

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$ ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_2\text{Br}$ , $\text{CH}_2\text{I}$ , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ ) И ГИДРАТА НИТРАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, О.К. Шарутина**

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>✉</sup>sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Строение карбоксилатов тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$  [ $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$  (1),  $\text{CH}_2\text{Br}$  (2),  $\text{CH}_2\text{I}$  (3),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$  (4)] и нитрата  $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5) установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атомы сурьмы в комплексах 1–5 имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с электроотрицательным лигандом в аксиальном положении. Аксиальные углы  $\text{CSbO}$  составляют 174,05(7); 171,6(2), 170,3(2); 173,10(12); 177,93(5); 178,02(9), 168,11(9), 169,33(9)° соответственно. Данные РСА: (1)  $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{ClSb}]$ ,  $M = 523,64$ ; ромбическая сингония, пр. гр.  $Pbca$ ; параметры ячейки:  $a = 14,382(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,681(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,270(11) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90,00^\circ$ ,  $V = 4623(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 1,505 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 1,328 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 2096,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $5,64\text{--}56,6^\circ$ ;  $-19 \leq h \leq 19$ ,  $-22 \leq k \leq 21$ ,  $-23 \leq l \leq 25$ ; всего отражений 69348; независимых отражений 5710 ( $R_{\text{int}} = 0,0398$ );  $GOOF = 1,067$ ;  $R$ -фактор 0,0261]; (2)  $[\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Sb}_2]$ ,  $M = 1138,19$ ; триклинная сингония, пр. гр.  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 11,096(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,510(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,62(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 78,01(6)^\circ$ ,  $\beta = 89,35(7)^\circ$ ,  $\gamma = 89,71(5)^\circ$ ,  $V = 2393(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 1,577 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 2,841 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 1120,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $5,16\text{--}69,06^\circ$ ;  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-23 \leq l \leq 23$ ; всего отражений 89320; независимых отражений 11788 ( $R_{\text{int}} = 0,0568$ );  $GOOF = 1,034$ ;  $R$ -фактор 0,0519]; (3)  $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SbI}]$ ,  $M = 615,09$ ; моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/c$ ; параметры ячейки:  $a = 12,779(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,864(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,542(9) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 100,18(3)^\circ$ ,  $V = 2397(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 1,704 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 2,458 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 1192,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $6,02\text{--}71,46^\circ$ ;  $-20 \leq h \leq 20$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-28 \leq l \leq 28$ ; всего отражений 70960; независимых отражений 11043 ( $R_{\text{int}} = 0,0510$ );  $GOOF = 1,018$ ;  $R$ -фактор 0,0537]; (4)  $[\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{F}_2\text{Sb}]$ ,  $M = 587,24$ ; триклинная сингония, пр. гр.  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 9,862(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,154(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,298(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 84,03(6)^\circ$ ,  $\beta = 82,76(7)^\circ$ ,  $\gamma = 68,41(5)^\circ$ ,  $V = 1318,2(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 1,479 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 1,086 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 588,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $6,08\text{--}74,28^\circ$ ;  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-24 \leq l \leq 24$ ; всего отражений 88852; независимых отражений 13477 ( $R_{\text{int}} = 0,0353$ );  $GOOF = 1,026$ ;  $R$ -фактор 0,0359]; (5)  $[\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Sb}_3]$ ,  $M = 1494,50$ ; моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/n$ ; параметры ячейки:  $a = 23,072(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,427(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 27,040(10) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 95,860(13)^\circ$ ,  $V = 6472(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 1,534 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 1,305 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 2992,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $5,6\text{--}62,16^\circ$ ;  $-33 \leq h \leq 29$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-39 \leq l \leq 39$ ; всего отражений 228547; независимых отражений 20667 ( $R_{\text{int}} = 0,0432$ );  $GOOF = 1,041$ ;  $R$ -фактор 0,0303]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений 1–5 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2169943, 2170138, 2213768, 2170205, 2147525; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Ключевые слова:** особенности строения, карбоксилат тетрафенилсурьмы, гидрат нитрата тетрафенилсурьмы, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В., Шарутина О.К. Особенности строения карбоксилатов тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ ) и гидрата нитрата тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 37–45. DOI: 10.14529/chem240203

## STRUCTURAL FEATURES OF TETRAPHENYLANTIMONY CARBOXYLATES $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_2\text{Br}$ , $\text{CH}_2\text{I}$ , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ ) AND TETRAPHENYLANTIMONY NITRATE HYDRATE $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

V.V. Sharutin✉, O.K. Sharutina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

