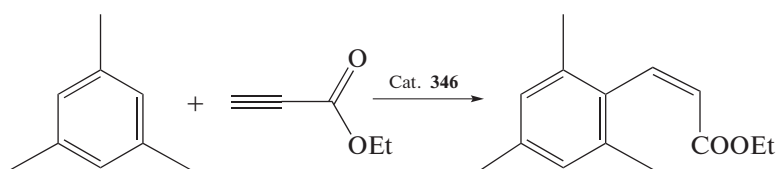


Схема 131.

Другой платиносодержащий трифлатный комплекс (527) (схема 118) является эффективным

катализатором реакций циклоприсоединения (схема 132) [300].

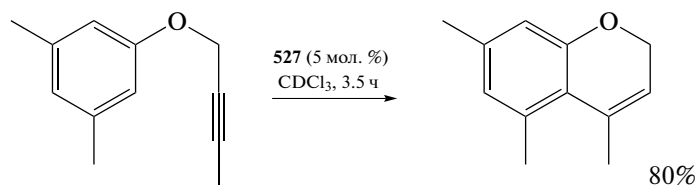


Схема 132.

Примером активного катализатора в реакции димеризации 1,1-дифенилэтилена (схема 133) яв-

ляется комплекс (182), при этом выход продукта конденсации достигает 99% [90].

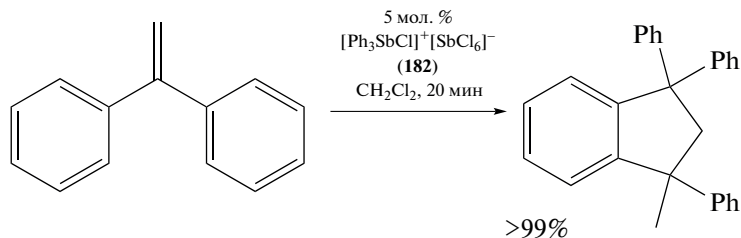
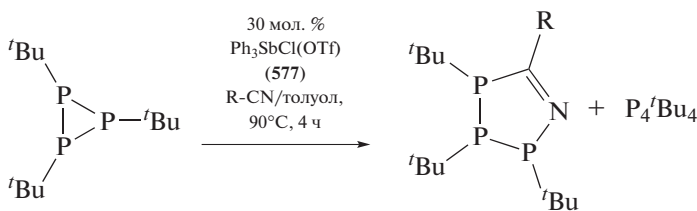


Схема 133.

Показано, что трифторметансульфонат хлоротрифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OTf})$  (577) катализирует реакции циклоприсоединения нитрилов с циклотрифосфинами (схема 134), которые протекают

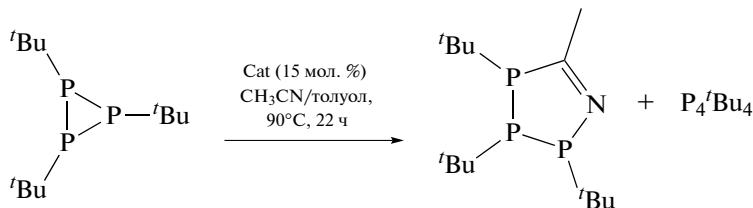
с образованием 1-аза-2,3,4-трифосфолонов с выходом до 90% [318]. Подобной активностью в данной реакции обладает и бис-трифлат трифенилсурьмы (308) (схема 135).



R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu, *i*-Pr, *t*Bu, Ph

Выход = 90, 88, 88, 85, 50, 3, 20%

Схема 134.



Cat =  $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OTf})$  (577)      84%      16%

Cat =  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$  (308)      80%      20%

Схема 135.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия металлоорганических и координационных соединений сурьмы(V) в настоящее время развивается достаточно интенсивно, и в последние 10–15 лет получено большое количество разнообразных моно-, би- и полиядерных соединений; показано, что данные соединения сурьмы демонстрируют большое разнообразие структурных типов, проявляют химическую активность в

самых разнообразных процессах. При изучении данных соединений обнаружена высокая каталитическая активность в ряде интересных и перспективных каталитических процессов (альдольная конденсация, гидросилилирование, образование новых связей углерод–углерод, циклоприсоединение и др.), показана возможность избирательной фиксации фторид-анионов; установлена возможность стабилизации соедине-

