

# АДДУКТЫ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ И ВИСМУТА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ, ФЕНОЛАМИ И ОКСИМАМИ

О.К. Шарутина, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

При перекристаллизации из бензола или толуола продуктов взаимодействия триарилсурьмы или -висмута с карбоновыми кислотами, фенолом или оксимом в присутствии гидропероксида третичного бутила (мольное соотношение 1:2:1, диэтиловый эфир, 24 °С, 24 ч) выделены как минорные продукты аддукты арильных соединений сурьмы или висмута типа  $Ar_3MX_2$  с карбоновыми кислотами, фенолом и оксимом. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкрупном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, Mo  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор), атомы металла в кристаллах  $m\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2 \cdot \text{НОС}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$  (**1**) [ $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{F}_6\text{Sb}$ ,  $M$  867,42; сингония триклинная, группа симметрии  $P\bar{1}$ ; параметры ячейки:  $a = 8,78(5)$ ,  $b = 13,10(6)$ ,  $c = 16,64(8) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 102,86(19)$ ,  $\beta = 99,3(2)$ ,  $\gamma = 98,0(3)$  град.;  $V = 1813(16) \text{ \AA}^3$ ;  $Z$  2; интервалы индексов отражений  $-7 \leq h \leq 7$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-14 \leq l \leq 14$ ; всего отражений 14149; независимых отражений 2603;  $R_{int}$  0,0284;  $GOOF$  1,049;  $R_1 = 0,0348$ ,  $wR_2 = 0,0938$ ; остаточная электронная плотность  $0,55/-0,42 \text{ e/\AA}^3$ ];  $p\text{-Tol}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4\text{-3,4,5,6}]_2 \cdot \text{НОС}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4\text{-3,4,5,6}$  (**2**) [ $\text{C}_{42}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{F}_{12}\text{Bi}$ ,  $M$  1062,60; сингония триклинная, группа симметрии  $P\bar{1}$ ; параметры ячейки:  $a = 12,246(11)$ ,  $b = 12,976(18)$ ,  $c = 14,391(13) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 68,27(4)$ ,  $\beta = 69,89(3)$ ,  $\gamma = 86,11(5)$  град.;  $V = 1990(4) \text{ \AA}^3$ ;  $Z$  2; интервалы индексов отражений  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-18 \leq l \leq 18$ ; всего отражений 48542; независимых отражений 9207;  $R_{int}$  0,0321;  $GOOF$  1,136;  $R_1 = 0,0322$ ,  $wR_2 = 0,0648$ ; остаточная электронная плотность  $1,81/-1,08 \text{ e/\AA}^3$ ];  $[(2\text{-MeO-5-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{SbOC}_6\text{H}_4\text{Br-4}]_2\text{O} \cdot 2 \text{НОС}_6\text{H}_4\text{Br-4}$  (**3**) [ $\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{Br}_{10}\text{O}_{11}\text{Sb}_2$ ,  $M$  2065,69; сингония моноклинная, группа симметрии  $C2_1/c$ ; параметры ячейки:  $a = 12,017(14)$ ,  $b = 25,54(3)$ ,  $c = 13,181(18) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 116,71(5)$  град.;  $V = 3613(8) \text{ \AA}^3$ ;  $Z$  2; интервалы индексов отражений  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-27 \leq k \leq 27$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ ; всего отражений 29461; независимых отражений 4545;  $R_{int}$  0,0656;  $GOOF$  1,062;  $R_1 = 0,0565$ ,  $wR_2 = 0,1200$ ; остаточная электронная плотность  $1,59/-1,31 \text{ e/\AA}^3$ ];  $[(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{ON}=\text{CHC}_4\text{H}_2(\text{NO}_2\text{-2})]_2 \cdot 2\text{HON}=\text{CHC}_4\text{H}_2(\text{NO}_2\text{-2}) \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**4**) [ $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_{19}\text{Sb}$ ,  $M$  1104,57; сингония триклинная, группа симметрии  $P\bar{1}$ ; параметры ячейки:  $a = 10,240(5)$ ,  $b = 14,480(8)$ ,  $c = 18,093(11) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 103,43(3)$ ,  $\beta = 104,50(2)$ ,  $\gamma = 98,876(17)$  град.;  $V = 2461(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z$  2; интервалы индексов отражений  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-23 \leq l \leq 23$ ; всего отражений 58643; независимых отражений 10886;  $R_{int}$  0,0558;  $GOOF$  1,061;  $R_1 = 0,0429$ ,  $wR_2 = 0,1095$ ; остаточная электронная плотность  $1,91/-0,51 \text{ e/\AA}^3$ ] имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2050322 для **1**, № 2045173 для **2**, № 2070387 для **3**, № 2119790 для **4**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

*Ключевые слова:* арильные соединения сурьмы и висмута, карбоновая кислота, фенол, оксим, аддукты, строение, рентгеноструктурный анализ

## Введение

Взаимодействие триарилсурьмы с пероксидами в присутствии кислоты  $\text{HX}$  (реакция окислительного присоединения) на протяжении длительного периода является самым результативным и удобным методом получения производных типа  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$ . Реакция протекает в одну стадию при комнатной температуре, проста в исполнении. Неоднократно показано, что выход целевого продукта реакций окислительного присоединения приближается к количественному, как правило, продукт кристаллизуется из диэтилового эфира в чистом виде и не требует дополнительной очистки [1–6]. При этом в качестве кислот могут выступать органические соединения с подвижным атомом водорода (спирты, фенолы, оксимы, карбоновые, сульфоновые кислоты) и неорганические кислоты. Роль окислителя в реакциях выполняют, как правило, гидропероксид третичного

## Химия элементоорганических соединений

бутила или пероксид водорода. Установлено, что изменение мольного соотношения реагентов (1:1:1 вместо 1:2:1) позволяет перейти к производным типа  $(Ar_3SbX)_2O$  [7].

