

ОКИСЛЕНИЕ ТРИС(2-МЕТОКСИ-5-БРОМФЕНИЛ)СУРЬМЫ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОДВИЖНЫЙ АТОМ ВОДОРОДА

А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Окисление трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире в присутствии воды, бензойной кислоты, 2,6-дигидроксибензойной кислоты и 2-хлор-4-фторфенола приводит к образованию оксида трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (1), дибензоата трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (2), μ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2,6-дигидроксибензоато)дисурьмы] (3), μ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2-хлор-4-фторфеноксо)дисурьмы] (4) соответственно. Соединения идентифицированы методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, кристалл сольвата 1 с хлороформом состоит из центросимметричных биядерных молекул, содержащих цикл Sb_2O_2 с тетрагональной координацией атомов сурьмы (длины связей $Sb-O$ равны 1,961(4) и 2,041(5) Å, расстояния $Sb-C$ составляют 2,114(6)–2,153(6) Å). В сольвате 2 с бензолом атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях ($Sb-O$ 2,075(4), 2,105(4) Å), карбонильные атомы кислорода координированы с центральным атомом металла ($Sb \cdots O=C$ 3,023(6), 3,077(8) Å), длины связей $Sb-C$ (2,104(5)–2,112(5) Å) значительно меньше, чем в 1. Интервалы изменения длин связей $Sb-C$ в практически линейной биядерной молекуле сольвата 3 с ацетонитрилом (угол $SbOSb$ равен 178,05(18)°) составляют 2,101(5)–2,106(5) и 2,100(5)–2,104(5) Å. Длины связей атомов сурьмы с мостиковым атомом кислорода (1,925(4), 1,936(4) Å) меньше суммы ковалентных радиусов сурьмы и кислорода и расстояний между атомом сурьмы и терминальным карбоксильным лигандом ($Sb-O$ 2,263(4), 2,214(4) Å). Карбонильные атомы кислорода координированы с центральным атомом металла ($Sb \cdots O=C$ 3,484(8), 3,512(9) Å) в меньшей степени, чем в 2. В кристалле сольвата 4 с бензолом присутствуют два типа кристаллографически независимых угловых молекул (углы $SbOSb$ 163,75(18)°, 164,27(19)°) разница длин $Sb-O_{мост}$ (1,939(11)–1,981(13) Å) и $Sb-O_{терм}$ (2,096(11)–2,208(11) Å) не такая резкая, как в случае комплекса 3. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2070383 для 1; № 2074511 для 2; № 1970910 для 3; № 2064392 для 4; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: окисление, трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьма, гидропероксид третичного бутила, вода, бензойная, 2,6-дигидроксибензойная, кислота, 2-хлор-4-фторфенол, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Триарильные соединения сурьмы представлены широким рядом соединений с одним заместителем в арильных лигандах [1, 2]. Подобные соединения с двумя и более заместителями менее известны. Среди них отметим трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьму, которая была синтезирована в 2011 году [3, 4]. С помощью реакций окислительного присоединения из этого базового соединения был синтезирован ряд дикарбоксилатов триарилсурьмы из триарилсурьмы и карбоновых кислот в присутствии окислителя [5–9]. Подобным образом реагирует трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьма и с аренсульфоновыми кислотами [10], однако аналогичные реакции с более слабыми кислотами ранее не изучались.

В настоящей работе показано, что окисление трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы гидропероксидом третичного бутила в диэтиловом эфире в присутствии воды, бензойной кислоты, 2,6-дигидроксибензойной кислоты и 2-хлор-4-фторфенола приводит к образованию оксида трис(2-

Химия элементоорганических соединений

метокси-5-бромфенил)сурьмы (**1**), дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (**2**), μ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2,6-дигидроксибензоато)дисурьмы] (**3**), μ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2-хлор-4-фторфеноксо)дисурьмы] (**4**) соответственно, структурные особенности которых определены методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Сольват оксида *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с хлороформом (1**).** Смесь 152 мг (0,2 ммоль) сольвата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с бензолом [4] и 26 мг (0,2 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида в 20 мл эфира выдерживали 18 ч при комнатной температуре. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовывали из хлороформа. Получили 140 мг (86 %) сольвата комплекса **1** с хлороформом ($T_{\text{разл}}$ 254 °C). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3055, 2995, 2933, 2835, 1566, 1525, 1496, 1469, 1435, 1375, 1284, 1265, 1249, 1207, 1178, 1143, 1091, 1051, 1018, 960, 894, 885, 877, 846, 806, 752, 744, 721, 707, 665, 642, 617, 594, 520, 489, 441. Найдено, %: С 30,76; Н 2,48. $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{Br}_6\text{Cl}_6\text{O}_8\text{Sb}_2$. Вычислено, %: С 30,92; Н 2,33.

Сольват дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с бензолом (2**).** Смесь 152 мг (0,2 ммоль) сольвата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с бензолом [4], 98 мг (0,4 ммоль) бензойной кислоты и 26 мг (0,2 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида в 20 мл эфира выдерживали 18 ч при комнатной температуре. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовывали из смеси *n*-октан–бензол. Получили 180 мг (90 %) сольвата комплекса **1** с бензолом ($T_{\text{пл}}$ 221 °C). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3101, 3086, 3068, 3032, 3001, 2935, 2841, 1645, 1627, 1600, 1573, 1473, 1448, 1438, 1377, 1319, 1298, 1282, 1269, 1253, 1172, 1147, 1122, 1091, 1068, 1047, 1014, 937, 887, 875, 839, 810, 715, 678, 621, 570, 522, 441, 428. Найдено, %: С 49,12; Н 3,49. $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{Br}_3\text{O}_7\text{Sb}$. Вычислено, %: С 49,20; Н 3,40.

