DOI: 10.14529/chem240207

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРААРИЛСУРЬМЫ

В.В. Шарутин⊠

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия В sharutin50 @mail.ru

> Аннотация. Из ферроцендикарбоновой кислоты, сульфосалициловой кислоты и пентаарилсурьмы Ar_5Sb (Ar = Ph, p-Tol) в бензоле получены сполна замещенные сурьмаорганические производные ферроцендикарбоновой и сульфосалициловой кислот 1-3, строение которых после перекристаллизации из смеси бензол-октан доказано методом рентгеноструктурного анализа. Строение 1-3 установлено методом РСА. Кристаллы 1 [C₆₈H₆₄FeO₄Sb₂, M 1244,54; сингония моноклинная, группа симметрии $C2_1/c$; параметры ячейки: a = 16,9983(2), b = 10,94570(10), c = 30,3224(3) Å; $\beta = 99,8220(10)^{\circ}$; V = 5559,04(10) Å³; Z = 4; $\rho_{\text{RMH}} = 1,487 \text{ r/cm}^3$; $2\theta 5,28-138,76$ град.; всего отражений 32707; независимых отражений 10281; число уточняемых параметров 684; $R_{\text{int}} = 0,0496; \; GOOF \; 1,062; \; R_1 = 0,0345, \; wR_2 = 0,0853; \;$ остаточная электронная плотность (max/min); 0.76/-0.90 e/Å³], **2** [C₆₀H₄₈FeO₄Sb₂, *M* 1132,33; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 12,40720(10), b = 10,30830(10), c = 36,7290(4) Å; <math>\beta = 94,1110(10)$ град., V = 4685,45(8) Å³, Z = 4; $\rho_{\text{выч}} = 1,605 \text{ г/см}^3$; 204,82-138,56 град.; всего отражений 27748; независимых отражений 8680; число уточняемых параметров 604; $R_{\text{int}} = 0.0367$; GOOF 1.033; $R_1 = 0.0277$, $wR_2 = 0.0709$; остаточная электронная плотность (max/min); 0.86/-0.81 e/Å³], $3 [C_{63}H_{62}O_7SSb_2, M 1206,78;$ сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: a = 20,9246(3), b = 13,5375(2), c = 21,4222(3) Å; $\beta = 111,284(2)$ град., V = 5654,30(16) Å³, Z = 4; $\rho_{\text{выч}} = 111,284(2)$ град. 1,4175 г/см³; 20 4,54–160 град.; всего отражений 48463; независимых отражений 11892; число уточняемых параметров 699; $R_{\text{int}} = 0.0443$; $GOOF\ 1.024$; $R_1 = 0.0327$, $wR_2 = 0.0907$; остаточная электронная плотность (max/min); $0.93/-0.85 \text{ e/Å}^3$]. Атомы сурьмы в молекулах 1, 2 имеют с учетом координации карбонильных атомов кислорода на атом металла искаженную октаэдрическую конфигурацию. В структуре 3 присутствуют тетраэдрические тетраарилстибониевые катионы, атомы сурьмы в которых координированы с атомами кислорода сульфогрупп (Sb···O(5)=S 2,601 Å), причем этот же атом кислорода координирован с орто-атомом водорода одной из толильных групп $(H(46)\cdots O(5)=S 2,60 \text{ Å})$. Молекулы воды структурируют кристалл 3 $(H(7)\cdots O(4)=S 1,98 \text{ Å})$ H(7)···O(5)=S 2,6 Å). (CCDC 2320709 для 1, 2320711 для 2, 2320717 для 3, deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc. cam.ac.uk).

> **Ключевые слова:** особенности строения, арильные сурьмаорганические производные ферроцендикарбоновой и сульфосалициловой кислот, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В. Особенности строения полифункциональных карбоксилатов тетраарилсурьмы // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 68–76. DOI: 10.14529/chem240207

Original article

DOI: 10.14529/chem240207

STRUCTURAL FEATURES OF POLYFUNCTIONAL TETRAARYLANTIMONY CARBOXYLATES

V.V. Sharutin[™]

Abstract. From ferrocenedicarboxylic acid, sulfosalicylic acid and pentaarylantimony Ar_5Sb (Ar = Ph, p-Tol) in benzene, fully substituted organoantimony derivatives of ferrocenedicarboxylic and