**Abstract.** The structure of tetraphenylantimony carboxylates  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$  [ $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$  (1),  $\text{CH}_2\text{Br}$  (2),  $\text{CH}_2\text{I}$  (3),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$  (4)] and nitrate  $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5) was established by X-ray diffraction analysis (XRD). According to the XRD data, the antimony atoms in complexes 1–5 have the coordination of a distorted trigonal bipyramid with an electronegative ligand in the axial position. The CSbO axial angles are 174.05(7); 171.6(2), 170.3(2); 173.10(12); 177.93(5); 178.02(9), 168.11(9), and 169.33(9)° respectively. The X-ray diffraction data: (1) [ $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{ClSb}$ ,  $M = 523.64$ ; rhombic system, sp. gr.  $\text{Pbca}$ ; cell parameters:  $a = 14.382(8)$  Å,  $b = 16.681(10)$  Å,  $c = 19.270(11)$  Å;  $\beta = 90.00^\circ$ ,  $V = 4623(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.505$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 1.328$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 2096.0$ ; region  $2\theta$  collection:  $5.64\text{--}56.6^\circ$ ;  $-19 \leq h \leq 19$ ,  $-22 \leq k \leq 21$ ,  $-23 \leq l \leq 25$ ; total reflections 69348; independent reflections 5710 ( $R_{\text{int}} = 0.0398$ );  $\text{GOOF} = 1.067$ ;  $R\text{-factor } 0.0261$ ]; (2) [ $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Sb}_2$ ,  $M = 1138.19$ ; triclinic syngony, sp. gr.  $P\text{-}1$ ; cell parameters:  $a = 11.096(13)$  Å,  $b = 12.510(13)$  Å,  $c = 17.62(2)$  Å;  $\alpha = 78.01(6)^\circ$ ,  $\beta = 89.35(7)^\circ$ ,  $\gamma = 89.71(5)^\circ$ ,  $V = 2393(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.577$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 2.841$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1120.0$ ; region  $2\theta$  collection:  $5.16\text{--}69.06^\circ$ ;  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-23 \leq l \leq 23$ ; total reflections 89320; independent reflections 11788 ( $R_{\text{int}} = 0.0568$ );  $\text{GOOF} = 1.034$ ;  $R\text{-factor } 0.0519$ ]; (3) [ $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SbI}$ ,  $M = 615.09$ ; monoclinic syngony, sp. gr.  $P2_1/c$ ; cell parameters:  $a = 12.779(6)$  Å,  $b = 10.864(4)$  Å,  $c = 17.542(9)$  Å;  $\beta = 100.18(3)^\circ$ ,  $V = 2397(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.704$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 2.458$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1192.0$ ; region  $2\theta$  collection:  $6.02\text{--}71.46^\circ$ ;  $-20 \leq h \leq 20$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-28 \leq l \leq 28$ ; total reflections 70960; independent reflections 11043 ( $R_{\text{int}} = 0.0510$ );  $\text{GOOF} = 1.018$ ;  $R\text{-factor } 0.0537$ ]; (4) [ $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{F}_2\text{Sb}$ ,  $M = 587.24$ ; triclinic syngony, sp. gr.  $P\text{-}1$ ; cell parameters:  $a = 9.862(13)$  Å,  $b = 10.154(13)$  Å,  $c = 14.298(2)$  Å;  $\alpha = 84.03(6)^\circ$ ,  $\beta = 82.76(7)^\circ$ ,  $\gamma = 68.41(5)^\circ$ ,  $V = 1318.2(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.479$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 1.086$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 588.0$ ; region  $2\theta$  collection:  $6.08\text{--}74.28^\circ$ ;  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-24 \leq l \leq 24$ ; total reflections 88852; independent reflections 13477 ( $R_{\text{int}} = 0.0353$ );  $\text{GOOF} = 1.026$ ;  $R\text{-factor } 0.0359$ ]; (5) [ $\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Sb}_3$ ,  $M = 1494.50$ ; monoclinic syngony, sp. gr.  $P2_1/n$ ; cell parameters:  $a = 23.072(7)$  Å,  $b = 10.427(3)$  Å,  $c = 27.040(10)$  Å;  $\beta = 95.860(13)^\circ$ ,  $V = 6472(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.534$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 1.305$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 2992.0$ ; region  $2\theta$  collection:  $5.6\text{--}62.16^\circ$ ;  $-33 \leq h \leq 29$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-39 \leq l \leq 39$ ; total reflections 228547; independent reflections 20667 ( $R_{\text{int}} = 0.0432$ );  $\text{GOOF} = 1.041$ ;  $R\text{-factor } 0.0303$ ]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for compounds 1–5 are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC 2169943, 2170138, 2213768, 2170205, 2147525; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Keywords:** structural features, tetraphenylantimony carboxylate, tetraphenylantimony nitrate hydrate, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Sharutina O.K. Structural features of tetraphenylantimony carboxylates  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ ) and tetraphenylantimony nitrate hydrate  $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):37–45. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240203

### Введение

Возрастающий интерес к органическим соединениям сурьмы во многом определяется потенциалом их применения в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, в качестве реагентов и компонентов каталитических систем при полимеризации, в тонком органическом синтезе, в качестве антиоксидантов и др. [1]. Одними из наиболее исследованных сурьмаорганических соединений являются арильные производные пентавалентной сурьмы общей формулы  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  ( $\text{X}$  – электроотрицательная группа) [2–25].