В последние годы доказана универсальность реакции, в которую вовлечены триарильные соединения сурьмы с различными заместителями в арильных группах [8–10]. Развитие метод получил в результате исследований взаимодействия триарилсурьмы с  $\beta$ -дикетонами [11], дигидробензолами [12], диолами [13], диоксимами [14], бифункциональными оксимами [15, 16] и дикарбоновыми и полифункциональными кислотами [17–19].

Несмотря на неоспоримые достоинства, реакции окислительного присоединения не всегда приводят к предсказуемому продукту. Описаны случаи, когда стехиометрия реакции не соответствует исходному соотношению реагентов. Так, при мольном соотношении три(*пара*-толил)сурьмы, оксима бензофенона и пероксида водорода 1:2:1 выделяли смесь продуктов: *бис*(бензофеноноксимат) три(*пара*-толил)сурьмы и  $\mu$ -оксо-*бис*[(бензофеноноксимато)три(*пара*-толил)сурьма] [20]. При взаимодействии трифенилсурьмы с салициловой кислотой в присутствии окислителя (1:2:1 мольн.) образуется только  $\mu_2$ -оксо-*бис*[(2-гидроксibenзоато)трифенилсурьма] [21]. Напротив, результатом реакций окислительного присоединения три(*о*-толил)сурьмы с некоторыми оксимами при соотношении 1:1:1 является смесь продуктов: диоксимат три(*о*-толил)сурьмы и оксид три(*о*-толил)сурьмы, который димеризуется или полимеризуется [22]. Авторы установили, что оксид три(*о*-толил)сурьмы димерного строения и дициклогексанонксимат три(*о*-толил)сурьмы способны совместно кристаллизоваться.

В настоящей работе из продуктов реакций окислительного присоединения триарилсурьмы (три(*пара*-толил)висмута) и кислоты, фенола или оксима выделены небольшие количества аддуктов *m*- $Tol_3Sb[OC(O)C_6H_3F_2-2,5]_2 \cdot HOC(O)C_6H_3F_2-2,5$  (**1**), *p*- $Tol_3Bi[OC(O)C_6HF_4-3,4,5,6]_2 \cdot HOC(O)C_6HF_4-3,4,5,6$  (**2**), [(2-*MeO*-5-*BrC*<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4]<sub>2</sub>O · 2HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4 (**3**), [(2-*MeO*)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[ON=CHC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>-2)]<sub>2</sub> · 2HON=CHC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>-2) · ½PhH (**4**) и установлено их строение.

### Экспериментальная часть

Аддукты **1–4** были выделены как минорные при перекристаллизации продуктов реакций окислительного присоединения соответствующих триарильных соединений сурьмы или висмута с кислотами, фенолом или оксимом в присутствии гидропероксида третичного бутила, проводимых при мольном соотношении 1:2:1 в диэтиловом эфире при комнатной температуре; при этом во всех случаях основными продуктами являлись соответствующие производные *m*- $Tol_3Sb[OC(O)C_6H_3F_2-2,5]_2$ , *p*- $Tol_3Bi[OC(O)C_6HF_4]_2$ , [(2-*MeO*-5-*BrC*<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4]<sub>2</sub>O, [(2-*MeO*)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[ON=CHC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>-2)]<sub>2</sub>.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов аддуктов **1–4** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo 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 по программам SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [24, 25], OLEX2 [26], ShelxL [27]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2050322 (**1**), № 2045173 (**2**), № 2205070(**3**), № 2070387 (**4**), № 2119790 (**5**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–5

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
1	2	3	4	5
Формула	C <sub>42</sub> H <sub>31</sub> O <sub>6</sub> F <sub>6</sub> Sb	C <sub>42</sub> H <sub>25</sub> O <sub>6</sub> F <sub>12</sub> Bi	C <sub>66</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Sb <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> O <sub>19</sub> Sb
<i>M</i>	867,42	1062,60	2065,69	1104,57
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	8,78(5)	12,246(11)	12,017(14)	10,240(5)