Сольват μ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2,6-дигидроксибензоато)дисурьмы] с ацетонитрилом (3**).** Смесь 152 мг (0,2 ммоль) сольвата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с бензолом [4], 31 мг (0,2 ммоль) 2,6-дигидрособензойной кислоты и 26 мг (0,2 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида в 20 мл эфира выдерживали 18 ч при комнатной температуре. Удаляли растворитель, остаток перекристаллизовывали из смеси *n*-октан–ацетонитрил. Получили 140 мг (81 %) сольвата комплекса **3** с ацетонитрилом ($T_{\text{разл}}$ 185 °C). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3091, 3068, 3010, 2962, 2933, 2904, 2837, 2748, 1643, 1598, 1577, 1475, 1460, 1436, 1375, 1328, 1282, 1253, 1219, 1180, 1155, 1126, 1093, 1047, 1028, 1016, 883, 842, 817, 804, 777, 769, 736, 704, 673, 619, 603, 532, 470, 433. Найдено, %: С 38,96; Н 2,74. $\text{C}_{58}\text{H}_{49}\text{Br}_6\text{NO}_{15}\text{Sb}_2$. Вычислено, %: С 39,00; Н 2,67.

Сольват μ -оксо-[гексакис(2-метокси-5-бромфенил)-бис(2-хлор-4-фторфеноксо)дисурьмы] с бензолом (4**).** Смесь 150 мг (0,221 ммоль) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, 32 мг (0,221 ммоль) 2-хлор-4-фторфенола и 28 мг (0,221 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида в 30 мл диэтилового эфира выдерживали 18 ч при комнатной температуре. После удаления эфира и последующей перекристаллизации твердого продукта из смеси растворителей *n*-октан–бензол выделили бесцветные кристаллы **4** массой 176 мг (выход 96 %, $T_{\text{пл}}$ 210 °C). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3089, 3070, 3001, 2960, 2931, 2837, 1571, 1473, 1436, 1375, 1284, 1269, 1249, 1188, 1180, 1145, 1091, 1053, 1018, 906, 875, 846, 804, 783, 705, 680, 619, 576, 520, 491, 443, 428, 418. Найдено, %: С 41,11; Н 2,81. $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{Br}_6\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$. Вычислено, %: С 41,26; Н 2,75.

ИК-спектры соединений **1–4** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1–4** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo $K\alpha$ -излучение, λ 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [11]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [12] и OLEX2 [13]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–4** приведены в табл. 1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2070383 (**1**), № 2074511 (**2**), № 1970910 (**3**), № 2064392 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–4

Параметр	Значение			
	1	2	3	4
<i>M</i>	815,20	1000,16	1722,94	3489,68
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁</i>
<i>a</i> , Å	12,07(2)	9,734(8)	12,259(8)	13,42(5)
<i>b</i> , Å	20,25(4)	13,863(15)	15,501(10)	17,31(6)
<i>c</i> , Å	13,00(2)	15,654(11)	32,54(3)	29,22(11)
α , град.	90,00	107,32(4)	90,00	90,00
β , град.	116,89(8)	90,46(3)	90,18(3)	91,7(2)
γ , град.	90,00	91,15(5)	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	2833(9)	2016(3)	6184(8)	6784(43)
<i>Z</i>	4	2	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1,911	1,648	1,851	1,708
μ , мм ⁻¹	5,514	3,704	4,815	4,464
<i>F</i> (000)	1560,0	984,0	3344,0	3376,0
Размер кристалла, мм	0,16 × 0,13 × 0,1	0,27 × 0,27 × 0,14	0,4 × 0,36 × 0,35	0,65 × 0,27 × 0,04
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,54–61,12	5,946–56,998	5,66–54,3	4,772–57,796
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 17$, $-28 \leq k \leq 28$, $-16 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 13$, $-18 \leq k \leq 18$, $-21 \leq l \leq 21$	$-13 \leq h \leq 15$, $-19 \leq k \leq 19$, $-41 \leq l \leq 41$	$-17 \leq h \leq 17$, $-22 \leq k \leq 23$, $-39 \leq l \leq 38$
Измерено отражений	81303	102882	119381	253086
Независимых отражений	8660 (<i>R_{int}</i> = 0,1389)	10196 (<i>R_{int}</i> = 0,0674)	13659 (<i>R_{int}</i> = 0,0596)	33797 (<i>R_{int}</i> = 0,1787)
Переменных уточнения	301	473	750	1439
<i>GOOF</i>	1,006	1,020	1,038	1,001
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0497, <i>wR</i> ₂ = 0,0941	<i>R</i> ₁ = 0,0611, <i>wR</i> ₂ = 0,1537	<i>R</i> ₁ = 0,0451, <i>wR</i> ₂ = 0,1012	<i>R</i> ₁ = 0,0654, <i>wR</i> ₂ = 0,1090
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,1429, <i>wR</i> ₂ = 0,1206	<i>R</i> ₁ = 0,0885, <i>wR</i> ₂ = 0,1724	<i>R</i> ₁ = 0,0829, <i>wR</i> ₂ = 0,1199	<i>R</i> ₁ = 0,1941, <i>wR</i> ₂ = 0,1381
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1,02/–1,54	2,88/–2,14	1,45/–1,62	0,94/–0,67

Обсуждение результатов

Сотрудниками лаборатории химии элементоорганических соединений Южно-Уральского государственного университета (ЮУрГУ) депонированы в банке структурных данных Кембриджского университета структуры более 1000 элементоорганических, неорганических и органических производных [14]. Особенности строения многих соединений сурьмы обсуждалось в ряде работ сотрудников ЮУрГУ [15–18] и иностранных авторов, например [19–26]. В некоторых работах исследовались реакции окислительного присоединения трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с простейшими карбоновыми [3, 5–9] и сульфоновыми кислотами [10], однако было мало известно о подобных реакциях в присутствии воды и других соединений, содержащих активный атом водорода.

Ранее было найдено, что реакция окислительного присоединения трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с водой в присутствии трет-бутилгидропероксида в тетрагидрофуране приводит к образованию сольвата димера оксида трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с тетрагидрофураном [27]. Замена окислителя в подобной реакции в диоксане на пероксид водорода сопро-

Химия элементоорганических соединений

воздается образованием сольватов четырехъядерных сурьмаорганических производных с диоксаном [28].

Нами найдено, что реакция *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с водой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире сопровождается образованием димера оксида триарилсурьмы, выделенного из реакционной смеси после перекристаллизации из хлороформа в виде сольвата $\{[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbO}\}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ (**1**).