© Шарутин В.В., 2024.

sulfosalicylic acids 1-3 were obtained, the structure of which after recrystallization from a benzeneoctane mixture was proven by X-ray diffraction analysis. Structures 1-3 were established by X-ray diffraction. Crystals 1 [C₆₈H₆₄FeO₄Sb², M 1244.54; monoclinic syngony, symmetry group C2₁/c; cell parameters: a = 16.9983(2), b = 10.94570(10), c = 30.3224(3) Å; $\beta = 99.8220(10)^{\circ}$; V = 5559.04(10) Å³; Z = 4; $\rho_{calc} = 1.487$ g/cm³; 2θ 5.28–138.76 degrees; total reflections 32707; independent reflections 10281; number of specified parameters 684; $R_{\text{int}} = 0.0496$; GOOF 1.062; $R_1 = 0.0345$, $wR_2 = 0.0853$; residual electron density (max/min) 0.76/-0.90 e/Å³], 2 [C₆₀H₄₈FeO₄Sb₂, M 1132.33; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/n$; cell parameters: a = 12.40720(10), b = 10.30830(10), c = 36.7290(4)Å; $\beta = 94.1110(10)$ deg., V = 4685.45(8) Å³, Z = 4; $\rho_{calc} = 1.605$ g/cm³; 2θ 4.82–138.56 degrees; total reflections 27748; independent reflections 8680; number of specified parameters 604; $R_{\text{int}} = 0.0367$; GOOF 1.033; $R_1 = 0.0277$, $wR_2 = 0.0709$; residual electron density (max/min) 0.86/-0.81 e/Å³], $3 \left[C_{63} H_{62} O_7 SSb_2, M \right]$ 1206.78; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 20.9246(3), b = 13.5375(2), c = 21.4222(3) \text{ Å}; \beta = 111.284(2) \text{ deg.}, V = 5654.30(16) \text{ Å}^3, Z = 4;$ $\rho_{\text{calc}} = 1.4175 \text{ g/cm}^3$; 20 4.54–160 degrees; total reflections 48463; independent reflections 11892; number of specified parameters 699; $R_{\text{int}} = 0.0443$; $GOOF\ 1.024$; $R_1 = 0.0327$, $wR_2 = 0.0907$; residual electron density (max/min) 0.93/-0.85 e/Å³]. The antimony atoms in molecules 1, 2 have a distorted octahedral configuration, taking into account the coordination of the carbonyl oxygen atoms to the metal atom. Structure 3 contains tetrahedral tetraaryl stibonium cations, the antimony atoms in which are coordinated with the oxygen atoms of sulfo groups (Sb···O(5)=S 2.601 Å), and the same oxygen atom is coordinated with the ortho-hydrogen atom of one of the tolyl groups (H(46)···O(5)=S 2.60 Å). Water molecules provide a structure to crystal 3 (H(7)···O(4)=S 1.98 Å, H(7)···O(5)=S 2.60 Å). (CCDC 2320709 for 1, 2320711 for 2, 2320717 for 3; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: structural features, aryl organoantimony derivatives of ferrocenedicarboxylic and sulfosalicylic acids, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V. Structural features of polyfunctional tetraarylantimony carboxylates. Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem. 2024;16(2):68–76. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240207

Введение

Интерес к синтезу новых соединений сурьмы во многом определяется расширяющимся потенциалом различных областей применения в практической деятельности: в фармацевтической промышленности, в качестве биоцидов, фунгицидов, антиоксидантов, реагентов в тонком органическом синтезе, а также компонентов каталитических систем при полимеризации [1].

В основе эффективного получения производных сурьмы общей формулы Ar₄SbOC(O)R лежат реакции пентаарилсурьмы с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. В этом случае синтез целевого продукта происходит в одну стадию, а его выделение не является трудоемким. Так, взаимодействием эквимолярных количеств пентафенилсурьмы и малоновой кислоты в толуоле получен кислый малонат тетрафенилсурьмы [2]:

В то же время реакции двухосновных карбоновых кислот (янтарной, яблочной и винной) с двумя молями пентафенилсурьмы (толуол, 48 ч) приводят к образованию биядерных производных сурьмы с выходом до 98 % [3]:

HOOC

R

COOH

$$\begin{array}{c}
2Ph_5Sb \\
-2PhH
\end{array}$$
 $\begin{array}{c}
Ph_4Sb \\
O
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
R^1 \\
R^2
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
0 \\
SbPh_4
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
R^1 \\
R^2 \\
O
\end{array}$

SbPh

 $\begin{array}{c}
R^1 \\
R^2 \\
O
\end{array}$

SbPh

 $\begin{array}{c}
R^1 \\
R^2 \\
O
\end{array}$

SbPh

 $\begin{array}{c}
R^1 \\
R^2 \\
O
\end{array}$

SbPh

Продуктом реакции ацетилендикарбоновой кислоты с пентафенилсурьмой (толуол, 24 ч, 23 °C, мольное соотношение 1:2) является ацетилендикарбоксилат *бис*(тетрафенилсурьмы) [4]:

$$HOOC \xrightarrow{\text{COOH}} COOH \xrightarrow{2\text{Ph}_5\text{Sb}} O O - \text{SbPh}_4$$

Особенность взаимодействия пентафенилсурьмы с тетрахлорфталевой кислотой заключается в том, что даже при соотношении реагентов 1:1 продуктом реакции является биядерное соединение [5]. Если продуктом реакции пентафенилсурьмы с карборандикарбоновой кислотой при мольном соотношении исходных реагентов 2:1 (толуол, 24 °C, 18 ч) является биядерное производное сурьмы (94 %), то взаимодействие эквимолярных количеств протекает с элиминированием углекислого газа и образованием монокарбоксилата тетрафенилсурьмы [6]:

Отметим, что взаимодействие эквимолярных количеств ацетилендикарбоновой кислоты и пентафенилсурьмы также сопровождалось элиминированием углекислого газа, при этом имело место образование пропиолата тетрафенилсурьмы, который синтезировали также из пентафенилсурьмы и пропиоловой кислоты [7]. В то же время *мета*-карборандикарбоновая кислота реагирует в растворе бензола с пентафенилсурьмой независимо от соотношения исходных реагентов с образованием только биядерного дикарбоксилата [8]. Показано, что взаимодействие пентафенилсурьмы с 2,4-дигидроксибензойной кислотой независимо от соотношения реагентов протекает с участием карбоксильной и *пара*-гидроксильной групп и приводит к образованию 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксибензоата тетрафенилсурьмы(V), в молекуле которого тригональнобипирамидальная координация двух атомов сурьмы искажена в разной степени [9]:

$$\begin{array}{c} OSbPh_4 \\ Ph_5Sb + OH \\ OH \\ \end{array} \begin{array}{c} OSbPh_4 \\ \hline OH \\ \end{array}$$

Установлено, что в реакции пентафенилсурьмы с 2,5- и 2,6-дигидроксибензойными кислотами участвуют только карбоксильные группы, продуктами являются 2,5-дигидроксибензоат тетрафенилсурьмы и 2,6-дигидроксибензоат тетрафенилсурьмы соответственно [10]:

$$\begin{array}{c} HO \\ Ph_5Sb \\ + \\ OH \end{array} \begin{array}{c} C(O)OH \\ \hline \\ OH \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OSbPh_4 \\ OH \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} OSbPh_4 \\ OH \\ \hline \\ OH \\ \hline \\ OH \\ \hline \end{array}$$

2,3-Дигидроксибензойная кислота при взаимодействии с пентафенилсурьмой проявляет свойства дигидроксибензола, при этом карбоксильная группа остается инертной даже при нагревании реакционной смеси, содержащей избыток пентафенилсурьмы. Единственным продуктом реакции является ионный комплекс 2-карбоксикатехолатотетрафенилстиботат(V) тетрафенилстибония, в анионе которого присутствует пятичленный металлоцикл:

Ацетат тетрафенилсурьмы может реагировать с избыточным количеством уксусной кислоты с образованием аддукта $Ph_4SbOC(O)CH_3 \cdot CH_3C(O)OH[11]$.