В молекулах органических соединений сурьмы(V) центральный атом содержит пять электронных пар на валентной оболочке. Согласно теории ОЭПВО (отталкивание электронных пар валентных орбиталей) предпочтительной конфигурацией для пяти отталкивающихся точек (электронных пар), расположенных на поверхности сферы, является тригональная бипирамида. Отличительная особенность этой конфигурации – то, что экваториальные электронные пары должны быть расположены ближе к центральному остову, чем аксиальные, исходя из баланса между взаимным отталкиванием и притяжением электронных пар. В рамках модели жестких сфер для молекул с пятью электронными парами на валентной оболочке центрального атома оказывается возможной любая структура, промежуточная между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой с валентными углами между экваториальными связями в интервале от 90 до 120°. Тригональная бипирамида оказывается энергетически немногим более стабильной, чем квадратная пирамида [26].

В производных сурьмы общей формулы  $Ar_4SbX$  электроотрицательный лиганд X всегда находится в аксиальном положении, что согласуется с теорией ОЭПВО, причем чаще всего происходит увеличение длины связи  $Sb-X$ , по сравнению с суммой ковалентных радиусов связанных между собой атомов. Это наблюдается, например, в хлоридах тетрафенил- и тетра-*n*-толилсурьмы [27, 28], где расстояния  $Sb-Cl$  равны 2,740(6) и 2,72(1) Å соответственно, что значительно больше суммы ковалентных радиусов атомов Sb и Cl (2,40 Å) [29]. Аналогичное удлинение связи  $Sb-Br$  (2,965 Å [30]; 2,950 Å [31]) наблюдается для бромидов тетрафенил- и тетра-*(пара-толил)*сурьмы (сумма ковалентных радиусов атомов Sb и Br равна 2,55 Å [29]).

В настоящей работе изучены особенности строения карбоксилатов тетрафенилсурьмы:  $Ph_4SbOC(O)R$  ( $R = CH_2Cl$  (1),  $CH_2Br$  (2),  $CH_2I$  (3),  $C_6H_3F_2-2,3$  (4)) и гидрата нитрата тетрафенилсурьмы  $Ph_4SbONO_2 \cdot H_2O$  (5).

### Экспериментальная часть

Соединения 1–5 синтезировали по методике, описанной в [1], из эквимольных количеств пентафенилсурьмы и кислоты в растворе бензола. После перекристаллизации целевого продукта из смеси бензол-октан (1:2 объем.) получали бесцветные кристаллы 1–4. Гидрат нитрата тетрафенилсурьмы (5) получали перекристаллизацией нитрата тетрафенилсурьмы из воды. Соединения анализировали методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и PCA.

Элементный анализ на C, H проводили на анализаторе Carlo-Erba 1106.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образец готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400  $cm^{-1}$ ). ИК-спектры соединений 1–4 содержали полосы поглощения при  $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания карбонильной группы, а для 5 – две полосы при  $\sim 1270$  и  $\sim 1630\text{ см}^{-1}$  ( $NO_2$ ).

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo  $K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073\text{ Å}$ , графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [32]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [33] и OLEX2 [34]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблице.

Таблица

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–5

| Параметр         | 1                     | 2                         | 3                       | 4                      | 5                           |
|------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Формула          | $C_{26}H_{22}O_2ClSb$ | $C_{52}H_{46}O_4Br_2Sb_2$ | $C_{26}H_{22}O_2SbI$    | $C_{31}H_{23}O_2F_2Sb$ | $C_{72}H_{62}N_3O_{10}Sb_3$ |
| <i>M</i>         | 523,64                | 1138,19                   | 615,09                  | 587,24                 | 1494,50                     |
| Сингония         | Ромбическая           | Триклинная                | Моноклиная              | Триклинная             | Моноклиная                  |
| Пр. группа       | <i>Pbca</i>           | <i>P-1</i>                | <i>P2<sub>1</sub>/c</i> | <i>P-1</i>             | <i>P2<sub>1</sub>/n</i>     |
| <i>a</i> , Å     | 14,382(8)             | 11,096(13)                | 12,779(6)               | 9,862(13)              | 23,072(7)                   |
| <i>b</i> , Å     | 16,681(10)            | 12,510(13)                | 10,864(4)               | 10,154(6)              | 10,427(3)                   |
| <i>c</i> , Å     | 19,270(11)            | 17,62(2)                  | 17,542(9)               | 14,298(8)              | 27,040(10)                  |
| $\alpha$ , град. | 90,00                 | 78,01(6)                  | 90,00                   | 84,03(2)               | 90,00                       |

