

РЕАКЦИИ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОАКРИДИН-9-КАРБОНОВОЙ И КУМАРИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТАМИ

В.В. Шарутин^{1✉}, О.К. Шарутина¹, В.В. Зубарева¹, А.А. Русских²,
А.Н. Кулясов², В.В. Доценко²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Пентафенилсурьма взаимодействует с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбонистой и кумарин-3-карбонистой кислотами в бензоле при комнатной температуре с образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)R, R = C₁₃H₁₂N (1), C₉H₅O₂ (2), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах 1 и 2 имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с тремя фенильными заместителями в экваториальной плоскости, аксиальные углы CSbO составляют 175,85(7)° и 177,6(6)°, суммы углов между экваториальными связями равны 356,31(8)° и 356,5(6)°. Экваториальные связи Sb–C (2,112(2)–2,125(2) Å для 1 и 2,128(16)–2,131(16) Å для 2 короче аксиальной (2,174(2) Å для 1 и 2,224(12) Å для 2. Длины связей Sb–O (2,2793(18) Å в 1 и 2,204(13) Å в 2) превосходят сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода. Установлено, что геометрические характеристики молекулы свободной кумарин-3-карбонистой кислоты (3) и остатка кислоты, входящего в комплекс 2, существенно различаются. РСА проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293(2) К. Данные РСА: [(1) C₃₈H₃₂NO₂Sb, M = 656,40; моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/c; размер кристалла 0,48×0,23×0,18 мм; параметры ячейки: a = 9,063(4) Å, b = 15,911(8) Å, c = 21,495(11) Å; $\beta = 94,719(16)^\circ$, V = 3089(3) Å³, Z = 4; $\rho(\text{выч.}) = 1,411$ г/см³; $\mu = 0,927$ мм⁻¹; F(000) = 1336,0; обл. сбора по 2 θ : 5,66–62,12°; $-13 \leq h \leq 10$, $-23 \leq k \leq 23$, $-31 \leq l \leq 31$; всего отражений 146090; независимых отражений 9883 ($R_{\text{int}} = 0,0591$); GOOF = 1,052; R-фактор 0,0338; (2) C₃₄H₂₄O₄Sb, M = 619,29; триклинная сингония, пр. гр. P-1; размер кристалла 0,61×0,42×0,29 мм; параметры ячейки: a = 9,533(4) Å, b = 10,560(4) Å, c = 16,397(6) Å; $\alpha = 97,431(13)^\circ$, $\beta = 98,49(2)^\circ$, $\gamma = 108,962(12)^\circ$, V = 1516,1(9) Å³, Z = 2; $\rho(\text{выч.}) = 1,357$ г/см³; $\mu = 0,944$ мм⁻¹; F(000) = 624,0; обл. сбора по 2 θ : 5,7–55,64°; $-12 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-21 \leq l \leq 21$; всего отражений 19837; независимых отражений 12162 ($R_{\text{int}} = 0,0707$); GOOF = 1,087; R-фактор 0,0543; (3) C₁₀H₆O₄, M = 190,15; моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/n; размер кристалла 0,11×0,24×0,29 мм; параметры ячейки: a = 11,390(6) Å, b = 5,534(3) Å, c = 13,890(8) Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 106,33(3)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, V = 840,1(7) Å³, Z = 4; $\rho(\text{выч.}) = 1,503$ г/см³; $\mu = 0,118$ мм⁻¹; F(000) = 392,0; обл. сбора по 2 θ : 6,12–55,04°; $-14 \leq h \leq 14$, $-7 \leq k \leq 7$, $-18 \leq l \leq 17$; всего отражений 23991; независимых отражений 1917 ($R_{\text{int}} = 0,0263$); GOOF = 1,072; R-фактор 0,0406].

Ключевые слова: пентафенилсурьма, 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбонистая, кумарин-3-карбонистая, кислота, карбоксилат тетрафенилсурьмы, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Реакции пентафенилсурьмы с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбонистой и кумарин-3-карбонистой кислотами / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.В. Зубарева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 44–53. DOI: 10.14529/chem240402