Первые γ -алкилацетилацетонаты тетрафенилсурьмы, в которых атомы сурьмы имеют октаэдрическую координацию с бидентатным ацетилацетонатным лигандом, получили взаимодействием пентафенилсурьмы с γ -этилацетилацетоном, γ -аллилацетилацетоном, γ -фенилацетилацетоном и γ -тиобутилацетилацетоном (толуол, 90 °C, 10 ч) [12, 13]. В гетероциклах SbO₂C₃ длины связей Sb—О близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода:

$$R \xrightarrow{Ph_5Sb} R \xrightarrow{OSbPh_4} SbPh_4$$

R = Et, All, Ph, BuS

Взаимодействием пентафенилсурьмы с октантетраоном-2,4,5,7 (мольное соотношение 2:1) в толуоле синтезирован биядерный комплекс $Ph_4Sb[OC(Me)CHC(O)-(O)CCH(Me)CO]SbPh_4$ [14]:

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_3

Найдено, что пентаарилсурьма и ферроцендикарбоновая кислота в растворе толуола (24 °C, 24 ч) реагируют с образованием биядерных производных сурьмы, строение одного из них (толильного производного) ранее было доказано методом рентгеноструктурного анализа [15].

Известно, что пентаарилсурьма реагирует с алкил- или арилсульфоновыми кислотами с образованием соединений общей формулы Ar_4SbOSO_2R [16–22], однако только в случае сульфосалициловой кислоты, содержащей в своем составе гидрокси-, карбокси- и сульфогруппу, имело место замещение кислых атомов водорода вначале в сульфогруппе, а затем и в карбоксильном заместителе [16].

В настоящей работе описаны синтез и строение ферроценилдикарбоксилатов тетраарилсурьмы (1, Ar = Ph и 2, Ar = p-Tol), причем структура толильного производного уточнена с большей точностью, и сульфосалицилата тетра(napa-толил)сурьмы (3), описанного в работе [23], строение которого установлено впервые.

Экспериментальная часть

Соединения **1** ($t_{\text{разл}}$ = 226 °C) и **2** ($t_{\text{пл}}$ = 185 °C) синтезировали по методике, описанной в [15], из пентаарилсурьмы и ферроцендикарбоновой кислоты. Комплекс **3** ($t_{\text{пл}}$ = 156 °C) получали из пента(napa-толил)сурьмы и сульфосалициловой кислоты по методике, описанной в [23].

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образец готовили таблетированием с КВг (область поглощения 4000–400 см⁻¹).

Температуры разложения и плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ проводился на анализаторе Euro EA3028-HT.

Рентгеноструктурный анализ проводили при 100(2) К на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (детектор типа HyPix-6000HE) с использованием Cu K α (λ = 1,54184 Å) излучения (графитовый монохроматор). Структуры были решены с помощью программы решения структуры ShelXT [24] с использованием внутренней фазировки и уточнены с помощью пакета уточнений ShelXL [25], включенного в пакет программ OLEX2 [26], с использованием минимизации методом наименьших квадратов. Эмпирическая коррекция поглощения применялась в программном комплексе CrysAlisPro [27] с использованием сферических гармоник, реализованных в алгоритме масштабирования SCALE3 ABSPACK. Положения атомов водорода были зафиксированы геометрически на рассчитанных расстояниях и позволяли им перемещаться на родительских атомах. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблице.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1-3

Параметр	1	2	3
Формула	C ₆₈ H ₆₄ FeO ₄ Sb ₂	$C_{60}H_{48}FeO_4Sb_2$	$C_{63}H_{62}O_7SSb_2$
M	1244,54	1132,33	1206,78
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_{1}/c$
a, Å	16,9983(2)	12,40720(10)	20,9246(3)
b, Å	10,94570(10)	10,30830(10)	13,5375(2)
c, Å	30,32204(3)	36,7290(4)	21,4222(3)
α, град.	90,00	90,00	90,00
β, град.	99,8220(10)	94,1110(10)	111,284(2)
ү, град.	90,00	90,00	90,00
V, Å ³	5559,04(10)	4685,45(8)	5654,30(16)
Z	4	4	4
ρ(выч.), г/см ³	1,487	1,605	1,4175
μ, мм ⁻¹	10,100	11,925	8,335
F(000)	2528,0	2272,0	2463,8
Размер кристалла (мм)	$0.1 \times 0.16 \times 0.18$	$0,11 \times 0,15 \times 0,19$	$0.09 \times 0.13 \times 0.17$
Область сбора данных по 20, град.	5,28–138,76	4,82–138,56	4,54–160
Интервалы индексов отражений	$-20 \le h \le 20$, $-13 \le k \le 13$, $-36 \le l \le 36$	$-14 \le h \le 9$, $-12 \le k \le 12$, $-44 \le l \le 44$	$-25 \le h \le 26,$ $-17 \le k \le 17,$ $-27 \le l \le 21$
Измерено отражений	32707	27748	48463
Независимых отражений	10281	8680	11892
Переменных уточнения	684	604	699
GOOF	1,062	1,033	1,024
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0345, wR_2 = 0.0853$	$R_1 = 0.0277, wR_2 = 0.0709$	$R_1 = 0.0327, wR_2 = 0.0907$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0400, wR_2 = 0.0881$	$R_1 = 0.0317, wR_2 = 0.0728$	$R_1 = 0.0361, wR_2 = 0.0935$
Остаточная электронная плотность (min/max), e /Å ³	0,76/-0,90	0,86/-0,81	0,93/-0,85