ния трехкоординированного углерода; впервые продемонстрирована возможность обратимого связывания молекулярного кислорода комплексами металлов главных групп. Ряд сурьмаорганических производных является биологически активными веществами, обладают антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью. Сурьмаорганические и координационные соединения к настоящему времени остаются значительно менее изученными по сравнению с фосфор- и мышьяксодержащими соединениями, однако анализ публикаций по данной теме позволяет сделать вывод о том, что интерес к данным соединениям постоянно растет, так как производные сурьмы(V) имеют большие перспективы применения в качестве катализаторов самых разнообразных реакций тонкого органического синтеза, в качестве биохимически активных веществ и компонентов лекарственных препаратов, а также в качестве переносчиков малых молекул, сенсоров на различные анионы и молекулярные группы и многое другое.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schröder G., Okinaka T., Mimura Y. et al. // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 2517.
2. García-Monforte M.A., Alonso P.J., Ara I. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 2754.
3. Pan B., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 9564.
4. Chalmers B.A., Bihl M., Arachchige K.S.A. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 7520.
5. Шарутин В.В., Жидков В.В., Муслин Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 5. С. 958.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчури В.С., Щелоков А.О. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 1. С. 92.
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчури В.С. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 290 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 3. P. 295). <https://doi.org/10.1134/S0036023617030147>
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1330 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1320). <https://doi.org/10.1134/S0036023617100163>
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin S.V. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7. № 4. P. 86.
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Андреев П.В. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 7. С. 412. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Andreev P.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. T. 42. № 7. P. 449.) <https://doi.org/10.1134/S1070328416060075>
11. Шарутин В.В., Сенчури В.С., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 10. С. 1636.
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хныкина К.А. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 192. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khnykina K.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 180.) <https://doi.org/10.1134/S0036023616020194>
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 525. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 4. P. 465). <https://doi.org/10.1134/S0036023615040221>
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчури В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1182. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 951). <https://doi.org/10.1134/S0036023614090174>
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Мельникова И.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082.
16. Шарутин В.В., Сенчури В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 247. (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 115). <https://doi.org/10.1134/S003602361402017X>
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 9. С. 559. (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 9. P. 643). <https://doi.org/10.1134/S1070328414090073>
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7. P. 17.
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 7. С. 444. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 7. P. 453). <https://doi.org/10.1134/S1070328417060070>
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 340. (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 292). <https://doi.org/10.1134/S0036023615030171>
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 41.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчури В.С. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 2. С. 108. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 2. P. 109). <https://doi.org/10.1134/S1070328414020109>
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 621.

24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. хим. 2017. Т. 9. № 4. С. 56.
25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Eltsov O.S. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 494. P. 211.
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 902. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 6. P. 832). <https://doi.org/10.1134/S0036023612010226>
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 4. С. 244. (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 4. P. 232). <https://doi.org/10.1134/S1070328417040054>
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 925. (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 905). <https://doi.org/10.1134/S003602361707021X>
29. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 4. С. 460. (Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 4. С. 400). <https://doi.org/10.1134/S0036023613040177>
30. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 3. С. 172. (Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2005. V. 31. № 3. P. 159). <https://doi.org/10.1007/s11173-005-0068-4>
31. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 10. С. 1600. (Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 74. № 10. P. 1485).
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 3. С. 457. (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 3. P. 515).
33. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Панова Л.П. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1194. (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Panova L.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 7. С. 1110). <https://doi.org/10.1134/S0036023608070206>
34. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 5. С. 373 (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Fastovets O.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 5. P. 367). <https://doi.org/10.1134/S1070328408050096>
35. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7. P. 98.
36. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28. С. 35.
37. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задача О.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 1. С. 8. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 1. P. 6). <https://doi.org/10.1023/A:1021878530695>
38. Шарутин В.В., Пакулина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 4. С. 267. (Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 4. P. 259). <https://doi.org/10.1134/S1070328408040040>
39. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Муковоз П.П. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 5. С. 678. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Mukovoz P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 5. С. 508). <https://doi.org/10.1134/S0036023614050155>
40. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 3. С. 436. (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Fastovets O.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 3. С. 389). <https://doi.org/10.1134/S0036023609030103>
41. Yang M., Pati N., Belanger-Chabot G., Gabbai F.P. // Dalton Trans. 2013. V. 47. P. 11843.
42. Quan L., Yin H., Cui J. et al. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 3683.
43. Quan L., Yin H., Cui J. et al. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 3708.
44. Geng H., Hong M., Yang Y. et al. // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. P. 2938.
45. Иванов М.А., Шарутин В.В., Иванов А.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 7. С. 533. (Ivanov M.A., Sharutin V.V., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. P. 527). <https://doi.org/10.1134/S1070328408070099>
46. Иванов М.А., Иванов А.В., Шарутин В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 766. (Ivanov M.A., Ivanov A.V., Sharutin V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 5. P. 708). <https://doi.org/10.1134/S0036023609050088>
47. Иванов М.А., Герасименко А.В., Иванов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 234. (Ivanov M.A., Gerasimenko A.V., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 2. P. 197). <https://doi.org/10.1134/S0036023613020071>
48. Ivanov M.A., Ivanov A.V., Antzutkin O.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. P. 2897.
49. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 12. С. 2094.
50. Yin H.-D., Wen L.-Y., Cui J.-C., Li W.-K. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 2919.
51. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 7902.
52. Matsukawa S., Yamamichi H., Yamamoto Y., Ando K. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 3418.
53. Lin T., Wade C.R., Perez L.M., Gabbai F.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 6357.
54. Hirai M., Myahkostupov M., Castellano F.N., Gabbai F.P. // Organometallics. 2016. V. 35. P. 1854.