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
$b, \text{Å}$	13,10(8)	12,976(18)	25,54(3)	14,480(8)
$c, \text{Å}$	6,64(8)	14,391(13)	13,181(18)	18,093(11)
$\alpha, ^\circ$	102,86(19)	68,89(3)	90	103,43(3)
$\beta, ^\circ$	99,3(2)	69,89(3)	116,71(5)	104,50(2)
$\gamma, ^\circ$	98,0(3)	86,11(5)	90	98,876(17)
$V, \text{Å}^3$	1813(16)	1990(4)	3613(8)	2461(2)
$Z$	2	2	2	2
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,589	1,773	1,899	1,491
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,841	4,534	6,331	0,644
$F(000)$	872,0	1032,0	1980,0	1122,0
Размер кристалла, мм	$0,27 \times 0,14 \times 0,11$	$0,48 \times 0,33 \times 0,23$	$0,65 \times 0,25 \times 0,17$	$0,34 \times 0,16 \times 0,09$
Область сбора данных по $2\theta$ , град.	5,8–36,8	5,58–55,42	5,906–49,076	5,954–54,5
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 7,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-14 \leq l \leq 14$	$-15 \leq h \leq 15,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-19 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-27 \leq k \leq 27,$ $-12 \leq l \leq 12$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-23 \leq l \leq 23$
Измерено отражений	14149	48542	29461	58643
Независимых отражений	2603	9207	4545	10886
$R_{int}$	0,0284	0,0321	1,062	0,0558
Переменных уточнения	500	554	410	670
$GOOF$	1,049	1,136	1,062	1,061
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0348,$ $wR_2 = 0,0938$	$R_1 = 0,0322,$ $wR_2 = 0,0648$	$R_1 = 0,0565,$ $wR_2 = 0,1200$	$R_1 = 0,0429,$ $wR_2 = 0,1095$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0381,$ $wR_2 = 0,0966$	$R_1 = 0,0439,$ $wR_2 = 0,0711$	$R_1 = 0,0760,$ $wR_2 = 0,1298$	$R_1 = 0,0650,$ $wR_2 = 0,1249$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,55/–0,42	1,81/–1,08	1,59/–1,31	0,91/–0,51

Таблица 2

## Основные длины связей и валентные углы в соединениях 1–4

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
<b>1</b>			
Sb(1)–O(1)	2,152(11)	O(3)Sb(1)O(1)	175,3(2)
Sb(1)–O(3)	2,096(11)	C(11)Sb(1)C(1)	109,8(5)
Sb(1)–C(1)	2,095(11)	C(11)Sb(1)C(21)	139,0(4)
Sb(1)–C(11)	2,064(13)	C(21)Sb(1)C(1)	111,3(4)
Sb(1)–C(21)	2,069(15)	C(1)Sb(1)O(1)	88,2(4)
O(1)–C(37)	1,281(10)	C(1)Sb(1)O(3)	87,8(4)
O(3)–C(47)	1,300(10)	C(11)Sb(1)O(1)	92,8(4)
O(4)–C(47)	1,202(10)	C(11)Sb(1)O(3)	90,8(4)
O(2)–C(37)	1,207(11)	C(21)Sb(1)O(1)	88,4(4)
Sb(1)⋯O(2)	3,029(13)	C(21)Sb(1)O(3)	90,9(4)
Sb(1)⋯O(4)	3,021(12)		
<b>2</b>			
Bi(1)–O(1)	2,299(3)	O(1)Bi(1)O(3)	172,63(10)
Bi(1)–O(3)	2,257(3)	C(11)Bi(1)C(1)	111,69(17)
Bi(1)–C(1)	2,197(5)	C(21)Bi(1)C(1)	109,93(17)
Bi(1)–C(11)	2,186(4)	C(21)Bi(1)C(11)	138,29(15)
Bi(1)–C(21)	2,186(4)	C(1)Bi(1)O(1)	85,89(14)
C(57)–O(6)	1,202(6)	C(1)Bi(1)O(3)	86,84(14)
C(57)–O(5)	1,303(6)	C(11)Bi(1)O(1)	91,93(15)
Bi(1)⋯O(4)	2,992(5)	C(11)Bi(1)O(3)	89,67(15)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град.
Bi(1)⋯O(2)	3,126(5)	C(21)Bi(1)O(1)	88,43(14)
H(5A)⋯O(2)	1,86(9)	C(21)Bi(1)O(3)	95,16(14)
<b>3</b>			
Sb(1)–O(4)	1,955(2)	Sb(1)O(1)Sb(1 <sup>1</sup> )	180,0
Sb(1)–O(5)	2,126(7)	O(4)Sb(1)O(5)	172,82(19)
Sb(1)–C(1)	2,106(10)	O(4)Sb(1)C(1)	92,0(3)
Sb(1)–C(21)	1,951(9)	O(4)Sb(1)C(11)	89,1(2)
Sb(1)–C(11)	2,298(10)	O(5)Sb(1)C(11)	98,0(3)
Br(3)–O(25)	1,963(10)	C(1)Sb(1)O(5)	84,3(3)
Br(1)–C(5)	1,767(10)	C(1)Sb(1)C(11)	128,2(4)
O(5)–C(31)	1,315(11)	C(21)Sb(1)O(5)	85,6(3)
O(1)–C(2)	1,256(11)	C(21)Sb(1)C(1)	115,3(4)
O(2)–C(17)	1,363(11)	C(21)Sb(1)C(11)	116,4(4)
H(6A)⋯O(5)	1,79(10)	C(31)O(5)Sb(1)	126,4(6)
<b>4</b>			
Sb(1)–O(1)	2,081(3)	O(1)Sb(1)O(2)	173,68(11)
Sb(1)–O(2)	2,118(2)	C(21)Sb(1)C(11)	124,32(14)
Sb(1)–C(11)	2,125(3)	C(1)Sb(1)C(11)	114,03(14)
Sb(1)–C(21)	2,119(3)	C(1)Sb(1)C(21)	120,56(14)
Sb(1)–C(1)	2,107(3)	N(1)O(1)Sb(1)	118,7(2)
H(31)⋯N(2)	2,52(4)	N(3)O(2)Sb(1)	119,21(19)

