

## КАРБОКСИЛАТЫ ТЕТРА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)Ar}$ , $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}$ , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-3}$ , $\text{C}_6\text{H}_4\text{I-4}$ . СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

**В.В. Шарутин, Д.Р. Галиуллина, М.С. Головин**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Карбоксилаты тетра(*пара*-толил)сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)Ar}$ ,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}$  (**1**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-3}$  (**2**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{I-4}$  (**3**) синтезированы из эквимольных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы и карбоновой кислоты в бензоле при комнатной температуре. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, Mo  $K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор), атомы сурьмы в кристаллах **1** [ $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_6\text{Sb}$ ,  $M$  697,38; сингония моноклинная, группа симметрии  $P2_1/n$ ; параметры ячейки:  $a = 10,248(7)$ ,  $b = 10,801(7)$ ,  $c = 29,10(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 92,60(3)$ ,  $\gamma = 90$  град.;  $V = 3218(2) \text{ \AA}^3$ ; размер кристалла  $0,4 \times 0,31 \times 0,07$  мм; интервалы индексов отражений  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-37 \leq l \leq 37$ ; всего отражений 105827; независимых отражений 7128;  $R_{\text{int}}$  0,0415;  $GOOF$  1,061;  $R_1 = 0,0250$ ,  $wR_2 = 0,0564$ ; остаточная электронная плотность  $0,41/-0,61 \text{ e/\AA}^3$ ], **2** [ $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{BrSb}$ ,  $M$  686,27; сингония триклинная, группа симметрии  $P\bar{1}$ ; параметры ячейки:  $a = 10,114(7)$ ,  $b = 11,548(6)$ ,  $c = 13,889(9) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 99,16(3)$ ,  $\beta = 94,63(3)$ ,  $\gamma = 107,97(3)$  град.;  $V = 1508,7(17) \text{ \AA}^3$ ; размер кристалла  $0,48 \times 0,4 \times 0,32$  мм; интервалы индексов отражений  $-17 \leq h \leq 17$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $-23 \leq l \leq 23$ ; всего отражений 97427; независимых отражений 15399;  $R_{\text{int}}$  0,0506;  $GOOF$  1,015;  $R_1 = 0,0454$ ,  $wR_2 = 0,0936$ ; остаточная электронная плотность  $0,89/-1,55 \text{ e/\AA}^3$ ], **3** [ $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{SbI}$ ,  $M$  733,26; сингония триклинная, группа симметрии  $P\bar{1}$ ; параметры ячейки:  $a = 10,008(6)$ ,  $b = 11,472(7)$ ,  $c = 15,534(9) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 68,92(3)$ ,  $\beta = 85,72(3)$ ,  $\gamma = 70,37(2)$  град.;  $V = 1565,4(15) \text{ \AA}^3$ ; размер кристалла  $0,43 \times 0,28 \times 0,09$  мм; интервалы индексов отражений  $-14 \leq h \leq 13$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ ; всего отражений 85719; независимых отражений 10417;  $R_{\text{int}}$  0,0295;  $GOOF$  1,036;  $R_1 = 0,0366$ ,  $wR_2 = 0,0933$ ; остаточная электронная плотность  $1,18/-2,19 \text{ e/\AA}^3$ ] имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода и кислорода в аксиальных положениях (аксиальные углы составляют  $174,83(6)^\circ$  для **1**,  $174,44(6)^\circ$  для **2**,  $178,86(8)^\circ$  для **3**). Расстояния Sb–O составляют  $2,3469(17) \text{ \AA}$  для **1**,  $2,2984(18) \text{ \AA}$  для **2** и  $2,277(2) \text{ \AA}$  для **3**. Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений ( $2,113(2)$ – $2,152(2) \text{ \AA}$  для **1**,  $2,104(2)$ – $2,171(2) \text{ \AA}$  для **2**,  $2,111(2)$ – $2,161(3) \text{ \AA}$  для **3**). Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$  ( $2,58 \text{ \AA}$ ),  $\text{NO}\cdots\text{H}$  ( $2,58$ – $2,63 \text{ \AA}$ ). В кристалле **2** присутствуют межмолекулярные контакты  $\text{Br}\cdots\text{H}$  ( $2,95 \text{ \AA}$ ) и  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Sb}$  ( $3,080 \text{ \AA}$ ). В кристалле **3** карбонильный атом кислорода слабо координирован с атомом металла ( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Sb}$   $3,470 \text{ \AA}$ ). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2213730 для **1**, № 2221986 для **2**, № 2222094 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