55. Yamamichi H., Matsukawa S., Kojima S. et al. // Heteroatom Chem. 2011. V. 22. P. 553.
56. Ke I.-S., Myahkostupov M., Castellano F.N., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 15309.
57. Wade C.R., Ke I.-S., Gabbai F.P. // Angew. Chem. 2012. V. 124. P. 493.
58. Wang G.-C., Xiao J., Yu L. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 1631.
59. Wang G.-C., Lu Y.-N., Xiao J. et al. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 151.
60. Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. P. 2176.
61. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Раханский А.А. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. С. 1176.
62. Шарутин В.В., Попкова М.А., Тарасова Н.М. // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. Хим. 2018. Т. 10. № 1. С. 55.
63. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
64. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 3. С. 178. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 3. P. 201).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328416030088>
65. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Пельков П.А. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 195. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Pel'kov P.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 183).
66. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Bul. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2017. V. 9. P. 58.
67. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7. P. 80.
68. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Сомов Н.В. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1017. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Somov N.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 8. P. 969).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023616080143>
69. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Сомов Н.В. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 12. С. 758. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Somov N.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 12. P. 779).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328416120058>
70. Cotton F.A., Francis R. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 12. P. 2986.
71. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 5. С. 616. (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 5. P. 543).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023613050203>
72. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Гушчин А.В. // Бултеровские сообщения. 2012. Т. 29. № 2. С. 26.
73. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Бултеровские сообщения. 2012. Т. 30. № 6. С. 50.
74. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
75. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Пакушина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 64. (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 1. P. 61).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610010122>
76. Ткачева А.Р., Шарутин В.В. // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. хим. 2018. Т. 10. № 3. С. 59.
77. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Гушчин А.В. // Бултеровские сообщения. 2012. Т. 30. № 4. С. 55.
78. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Н.М., Ельцов О.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 24. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., El'tsov O.S. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 1. P. 24.)
79. Ferguson G., Hawley D.M. // Acta Crystallog. B. 1974. V. 30. P. 103.
80. Millington P.L., Sowerby D.B. // Dalton Trans. 1992. P. 1199.
81. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. С. 1755.
82. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 11. С. 1454. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. P. 1302).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023613110181>
83. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 3. С. 751. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 3. P. 751).
84. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1200. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 9. P. 1093).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615060145>
85. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. // Бултеровские сообщения. 2011. Т. 28. № 19. С. 45.
86. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 203. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 2. P. 166).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615020126>
87. Сенчуринов В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Щелочков А.О. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 10. С. 1320. (Senchurin V.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Shchelokov A.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1204).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615100174>

88. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 1. С. 34. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 1. P. 32).  
https://doi.org/10.1134/S1070328415120076
89. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 744. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 708).  
https://doi.org/10.1134/S0036023616060164
90. Yang M., Gabbai F.P. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 8644.
91. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluor. Chem. 2018. V. 216. P. 7.
92. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2017. V. 9. P. 57.
93. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 8. С. 578. (Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 8. P. 541).  
https://doi.org/10.1023/B:RUCCO.0000037432.61330.07
94. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 12. С. 925. (Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 12. P. 874).  
https://doi.org/10.1007/s11173-005-0042-1
95. Шарутин В.В., Егорова И.В., Дорофеева О.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1821.
96. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7. № 4. P. 44.
97. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хисамов Р.М., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 782. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 766).  
https://doi.org/10.1134/S0036023617060201
98. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 2. С. 101. (Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 2. P. 96).  
https://doi.org/10.1134/S1070328407020042
99. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 599. (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 4. P. 558).  
https://doi.org/10.1134/S0036023610071010
100. Lin T.-P., Nelson R.C., Wu T. et al. // Chem. Sci. 2012. V. 3. P. 1128.
101. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Акулова Е.В. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 12. С. 1999. (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. № 12. P. 2344).
102. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 745. (Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 781).  
https://doi.org/10.1134/S0036023618060086
103. Yin H., Quan L., Li L. // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. P. 1121.
104. Fan J. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. m12.
105. Asghar F., Badshah A., Shah A. et al. // J. Organomet. Chem. 2012. V. 717. P. 1.
106. Zhang X.-Y., Cui L.-S., Zhang X. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742.
107. Wang F., Yin H., Yue C. et al. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 738. P. 35.
108. Oliveira L.G., Silva M.M., Paula F.C.S. et al. // Molecules. 2011. V. 16. P. 10314.
109. Dong L., Yin H., Wen L., Wang D. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. m1438.
110. Wen L., Yin H., Wang C. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. m1442.
111. Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 109. P. 254.
112. Wen L., Yin H., Li W., Wang D. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 676.
113. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al. // Molecules. 2014. V. 19. P. 6009.
114. Wen L., Yin H., Wang C. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. m1443.
115. Quan L., Yin H., Cui L. et al. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. m656.
116. Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. e3606.
117. Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89.
118. Wu Q., Yin H., Yue C. et al. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. P. 2098.
119. Wen L., Yin H., Quan L., Wang D. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. m1303.
120. Wen L., Yin H., Wang D. et al. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. m1426.
121. Yin H.-D., Wen L.-Y., Cui J.-C., Li W.-K. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 2919.
122. Hong M., Yin H.-D., Li W.-K., You X.-Y. // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. P. 1616.
123. Quan L., Yin H., Fu W. // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. m713.
124. Quan L., Yin H., Wang D. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. m1302.
125. Beniwal S., Kumar A., Chhimpa S. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2019. P. 4712.