### Обсуждение результатов

Реакции окислительного присоединения триарильных соединений сурьмы или висмута с кислотами, фенолом или оксимом в присутствии гидропероксида третичного бутила, проводимые при мольном соотношении 1:2:1 в диэтиловом эфире при комнатной температуре приводили к образованию соответствующих производных *m*-Tol<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub>, *p*-Tol<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HF<sub>4</sub>-3,4,5,6]<sub>2</sub>, [(2-MeO-5-BrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4]<sub>2</sub>O, [(2-MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[ON=CHC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>-2)]<sub>2</sub>. Для получения кристаллов, пригодных для рентгеноструктурных исследований, продукты перекристаллизовывали из ароматических растворителей. Наряду с основными соединениями, выделенными с достаточно высокими выходами, на стенках стакана были обнаружены минорные кристаллические продукты 1–4.

Найдено, что в структурах аддуктов 1 и 2 атомы металла имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с атомами кислорода в аксиальных положениях (рис. 1, 2).

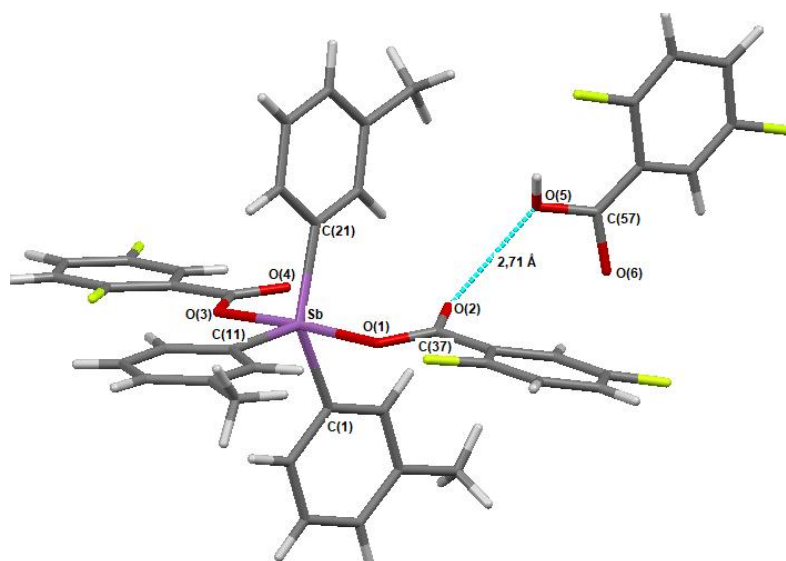


Рис. 1. Строение аддукта 1

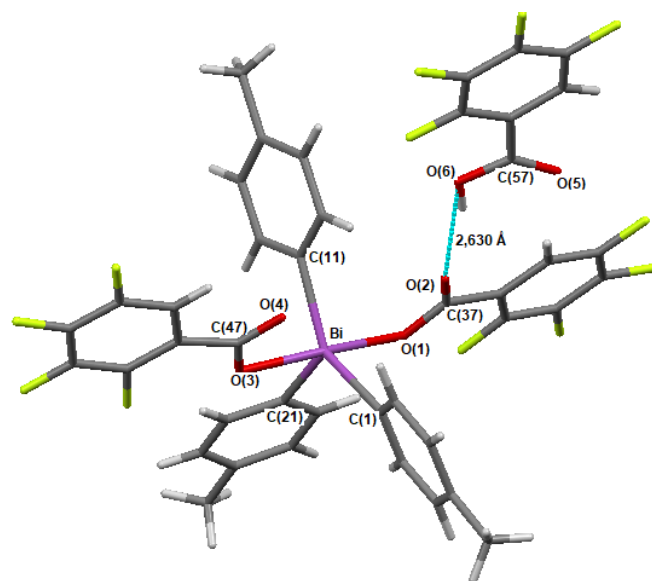


Рис. 2. Строение аддукта 2

Аксиальные углы OSbO и OBiO в комплексах равны  $175,3(2)^\circ$  и  $172,63(10)^\circ$  соответственно. Суммы углов CSbC и CBiC в экваториальных плоскостях практически не отличаются от теоретического значения  $360^\circ$ . Длины связей Sb–O и Sb–C составляют 2,096(13), 2,152(11) и 2,064(13)–2,095(11) Å (**1**); Bi–O и Bi–C 2,299(3), 2,257(3) и 2,186(4)–2,197(5) Å (**2**). Карбонильные атомы кислорода карбоксильных групп координированы на атомы сурьмы (расстояния Sb...O=C равны 3,021(15) и 3,030(15) Å, среднее 3,025). Подобные расстояния Bi...O=C в кристалле аддукта **2** (2,992(9) и 3,126(15) Å, среднее 3,059 Å) сравнимы с наблюдаемыми в **1**, что, учитывая больший радиус атома висмута по сравнению с атомом сурьмы, позволяет говорить о более сильном взаимодействии во втором случае. Как ожидалось, внутримолекулярные взаимодействия сопровождаются увеличением одного из экваториальных углов до  $139,0(4)^\circ$  и  $138,29(15)^\circ$  в **1** и **2** соответственно. Молекулы кислоты связаны с молекулами дикарбоксилатов триарилсурьмы(висмута) водородными связями O–H...O=C (расстояния O...O равны 2,71(2) и 2,630(5) Å в **1** и **2** соответственно). Аналогичное взаимодействие имеет место в аддукте ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой [28].