В centrosимметричных биядерных молекулах сольвата **1** атомы сурьмы имеют искаженную квадратно-пирамидальную координацию, мостиковые атомы кислорода занимают экваториальные позиции (рис. 1).

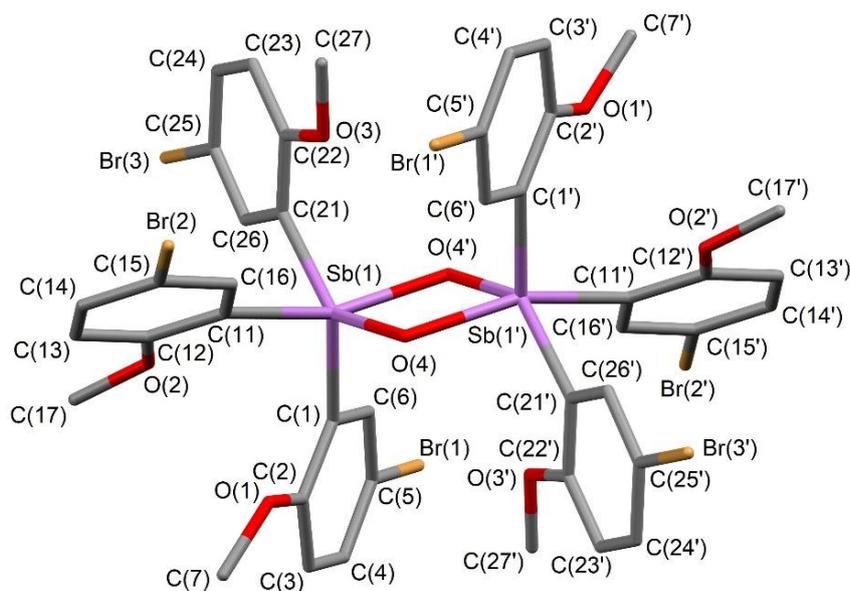


Рис. 1. Строение сольвата комплекса **1** с хлороформом (атомы водорода и молекула хлороформа не показаны)

Углы $\text{C}(1)\text{Sb}(1)\text{O}(4)$ и $\text{C}(1)\text{Sb}(1)\text{O}(4')$ равны $93,10(18)^\circ$ и $108,24(19)^\circ$, углы $\text{C}(1)\text{Sb}(1)\text{C}(21)$ и $\text{C}(1)\text{Sb}(1)\text{C}(11)$ по значению несколько выше ($106,16(19)^\circ$ и $111,6(2)^\circ$). Расстояние между центральным атомом металла и аксиальным атомом углерода ($2,114(6)$ Å) короче аналогичных длин связей с экваториальными атомами углерода ($2,147(6)$, $2,153(6)$ Å). Фрагмент Sb_2O_2 – плоский, угол $\text{O}(4)\text{Sb}(1)\text{O}(4')$ равен $77,65(19)^\circ$. Длины связей $\text{Sb}(1)\text{--O}(4)$ и $\text{Sb}(1)\text{--O}(4')$ составляют $1,961(4)$ и $2,041(5)$ Å. Расстояние между атомами $\text{Sb}(1)$ и $\text{Sb}(1')$ в цикле равно $3,119(6)$ Å, что значительно меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса сурьмы ($4,4$ Å [29]). В кристалле **1** наблюдаются короткие внутримолекулярные контакты $\text{MeO} \cdots \text{Sb}$ ($2,904(3)$, $3,056(5)$, $3,196(4)$ Å), которые сравнимы с аналогичными расстояниями в молекуле *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы ($2,985(1)$, $3,051(1)$ и $3,052(1)$ Å) [4]. В кристалле **1** не наблюдается коротких контактов, соответствующих сильным межмолекулярным взаимодействиям.

Замена воды в аналогичной реакции на более сильную бензойную кислоту приводит к образованию дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (**2**), выделенного из реакционной смеси после перекристаллизации из бензола в виде сольвата $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{Ph}]_2 \cdot \text{PhH}$ (**2**) с выходом 78 %.



Атомы сурьмы в молекулах сольвата **2** имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (рис. 2). Аксиальный угол составляет $174,53(14)^\circ$.

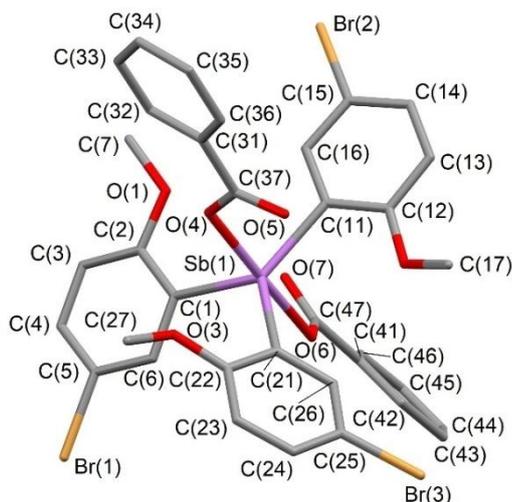
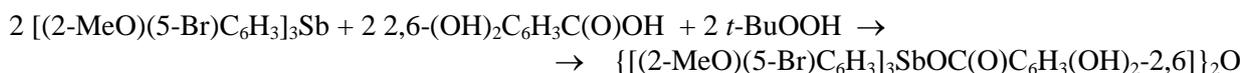


Рис. 2. Строение сольвата комплекса **2** с бензолом
(атомы водорода, разупорядоченные атомы и молекула бензола не показаны)