126. *Quan L., Yin H., Wang D.* // *Acta Crystallogr. E.* 2008. V. 64. m349.
127. *Quan L., Yin H., Wang D.* // *Acta Crystallogr. E.* 2009. V. 65. m99.
128. *Jiang J., Yin H., Wang D. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 8563.
129. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2016. V. 30. P. 465.
130. *Sarwar S., Iftikhar T., Rauf M.K. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 476. P. 12.
131. *Yu L., Ma Y.-Q., Liu R.-C. et al.* // *Polyhedron.* 2004. V. 23. P. 823.
132. *Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S.* // *Heteroatom Chem.* 2004. V. 15. P. 32.
133. *Kishore P., Ali J., Narasimhulu G., Baskar V.* // *J. Chem. Sci.* 2018. V. 130. P. 100.
134. *Saleem L., Altaf A.A., Badshah A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 474. P. 148.
135. *Kather R., Svoboda T., Wehrhahn M. et al.* // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 5932.
136. *Betz R., Junggeburth S., Klufers P., Mayer P.* // *Acta Crystallogr. E.* 2010. V. 66. m28.
137. *Srungavruksham N.K., Baskar V.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. P. 4345.
138. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П., Смирнова С.А.* // *Журн. неорганической химии.* 2009. Т. 54. № 10. С. 1705. (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 10. P. 1630). <https://doi.org/10.1134/S0036023609100209>
139. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // *Журн. общ. химии* 2016. Т. 86. № 8. С. 1360.
140. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Андреев П.А.* // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 5. С. 866.
141. *Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К. и др.* // *Коорд. химия.* 2007. Т. 33. № 2. С. 109. (*Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. V. 33. № 2. P. 104). <https://doi.org/10.1134/S1070328407020054>
142. *Li N., Qiu R., Zhang X. et al.* // *Tetrahedron.* 2015. V. 71. P. 4275.
143. *Robertson A.P.M., Burford N., McDonald R., Ferguson M.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 3480.
144. *Slawin A.M.Z., Waddell P.G., Woollins J.D.* // *Acta Crystallogr. E.* 2010. V. 66. m418.
145. *Wade C.R., Lin T.-P., Nelson R.C. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 8948.
146. *Wade C.R., Gabbai F.P.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 7369.
147. *Copsey M.C., Gallon S.B., Grocott S.K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 5495.
148. *Ugarte R.A., Devarajan D., Mushinski R.M., Hudnall T.W.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 11150.
149. *Dinsdale N., Jeffery J.C., Kilby R.J. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360. P. 418.
150. *Chandrasekhar V., Thirumoorthi R.* // *Organometallics.* 2009. V. 28. P. 2637.
151. *Mills M.B., Hollingshead A.G., Maahs A.C. et al.* // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. P. 7816.
152. *Urbanova I., Jambor R., Ruzicka A. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 505.
153. *Benjamin S.L., Levason W., Reid G.* // *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 2760.
154. *Wade C.R., Gabbai F.P.* // *Organometallics.* 2011. V. 30. P. 4479.
155. *Christianson A.M., Gabbai F.P.* // *Chem. Commun.* 2017. V.53. P. 2471.
156. *Hirai M., Cho J., Gabbai F.P.* // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 6537.
157. *Uchiyama Y., Sugimoto J., Shibata M. et al.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2009. V. 82. P. 819.
158. *Qiao Y., Jiang J., Cui J.* // *Acta Crystallogr. E.* 2012. V. 68. m1552.
159. *Lo Y.-H., Gabbai F.P.* // *Organometallics.* 2018. V. 37. P. 2500.
160. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.* // *Бутлеровские сообщения.* 2013. Т. 36. № 11. С. 98.
161. *Jones J.S., Wade C.R., Gabbai F.P.* // *Organometallics.* 2015. V. 34. P. 2647.
162. *Sen S., Ke I.-S., Gabbai F.P.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 9162.
163. *Wade C.R., Gabbai F.P.* // *Angew. Chem.* 2011. V. 123. P. 7369.
164. *Sen S., Ke I.-S., Gabbai F.P.* // *Organometallics.* 2017. V. 36. P. 4224.
165. *Yang H., Gabbai F.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 13425.
166. *Ke I.-S., Gabbai F.P.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 7145.
167. *Christianson A.M., Rivard E., Gabbai F.P.* // *Organometallics.* 2017. V. 36. P. 2670.
168. *Neumüller B., Dehnicke K.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004. V. 630. P. 1360.
169. *Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Казаков М.В.* // *Журн. общ. химии.* 2012. Т. 82. № 1. С. 99.
170. *Gkaniatsou E.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2015. V. 150. P. 108.
171. *Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N.* // *Ohio J. Sci.* 1977. V. 77. P. 134. <http://hdl.handle.net/1811/22448>.

172. Гуцин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А. и др. // Вест. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 1. С. 86.
173. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 8. С. 1335. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 9. P. 1242).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023608080160>
174. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 25. (Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bulanova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 22).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010039>
175. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22. № 12. С. 7.
176. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1125. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1060).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070242>
177. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28. № 19. С. 54.
178. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29. № 3. С. 51.
179. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22. № 11. С. 46.
180. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Чагарова О.В. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 10. С. 1646.
181. Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S., Gushchin A.V. // Struct. Chem. 2016. V. 27. № 1. P. 357.
182. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1129. (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1064).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070254>
183. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 11. С. 1789.
184. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 10. С. 782. (Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 10. P. 781).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328411090089>
185. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогузов Д.С. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 9. С. 1516.
186. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 4. С. 481. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 4. P. 326).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023614040202>
187. Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 3. С. 176. (Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 3. P. 168).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328407030037>
188. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S. et al. // Acta Crystallogr. E. 2013. V. 69. m167.
189. Гуцин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К. и др. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 3. С. 397.
190. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971.
191. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1178. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 9. P. 947).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023614090162>
192. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К., Акимова Т.И. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 8. С. 1297.
193. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 15. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 1. P. 13).  
<https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3>
194. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К., Смирнова С.А. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1334. (Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K., Smirnova S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 9. P. 1252).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023612090185>
195. Polychronis N.M., Banti C.N., Raptoulou C.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. P. 39.
196. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К., Почекутова Т.С. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1857. (Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pochekutova T.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 11. P. 1737).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023608110119>
197. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 482. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 597).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619050188>
198. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., Макерова М.С. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 207. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V., Makerova M.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 2. P. 170).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615020138>
199. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Габитова Д.М., Шайхвалеева С.Я. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 61. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gabitova D.M., Shaikhvaleeva S.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 1. P. 55).  
<https://doi.org/10.1134/S003602361701017X>

200. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 8. С. 496. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 8. P. 526). <https://doi.org/10.1134/S1070328417080073>
201. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., Макурова М.С. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 2039.
202. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V., Makero-va M.S. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7. № 2. P. 17.
203. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V., Makero-va M.S. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2016. V. 8. № 2. P. 61.
204. Artem'eva E.V., Makero-va M.S., Sharutin V.V., Sharuti-na O.K. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2017. V. 9. № 2. P. 50.
205. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 5. С. 876.
206. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 9. С. 521. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 9. P. 565). <https://doi.org/10.1134/S1070328417090081>
207. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 11. С. 712. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 11. P. 737). <https://doi.org/10.1134/S1070328416110087>
208. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2016. V. 8. № 1. P. 57.
209. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Анд-реев П.В. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 164. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 174). <https://doi.org/10.1134/S0036023618020195>
210. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 1. С. 45. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 42). <https://doi.org/10.1134/S1070328419120066>
211. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 4. С. 707. (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 4. P. 707).
212. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 46. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 1. P. 43). <https://doi.org/10.1134/S003602361601023X>
213. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. хи-мии. 2016. Т. 86. № 8. С. 1366.
214. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Анд-реев П.В. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 333. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., An-dreev P.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 5. P. 333). <https://doi.org/10.1134/S1070328418050033>
215. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Решетникова Р.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1457. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 11. P. 1450). <https://doi.org/10.1134/S003602361711016X>
216. Гуцин А.В., Прыткова Л.К., Шашкин Д.В. и др. // Вест. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 1. С. 95.
217. Fukin G.K., Samsonov M.A., Arapova A.V. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 254. P. 32.
218. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchutin V.S. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7. № 4. P. 93.
219. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1352. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kazakov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1115). <https://doi.org/10.1134/S0036023614100167>
220. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 823. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 867). <https://doi.org/10.1134/S0036023618070185>
221. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Шалабанова Н.А. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 6. С. 402. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Shalabanova N.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 765). <https://doi.org/10.1134/S1070328418120138>
222. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2016. V. 8. № 4. P. 61.
223. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 327. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 343). <https://doi.org/10.1134/S0036023618030208>
224. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1631. (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1491). <https://doi.org/10.1134/S0036023615120219>
225. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1507. (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1263). <https://doi.org/10.1134/S0036023614110229>
226. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Чагарова О.В., Молокова О.В. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 11. С. 1793.
227. Betz R., Lindner C., Klufers P., Mayer P. // Acta Cryst. 2009. V. 65. m253.
228. Holmes R.R., Day R.O., Chandrasekhar V., Holmes J.M. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 157.