*Ключевые слова:* 3,5-динитробензойная, 3-бромбензойная, 4-иодбензойная, кислота, пента(*пара*-толил)сурьма, карбоксилат тетра(*пара*-толил)сурьмы, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

### Введение

Весьма эффективным методом синтеза производных тетраарилсурьмы  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  (X – электроотрицательный заместитель) является их получение по реакции перераспределения радикалов из пентаарилсурьмы и  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  соединений [1–3].

Более значимым способом получения производных сурьмы  $\text{Ar}_4\text{SbX}$  является взаимодействие пентаарилсурьмы и кислоты  $\text{HX}$  [1]. Так, описаны реакции пентафенилсурьмы с сульфоновыми

кислотами [4–6], фенолами [7, 8], карбоновыми кислотами [9–12],  $\beta$ -дикетонами [13, 14], оксимами [15, 16]. При избытке кислоты могут образовываться аддукты, например,  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)CH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{C(O)OH}$  или  $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{HNO}_3$  [17]. Стоит отметить, что при взаимодействии пентафенилсурьмы и кислоты  $\text{HX}$ , как правило, происходит отщепление только одной фенольной группы от атома сурьмы. В то же время показано, что взаимодействие диоксима метиленидициклопентанона-2,2' с пентафенилсурьмой в жестких условиях (90 °С, 5 ч) при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 соответственно приводит к образованию макроциклического сурьмаорганического соединения – бис- $\mu$ -[(метиленидициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы], в молекулах которого симметричные диоксимные радикалы чередуются со структурными блоками  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  [18]. При взаимодействии оксима ацетофенона с пента(*пара*-толил)сурьмой и оксима циклогексанона с пентафенилсурьмой (1:1 мольн.) при нагревании реакционной смеси в течение часа на водяной бане образовывался бис(ацетофеноноксимат) три(*пара*-толил)сурьмы (выход 89 %) и бис(циклогексаноксимат) трифенилсурьмы (выход 66 %). Если же реакцию проводили при комнатной температуре, то выделяли соответственно бензофеноноксимат тетра(*пара*-толил)сурьмы (выход 93 %) и циклогексаноксимат тетрафенилсурьмы (выход 70 %) [19]. Неожиданный результат был получен в реакции пентафенилсурьмы с 3,4-дифторбензойной кислотой в бензоле, когда в качестве основного продукта была выделена бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьма  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC(O)C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}]_2$  [20].

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств пента(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой в бензоле при комнатной температуре приводит к образованию хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы [21]. Нагревание раствора пента(*пара*-толил)сурьмы и хлоруксусной кислоты в кипящем бензоле (мольное соотношение 1:2, 1 ч) сопровождалось разрывом двух связей  $\text{Sb-C}$ , при этом из реакционной смеси были выделены кристаллы бис(хлорацетата) три(*пара*-толил)сурьмы. Аналогичная реакция (1:2 мольн.) при комнатной температуре приводила к образованию аддукта хлорацетата тетра(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой.

В продолжение исследования реакционной способности пента(*пара*-толил)сурьмы с кислотами изучено ее взаимодействие с 3,5-динитробензойной, 3-бромбензойной и 4-иодбензойной кислотами в бензоле.