Сумма валентных углов CSbC в экваториальной плоскости в молекуле **2** практически равна 360° ($359,8^\circ$). Как и в других дикарбоксилатах трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [5–9], в **2** два экваториальных угла ($127,5(3)^\circ$, $124,2(3)^\circ$) больше идеального значения (120°), а третий – существенно меньше ($108,1(2)^\circ$). Отметим, что, как правило, в молекулах дикарбоксилатов триарилсурьмы [14], напротив, два экваториальных угла меньше идеального значения, а третий существенно больше. Особенность строения молекул **2** объясняется нарушением типичной для дикарбоксилатов триарилсурьмы *цис*-ориентации карбоксилатных лигандов относительно фрагмента SbC₃. Угол между плоскостями карбоксильных групп составляет $45,22^\circ$. Атом сурьмы отклоняется от экваториальной плоскости на $0,053$, углы OSbC варьируют в пределах $83,55(19)^\circ$ – $91,19(19)^\circ$. Значения длин связей Sb–O ($2,075(4)$, $2,105(4)$ Å) и Sb–C ($2,104(5)$ – $2,112(5)$ Å) близки. Карбоксилатные лиганды дополнительно координируются на атом сурьмы карбонильным атомом кислорода; расстояния Sb···O=C равны $3,023(8)$ и $3,077(9)$ Å. Кроме того, в молекулах **2** присутствуют короткие контакты Sb···OMe ($3,075(8)$ – $3,174(9)$ Å). В кристалле **2** присутствуют слабые межмолекулярные водородные связи с участием атомов кислорода карбоксилатных лигандов: H_{Ar}···O(=C) ($2,54$ – $2,67$ Å).

Реакция трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с 2,6-диоксибензойной кислотой (более сильной, чем бензойная кислота) в аналогичных условиях приводила к образованию биядерного соединения сурьмы мостикового типа, выделенного из реакционной смеси после перекристаллизации из ацетонитрила в виде сольвата $\{[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-2,6}\}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$ (**3**). Выход целевого продукта существенно повышался при эквимольном соотношении исходных соединений.



В литературе описаны биядерные соединения сурьмы, содержащие группировку Sb–O–Sb, такие как $[\text{Ar}_3\text{SbOC(O)R}]_2\text{O}$ с карбоксилатными терминальными лигандами [18, 30–34]. По данным PCA, в молекуле **3** угол SbOSb равен $178,05(18)^\circ$ (рис. 3).

Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости в молекулах **3** составляют $357,7(2)^\circ$ и $359,6(2)^\circ$. Атомы Sb выходят из плоскости [C₃] в сторону мостикового атома кислорода на $0,185$ и $0,073$ Å соответственно. В молекулах **3** длины экваториальных связей Sb–C практически одинаковы ($2,101(5)$, $2,102(5)$, $2,106(5)$ и $2,100(5)$, $2,103(5)$, $2,104(5)$ Å), связи Sb–O с мостиковым атомом кислорода ($1,925(4)$, $1,936(4)$ Å) короче аналогичных связей с терминальными карбоксилатными лигандами ($2,263(4)$, $2,214(4)$ Å). Внутримолекулярные расстояния Sb···O с карбонильным атомом кислорода равны $3,512(4)$ и $3,484(4)$ Å. Отметим, что в молекулах μ -оксо-бис(трифторацетатотрифенилсурьмы) [35], μ -оксо-бис(2-хлорникотинатотрифенилсурьмы) [30] с угловым строением фрагмента Sb–O–Sb и в молекуле μ -оксо-бис(хлорацетатотрифенилсурьмы) с линейным строением этого фрагмента [31] средние значения длин связей Sb–O заметно больше ($1,974(5)$, $2,239(5)$ Å; $1,955(5)$, $2,219(5)$ Å и $1,950(4)$, $2,197(4)$ Å соответственно).

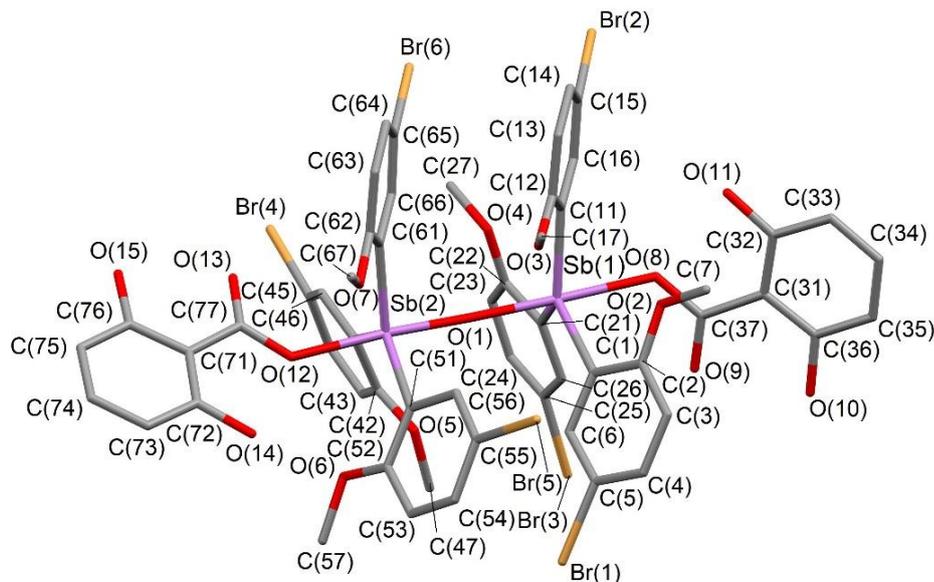
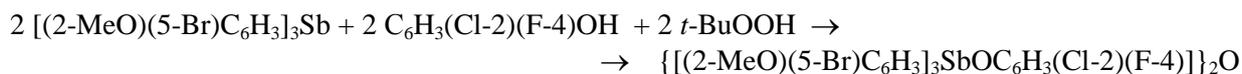


Рис. 3. Структура сольвата комплекса **3** с ацетонитрилом (атомы водорода и молекула ацетонитрила не показаны)

Введение в аналогичную реакцию 2-хлор-4-фторфенола сопровождалось образованием соединения сурьмы мостикового типа, которое, после перекристаллизации из смеси растворителей *n*-октан–бензол, выделяли из реакционной смеси в виде сольвата $\{[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{Cl-2})(\text{F-4})\}_2\text{O} \cdot \text{PhH}$ (**4**).



По данным РСА, в кристалле соединения **4** присутствуют по два типа кристаллографически независимых молекул **а** и **б**, геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга (рис. 4). Координационные полиэдры атомов сурьмы представлены тригональными бипирамидами с атомами кислорода ароксидных лигандов и мостиковым атомом кислорода в аксиальных положениях. Две молекулы бензола разупорядочены по двум положениям с заселенностью атомов 0,54/0,46 и 0,57/0,43.