| Параметр                                                     | 1                                                                        | 2                                                                        | 3                                                                        | 4                                                                        | 5                                                                        |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| $\beta$ , град.                                              | 90,00                                                                    | 89,35(7)                                                                 | 100,18(3)                                                                | 82,76(2)                                                                 | 95,860(13)                                                               |
| $\gamma$ , град.                                             | 90,00                                                                    | 89,71(5)                                                                 | 90,00                                                                    | 68,41(2)                                                                 | 90,00                                                                    |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                                         | 4623(5)                                                                  | 2393(5)                                                                  | 2397(2)                                                                  | 1318,2(6)                                                                | 6472(4)                                                                  |
| $Z$                                                          | 8                                                                        | 2                                                                        | 4                                                                        | 2                                                                        | 4                                                                        |
| $\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>                             | 1,505                                                                    | 1,577                                                                    | 1,704                                                                    | 1,479                                                                    | 1,534                                                                    |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                     | 1,328                                                                    | 2,841                                                                    | 2,458                                                                    | 1,086                                                                    | 1,305                                                                    |
| $F(000)$                                                     | 2096,0                                                                   | 1120,0                                                                   | 1192,0                                                                   | 5880,0                                                                   | 2992,0                                                                   |
| Размер кристалла (мм)                                        | 0,35 × 0,27 × 0,1                                                        | 0,48 × 0,15 × 0,11                                                       | 0,6 × 0,41 × 0,23                                                        | 0,46 × 0,45 × 0,17                                                       | 0,5 × 0,24 × 0,12                                                        |
| Область сбора данных по $2\theta$ , град.                    | 5,64–56,6                                                                | 5,16–69,06                                                               | 6,02–71,46                                                               | 6,08–74,28                                                               | 5,6–62,16                                                                |
| Интервалы индексов отражений                                 | $-19 \leq h \leq 19$ ,<br>$-22 \leq k \leq 23$ ,<br>$-23 \leq l \leq 25$ | $-16 \leq h \leq 16$ ,<br>$-14 \leq k \leq 14$ ,<br>$-23 \leq l \leq 23$ | $-20 \leq h \leq 29$ ,<br>$-17 \leq k \leq 17$ ,<br>$-28 \leq l \leq 28$ | $-16 \leq h \leq 16$ ,<br>$-17 \leq k \leq 17$ ,<br>$-24 \leq l \leq 24$ | $-33 \leq h \leq 29$ ,<br>$-15 \leq k \leq 15$ ,<br>$-39 \leq l \leq 39$ |
| Измерено отражений                                           | 69348                                                                    | 89320                                                                    | 70960                                                                    | 88852                                                                    | 228547                                                                   |
| Независимых отражений                                        | 5710                                                                     | 11788                                                                    | 11043                                                                    | 13477                                                                    | 20667                                                                    |
| Переменных уточнения                                         | 271                                                                      | 541                                                                      | 271                                                                      | 325                                                                      | 801                                                                      |
| $GOOF$                                                       | 1,067                                                                    | 1,034                                                                    | 1,018                                                                    | 1,026                                                                    | 1,041                                                                    |
| $R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$                         | $R_1 = 0,0261$ ,<br>$wR_2 = 0,0584$                                      | $R_1 = 0,0519$ ,<br>$wR_2 = 0,1399$                                      | $R_1 = 0,0537$ ,<br>$wR_2 = 0,1249$                                      | $R_1 = 0,0359$ ,<br>$wR_2 = 0,0784$                                      | $R_1 = 0,0303$ ,<br>$wR_2 = 0,0624$                                      |
| $R$ -факторы по всем отражениям                              | $R_1 = 0,0391$ ,<br>$wR_2 = 0,0654$                                      | $R_1 = 0,0788$ ,<br>$wR_2 = 0,1605$                                      | $R_1 = 0,1050$ ,<br>$wR_2 = 0,1477$                                      | $R_1 = 0,0553$ ,<br>$wR_2 = 0,0854$                                      | $R_1 = 0,0522$ ,<br>$wR_2 = 0,0703$                                      |
| Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup> | –0,79/0,59                                                               | –1,61/1,34                                                               | –2,88/1,24                                                               | –0,56/0,47                                                               | –0,84/0,40                                                               |

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1–5** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2169943, 2170138, 2213768, 2170205, 2147525; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Обсуждение результатов