### Экспериментальная часть

**Синтез 3,5-динитробензоата тетра(*пара*-толил)сурьмы (1).** Смесь 0,577 г (1,0 ммоль) пента(*пара*-толил)сурьмы и 0,212 г (1,0 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты в 15 мл бензола выдерживали при комнатной температуре 12 ч, добавляли 2 мл гептана и медленно удаляли растворитель (24 ч). Получили 0,627 г (90 %) неокрашенных кристаллов **1** с т. пл. 194 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3098, 3040, 3017, 2920, 1638, 1591, 1543, 1493, 1449, 1395, 1342, 1333, 1319, 1211, 1186, 1065, 1015, 916, 800, 721, 714, 575, 528, 486. Найдено, %: С 60,06; Н 4,59.  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_6\text{Sb}$ . Вычислено, %: С 60,26; Н 4,45.

Аналогично получали сурьмаорганические производные 3-бромбензойной и 4-иодбензойной кислот. Неокрашенные кристаллы **2** (выход 85 %), т. пл. 177 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3063, 3015, 2972, 2949, 2918, 2864, 1620, 1593, 1558, 1491, 1447, 1393, 1337, 1260, 1209, 1190, 1157, 1134, 1061, 1038, 1013, 999, 903, 858, 797, 762, 716, 679, 652, 573, 552, 482. Найдено, %: С 61,03; Н 4,76.  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{BrSb}$ . Вычислено, %: С 61,22; Н 4,66.

Неокрашенные кристаллы **3** (выход 82 %), т. пл. 109 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3021, 2914, 2864, 1628, 1616, 1584, 1558, 1491, 1474, 1447, 1387, 1364, 1327, 1269, 1211, 1188, 1169, 1123, 1065, 1007, 854, 827, 795, 766, 683, 575, 540, 488, 455. Найдено: С 57,27; Н 4,43.  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{SbI}$ . Вычислено: С 57,30; Н 4,36.

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

**ИК-спектры** соединений **1–3** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке  $\text{KBr}$  в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ .

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристаллов проведен на автоматическом четырехкрупном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Мо  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [22].

## Химия элементоорганических соединений

Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ *SHELXL/PC* [23], *OLEX2* [24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$ ). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–3

Параметр	1	2	3
Формула	$\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_6\text{Sb}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{BrSb}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{SbI}$
<i>M</i>	697,38	686,27	733,26
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10,248(7)	10,114(7)	10,008(6)
<i>b</i> , Å	10,801(7)	11,548(6)	11,472(7)
<i>c</i> , Å	29,10(2)	13,889(9)	15,534(9)
$\alpha$ , °	90	99,16(3)	68,92(3)
$\beta$ , °	92,60(3)	94,63(3)	85,72(3)
$\gamma$ , °	90	107,97(3)	70,37(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3218(4)	1508,7(17)	1565,4(15)
<i>Z</i>	4	2	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,440	1,511	1,556
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,905	2,268	1,896
<i>F</i> (000)	1416,0	688,0	724,0
Размер кристалла, мм	0,4 × 0,31 × 0,07	0,48 × 0,4 × 0,32	0,43 × 0,28 × 0,09
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град.	5,66–54,36	6–74,62	4,32–63,18
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-37 \leq l \leq 37$	$-17 \leq h \leq 17$ , $-19 \leq k \leq 19$ , $-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 13$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	105827	97427	85719
Независимых отражений	7128	15399	10417
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0415	0,0506	0,0295
Переменных уточнения	401	356	356
GOOF	1,061	1,015	1,036
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0250$ , $wR_2 = 0,0564$	$R_1 = 0,0454$ , $wR_2 = 0,0936$	$R_1 = 0,0366$ , $wR_2 = 0,0933$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0340$ , $wR_2 = 0,0602$	$R_1 = 0,0882$ , $wR_2 = 0,1090$	$R_1 = 0,0471$ , $wR_2 = 0,1000$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0,41/–0,61	0,89/–1,55	1,18/–2,19

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединениях 1–3

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град.
<b>1</b>			
Sb(1)–O(1)	2,3469(17)	O(1)Sb(1)C(31)	174,83(6)
Sb(1)–C(31)	2,152(2)	C(11)Sb(1)C(1)	115,48(8)
Sb(1)–C(11)	2,113(2)	C(11)Sb(1)C(21)	129,86(8)
Sb(1)–C(1)	2,117(2)	C(21)Sb(1)C(1)	110,38(9)
Sb(1)–C(21)	2,118(2)	C(47)O(1)Sb(1)	128,92(12)
O(1)–C(47)	1,276(2)	C(32)C(31)Sb(1)	120,52(15)
O(6)–N(2)	1,204(4)	C(11)Sb(1)O(1)	82,17(7)
Sb(1)⋯O(2)	3,651(8)	C(21)Sb(1)C(31)	96,15(8)