229. Piskunov A.V., Poddel'sky A.I. // Glob. J. Inorg. Chem. 2011. V. 2. № 2. P. 110.
230. Poddel'sky A.I. // Antimony: Characteristics, Compounds and Applications / Eds M. Razeghi. N.Y.: Nova Science Publishers, 2012. P. 267.
231. Cherkasov V.K., Grunova E.V., Poddel'sky A.I. et al. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. № 5. P. 1273.
232. Poddel'sky A.I., Vavilina N.N., Somov N.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 21. P. 3462.
233. Poddel'sky A.I., Piskunov A.V., Druzhkov N.O. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. V. 635. № 15. P. 2563.
234. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Somov N.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. № 4. P. 530.
235. Куропатов В.А., Клементьева С.В., Поддельский А.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 9. С. 1652. (Kuropatov V.A., Klementieva S.V., Poddel'sky A.I. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2010. V. 59. № 9. P. 1698).
236. Poddel'sky A.I., Somov N.V., Druzhkov N.O. et al. // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 2. P. 517.
237. Поддельский А.И., Смолянинов И.В., Вавилина Н.Н. и др. // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 4. С. 296. (Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Vavilina N.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. № 4. P. 284). <https://doi.org/10.1134/S1070328412040094>
238. Poddel'sky A.I., Baranov E.V., Fukin G.K. et al. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 733. P. 44.
239. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 824. P. 1.
240. Poddel'sky A.I., Druzhkov N.O., Fukin G.K. et al. // Polyhedron. 2017. V. 124. P. 41.
241. Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V., Astaf'eva T.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 835. P. 17.
242. Арсеньев М.В., Охлопкова Л.С., Поддельский А.И., Фукин Г.К. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 1. С. 71. (Arsen'ev M.V., Okhlopkova L.S., Poddel'skii A.I., Fukin G.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 2. P. 162). <https://doi.org/10.1134/S1070328418020021>
243. Arsenyev M.V., Astaf'eva T.V., Baranov E.V. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 76.
244. Abakutov G.A., Poddel'sky A.I., Grunova E.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 2767.
245. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Грунова Е.В. и др. // Докл. РАН. 2005. Т. 405. № 2. С. 199. (Abakutov G.A., Cherkasov V.K., Grunova E.V. et al. // Dokl. Chem. 2005. V. 405. № 1–3. P. 222).
246. Cherkasov V.K., Abakutov G.A., Grunova E.V. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 14. P. 3916.
247. Poddel'sky A.I., Kurskii Yu.A., Piskunov A.V. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2011. V. 25. № 3. P. 180.
248. Fukin G.K., Baranov E.V., Jelsch C. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 29. P. 8271.
249. Fukin G.K., Baranov E.V., Poddel'sky A.I. et al. // Chem. Phys. Chem. 2012. V. 13. № 17. P. 3773.
250. Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 54. (Fukin G.K., Samsonov M.A., Baranov E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 1. P. 54).
251. Фукин Г.К., Самсонов М.А., Поддельский А.И., Черкасов В.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 61. (Fukin G.K., Samsonov M.A., Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 1. P. 61).
252. Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 759. (Fukin G.K., Samsonov M.A., Baranov E.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 12. P. 858). <https://doi.org/10.1134/S1070328417120028>
253. Поддельский А.И., Смолянинов И.В., Курский Ю.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 3. С. 520. (Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Kurskii Yu.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. № 3. P. 532).
254. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Kurskii Yu.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. № 8. P. 1215.
255. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Берберова Н.Т. и др. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 9. С. 650. (Smolyaninov I.V., Poddel'skii A.I., Berberova N.T. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 9. P. 644). <https://doi.org/10.1134/S1070328410090022>
256. Поддельский А.И., Илякина Е.В., Смолянинов И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 4. С. 923. (Poddel'skii A.I., Ilyakina E.V., Smolyaninov I.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 923).
257. Поддельский А.И., Охлопкова Л.С., Мещерякова И.Н. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 120. (Poddel'skii A.I., Okhlopkova L.S., Meshcheryakova I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. P. 133). <https://doi.org/10.1134/S1070328419010093>
258. Поддельский А.И., Смолянинов И.В. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 3. С. 538.
259. Смолянинова С.А., Поддельский А.И., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. // Коорд. химия. 2014. V. 40. № 5. С. 274. (Smolyaninova S.A., Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Berberova N.T. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 5. P. 273). <https://doi.org/10.1134/S107032841405011X>
260. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Смолянинова С.А., Мовчан Н.О. // Журн. общ. химии. 2014. V. 84. № 9. С. 1523.
261. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Berberova N.T. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 789–790. P. 8.
262. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867. P. 238.
263. Poddel'sky A.I., Astaf'eva T.V., Smolyaninov I.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 873. P. 57.