Известно, что в ряду ацилокситетраарильных соединений сурьмы общей формулы  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$  ( $R = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-2$  [8],  $\text{CF}_2\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  [24],  $\text{H}$  [35],  $\text{CH}_3$  [36],  $\text{Ph}$  [37, 38],  $\text{CHCHPh}$  [39],  $\text{CH}=\text{CHCOOH}$  [40],  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2$  [41]) наблюдается заметное искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул. Величины аксиальных углов составляют  $170,5(1)–178,87(1)^\circ$ . Суммы углов в экваториальных плоскостях равны  $351,7(2)–355,6(1)^\circ$ . Углы в экваториальной плоскости изменяются в интервале от  $108,3(1)$  до  $134,4(1)^\circ$ . Значения углов  $\text{OSbC}_{\text{эkv}}$  меньше  $90^\circ$  ( $75,0–85,8^\circ$ ); при этом углы  $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbC}_{\text{эkv}}$  имеют значения  $92,5(2)–101,4(2)^\circ$ . Длины связей  $\text{Sb}–\text{C}_{\text{эkv}}$  находятся в интервале  $2,092(4)–2,140(5)$  Å, что меньше расстояний  $\text{Sb}–\text{C}_{\text{акс}}$  [ $2,129(4)–2,172(3)$  Å]. Наличие карбоксильной группы в карбоксилатах 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 Боне и Соверби, которые, исследуя кристаллическое строение формиата [35] и ацетата тетрафенилсурьмы [36], обнаружили, что расстояния между атомом сурьмы и карбонильным кислородом, формально не связанными друг с другом, в этих соединениях составляют  $3,291$  и  $2,81$  Å соответственно при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода равной  $3,70$  Å [29]. Взаимодействие атомов  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$  в карбоксилатах тетрафенилсурьмы подтверждается увеличением экваториальных углов со стороны контакта до  $152,62(2)^\circ$  [36] и уменьшением двух других углов по сравнению с идеальным значением  $120^\circ$ . Таким образом, внутримолекулярный контакт приводит к существенным искажениям в координационной сфере атомов сурьмы.

В полученном нами карбоксилате тетрафенилсурьмы **1** наблюдается внутримолекулярный контакт  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$  ( $3,398(4)$  Å), а величина экваториального угла со стороны контакта составляет  $122,07(9)^\circ$  (рис. 1). В то же время в двух кристаллографически независимых молекулах **2**, в которых присутствуют обозначенные контакты  $\text{Sb}(1) \cdots \text{O}(2)=\text{C}$  ( $3,207(4)$  Å) и  $\text{Sb}(2) \cdots \text{O}(4)=\text{C}$

(3,227(4) Å), значения экваториальных углов со стороны контакта составляют 127,37(9)° и 110,21(9)° соответственно (рис. 2). В молекуле **3** имеет место внутримолекулярный контакт  $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$  (3,346(4) Å), а величина экваториального угла со стороны контакта составляет 118,98(9)° (рис. 3). Однако в кристалле **4** наблюдается обычная тенденция для молекул карбоксилатов тетрафенилсурьмы: максимальному экваториальному углу (129,21(9)°) со стороны контакта соответствует расстояние  $\text{Sb}(1) \cdots \text{O}(2)=\text{C}$  (3,181(4) Å) (рис. 4).

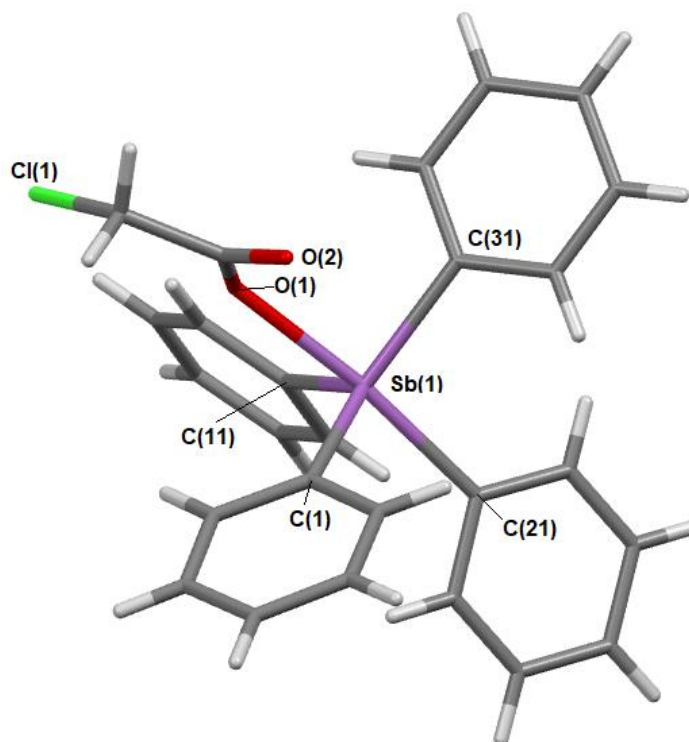


Рис. 1. Строение хлорацетата тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$  (1)