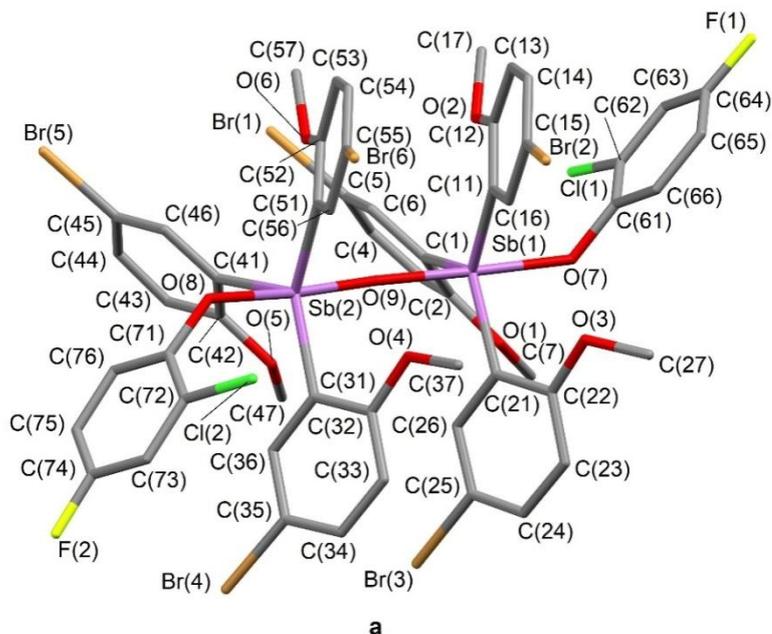


Рис. 4. Структура сольвата комплекса **4** с бензолом (атомы водорода, молекулы **б** и бензола не показаны)

В молекулах **4a** и **4б** угол SbOSb равен $163,9(6)^\circ$ и $164,1(6)^\circ$ соответственно. Отметим, что в ранее изученных структурах μ -оксо-бис(ароксотриарилсурьмы) значение данного угла варьирует в пределах $138,0^\circ$ – $177,7^\circ$ [14]. Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости в молекулах **4a** и **4б** составляют $357,2(6)^\circ$, $360,1(6)^\circ$ и $359,9(6)^\circ$, $357,0(6)^\circ$. Атомы Sb выходят из плоскости [C₃] в сторону мостикового атома кислорода на $0,001$, $0,208$ Å (**4a**) и $0,022$, $0,216$ Å (**4б**). В молекулах **4a** и **4б** длины экваториальных связей Sb–C практически одинаковы между собой, но при каждом атоме сурьмы одна из связей Sb–C значительно короче двух других ($2,147(16)$, $2,144(16)$, $2,105(16)$ Å при Sb(1) и $2,165(15)$, $2,144(15)$, $2,107(15)$ Å при Sb(2) в **4a**, $2,188(14)$, $2,165(15)$, $2,132(15)$ Å при Sb(3) и $2,169(15)$, $2,165(15)$, $2,105(14)$ Å при Sb(4) в **4б**). Связи Sb–O с мостиковым атомом кислорода ($1,946(11)$, $1,993(11)$ Å (**4a**), $1,962(11)$, $1,937(11)$ Å (**4б**)) короче аналогичных связей с терминальными ароксидными лигандами ($2,208(11)$, $2,122(12)$ Å (**4a**), $2,084(12)$, $2,184(11)$ Å (**4б**)), что присуще ранее структурно охарактеризованным молекулам μ -оксо-бис(ароксотриарилсурьмы) [14]. Разница длин Sb–O_{мост} и Sb–O_{терм} не такая резкая, как в случае комплекса **3**. Формирование пространственной сетки кристалла **4** обусловлено наличием слабых межмолекулярных водородных связей с участием атомов брома: H_{Me}⋯Br ($3,00$ Å), H_{PhH}⋯Br ($2,62$ Å). Также в кристалле присутствуют CН⋯π-взаимодействия.

В ИК-спектрах соединений **1–4** наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности валентных колебаний связей Sb–C при 441 , 441 , 433 и 428 см⁻¹ соответственно. Валентным колебаниям углеродного скелета ароматических фрагментов принадлежат полосы при 1566 , 1469 , 1435 см⁻¹ (**1**); 1573 , 1473 , 1438 см⁻¹ (**2**); 1577 , 1475 , 1436 см⁻¹ (**3**); 1571 , 1473 , 1436 см⁻¹ (**4**). Валентным колебаниям связей C_{Ar}–H отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3055 (**1**), 3068 (**2**), 3068 (**3**) и 3089 (**4**) см⁻¹, внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы высокой интенсивности при 806 , 752 , 744 см⁻¹ (**1**); 810 , 715 , 678 см⁻¹ (**2**); 817 , 804 , 704 см⁻¹ (**3**); 804 , 783 , 705 см⁻¹ (**4**). Полосы поглощения валентных колебаний метильных групп расположены в ИК-спектрах соединений **1–4** при 2933 , 2935 , 2933 , 2931 см⁻¹ (асимметричные колебания) и при 2835 , 2841 , 2837 , 2837 см⁻¹ (симметричные колебания) соответственно. Валентные колебания фрагмента C_{Ar}–O–C_{Me} характеризуются парой высокоинтенсивных полос при 1051 , 1018 см⁻¹ (**1**); 1047 , 1014 см⁻¹ (**2**); 1047 , 1016 см⁻¹ (**3**); 1053 , 1018 см⁻¹ (**4**). Колебаниям ν (C–Br) соответствует интенсивная полоса при 617 (**1**), 621 (**2**), 619 (**3**) и 619 (**4**) см⁻¹, колебаниям ν (C–F) – 1180 см⁻¹ в ИК-спектре соединения **4**. Наличие карбонильной группы в соединениях **2** и **3** подтверждается присутствием полосы поглощения валентных колебаний связи C=O сильной интенсивности при 1645 и 1643 см⁻¹ соответственно. Высокоинтенсивные полосы поглощения, характеризующие колебания ν (C_{Ar}–O) в арильных (в **1–4**), карбоксилатном (в **3**) и ароксидном (в **4**) лигандах, наблюдаются при 1249 (**1**), 1253 (**2**), 1253 (**3**) и 1249 (**4**) см⁻¹. Колебаниям ν (C–O) карбоксильной группы соединений **2** и **3** соответствуют полосы поглощения при 1319 и 1282 см⁻¹. Отсутствие полос поглощения колебаний свободной гидроксильной группы в ИК-спектрах соединений определяет образование связей Sb–O [36–38].