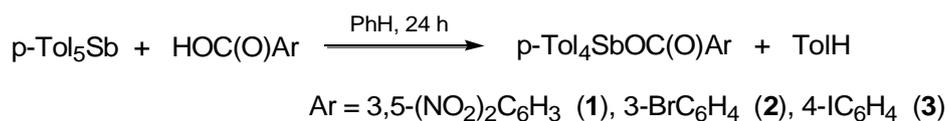
Окончание табл. 2

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
<b>2</b>			
Sb(1)–O(1)	2,2984(18)	C(31)Sb(1)O(1)	174,44(6)
Sb(1)–C(21)	2,104(2)	C(1)Sb(1)C(11)	138,44(8)
Sb(1)–C(31)	2,171(2)	C(21)Sb(1)C(11)	110,38(9)
Sb(1)–C(11)	2,119(2)	C(21)Sb(1)C(1)	108,47(9)
Sb(1)–C(1)	2,112(3)	C(1)Sb(1)C(11)	138,44(8)
Br(1)–C(43)	1,883(3)	C(47)O(1)Sb(1)	112,68(13)
O(1)–C(47)	1,287(2)	C(21)Sb(1)C(31)	100,22(8)
O(2)–C(47)	1,216(3)	C(11)Sb(1)O(1)	83,56(9)
Sb(1)···O(2)	3,080(8)	C(11)Sb(1)C(31)	94,74(9)
<b>3</b>			
Sb(1)–O(1)	2,277(2)	O(1)Sb(1)C(31)	178,86(8)
Sb(1)–C(31)	2,161(3)	C(11)Sb(1)C(21)	122,33(9)
Sb(1)–C(21)	2,116(2)	C(1)Sb(1)C(21)	116,36(9)
Sb(1)–C(1)	2,113(2)	C(11)Sb(1)C(1)	118,20(9)
Sb(1)–C(11)	2,111(2)	C(7)O(1)Sb(1)	126,95(16)
I(1)–C(4)	2,098(3)	C(21)Sb(1)O(1)	85,33(9)
O(1)–C(7)	1,283(3)	C(21)Sb(1)C(31)	95,81(10)
O(2)–C(7)	1,227(3)	C(1)Sb(1)C(31)	98,28(9)
Sb(1)···O(2)	3,470(7)	C(11)Sb(1)C(31)	93,69(9)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2213730 для **1**, № 2221986 для **2**, № 2222094 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Обсуждение результатов

Нами найдено, что продуктами реакций эквимольных количеств пента(пара-толил)сурьмы и 3,5-динитробензойной, 3-бромбензойной, 4-иодбензойной кислотами в бензоле при комнатной температуре являются карбоксилаты тетра(пара-толил)сурьмы, выделенные из реакционной среды с выходом до 90 %:



Прозрачные бесцветные кристаллы **1–3**, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, растворимы в ацетоне, ароматических углеводородах, хлороформе и диоксане.

По данным PCA, в **1–3** атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с различной степенью искажения (рис. 1–3).

Аксиальные углы OSbC в **1–3** составляют 174,83(6)°, 174,44(6)° и 178,86(8)° соответственно. Искажение координационного полиэдра атомов сурьмы в **1–3** проявляется в выходе центрального атома из экваториальной плоскости в сторону аксиального атома углерода на 0,252, 0,195 и 0,216 Å соответственно, что сопровождается уменьшением суммы углов в экваториальной плоскости (355,72(9), 357,29(9) и 356,89(9)°) по сравнению с 360°, при этом интервалы изменения углов CSbC составляют 110,38(9)–129,86(8)°, 108,47(9)–138,44(8)° и 116,36(9)–122,33(9)°. Длины связей Sb–C изменяются в следующих интервалах значений: 2,113(2)–2,152(2) Å в **1**, 2,104(2)–2,171(2) Å в **2**, 2,113(2)–2,161(3) Å в **3**, при этом максимальные значения соответствуют аксиальным связям. Связи Sb–O соответственно составляют 2,3469(17), 2,2984(18) и 2,277(2) Å, что сопоставимо с суммой ковалентных радиусов указанных атомов (2,14 Å [25]) и значительно больше расстояний Sb–C.