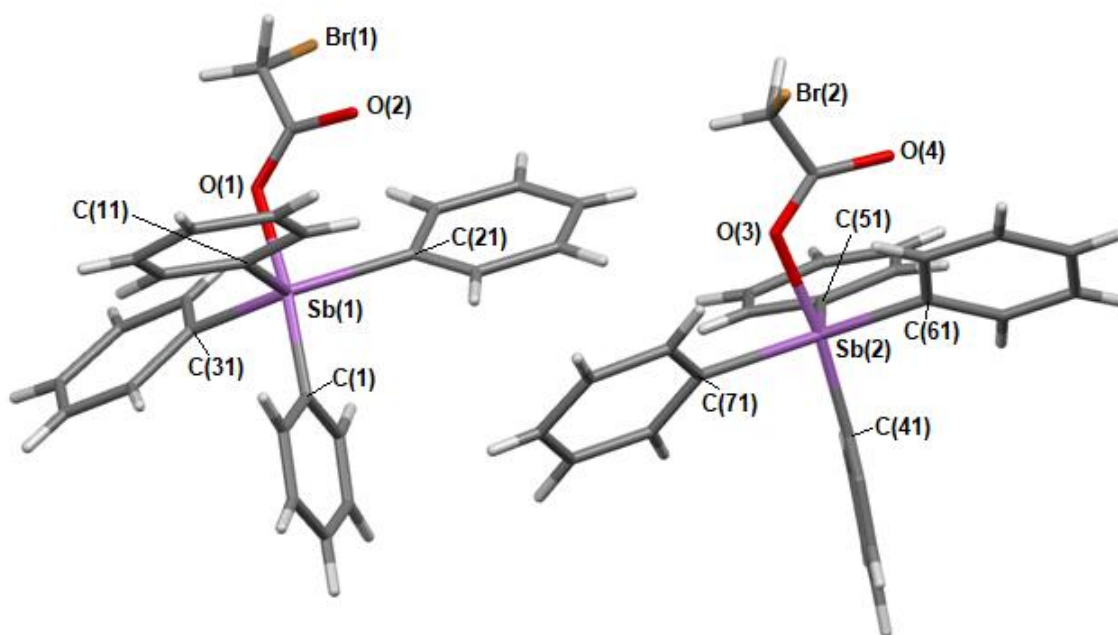


Рис. 2. Строение бромацетата тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$  (2)

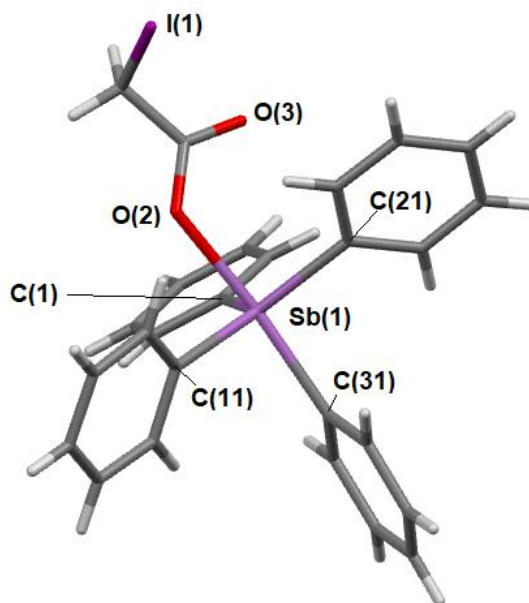


Рис. 3. Строение иодацетата тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)CH}_2\text{I}$  (3)

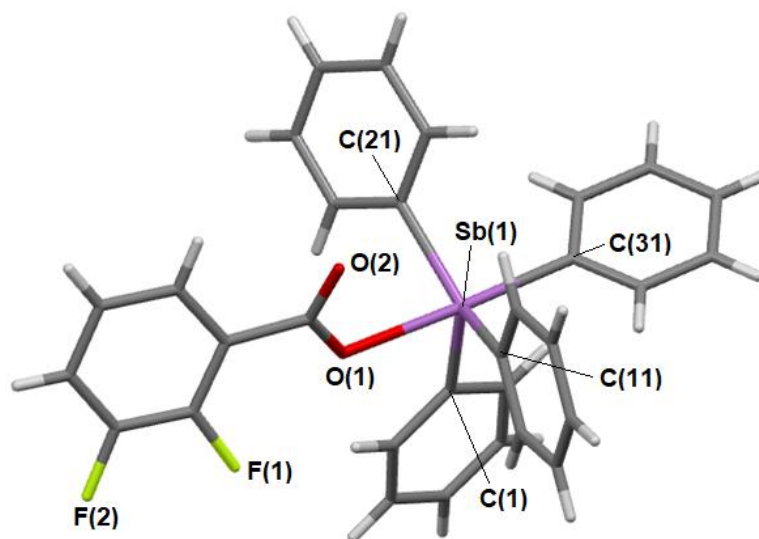


Рис. 4. Строение 2,3-дифторбензоата тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$  (4)