Выводы

Таким образом, взаимодействие трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с соединениями, содержащими активный атом водорода, в присутствии трет-бутилгидропероксида приводит к образованию производных пятивалентной сурьмы различного строения, что доказывает влияние природы кислоты на направление протекания реакции.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90099.

Литература

1. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
2. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.

3. 2-Метокси-5-бромфенильные соединения сурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 1649–1652.
4. Синтез новых арильных соединений сурьмы(III) и висмута(III). Кристаллическая и молекулярная структура *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорг. химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1640–1643.
5. Синтез и особенности строения *бис*(2-нитробензоата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 782–785.
6. Синтез и особенности строения *бис*(циклопропанкарбоксилата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 1646–1649.
7. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(моногоалогенацетатов) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Д.С. Толстогузов // Журн. общ. химии. – 2014. – Т. 84, № 9. – С. 1516–1522.
8. Шарутин, В.В. Синтез и особенности строения дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорг. химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 481–486. DOI: 10.7868/S0044457X14040217.
9. Синтез, строение и фотохимические свойства комплексов $Ar_3Sb[OC(O)C_6HF_{4-2,3,4,5}]_2$, $Ar_3Sb[OC(O)CF_2Br]_2$, $Ar_3Sb[OC(O)CF_2CF_2CF_3]_2$ ($Ar = C_6H_3OMe-2-Br-5$) / Е.В. Артемьева, О.К. Шарутина, В.В. Шарутин и др. // Журн. неорг. химии. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 25–33. DOI: 10.31857/S0044457X20010031
10. Синтез и строение моно-, би- и триядерных органилсульфонатных производных триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63, № 7. – С. 823–830. DOI: 10.1134/S0044457X18070188.
11. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
12. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
13. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
14. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
15. Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R]_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакушина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 11. – С. 843–851.
16. Шарутин, В.В. Дикарбоксилаты *трис*(4-фторфенил)сурьмы ($4-FC_6H_4$) $_3Sb[OC(O)R]_2$ ($R = C_{10}H_{15}$, C_3H_5 -цикло). Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 46–50. DOI: 10.7868/S0044457X16010232.
17. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы ($3-FC_6H_4$) $_3Sb[OC(O)R]_2$ ($R = CH_2Cl$, Ph , $CH_2C_6H_4NO_2-4$, $C_{10}H_{15}$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.В. Решетникова и др. // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62, № 11. – С. 1457–1463. DOI: 10.7868/S0044457X17110058.
18. Шарутин, В.В. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 108–112. DOI: 10.7868/S0132344X14020108.
19. Four Triarylantimony(V) Carboxylates: Syntheses, Structural Characterization and *in Vitro* Cytotoxicities / H. Geng, M. Hong, Y. Yang et al. // J. Coord. Chem. – 2015. – V. 68, № 16. – P. 2938–2952. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322.
20. Structural Elucidation and Bioassays of Newly Synthesized Pentavalent Antimony Complexes / T. Iftikhar, M.K. Rauf, S. Sarwar et al. // J. Organomet. Chem. – 2017. – V. 851. – P. 89–96. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002.
21. Synthesis and *in vitro* Antitumor Activity of Some Triarylantimony *Di*(N-phenylglycinates) / L. Yu, Y.-Q. Ma, G.-C. Wang et al. // Heteroat. Chem. – 2004. – V. 15, № 1. – P. 32–36. DOI: 10.1002/hc.10208.
22. Highly Symmetrical 24-Membered Macrocyclic Organoantimony(V) Complexes Constructed from Schiff Base Ligands Possessing Two Terminal Carboxyl Groups / M. Hong, H.-D. Yin, W.-K. Li et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2011. – V. 14, № 10. – P. 1616–1621. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.023.

23. Characterising Secondary Bonding Interactions within Triaryl Organoantimony(V) and Organo-bismuth(V) Complexes / H. Barucki, S.J. Coles, J.F. Costello et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – V. 200, № 14. – P. 2319–2325. DOI: 10.1039/B002337J.

24. Wen, L. *Bis*(2-amino-4-chlorobenzoato)triphenylantimony(V) / L. Wen, H. Yin, C. Wang // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2009. – V. 65, № 11. – P. m1442–m1442. DOI: 10.1107/S160053680904358X.

25. Triphenyl*bis*(2,4,5-trifluoro-3-methoxybenzoato)antimony(V) / L. Wen, H. Yin, L. Quan et al. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2008. – V. 64, № 10. – P. m1303–m1303. DOI: 10.1107/S1600536808029656.

26. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, *in Vitro* Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages / A. Islam, J.G. Da Silva, F.M. Berbet et al. // Molecules. – 2014. – V. 19, № 5. – P. 6009–6030. DOI: 10.3390/molecules19056009.

27. Шарутин, В.В. Окисление трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы трет-бутилгидропероксидом. Строение сольвата [(5-Br-2-MeOC₆H₃)₃SbO]₂ · C₄H₈O / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т. 60, № 12. – С. 1631–1634. DOI: 10.7868/S0044457X15120211.

28. Синтез и строение сольватов сурьмаорганического пероксида [Sb₄(μ₂-O)₄(μ₂-O₂)₂(5-Br-2-OMeC₆H₃)₈] · 1.5C₄H₈O₂ и [Sb₄(μ₂-O)₄(μ₂-O₂)₂(5-Br-2-OMeC₆H₃)₈] · 6C₄H₈O₂ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова и др. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 11. – С. 1793–1798.

29. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

30. Quan, L. μ-Oxido-*bis*[(2-chloronicotinato-κO)triphenylantimony(V)] / L. Quan, H. Yin, D. Wang // Acta Crystallogr. E. – 2009. – V. 65. – P. m99. DOI: 10.1107/S1600536808042335.