Молекулы 2,5-дифторбензойной кислоты в **1** образуют димеры, связанные между собой *орто*-атомами водорода и карбонильными атомами кислорода соседних молекул (расстояния H...O равны 2,47 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода равной 2,62 Å [29]). Эти же атомы кислорода связаны с *орто*-атомами водорода арильного кольца карбоксилатного лиганда молекулы дикарбоксилата триарилсурьмы (рис. 3).

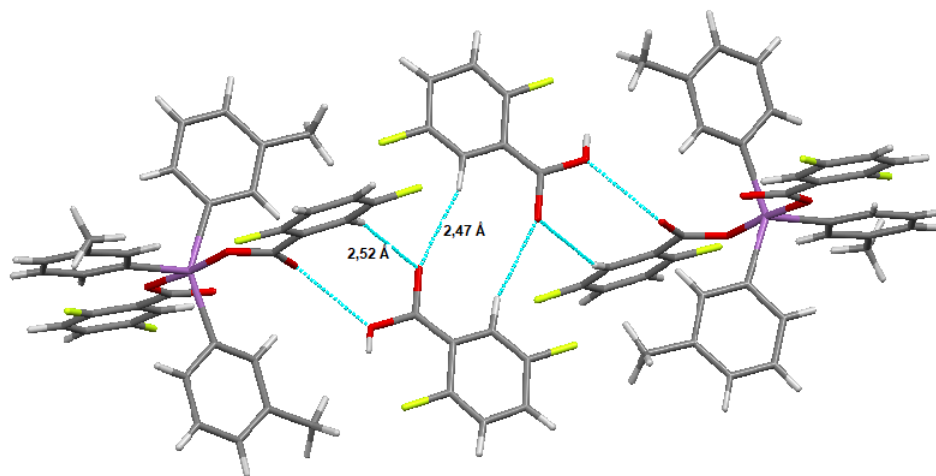


Рис. 3. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле 1

## Химия элементоорганических соединений

Кроме того, в кристалле **1** имеют место слабые межмолекулярные водородные связи типа  $H\cdots F$ .

В кристалле **2** молекула 3,4,5,6-тетрафторбензойной кислоты связана через карбоксильный атом водорода с карбонильным атомом кислорода одной из карбоксильных групп дикарбоксилата триарилвисмута. Межмолекулярные расстояния  $C=O\cdots H-O$  (1,86 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов O и H на ~ 0,8 Å [29]. Пространственная упаковка кристалла **2** обусловлена многочисленными взаимодействиями молекул 3,4,5,6-тетрафторбензойной кислоты и *бис*(3,4,5,6-тетрафторбензоата) *трис*(*пара*-толил)висмута типа  $F\cdots H$  (2,49–2,60 Å),  $C\cdots H$  (2,76–2,90 Å) (рис. 4). Кроме того, имеют место короткие контакты  $O\cdots H-C$  и  $F\cdots F$ .

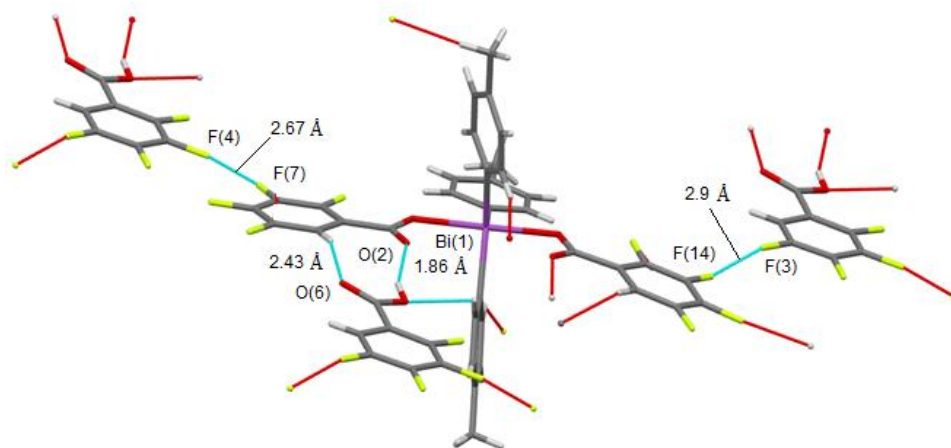


Рис. 4. Некоторые межмолекулярные взаимодействия в кристалле **2**

Кристалл **3** состоит из centrosymmetric молекул  $\mu$ -оксо-*бис*[*трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы] с линейным строением центрального фрагмента (центр инверсии – атом кислорода O(4), угол  $SbOSb$  составляет  $180^\circ$ ) и молекул 4-бромфенола (рис. 5).