Следует заметить, что величина экваториального угла  $\text{CSbC}$  со стороны контакта  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  для карбоксилатов тетрафенилсурьмы, содержащих в органической группе карбоксилатного лиганда различные функциональные групп ( $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ), практически всегда меньше  $120^\circ$  [42]. Для молекул галогенацетатов тетрафенилсурьмы (1–3) аксиальные углы  $\text{OSbC}$  составляют  $174,05(14)$ ;  $171,6(2)$ ,  $170,3(2)$ ;  $173,10(12)^\circ$ , суммы углов в экваториальных плоскостях равны  $356,6(8)$ ;  $358,3(2)$ ,  $358,1(2)$ ;  $357,17(14)^\circ$  соответственно, расстояния  $\text{Sb}-\text{O}$  составляют  $1,923(4)$ – $2,259(2)$  Å. Близки к приведенным значениям аналогичные величины для 2,3-дифторбензоата тетрафенилсурьмы ( $177,93(5)^\circ$ ,  $356,89(8)^\circ$  и  $2,288(1)$  Å), из чего можно сделать вывод об искажении тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул карбоксилатов тетрафенилсурьмы в сторону тетраэдрической. Увеличение полярности связи  $\text{Sb}-\text{O}$  можно было бы ожидать при увеличении электроотрицательности кислородсодержащего лиганда, что наблюдалось, например, в нитрате тетрафенилсурьмы (перекристаллизованного из смеси бензол-октан), строение которого впервые было определено в работе [43]. Было показано, что координация ато-

мов сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах (**а**, **б**) этого соединения – искаженная тригонально-бипирамидальная.

В свою очередь, нами было изучено строение гидрата нитрата тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**), перекристаллизованного из воды, в кристалле которого, наряду с молекулой воды, содержатся по три группировки  $\text{Ph}_4\text{Sb}$  и  $\text{NO}_3$ :  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{NO}_3]^-$ ,  $\text{Ph}_4\text{SbONO}_2$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})]^+[\text{NO}_3]^-$  (рис. 5).

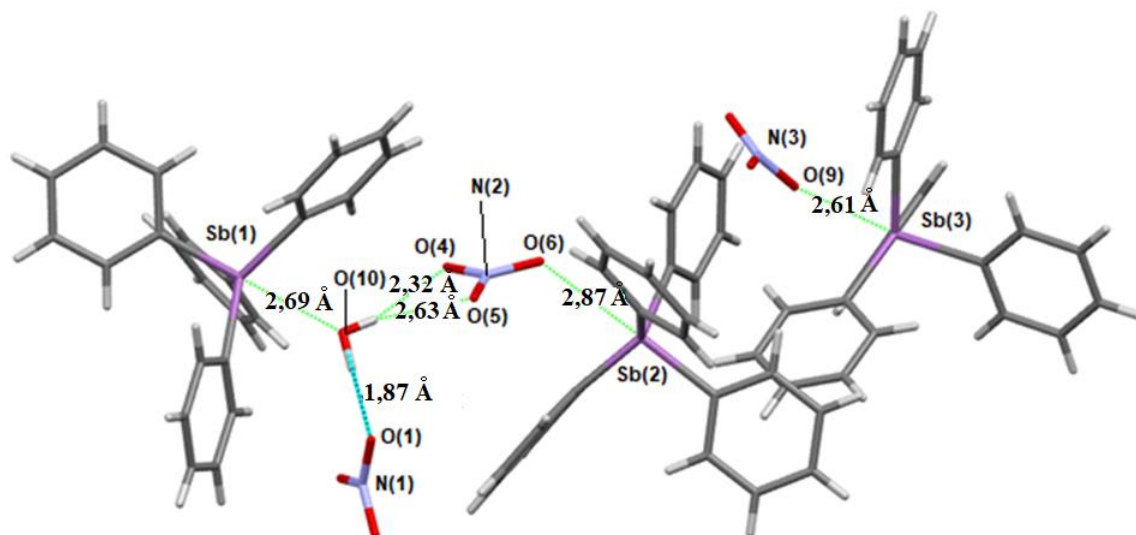


Рис. 5. Строение гидрата нитрата тетрафенилсурьмы  $3 \text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**)