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1**, **2**, **3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2320709 для **1**, 2320711 для **2**, 2320717 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

Сурьмаорганические производные ферроцена $Fc[OC(O)SbTol_4]_2$ (1) и $Fc[OC(O)SbPh_4]_2$ (2) были получены деарилированием пентаарилсурьмы в бензоле при 80 °C в течение 1 ч:

$$Ar = Ph, p-ToI$$

Ход реакции контролировали методом ТСХ. После перекристаллизации целевых продуктов из смеси бензол-октан получили светло-коричневые кристаллы, которые анализировали при помощи элементного анализа, ИК-спектроскопии и методом рентгеноструктурного анализа.

По аналогичной схеме синтезировали гидрат сульфосалицилата тетра(napa-толил)сурьмы (4-MeC₆H₄)₄Sb[OSO₂C₆H₃(OH-1)(COOH-2)]₂ (**3**):

$$\begin{aligned} 2(4-\text{MeC}_6\text{H}_4)_5\text{Sb} + \text{HOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-1})(\text{COOH-2})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \to \\ & \to [(4-\text{MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-1})[\text{C(O)OSb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Полученные соединения растворимы в большинстве органических растворителей и имеют высокие температуры разложения/плавления.

Строение соединений **1** и **2** доказано методом РСА, причем структура первого (рис. 1) уточнена с большей точностью, чем в работе [15]. Найдено, что в соединениях **1** и **2** (рис. 2) наблюдается заметное искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул, как и в ряду ацилокситетраарильных соединений сурьмы общей формулы $Ar_4SboC(O)R$ [1], причем наибольшие отклонения величин аксиальных углов CSbO наблюдаются в **1** (166,92(10) и 170,91(10)°) против 170,18(9) и 176,48(8)° в **2**.

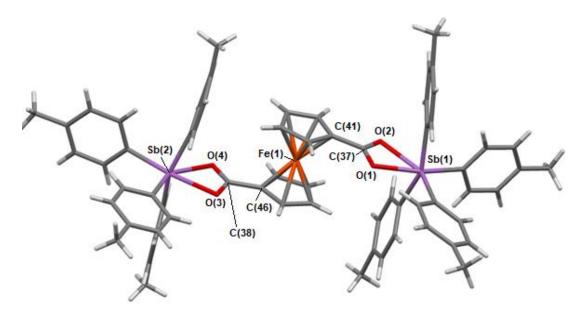


Рис. 1. Строение комплекса $Fc[C(O)OSb(Tol-p)_4)]_2$ (1)

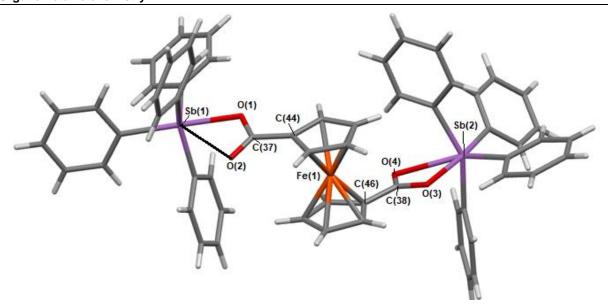


Рис. 2. Строение комплекса $Fc[C(O)OSbPh_4)]_2$ (2)