REACTIONS OF PENTAPHENYLANTIMONY WITH 1,2,3,4-TETRAHYDROACRIDINE-9-CARBOXYLIC AND COUMARIN-3-CARBOXYLIC ACIDS

V.V. Sharutin¹, O.K. Sharutina¹, V.V. Zubareva¹, A.A. Russkikh²,
A.N. Kulyasov², V.V. Dotsenko²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Kuban State University, Krasnodar, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. Pentaphenylantimony reacts with 1,2,3,4-tetrahydroacridine-9-carboxylic and coumarin-3-carboxylic acids in benzene at room temperature to form tetraphenylantimony carboxylates Ph₄SbOC(O)R, R = C₁₃H₁₂N (**1**), C₉H₅O₂ (**2**), the structure of which has been determined by X-ray diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data, the antimony atoms in molecules **1** and **2** have a distorted trigonal bipyramidal coordination with three phenyl substituents in the equatorial plane, the CSbO axial angles are 175.85(7)° and 177.6(6)°, the sum of the angles between equatorial bonds are 356.31(8)° and 356.5(6)°. The Sb–C equatorial bonds (2.112(2)–2.125(2) Å for **1** and 2.128(16)–2.131(16) Å for **2**) are shorter than the axial ones (2.174(2) Å for **1** and 2.224(12) Å for **2**). The Sb–O bond lengths (2.2793(18) Å in **1** and 2.204(13) Å in **2**) exceed the sum of the covalent radii of antimony and oxygen atoms. It has been established that the geometric characteristics of the free coumarin-3-carboxylic acid molecule (**3**) and the acid residue included in complex **2** differ significantly. The X-ray diffraction data: a D8 Quest diffractometer from Bruker (MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator, at 293(2) K. [(**1**) C₃₈H₃₂NO₂Sb, $M = 656.40$; monoclinic system, space group $P2_1/c$; crystal size 0.48×0.23×0.18 mm; cell parameters: $a = 9.063(4)$ Å, $b = 15.911(8)$ Å, $c = 21.495(11)$ Å; $\beta = 94.719(16)^\circ$, $V = 3089(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.411$ g/cm³; $\mu = 0.927$ mm⁻¹; $F(000) = 1336.0$; collection region for 2θ : 5.66–62.12°; $-13 \leq h \leq 10$, $-23 \leq k \leq 23$, $-31 \leq l \leq 31$; total reflections 146090; independent reflections 9883 ($R_{\text{int}} = 0.0591$); $GOOF = 1.052$; R -factor is 0.0338; (**2**) C₃₄H₂₄O₄Sb, $M = 619.29$; triclinic system, space group $P-1$; crystal size 0.61×0.42×0.29 mm; cell parameters: $a = 9.533(4)$ Å, $b = 10.560(4)$ Å, $c = 16.397(6)$ Å; $\alpha = 97.431(13)^\circ$, $\beta = 98.49(2)^\circ$, $\gamma = 108.962(12)^\circ$, $V = 1516.1(9)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.357$ g/cm³; $\mu = 0.944$ mm⁻¹; $F(000) = 624.0$; collection region at 2θ : 5.7–55.64°; $-12 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-21 \leq l \leq 21$; total reflections 19837; independent reflections 12162 ($R_{\text{int}} = 0.0707$); $GOOF = 1.087$; R -factor is 0.0543; (**3**) C₁₀H₆O₄, $M = 190.15$; monoclinic system, space group $P2_1/n$; crystal size 0.11×0.24×0.29 mm; cell parameters: $a = 11.390(6)$ Å, $b = 5.534(3)$ Å, $c = 13.890(8)$ Å; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 106.33(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 840.1(7)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.503$ g/cm³; $\mu = 0.118$ mm⁻¹; $F(000) = 392.0$; collection region at 2θ : 6.12–55.04°; $-14 \leq h \leq 14$, $7 \leq k \leq 7$, $-18 \leq l \leq 17$; total reflections 23991; independent reflections 1917 ($R_{\text{int}} = 0.0263$); $GOOF = 1.072$; R -factor is 0.0406].

Keywords: pentaphenylantimony, 1,2,3,4-tetrahydroacridine-9-carboxylic acid, coumarin-3-carboxylic acid, tetraphenylantimony carboxylate, molecular structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zubareva V.V., Russkikh A.A., Kulyasov A.N., Dotsenko V.V. Reactions of pentaphenylantimony with 1,2,3,4-tetrahydroacridine-9-carboxylic and coumarin-3-carboxylic acids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):44–53. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240402

Введение

В связи с тем, что препараты на основе металлов часто имеют определенные преимущества перед чисто органическими соединениями в лекарственной терапии [1–4], в настоящее время они достаточно много исследуются. Сурьмаорганическим соединениям до последних десятилетий уделялось мало внимания, при этом большинство проведенных исследований было сосредоточено на неорганических производных и органических соединениях сурьмы(III) [5, 6]. Однако в XXI веке появилось много работ, посвященных органическим производным сурьмы(V). Сообщалось о комплексах сурьмы с хорошей противомикробной активностью [7–11], цитотоксично-

стью и противоопухолевой активностью [12–22]. Установлено, что некоторые комплексы сурьмы могут влиять на восстановление двухцепочечного разрыва ДНК [23]. Появились публикации, в которых описаны целенаправленные синтезы производных сурьмы(V) с лигандами, обладающими доказанной биологической активностью, например, гетероциклическими соединениями [24–27].