Валентные углы в экваториальных плоскостях изменяются в интервале  $109,81(8)$ – $123,23(8)^\circ$ , их суммы составляют  $351,15(2)$ ,  $348,51(2)$ ,  $350,08(2)^\circ$  соответственно. Аксиальные углы  $\text{OSbC}$  равны  $178,02(5)$ ,  $168,1(3)$ ,  $169,33(4)^\circ$  соответственно. В нитратных группах наблюдается удлинение связи  $\text{N–O}$  с тем атомом кислорода, который связан с атомом сурьмы [ $\text{N}(2)\text{–O}(6)$   $1,269(4)$  и  $\text{N}(3)\text{–O}(9)$   $1,277(4)$  Å] по сравнению со связями  $\text{N=O}$  [ $1,211(4)$ – $1,235(4)$  Å]. В нитрат-анионе связи  $\text{N}(1)\text{–O}$  примерно одинаковы [ $1,235(4)$ – $1,249(4)$  Å].

Отметим, что структура **5** изоструктурна аналогичной производного вимута [44]. Если присутствие тесных ионных пар (расстояния  $\text{Sb}\cdots\text{O}$   $2,875$  Å) и нитрата тетрафенилсурьмы с полярной ковалентной связью  $\text{Sb–O}$  (расстояния  $\text{Sb–O}$   $2,611$  Å) в первых двух случаях объяснимо, то наличие молекулы воды в координационной сфере атома металла ( $\text{Sb}\cdots\text{O}$   $2,691$  Å) и свободного нитрат-аниона в последнем случае можно связать с особенностями кристаллической упаковки кристалла **5**, структурная организация которого обусловлена водородными связями  $\text{N–O}\cdots\text{H–O}$  ( $1,87$ – $2,63$  Å), что близко к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода ( $2,62$  Å) [29].

### Заключение

Таким образом, искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  в сторону тетраэдрической и удлинение связи  $\text{Sb–X}$  определяется электроотрицательностью группы  $\text{X}$  и присутствием различных функциональных групп ( $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) в органической группе карбоксилатного лиганда. При этом следует также учитывать эффекты кристаллической упаковки и стерические затруднения в молекулах  $\text{Ph}_4\text{SbX}$ .

### Список источников

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

3. Акатова К.Н., Бочкова Р.И., Лебедев В.А., Шарутин В.В., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268, № 6. С. 1389.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 2. С. 117. EDN: HRZYJR.
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 1. С. 13. EDN: OOFNKD.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1531.
7. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFOOD.
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536. EDN: PFLFSA.
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 12. С. 1979.
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 11. С. 1932. EDN: BAWNYU.
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 8. С. 581. EDN: QEXAWS.
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317.
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 931.
14. Сопина Д.М. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem220106.
15. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105.
16. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 63. DOI: 10.14529/chem210404.
17. Сенчурин В.С., Орленко Е.Д. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2019. Т. 11, № 2. С. 66. DOI: 10.14529/chem190207.
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB.
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 10. С. 1330. DOI: 10.7868/S0044457X17100075.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 7. С. 925. DOI: 10.7868/S0044457X17070224.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Сомов Н.В. // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61, № 8. С. 1017. DOI: 10.7868/S0044457X16080146.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 9. С. 1490. DOI: 10.26902/JSC\_id60682.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 49. DOI: 10.31857/S0044457X20010158.
24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.
25. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem230105.
26. Гиллести Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992. С. 75.
27. Лебедев В.А., Бочкова Р.И., Кузьмин Э.А., Шарутин В.В., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260, № 5. С. 1124.
28. Акатова К.Н., Бочкова Р.И., Лебедев В.А., Шарутин В.В., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268, № 6. С. 1389.
29. Бацанов С.С. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, Вып. 12. С. 3015.

30. Ferguson G., Glidewell C., Lloyd D., Metcalfe S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1988. P. 731. DOI: 10.1039/P29880000731.
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 3. С. 457. EDN: RWIGOR.
32. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
33. 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.
34. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
35. Bone S.P., Sowerby D.B. // J. Chem. Res., Synop. 1979. No. 3. P. 82.
36. Bone S.P., Sowerby D.B. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. Relat. Elem. 1989. V. 45, No. 1–2. P. 23.
37. Шарутин В.В., Фукин Г.К., Захаров Л.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, вып. 12. С. 1997.
38. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Платонова Т.П. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 803. EDN: CYBNKD.
39. Шарутина О.К., Шарутин В.В., Сенчурин В.С. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 194.
40. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. // J. Organometal. Chem. 1997. V. 536, No. 1. P. 87. DOI: 10.1016/S0022-328X(96)06463-7.
41. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Мельникова И.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082.
42. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
43. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, вып. 1. С. 45.
44. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 776. DOI: 10.26902/JSC\_.

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

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

*Статья поступила в редакцию 21 ноября 2023 г.*

*The article was submitted 21 November 2023.*