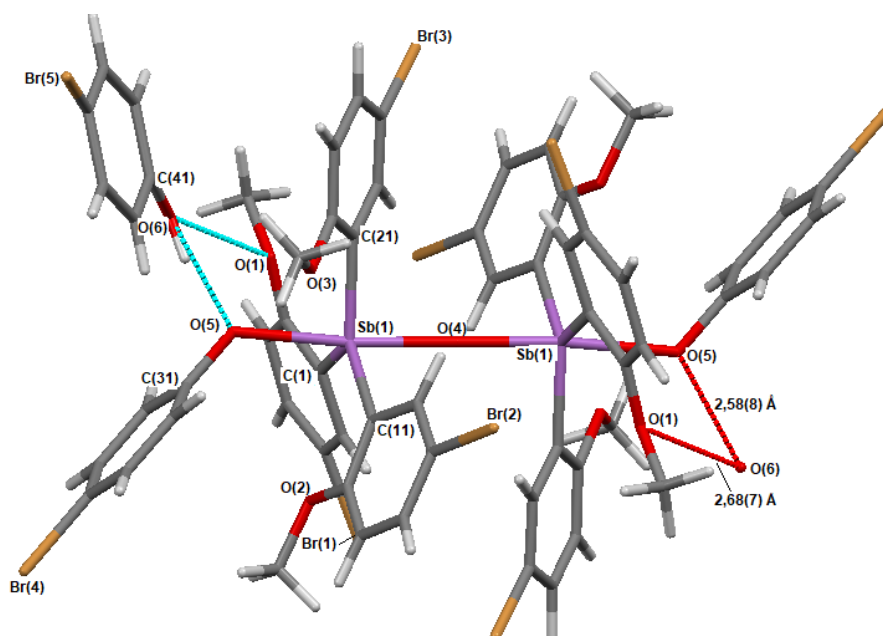


Рис. 5. Строение аддукта **3**

В **3** атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с различной степенью искажения с мостиковым атомом кислорода и атомом кислорода ароксигруппы в аксиальных положениях (аксиальные углы составляют  $172,82(19)^\circ$ ). Относительно связей  $Sb-O(4)$

арильные заместители (2-МеО-5-BrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) находятся в энергетически выгодной заторможенной конформации. Суммы экваториальных углов CSbC равны 358,1(4)°. Углы между аксиальными и экваториальными связями O(5)SbC составляют 84,3(3)°, 85,6(4)°, 98,0(3)°. Расстояния Sb–O(4) (1,955(2) Å) значительно короче длин связей Sb–O(5) (2,126(7) Å), что является обычным для биядерных соединений сурьмы с мостиковым атомом кислорода. Как и в других производных *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, в **3** наблюдаются короткие расстояния MeO(1,2,3)⋯Sb, которые составляют 3,340(9), 3,018(9), 2,956(7) Å, что меньше суммы ванн-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода [29].

Между молекулами фенола и  $\mu$ -оксо-бис[*трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы] формируется слабая водородная связь O(6)–H(6)⋯O(5) (расстояния H(6)⋯O(5) – 1,79 Å, O(6)⋯O(5) – 2,58(8) Å).

В кристалле **3** обнаруживается множество коротких контактов Br⋯Br (3,25(1)–3,558(4) Å при удвоенной сумме ванн-дер-ваальсовых радиусов брома 3,70 Å [29]), а также Br⋯H.

В кристаллической ячейке аддукта **4**, наряду с молекулой диоксимата триарилсурьмы, присутствуют две молекулы оксима и 0,5 молекулы бензола. Координационный полиэдр атома сурьмы представляет собой тригональную бипирамиду с атомами кислорода оксиматных лигандов в аксиальных положениях (рис. 6).

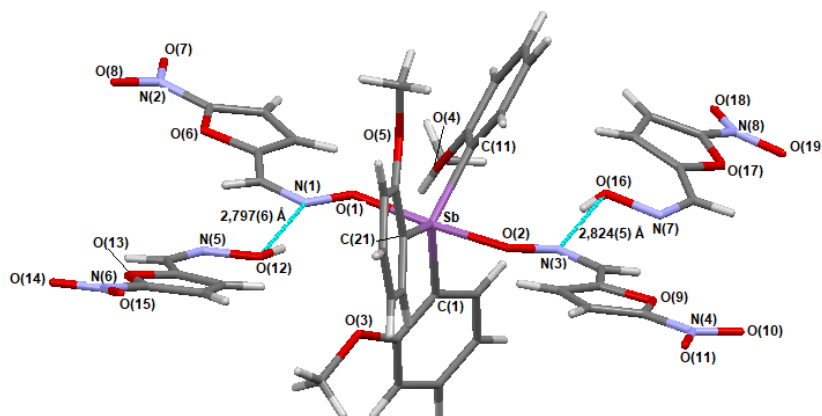


Рис. 6. Строение аддукта **4** (молекула сольватного бензола не показана)