Интерес к соединениям сурьмы(V) с полифункциональными карбоновыми кислотами, обусловлен не только их потенциальной биологической активностью, но и возможностью повышения координационного числа центрального атома за счет дополнительных взаимодействий, возникающих благодаря наличию гетероатомов с неподеленными электронными парами. С другой стороны, карбоновые кислоты гетероциклического ряда привлекают внимание как потенциальные комплексообразователи для получения соединений с люминесцентными свойствами [28].

В настоящей работе изучены реакции пентафенилсурьмы с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой и кумарин-3-карбоновой кислотами, содержащими в своем составе несколько потенциальных координирующих центров.

Экспериментальная часть

Реакция пентафенилсурьмы с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотой.

Смесь 0,1 г (0,20 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,045 г (0,20 ммоль) 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислоты в 5 мл бензола нагревали в запаянной ампуле при 80 °С 1 ч. Медленно охлаждали, ампулу вскрывали и прибавляли 2 мл октана, далее медленно концентрировали раствор до объема ≈ 3 мл. Образовались 0,11 г (88 %) желтоватых кристаллов **1** с т. пл. 220 °С. Найдено (%): С 69,39; Н 4,92. Для C₃₈H₃₂NO₂Sb рассчитано (%): С 69,51; Н 4,88. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3061, 2929, 1627, 1618, 1576, 1497, 1478, 1432, 1357, 1300, 1261, 1022, 1068, 995, 769, 736, 690, 451, 401.

Аналогично проводили реакцию пентафенилсурьмы с кумарин-3-карбоновой кислотой (**3**). Получили бесцветные кристаллы сольвата Ph₄SbOC(O)C₉H₅O₂ · ½C₈H₁₈ (**2**), (73 %) с т. пл. 196 °С. Найдено (%): С 65,34; Н 4,09. Для C₃₄H₂₅O₄Sb рассчитано (%): С 65,91; Н 4,03. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3070, 1736, 1636, 1609, 1568, 1478, 1456, 1432, 1326, 1274, 1250, 1157, 1136, 1065, 997, 864, 804, 761, 732, 693, 592, 447.

ИК-спектры соединений **1–3** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

РСА кристаллов **1–3** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoKα-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [29]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [30] и OLEX2 [31]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эвк}}(\text{C})$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2333504 для **1**, № 2336039 для **2**, № 2336039 для **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–3**

Параметр	1	2	3
Стехиометрическая формула	C ₃₈ H ₃₂ NO ₂ Sb	C ₃₈ H ₃₄ O ₄ Sb	C ₁₀ H ₆ O ₄
<i>M</i>	656,40	676,40	190,15
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	9,063(4),	9,533(4),	11,390(6),
<i>b</i> , Å	15,911(8),	10,560(4),	5,534(3),
<i>c</i> , Å	21,495(11)	16,397(6)	13,890(8)
α, град.	90,00	97,431(13)	90,00
β, град.	94,719(16)	98,49(2)	106,33(3)
γ, град.	90,00	108,962(12)	90,00
<i>V</i> , Å ³	3089(3)	1516,1(9)	840,1(7)

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3
Z	4	2	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,411	1,482	1,503
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,927	0,951	0,118
F(000)	1336,0	690,0	392,0
Размер кристалла, мм	$0,48 \times 0,23 \times 0,18$	$0,61 \times 0,42 \times 0,29$	$0,11 \times 0,24 \times 0,29$
Диапазон сбора данных по 2 θ , град.	5,66–62,12	5,692–55,636	6,12–55,04
Диапазон индексов	$-13 \leq h \leq 10,$ $-23 \leq k \leq 23,$ $-31 \leq l \leq 31$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-14 \leq h \leq 14,$ $-7 \leq k \leq 7,$ $-18 \leq l \leq 17$
Число измеренных рефлексов	146090	19850	23991
Число независимых рефлексов	9883	6874	1917
R_{int}	0,0591	0,0677	0,0263
GOOF	1,052	1,125	1,072
Число параметров	379	427	128
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0338,$ $wR_2 = 0,0640$	$R_1 = 0,0406,$ $wR_2 = 0,0946$	$R_1 = 0,0406,$ $wR_2 = 0,1042$
R-факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0664,$ $wR_2 = 0,0757$	$R_1 = 0,1149,$ $wR_2 = 0,1039$	$R_1 = 0,0478,$ $wR_2 = 0,1112$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,76/–0,38	0,85/–0,89	0,17/–0,24