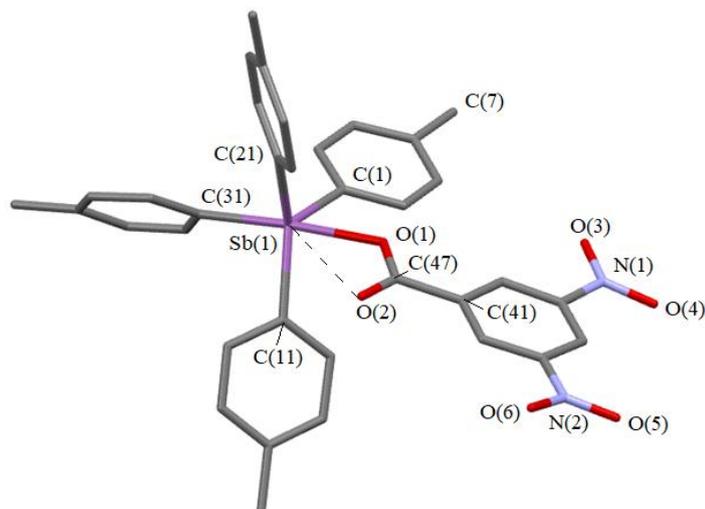


Рис. 1. Строение соединения 1 (атомы водорода не приведены)

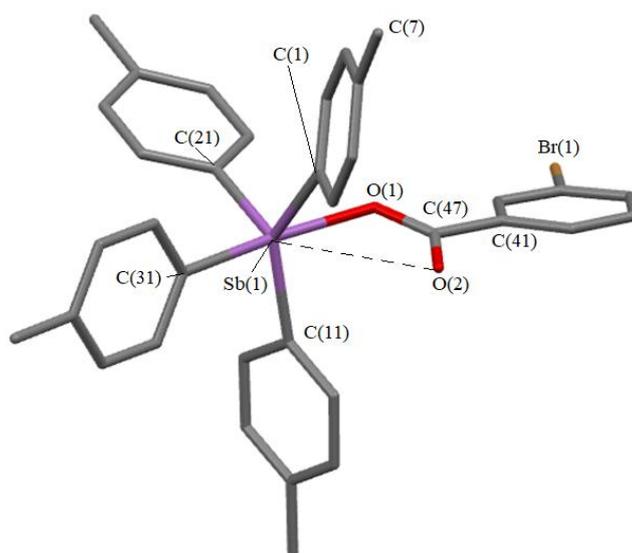


Рис. 2. Строение соединения 2 (атомы водорода не приведены)

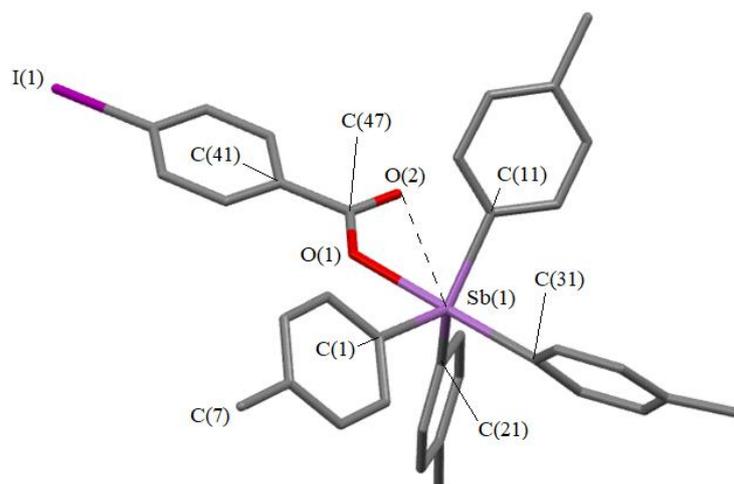


Рис. 3. Строение соединения 3 (атомы водорода не приведены)