Длины связей Sb-C в 1 находятся в интервале 2,131(3)-2,173(3) Å, что сравнимо с наблюдаемыми в 2 (2,130(3)-2,182(3) Å), приближающимися по своему значению к сумме ковалентных радиусов атомов-партнеров (2.12 Å [28]). Прочность связей Sb-O в карбоксильных лигандах (2,290(3) Å в 1 и 2,241(3), 2,257(3) Å в 2) выше, чем связей Sb···O=C (2,437(3), 2,478(3) Å в 1 и 2,571(3), 2,929(3) Å в 2), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомовпартнеров (3,70 Å) и больше суммы ковалентных радиусов атомов Sb и O (2,07 Å [28]). Взаимодействие атомов Sb···O=С в полученных карбоксилатах тетраарилсурьмы подтверждается увеличением экваториальных углов со стороны контакта до 154,25(2), 155,05(2)° в 1 и 138,49(2), 151,50(2)° в 2, при этом два других угла уменьшаются (100,28(2), 101,44(2)° в 1 и 102,09(2), 111,63(2)° в 2) по сравнению с идеальным значением 120°. Таким образом, внутримолекулярные контакты в 1 и 2 приводят к существенным искажениям в координационной сфере атомов сурьмы, и можно поэтому констатировать в них октаэдрическое окружение атомов металла, которое проявляется в большей степени для молекул 1, очевидно, из-за присутствия донорных метильных групп в ароматических заместителях при атомах сурьмы. Действительно, в этих случаях карбоксилатные лиганды являются в полном смысле хелатирующими и координируются на атом сурьмы двумя атомами кислорода. Так, в молекулах ферроценилдикарбоксилатах тетраарилсурьмы отношение d(Sb - O = C)/d(Sb - O) близко к 1 (1,06 для 1 и 1,20 для 2). Вследствие этого координация атома сурьмы в них становится искаженной октаэдрической. Бидентатный характер карбоксилатных лигандов в 1 и 2 усиливает делокализация подвижной электронной плотности ферроценового фрагмента по карбоксильным группам. Донорные свойства ферроценильного заместителя (Fc) были ранее отмечены на примере диферроценилтитаноцена, когда прочность о-связи Ті-С усиливалась донорно-акцепторным взаимодействием Fс→Ті [29, 30].

О синтезе сульфосалицилата тетрафенилсурьмы и его сольвата со спиртом ранее сообщалось в [23], а об особенностях строения последнего – в работе [31]. В частности, было показано, что в его кристалле взаимодействий молекул спирта и производного сурьмы практически не наблюдалось. Поэтому было интересно исследовать строение гидрата сульфосалицилата тетра(*пара*-толил)сурьмы (3), несколько отличающегося от аналогичного фенильного производного (рис. 3).

Показано, что кристалл **3** содержит катионы тетра(napa-толил)стибония, атомы сурьмы в которых координированы с атомами кислорода сульфогрупп (Sb···O(5)=S 2,601 Å) молекулярной формы соединения, причем гидроксильная группа остатка сульфосалициловой кислоты O(2)H(3) участвует в образовании шестичленного цикла O(2)C(87)C(81)C(86)O(3)H(3) (H(3)···O(2)=C 1,80 Å). Молекулы воды структурируют кристалл **3** (H(7)···O(4)=S 1,98 Å, H(7)···O(5)=S 2,6 Å).

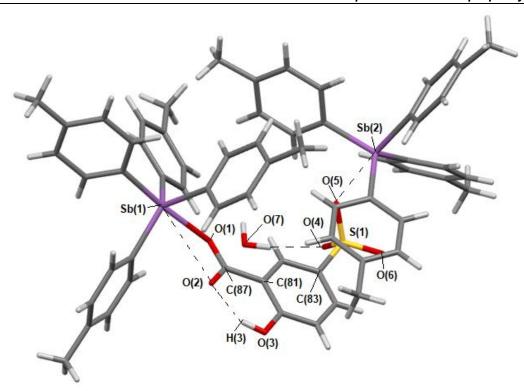


Рис. 3. Строение комплекса [(4-MeC₆H₄)₄Sb][OSO₂C₆H₃(OH-1)[C(O)OSb(4-MeC₆H₄)₄)]·H₂O (3)