31. Quan, L. μ-Oxido-*bis*[(chloroacetato-κO)triphenylantimony(V)] / L. Quan, H. Yin, D. Wang // Acta Crystallogr. E. – 2008. – V. 64. – P. m349. DOI: 10.1107/S1600536808000676.

32. Comparative Stability, Cytotoxicity and Anti-leishmanial Activity of Analogous Organometallic Sb(V) and Bi(V) Acetato Complexes: Sb Confirms Potential while Bi Fails the Test / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierski et al. // J. Inorg. Biochem. – 2018. – V. 189. – P. 151–162. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015.

33. Синтез и строение 3,3,3-трифторпропионатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64, № 10. – С. 1051–1056. DOI: 10.1134/S0044457X19100131.

34. Non Steroidal Anti-inflammatory Drug (NSAIDs) in Breast Cancer Chemotherapy; Antimony(V) Salicylate a DNA Binder / N.M. Polychronisa, C.N. Banti, C.P. Raptopoulou et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 489. – P. 39–47. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004.

35. Gibbons, M.N. Reactions of [SbR₃X₂]₂O with Carboxylates and the Crystal Structures of [SbPh₃(O₂CCF₃)₂]₂O and [SbMe₃(O₂CCH₃)₂]₂O / M.N. Gibbons, D.B. Sowerby // J. Organomet. Chem. – 1998. – V. 555, № 2. – P. 271–278. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00759-6.

36. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.

37. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

38. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

Ефремов Андрей Николаевич – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: efremov_an94@mail.ru

Шарутин Владимир Викторович – главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 25 августа 2021 г.

OXIDATION OF TRIS(2-METHOXY-5-BROMOPHENYL)ANTIMONY BY TERT-BUTYLHYDROPEROXIDE IN THE PRESENCE OF COMPOUNDS CONTAINING A MOBILE HYDROGEN ATOM

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Oxidation of *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony with tertiary butylhydroperoxide in the presence of water, benzoic acid, 2,6-dihydroxybenzoic acid and 2-chloro-4-fluorophenol in diethyl ether leads to formation of *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony oxide (**1**), *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony dibenzoate (**2**), μ -oxo[*hexakis*(2-methoxy-5-bromophenyl)-*bis*(2,6-dihydroxybenzoato)diantimony] (**3**), μ -oxo[*hexakis*(2-methoxy-5-bromophenyl)-*bis*(2-chloro-4-fluorophenoxy)diantimony] (**4**), respectively. The compounds have been identified by X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction data, the crystal of solvate **1** with chloroform consists of centrosymmetric binuclear molecules containing the Sb₂O₂ cycle with tetragonal coordination of the antimony atoms (the Sb–O bond lengths are 1.961(4) and 2.041(5) Å, the Sb–C distances are 2.114(6)–2.153(6) Å). In solvate **2** with benzene the antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of carboxylate ligands in axial positions (Sb–O 2.075(4), 2.105(4) Å), the carbonyl oxygen atoms are coordinated with the central metal atom (Sb···O=C 3.023(6), 3.077(8) Å), the Sb–C bond lengths (2.104(5)–2.112(5) Å) are significantly less than in **1**. The ranges of variation in the Sb–C bond lengths in the practically linear binuclear molecule of solvate **3** with acetonitrile are 2.101(5)–2.106(5) and 2.100(5)–2.104(5) Å (the SbOSb angle equals 178.05(18)°). The bond lengths of antimony atoms with the bridging oxygen atom (1.925(4), 1.936(4) Å) are less than the sum of the covalent radii of antimony and oxygen, as well as the distances between the antimony atom and the terminal carboxyl ligand (Sb–O 2.263(4), 2.214(4) Å). The carbonyl oxygen atoms are coordinated with the central metal atom (Sb···O=C 3.484(8), 3.512(9) Å) to a lesser extent than in **2**. The crystal of solvate **4** with benzene contains two types of crystallographically independent corner molecules (the SbOSb angles are 163.75(18)°, 164.27(19)°, the difference in lengths of the Sb–O_{bridge} (1.939(11)–1.981(13) Å) and Sb–O_{term} (2.096(11)–2.208(11) Å) is not as sharp as in the case of complex **3**. Complete tables of atom coordinates, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 2070383 (**1**); No. 2074511 (**2**); No. 1970910 (**3**); No. 2064392 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: oxidation, *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony, tertiary butyl hydroperoxide, water, benzoic acid, 2,6-dihydroxybenzoic acid, 2-chloro-4-fluorophenol, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Kocheshkov K.A., Skoldinov A.P., Zemlyansky N.N. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Sur'ma, vismut* [Methods of the Organometallic Chemistry. Antimony, Bismuth]. Moscow: Nauka, 1976. 483 p.
2. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 663–728. DOI: 10.1134/S1070328420100012.
3. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. 2-Methoxy-5-bromophenyl Antimony Compounds. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, no. 10, pp. 2102–2105. DOI: 10.1134/S1070363211100100.
4. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. Synthesis of New Antimony(III) and Bismuth(III) Aryl Compounds: Crystal and Molecular Structure of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 10, pp. 1561–1564. DOI: 10.1134/S0036023611100196.
5. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V., Zelevets L.E. *Tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony *Bis*(2-nitrobenzoate): Synthesis and Specific Features of the Structure. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 37, no. 10, pp. 781–784. DOI: 10.1134/S1070328411090089.