Наличие карбоксильной группы в ацилатах тетраарилсурьмы допускает реализацию в этих соединениях дополнительной внутримолекулярной координации атома сурьмы с карбонильным кислородом, т. е. увеличение координационного числа атома сурьмы до 6. Впервые эту особенность заметили при исследовании кристаллического строения формиата тетрафенилсурьмы [26], в котором расстояние между атомом сурьмы и карбонильным кислородом, формально не связанными друг с другом, составляет 3,291 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода, равной 3,70 Å [27]. Подобное внутримолекулярное взаимодействие мы наблюдали и в **1–3** (внутримолекулярные контакты  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Sb}$  равны 3,651, 3,080, 3,470 Å соответственно), причем асимметрия координации карбоксилатного лиганда проявляется в большей степени для соединения **1**. Взаимодействие атомов  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  в **1–3** подтверждается увеличением экваториальных углов (со стороны контакта) до 129,86(8), 138,44(8) и 122,33(9)° соответственно и уменьшением двух других углов [110,38(9), 115,48(8); 108,47(9), 110,38(9) и 116,36(9), 118,20(9)° соответственно] по сравнению с идеальным значением 120°. Таким образом, внутримолекулярный контакт приводит к существенным искажениям в координационной сфере атомов сурьмы.

Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$  и  $\text{NO}\cdots\text{H}$  (2,58 Å). В кристалле **2** присутствуют межмолекулярные контакты  $\text{Br}\cdots\text{H}$  (2,95 Å).

В ИК-спектрах соединений **1–3** наблюдается полоса поглощения средней интенсивности валентных колебаний связей  $\text{Sb}-\text{C}$  при 486, 486 и 488  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Наличие карбонильной группы характеризуется присутствием полосы поглощения валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  сильной интенсивности при 1638 (**1**), 1620 (**2**) и 1628 (**3**)  $\text{cm}^{-1}$ , которая смещена в низкочастотную область спектра по сравнению с полосой поглощения карбонильной группы соответствующей карбоновой кислоты. Полосы поглощения, характеризующие колебания  $\nu(\text{C}-\text{O})$  в карбоксилатных лигандах, наблюдаются при 1271 (**1**), 1260 (**2**) и 1270 (**3**)  $\text{cm}^{-1}$ . Валентные колебания связи  $\text{C}-\text{F}$  регистрируются при 1333, 1337, 1327 и 1065, 1061, 1065  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектрах соединений **1–3** соответственно. Валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$  отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3040 (**1**), 3015 (**2**) и 3053 (**3**)  $\text{cm}^{-1}$  [28–30]. ИК-спектры соединений также содержат характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов: 1543, 1493, 1449  $\text{cm}^{-1}$  для **1**, 1588, 1491, 1446  $\text{cm}^{-1}$  для **2**, 1584, 1491, 1447  $\text{cm}^{-1}$  для **3**. ИК-спектр соединения **1** содержит также полосы поглощения при 1543 и 1319  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для ароматических нитросоединений.

### Выводы

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств пента(пара-толил)сурьмы с 3,5-динитробензойной, 3-бромбензойной и 4-иодбензойной кислотами в бензоле при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих карбоксилатов тетра(пара-толил)сурьмы с выходом до 90 %. По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в молекулах карбоксилатов тетра(пара-толил)сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. В кристаллах соединений наблюдается также дополнительная внутримолекулярная координация атома сурьмы с карбонильным кислородом карбоксилатной группы.

### Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Способ получения солей тетрафенилстибония общей структуры  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  [ $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{OC(O)Ph}$ ,  $\text{SCN}$ ] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755–1756.
3. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536.
4. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531.
5. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15–24.

6. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2-, 4-дисульфофенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176–183.
7. Реакции пентаарилсурьмы с орто-замещенными фенолами / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1528–1530.
8. Арокситетраарильные соединения сурьмы. Синтез, строение и термическое разложение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931–936.
9. Синтез и термическое разложение производных ацилокситетрафенилсурьмы / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. Т. 45, № 1. С. 194–198.
10. Reactions of Pentaphenylantimony with Dicarboxylic Acids / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina, V.K. Belsky // J. Organometal. Chem. 1997. V. 536. No. 1. P. 87–92.
11. Синтез и строение кислого фталата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.Г. Мельникова и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082–2085.
12. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 6. С. 423–427.
13. Синтез β-дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и β-дикетонов / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 746–747.
14. Синтез и строение хлорацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1672–1675.
15. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317–1321.
16. Синтез и строение оксиматов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990–1996.
17. Синтез и строение аддуктов нитрата тетрафенилсурьмы с азотной кислотой и ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53, № 7. С. 1194–1198.
18. Синтез и строение бис-μ-[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, Е.А. Алябьева // Журн. коорд. химии. 2005. Т. 31, № 3. С. 172–176.
19. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 10. С. 1600–1607.
20. Шарутин В.В., Ефремов А.Н. Трифенилсурьма и пентафенилсурьма – исходные соединения в синтезе фенильных производных пентавалентной сурьмы. Строение трифенилсурьмы, бис(3,4-дифторбензоато)трифенилсурьмы и карбоната тетрафенилсурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 14–24. DOI: 10.14529/chem220202
21. Галиуллина Д.Р., Ефремов А.Н. Реакции пента(*n*-толил)сурьмы с хлоруксусной кислотой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 23–33. DOI: 10.14529/chem220303
22. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System, Madison (WI, USA), Bruker AXS Inc., 1998.27. Data. Diffraction (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 1998).
23. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Bruker AXS Inc. (Madison, WI, USA, 1998).
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726
25. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. 2008. Iss. 21. P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J
26. Bone S.P., Sowerby D.B. The Crystal Structure of Tetraphenylantimony(V) Formate // J. Chem. Res., Synop. 1979. No. 3. P. 82–83.
27. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015–3037.
28. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

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

30. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National institute of advanced industrial science and technology. [Электронный ресурс]. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>.

**Шарутин Владимир Викторович** – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: [sharutin50@mail.ru](mailto:sharutin50@mail.ru)

**Галиуллина Дина Ринатовна** – студент бакалавриата кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: [dina.galiullina@internet.ru](mailto:dina.galiullina@internet.ru)

**Головин Михаил Сергеевич** – аспирант, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: [golovin-mixail@mail.ru](mailto:golovin-mixail@mail.ru)

Поступила в редакцию 24 декабря 2022 г.

DOI: 10.14529/chem230205

## ANTIMONY TETRA(PARA-TOLYL) CARBOXYLATES *p*-Tol<sub>4</sub>SbOC(O)Ar, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2-3,5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-3, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I-4. SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES

V.V. Sharutin, [sharutin50@mail.ru](mailto:sharutin50@mail.ru)

D.R. Galiullina, [dina.galiullina@internet.ru](mailto:dina.galiullina@internet.ru)

M.S. Golovin, [golovin-mixail@mail.ru](mailto:golovin-mixail@mail.ru)