Заключение

Таким образом, из ферроцендикарбоновой кислоты, сульфосалициловой кислот и пентаарилсурьмы (бензол, 1 ч, 80 °C) получены сполна замещенные сурьмаорганические производные ферроцендикарбоновой и сульфосалициловой кислот 1–3, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа. Атомы сурьмы в молекулах 1, 2 имеют в первом приближении искаженную тригонально-бипирамидальной конфигурацию с атомами кислорода в аксиальных положениях, однако с учетом координации карбонильных атомов кислорода на атом металла (Sb···O=C 2,437–2,829 Å) его координационное число возрастает до шести. В структуре 3 присутствуют тетраэдрические тетраарилстибониевые катионы, атомы сурьмы в которых координированы с атомами кислорода сульфогрупп (Sb···O(5)=S 2,601 Å) молекулярной формы соединения, причем этот же атом кислорода координирован с *орто*-атомом водорода одной из толильных групп (H(46)···O(5)=S 2,60 Å). Молекулы воды структурируют кристалл 3 (H(7)···O(4)=S 1,98 Å, H(7)···O(5)=S 2,6 Å).

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. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 115. DOI: 10.1134/S003602361402017Xio
- 3. *Sharutin V.V.*, *Sharutina O.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40, No. 9. P. 643. DOI: 10.1134/S107032841409007310
- 4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7. P. 17. DOI: 10.14529/chem150403.
- 5. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60, No. 3. P. 292. DOI: 10.1134/S0036023615030171.
- 6. *Sharutin V.V.*, *Sharutina O.K.*, *Gubanova Y.O. et al.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 41. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
- 7. *Sharutin V.V.*, *Sharutina O.K.*, *Senchurin V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40, No. 2. P. 109. DOI: 10.1134/S1070328414020109

- 8. *Sharutin V.V.*, *Sharutina O.K.*, *Gubanova Y.O. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 621. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.019.
- 9. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О.* // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. хим. 2017. Т. 9. № 4. С. 56. DOI: 10.14529/chem170409.
- 10. *Sharutin V.V.*, *Sharutina O.K.*, *Gubanova Y.O.*, *Eltsov O.S.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 494. P. 211. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029.
- 11. *Sharutin V.V.*, *Senchurin V.S.*, *Sharutina O.K.*, *Panova L.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 7. C. 1110. DOI: 10.1134/S0036023608070206.
- 12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29, No. 1. P. 6. DOI: 10.1023/A:1021878530695
- 13. *Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34, No. 4. P. 259. DOI: 10.1134/S1070328408040040
- 14. *Sharutin V.V.*, *Sharutina O.K.*, *Senchurin V.S.*, *Mukovoz P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 5. C. 508. DOI: 10.1134/S0036023614050155.
- 15. *Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem230303.
- 16. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, вып. 9. С. 1531.
- 17. *Шарутин В.В., Шарутина О. К., Тарасова Т.А. и др. //* Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, Вып. 12. С. 1979.
- 18. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. //* Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, Вып. 8. С. 1311.
- 19. *Шарутин В.В., Пакусина А.П., Егорова И.В. и др.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 5. С. 336. EDN: OOFOOD.
- 20. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др.* // Коорд химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. EDN: OVZSPL.
- 21. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакусина А.П. и др.* // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176. EDN: IADDTV.
- 22. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454. DOI: 10.7868/S0044457X13110196.
- 23. Π анова Π . Π . Аренсульфонаты тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение: дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. 1999. 104 с.
- 24. Sheldrick G. SHELXT Integrated space-group and crystal-structure determination. Acta Crystallographica. Section A. 2015, 71, 3–8.
- 25. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Crystallographica Section C. 2015; 71, 3–8.
- 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. CrysAlisPro 1.171.41.103a (Rigaku OD, 2021).
- 28. *Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов* // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.
- 29. *Razuvaev G.A.*, *Domrachev G.A.*, *Sharutin V.V.*, *Suvorova O.N.* // J. Organometal. Chem. 1977. V. 141. P. 313. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90854-4.
- 30. Zakharov L.N., Struchkov Yu.T., Sharutin V.V., Suvorova O.N. // Cryst. Struct. Comm. 1979. V. 8. P. 439.
- 31. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К.* // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.

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

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2023 г. The article was submitted 28 December 2023.