6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Chagarova O.V. Synthesis and Structural Features of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony *Bis*(cyclopropanecarboxylate). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, vol. 82, no. 10, pp. 1665–1668. DOI: 10.1134/S1070363212100064.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S. Synthesis and Structure of *Bis*(monohaloacetates) of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 9, pp. 1754–1760. DOI: 10.1134/S1070363214090199.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structural Features of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony Dicarboxylates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 4, pp. 326–331. DOI: 10.1134/S0036023614040202.
9. Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bulanova A.V. Complexes $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4\text{-}2,3,4,5]_2$, $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$, and $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{OMe-}2\text{-Br-}5$): Synthesis, Structure, and Photochemical Properties. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 7, pp. 22–29. DOI: 10.1134/S0036023620010039.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K., Andreev P.V. Mono-, Bi-, and Trinuclear Triarylantimony Organysulfonate Derivatives: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 7, pp. 867–873. DOI: 10.1134/S0036023618070185.
11. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
12. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
14. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Smirnova S.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates $\text{R}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 11, pp. 780–789.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. *Tris*(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates ($4\text{-FC}_6\text{H}_4$) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}$ or *cyclo-C* $_3\text{H}_5$): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 1, pp. 43–47. DOI: 10.1134/S003602361601023X.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V., Lobanova E.V., Efremov A.N. *Tris*(3-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates ($3\text{-FC}_6\text{H}_4$) $_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, Ph, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}4$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$): Synthesis and Structure. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 11, pp. 1450–1457. DOI: 10.1134/S003602361711016X.
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and Tetraphenylantimony Propiolates: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 109–114. DOI: 10.1134/S1070328414020109.
19. Geng H., Hong M., Yang Y., Li D., Li X., Liu F., Niu M. Four Triarylantimony(V) Carboxylates: Syntheses, Structural Characterization and *in vitro* Cytotoxicities. *J. Coord. Chem.*, 2015, vol. 68, no. 16, pp. 2938–2952. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322.
20. Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S., Badshah A., Waseem D., Tahir M.N., Khan A., Khan K.M., Khan G.M. Structural Elucidation and Bioassays of Newly Synthesized Pentavalent Antimony Complexes. *J. Organomet. Chem.*, 2017, vol. 851, pp. 89–96. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002.
21. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S. Synthesis and *in vitro* Antitumor Activity of Some Triarylantimony *Di*(N-phenylglycinates). *Heteroat. Chem.*, 2004, vol. 15, no. 1, pp. 32–36. DOI: 10.1002/hc.10208.
22. Hong M., Yin H.-D., Li W.-K., You X.-Y. Highly Symmetrical 24-Membered Macrocyclic Organoantimony(V) Complexes Constructed from Schiff Base Ligands Possessing Two Terminal Carboxyl Groups. *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, vol. 14, no. 10, pp. 1616–1621. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.023.
23. Barucki H., Coles S.J., Costello J.F., Gelbrich T., Hursthouse M.B. Characterising Secondary Bonding Interactions within Triaryl Organoantimony(V) and Organobismuth(V) Complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, vol. 200, no. 14, pp. 2319–2325. DOI: 10.1039/B002337J.
24. Wen L., Yin H., Wang C. *Bis*(2-amino-4-chlorobenzoato)triphenylantimony(V). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, vol. 65, no. 11, pp. m1442–m1442. DOI: 10.1107/S160053680904358X.

25. Wen L., Yin H., Quan L., Wang D. Triphenylbis(2,4,5-trifluoro-3-methoxybenzoato)antimony(V). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, no. 10, pp. m1303–m1303. DOI: 10.1107/S1600536808029656.
26. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frézard F., Demicheli C. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, *in vitro* Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages. *Molecules*, 2014, vol. 19, no. 5, pp. 6009–6030. DOI: 10.3390/molecules19056009.
27. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Oxidation of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony with *tert*-Butylhydroperoxide: Structure of the Solvate [(5-Br-2-MeOC₆H₃)₃SbO]₂ · C₄H₈O. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 12, pp. 1491–1494. DOI: 10.1134/S0036023615120219.
28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Chagarova O.V., Molokova O.V. Synthesis and Structure of the Organoantimony Peroxide Solvates [Sb₄(μ₂-O)₄(μ₂-O₂)₂(5-Br-2-OMeC₆H₃)₈] · 1.5C₄H₈O₂ and [Sb₄(μ₂-O)₄(μ₂-O₂)₂(5-Br-2-OMeC₆H₃)₈] · 6C₄H₈O₂. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, no. 11, pp. 2246–2251. DOI: 10.1134/S1070363211110065.
29. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)
30. Quan L., Yin H., Wang D. μ-Oxido-bis[(2-chloronicotinato-κO)triphenylantimony(V)]. *Acta Crystallogr. E*, 2009, vol. 65, pp. m99. DOI: 10.1107/S1600536808042335.
31. Quan L., Yin H., Wang D. μ-Oxido-bis[(chloroacetato-κO)triphenylantimony(V)]. *Acta Crystallogr. E*, 2008, vol. 64, pp. m349. DOI: 10.1107/S1600536808000676.
32. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. Comparative Stability, Cytotoxicity and Anti-leishmanial Activity of Analogous Organometallic Sb(V) and Bi(V) Acetato Complexes: Sb Confirms Potential while Bi Fails the Test. *J. Inorg. Biochem.*, 2018, vol. 189, pp. 151–162. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015.
33. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Tri- and Tetraphenylantimony 3,3,3-Trifluoropropanates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 10, pp. 1229–1234. DOI: 10.1134/S0036023619100139.
34. Polychronisa N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Kourkoumelis N., Hadjikakou S.K. Non Steroidal Anti-inflammatory Drug (NSAIDs) in Breast Cancer Chemotherapy; Antimony(V) Salicylate a DNA Binder. *Inorg. Chim. Acta*, 2019, vol. 489, pp. 39–47. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004.
35. Gibbons M.N., Sowerby D.B. Reactions of [SbR₃X₂]₂O with Carboxylates and the Crystal Structures of [SbPh₃(O₂CCF₃)₂]₂O and [SbMe₃(O₂CCH₃)₂]₂O. *J. Organomet. Chem.*, 1998, vol. 555, no. 2, pp. 271–278. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00759-6.
36. Tarasevich B.N. *ИК спектры основных классов органических соединений* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.
37. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений* [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds]. Saint-Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.
38. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

Received 25 August 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ефремов, А.Н. Окисление *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии соединений, содержащих подвижный атом водорода / А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 1. – С. 5–16. DOI: 10.14529/chem220101

FOR CITATION

Efremov A.N., Sharutin V.V. Oxidation of *Tris*(2-Methoxy-5-Bromophenyl)Antimony by *tert*-Butylhydroperoxide in the Presence of Compounds Containing a Mobile Hydrogen Atom. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 1, pp. 5–16. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220101