Угол OSbO составляет 173,68(11)°, что попадает в интервал значений аксиальных углов в соединениях такого типа (172,49–177,99° [30]). Углы в экваториальной плоскости CSbC равны 114,03(14)°, 120,56(14)°, 124,32(14)°, сумма углов составляет 358,91°. Как и в ранее структурно охарактеризованных диоксиматах триарилсурьмы, в **4** наблюдаются меньшие длины аксиальных связей Sb–O (2,081(3), 2,118(2) Å) по сравнению с экваториальными связями Sb–C (2,107(3), 2,119(3), 2,125(3) Å). В **4** наблюдается укорочение внутримолекулярных расстояний между атомами азота и центральным атомом (расстояния Sb⋯N(1) и Sb⋯N(3) составляют 2,964(1), 3,026(1) Å, что значительно меньше суммы ванн-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и N (3,8 Å [29]), а также расстояний MeO(3,4,5)⋯Sb (3,062(4), 3,144(3), 3,055(3) Å).

Каждая молекула диоксимата триарилсурьмы связана с двумя молекулами оксима слабыми водородными связями O–H⋯N (расстояния N(1)⋯H(12) и N(3)⋯H(16) равны 2,04 и 2,05 Å; расстояния N(1)⋯O(12) и N(3)⋯O(16) составляют 2,797(6) и 2,824(5) Å).

В кристалле **4** ароматическая фурановая группа оксима располагается над фурановой группой аксиального оксимного лиганда, что обуславливает взаимодействие их  $\pi$ -систем (так называемый  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-эффект). Для  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-взаимодействий должны выполняться следующие условия: расстояния между центроидами ароматических систем колеблются в интервале 3,33–3,8 Å, а межплоскостные углы – 14,2°–32,4° [31, 32], что и наблюдается в кристалле **4**, где расстояния между соответствующими центроидами составляют 3,46 Å, межплоскостные углы равны 8,75°, а кратчайшее расстояние C<sub>Ar</sub>⋯C<sub>Ar</sub> – 3,39 Å.

Стоит отметить, что совместная кристаллизация двух сурьмаорганических соединений или сурьмаорганического и органического соединения описана в литературе на нескольких примерах

[22, 28, 33], еще более редки случаи кристаллизации подобных аддуктов для висмуторганических соединений [34].

### Выводы

Таким образом, в результате окислительного синтеза органических соединений сурьмы(V) и висмута(V), наряду с целевыми продуктами, выделены следовые количества кристаллических аддуктов 1:1 или 1:2 элементоорганических и органических соединений, которые проявляют способность к совместной кристаллизации. В кристаллах всех полученных аддуктов основными межмолекулярными взаимодействиями являются водородные связи.

### Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et. al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2018. V. 47, No. 3. P. 971. DOI: 10.1039/c7dt04171c.
3. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et. al. // J. Inorg. Biochem. 2018. V. 189. P. 151. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015.
4. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et. al. // J. Inorg. Biochem. 2021. V. 219. P. 111385. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2021.111385.
5. Малеева А.И., Гуцин А.В., Калистратова О.С. и др. // Вестник ЮурГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 3. С. 66. DOI: 10.14529/chem190308.
6. Додонов В.А., Гуцин А.В., Горькаев Д.А. и др. // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2002, № 6. С. 965.
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Насонова Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2346. EDN: SFWPCR.
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X.
9. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 22. DOI: 10.31857/S0044457X20010031.
10. Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S. et. al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627.
11. Gushchin A.V., Usyatinsky R.I., Fukin G.K. et al. // Main Group Chem. 1998. V. 2, № 3. P. 187. DOI: 10.1080/10241229812331341349.
12. Додонов В.А., Федоров А.Ю., Усятинский Р.И. и др. // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 1995. № 4. С. 748.
13. Фукин Г.К., Захаров Л.Н., Домрачев Г.А. и др. // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 1999. № 9. С. 1744.
14. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 8. С. 1297.
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 11. С. 1507. DOI: 10.7868/S0044457X14110221.
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 5. С. 482. DOI: 10.1134/S0044457X19050180.
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1178. DOI: 10.7868/S0044457X14090177.
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O. et al. // Mendeleev Comm. 2020. V. 30. P. 97. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01.032.
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Белов В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 3. С. 183. DOI: 10.31857/S0132344X22700116.
20. Молокова О.В. Оксиматы тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение: дис. ... канд. хим. наук / О.В. Молокова – Благовещенск, 2001. – 118 с.
21. Шарутин В.В., Пакушина А.П., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 3, № 11. С. 13. EDN: GZCCWA.



22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 2. С. 207. DOI: 10.7868/S0044457X15020142.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2015, V. C71, P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
25. 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.
26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
27. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44, No. 6. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202.
28. Bone S.P., Sowerby D.B. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. Relat. Elem. 1989. Vol. 45, No. 1–2. P. 23.
29. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556.
30. Cambridge Crystallographic Data Center. 2022. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
31. Janiak C.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. No. 21. P. 3885. DOI: 10.1039/B003010O.
32. Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. No. 1. P. 104. DOI: 10.1021/ja0105212
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 1. С. 57. DOI: 10.14529/chem170107.
34. Андреев П.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 3. С. 59. DOI: 10.14529/chem190307.