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tetra(*para*-tolyl)antimony carboxylates *p*-Tol<sub>4</sub>SbOC(O)Ar, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2-3,5</sub> (**1**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-3 (**2**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I-4 (**3**) were synthesized from equimolar amounts of penta(*para*-tolyl)antimony and carboxylic acid in benzene at room temperature. According to X-ray diffraction analysis performed at 293 K on a D8 Quest Bruker automatic four-circle diffractometer (two-coordinate CCD detector, Mo *K*<sub>α</sub>-radiation, λ = 0,71073 Å, graphite monochromator), antimony atoms in crystals of **1** [C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Sb, *M* 697,38; monoclinic syngony, symmetry group P2<sub>1</sub>/*n*; cell parameters: *a* = 10,248(7), *b* = 10,801(7), *c* = 29,10(2) Å; α = 90, β = 92,60(3), γ = 90 degrees; *V* = 3218(2) Å<sup>3</sup>; crystal size 0,4×0,31×0,07 mm; reflection index intervals -13 ≤ *h* ≤ 13, -13 ≤ *k* ≤ 13, -37 ≤ *l* ≤ 37; total reflections 105827; independent reflections 7128; *R*<sub>int</sub> 0,0415; *GOOF* 1,061; *R*<sub>1</sub> = 0,0250, *wR*<sub>2</sub> = 0,0564; residual electron density 0,41/-0,61 e/Å<sup>3</sup>], **2** [C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>BrSb, *M* 686,27; triclinic syngony, symmetry group *P* $\bar{1}$ ; cell parameters: *a* = 10,114(7), *b* = 11,548(6), *c* = 13,889(9) Å; α = 99,16(3), β = 94,63(3), γ = 107,97(3) degrees; *V* = 1508,7(17) Å<sup>3</sup>; crystal size 0,48×0,4×0,32 mm; reflection index intervals -17 ≤ *h* ≤ 17, -19 ≤ *k* ≤ 19, -23 ≤ *l* ≤ 23; total reflections 97427; independent reflections 15399; *R*<sub>int</sub> 0,0506; *GOOF* 1,015; *R*<sub>1</sub> = 0,0454, *wR*<sub>2</sub> = 0,0936; residual electron density 0,89/-1,55 e/Å<sup>3</sup>], **3** [C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>SbI, *M* 733,26; triclinic syngony, symmetry group *P* $\bar{1}$ ; cell parameters: *a* = 10,008(6), *b* = 11,472(7), *c* = 15,534(9) Å; α = 68,92(3), β = 85,72(3), γ = 70,37(2) degrees; *V* = 1565,4(15) Å<sup>3</sup>; crystal size 0,43×0,28×0,09 mm; reflection index intervals -14 ≤ *h* ≤ 13, -16 ≤ *k* ≤ 16, -22 ≤ *l* ≤ 22; total reflections 85719; independent reflections 10417; *R*<sub>int</sub> 0,0295; *GOOF* 1,036; *R*<sub>1</sub> = 0,0366, *wR*<sub>2</sub> = 0,0933; residual electron density 1,18/-2,19 e/Å<sup>3</sup>], have distorted trigonal bipyramidal coordination with carbon and oxygen atoms in axial positions (axial angles are 174,83(6)° for **1**, 174,44(6)° for **2**, 178,86(8)° for **3**). The Sb–O distances are 2,3469(17) Å for **1**, 2,2984(18) Å for **2** and 2,277(2) Å for **3**. The Sb–C bond lengths vary in a narrow range of values (2,113(2)–2,152(2) Å for **1**, 2,104(2)–2,171(2) Å for **2**, 2,111(2)–2,161(3) Å for **3**). The structural organization in crystal **1** is due to weak intermolecular contacts C=O⋯H (2,58 Å), NO⋯H (2,58–2,63 Å). Crystal **2** contains intermolecular contacts Br⋯H (2,95 Å) and C=O⋯Sb (3,080 Å). In crystal **3** the carbonyl oxygen atom is weakly coor-

dinated with the metal atom (C=O...Sb 3,470 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures were deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (no. 2213730 for **1**, no. 2221986 for **2**, no. 2222094 for **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

*Keywords:* 3,5-dinitrobenzoic, 3-bromobenzoic, 4-iodobenzoic acid, penta(para-tolyl)antimony, tetra(para-tolyl)antimony carboxylate, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

*Received 24 December 2022*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В., Галиуллина Д.Р., Головин М.С. Карбоксилаты тетра(*para*-толил)сурьмы  $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)Ar}$ , Ar =  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-3,5}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-3}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{I-4}$ . Синтез и особенности строения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 66–74. DOI: 10.14529/chem230205

### FOR CITATION

Sharutin V.V., Galiullina D.R., Golovin M.S. Tetra(para-tolyl)antimony carboxylates  $p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)Ar}$ , Ar =  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-3,5}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-3}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{I-4}$ . Synthesis and structural features. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(2):66–74. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230205

---