264. Smolyaninov I.V., Antonova N.A., Poddel'sky A.I. et al. // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 13. P. 2611.
265. Смолянинов И.В., Антонова Н.А., Поддельский А.И. и др. // Докл. АН. 2012. Т. 443. № 1. С. 64 (Smolyaninov I.V., Antonova N.A., Poddel'sky A.I. et al. // Dokl. Chem. 2012. V. 443. № 1. P. 72).
266. Smolyaninov I.V., Antonova N.A., Poddel'sky A.I. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2012. V. 26. № 6. P. 277.
267. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Антонова Н.А. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 2. С. 75. (Smolyaninov I.V., Poddel'skii A.I., Antonova N.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 2. P. 165). <https://doi.org/10.1134/S1070328413020073>
268. Smolyaninov I.V., Antonova N.A., Poddel'sky A.I. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2014. V. 28. P. 274.
269. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Корчагина Е.О. и др. // Докл. РАН. 2015. Т. 460. № 5. С. 561. (Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Korchagina E.O. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 460. № 2. P. 45).
270. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Смолянинова С.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 9. С. 2223. (Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Smolyaninova S.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 9. P. 2223).
271. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Смолянинова С.А., Берберова Н.Т. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 11. С. 1155. (Smolyaninov I.V., Poddel'skii A.I., Smolyaninova S.A., Berberova N.T. // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. № 11. P. 1021).
272. Poddel'sky A.I., Somov N.V., Kurskii Yu.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 21–22. P. 3451.
273. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Берберова Н.Т. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 11. С. 1295. (Smolyaninov I.V., Poddel'skii A.I., Berberova N.T. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. № 11. P. 1211).
274. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Смолянинова С.А., Берберова Н.Т. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 10. С. 608. (Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Smolyaninova S.A., Berberova N.T. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 10. P. 726). <https://doi.org/10.1134/S1070328414090097>
275. Arsenyev M.V., Shurygina M.P., Poddel'sky A.I. et al. // J. Polym. Res. 2013. V. 20. № 3. P. 98.
276. Lenshina N.A., Shurygina M.P., Arsenyev M.V. et al. // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 23. P. 4159.
277. Chesnokov S.A., Lenshina N.A., Arsenyev M.V. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. P. e3553.
278. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 33. P. 5230.
279. Поддельский А.И., Арсеньев М.В., Охлопкова Л.С. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 744. (Poddel'sky A.I., Arsen'ev M.V., Okhlopko L.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 12. P. 843). <https://doi.org/10.1134/S1070328417120089>
280. Протасенко Н.А., Поддельский А.И., Смолянинов И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 4. С. 930. (Protasenko N.A., Poddel'skii A.I., Smolyaninov I.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 930).
281. Okhlopko L.S., Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 897. P. 32.
282. Охлопкова Л.С., Смолянинов И.В., Баранов Е.В., Поддельский А.И. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 410. (Okhlopko L.S., Smolyaninov I.V., Baranov E.V., Poddel'skii A.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 466). <https://doi.org/10.1134/S1070328420060081>
283. Chen C.-H., Gabbai F.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 1799.
284. Hirai M., Gabbai F.P. // Chem. Sci. 2014. V. 5. P. 1886.
285. Chen C.-H., Gabbai F.P. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 12075.
286. Hirai M., Gabbai F.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 1205.
287. Tofan D., Gabbai F.P. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 6768.
288. Jones J.S., Wade C.R., Gabbai F.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 8876.
289. Ke I.-S., Jones J.S., Gabbai F.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 2633.
290. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 49. (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 45). <https://doi.org/10.1134/S0036023620010155>
291. Breunig H.J., Koehne T., Moldovan O. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 1307.
292. Pop A., Silvestru A., Juarez-Perez E.J. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 2221.
293. Yang H., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 10866.
294. Sahu S., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 5035.
295. Jones J.S., Gabbai F.P. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 1136.
296. You D., Yang H., Sen S., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 9644.
297. Prabhu M.S.R., Jami A.K., Baskar V. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 3953.
298. Frazee C., Burford N., McDonald R. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 4011.
299. Yin H., Wu Q., Hong M., Li W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. P. 725.
300. You D., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 6843.
301. Yang P., Bassil B.S., Lin Z. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 15600.

302. *Nicholson B.K., Clark C.J., Telfer S.G., Groutso T.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 9964.
303. *Brunig J., Hupf E., Lork E. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 7105.
304. *Ali S., Baskar V., Muryn C.A., Winpenny R.E.P.* // Chem. Commun. 2008. P. 6375.
305. *Ali S., Muryn C.A., Tuna F., Winpenny R.E.P.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 124.
306. *Ali S., Muryn C.A., Tuna F., Winpenny R.E.P.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 9588.
307. *Nicholson B.K., Clark C.J., Wright C.E. et al.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 6612.
308. *Kishore P.V.V.N., Baskar V.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 6737.
309. *Prabhu M.S.R., Ugandhar U., Baskar V.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 6963.
310. *Nicholson B.K., Clark C.J., Wright C.E., Groutso T.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 6518.
311. *Ugandhar U., Baskar V.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 6269.
312. *Beckmann J., Hesse M.* // Organometallics. 2009. V. 28. P. 2345.
313. *Liu Z.-Q., Ozawa Y., Yagasaki A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2014. V. 87. P. 1245.
314. *Srungavruksham N.K., Baskar V.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 6358.
315. *Jami A.K., Prabhu M.S.R., Baskar V.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 1137.
316. *Jami A.K., Baskar V.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 12524.
317. *Mishra J., Saxena A., Singh S.* // Curr. Med. Chem. 2007. V. 14. P. 1153.
318. *Chitnis S.S., Sparkes H.A., Annibale V.T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 9536.