**Шарутина Ольга Константиновна** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, профессор, Южно-Уральский государственный университет. E-mail: sharutinao@mail.ru

**Шарутин Владимир Викторович** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет. E-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 17 июня 2023 г.

DOI: 10.14529/chem230403

## ADDUCTS OF ANTIMONY AND BISMUTH ARYL COMPOUNDS WITH CARBOXYLIC ACIDS, PHENOLS, AND OXIMES

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

When the reaction products of triarylantimony or -bismuth with carboxylic acids, phenol, or oxime in the presence of tertiary butyl hydroperoxide (molar ratio 1:2:1, diethyl ether, 24 °C, 24 h) were recrystallized from benzene or toluene, the adducts of antimony or bismuth aryl compounds with carboxylic acids, phenol, and oxime of the Ar<sub>3</sub>MX<sub>2</sub> type were isolated as minor products. According to X-ray structural 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), metal atoms in crystals *m*-Tol<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub> · HOOC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5 (**1**) [C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>O<sub>6</sub>F<sub>6</sub>Sb, *M* 867.42; triclinic syngony, symmetry group *P* $\bar{1}$ ; cell parameters: *a* = 8.78(5), *b* = 13.10(6), *c* = 16.64(8) Å; α = 102.86(19), β = 99.3(2), γ = 98.0(3)

degrees;  $V = 1813(16) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ; reflection index intervals  $-7 \leq h \leq 7$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-14 \leq l \leq 14$ ; total reflections 14149; independent reflections 2603;  $R_{\text{int}} = 0.0284$ ;  $GOOF = 1.049$ ;  $R_1 = 0.0348$ ,  $wR_2 = 0.0938$ ; residual electron density  $0.55/-0.42 \text{ e/\AA}^3$ ;  $p\text{-Tol}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4]_2 \cdot \text{HOC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4$  (**2**)  $[\text{C}_{42}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{F}_{12}\text{Bi}]$ ,  $M = 1062.60$ ; triclinic syngony, symmetry group  $P\bar{1}$ ; cell parameters:  $a = 12.246(11)$ ,  $b = 12.976(18)$ ,  $c = 14.391(13) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 68.27(4)$ ,  $\beta = 69.89(3)$ ,  $\gamma = 86.11(5)$  degrees;  $V = 1990(4) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ; reflection index intervals  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-18 \leq l \leq 18$ ; total reflections 48542; independent reflections 9207;  $R_{\text{int}} = 0.0321$ ;  $GOOF = 1.136$ ;  $R_1 = 0.0322$ ,  $wR_2 = 0.0648$ ; residual electron density  $1.81/-1.08 \text{ e/\AA}^3$ ;  $[(2\text{-MeO-5-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{SbOC}_6\text{H}_4\text{Br-4}]_2\text{O} \cdot 2\text{HOC}_6\text{H}_4\text{Br-4}$  (**3**)  $[\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{Br}_{10}\text{O}_{11}\text{Sb}_2]$ ,  $M = 2065.69$ ; monoclinic syngony, symmetry group  $C2_1/c$ ; cell parameters:  $a = 12.017(14)$ ,  $b = 25.54(3)$ ,  $c = 13.181(18) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 116.71(5)$  degrees;  $V = 3613(8) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ; reflection index intervals  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-27 \leq k \leq 27$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ ; total reflections 29461; independent reflections 4545;  $R_{\text{int}} = 0.0656$ ;  $GOOF = 1.062$ ;  $R_1 = 0.0565$ ,  $wR_2 = 0.1200$ ; residual electron density  $1.59/-1.31 \text{ e/\AA}^3$ ;  $[(2\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{ON}=\text{CHC}_4\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_2\text{-2})]_2 \cdot 2\text{HON}=\text{CHC}_4\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_2\text{-2}) \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$  (**4**)  $[\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_{19}\text{Sb}]$ ,  $M = 1104.57$ ; triclinic syngony, symmetry group  $P\bar{1}$ ; cell parameters:  $a = 10.240(5)$ ,  $b = 14.480(8)$ ,  $c = 18.093(11) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 103.43(3)$ ,  $\beta = 104.50(2)$ ,  $\gamma = 98.876(17)$  degrees;  $V = 2461(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ; reflection index intervals  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-23 \leq l \leq 23$ ; total reflections 58643; independent reflections 10886;  $R_{\text{int}} = 0.0558$ ;  $GOOF = 1.061$ ;  $R_1 = 0.0429$ ,  $wR_2 = 0.1095$ ; residual electron density  $1.91/-0.51 \text{ e/\AA}^3$  have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms in axial positions. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures were deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (no. 2050322 for **1**, no. 2045173 for **2**, no. 2070387 for **3**, no. 2119790 for **4**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

*Keywords:* aryl compounds of antimony and bismuth, carboxylic acid, phenol, oxime, adducts, structure, X-ray diffraction analysis

Received 17 June 2023

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шаругина О.К., Шарутин В.В. Аддукты арильных соединений сурьмы и висмута с карбоновыми кислотами, фенолами и оксимами // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 117–126. DOI: 10.14529/chem230403

### FOR CITATION

Sharutina O.K., Sharutin V.V. Adducts of antimony and bismuth aryl compounds with carboxylic acids, phenols, and oximes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(4):117–126. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230403