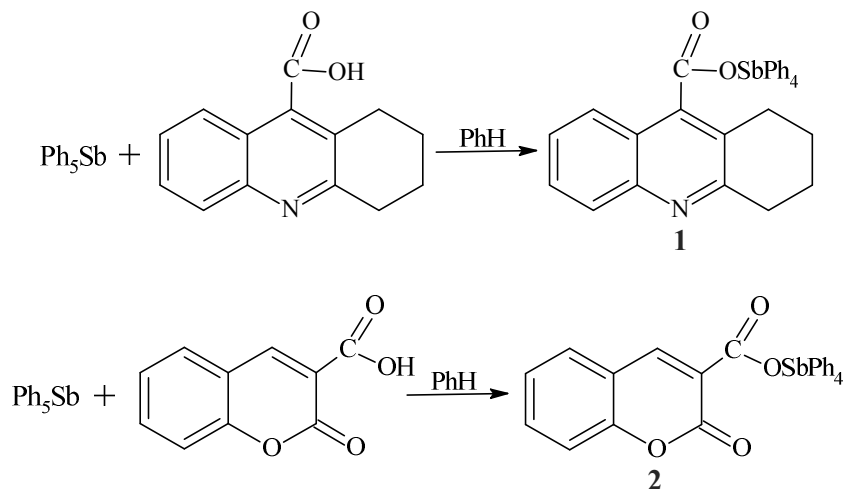
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–3

Связь	d, Å	Угол	ω , град.
1			
Sb(1)–O(1)	2,2793(18)	C(21)–Sb(1)–C(1)	112,83(8)
Sb(1)–C(1)	2,125(2)	C(21)–Sb(1)–C(11)	131,57(8)
Sb(1)–C(21)	2,112(2)	C(11)–Sb(1)–C(1)	111,91(9)
Sb(1)–C(11)	2,119(2)	C(31)–Sb(1)–O(1)	175,85(7)
Sb(1)–C(31)	2,174(2)	O(1)–Sb(1)–C(1)	84,18(7)
O(1)–C(41)	2,288(4)	O(1)–Sb(1)–C(11)	82,19(7)
O(2)–C(41)	2,220(3)	O(1)–Sb(1)–C(21)	84,76(7)
N(1)–C(48)	1,318(3)	C(31)–Sb(1)–C(1)	99,90(8)
N(1)–C(49)	1,355(3)	C(31)–Sb(1)–C(11)	95,49(8)
		C(31)–Sb(1)–C(21)	94,30(8)
		C(48)–N(1)–C(49)	118,2(2)
2			
Sb(1)–C(1)	2,119(3)	O(1)–Sb(1)–C(21)	178,36(11)
Sb(1)–C(11)	2,110(3)	C(1)–Sb(1)–C(11)	116,97(14)
Sb(1)–C(21)	2,179(3)	C(11)–Sb(1)–C(31)	122,39(14)
Sb(1)–C(31)	2,111(3)	C(1)–Sb(1)–C(31)	117,07(14)
Sb(1)–O(1)	2,236(2)	O(1)–Sb(1)–C(1)	82,35(11)
O(1)–C(50)	1,281(4)	O(1)–Sb(1)–C(11)	83,98(11)
O(2)–C(50)	1,221(4)	O(1)–Sb(1)–C(31)	84,70(11)
O(3)–C(42)	1,204(5)	C(21)–Sb(1)–C(1)	96,01(12)
O(4)–C(42)	1,371(4)	C(21)–Sb(1)–C(11)	96,71(12)
O(4)–C(45)	1,368(5)	C(21)–Sb(1)–C(31)	96,15(12)
3			
O(1)–C(6)	1,3282(16)	O(2)–C(6)–O(1)	120,49(11)
O(2)–C(6)	1,2069(17)	C(2)–O(4)–C(3)	121,72(9)
O(3)–C(2)	1,2241(15)	O(3)–C(2)–C(1)	124,86(11)
O(4)–C(2)	1,3595(15)	O(3)–C(2)–O(4)	116,51(11)
O(4)–C(3)	1,3834(14)	O(1)–C(6)–C(1)	116,99(11)
C(1)–C(6)	1,5048(17)	O(2)–C(6)–C(1)	122,51(12)

Обсуждение результатов

Установлено, что, как и большинство карбоновых кислот, 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновая и кумарин-3-карбоновая кислоты реагирует с пентафенилсурьмой с разрывом одной связи Sb–C и образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы **1** и **2**:



Дефенилирование пентафенилсурьмы происходит при непродолжительном нагревании реагентов в бензоле. Выход продуктов достаточно высокий и составляет 73 и 88 % соответственно. Образцы монокристаллов для проведения РСА получали кристаллизацией из бензола при добавлении октана (5:1 объемн.), при этом соединение **2** выделено в форме сольвата с октаном 2·0,5 C₈H₁₈.

Кристаллы **1** и **2** хорошо растворимы в аренах, хлороформе, четыреххлористом углероде и очень плохо растворимы в алканах.

В ИК-спектрах соединений присутствуют характерные полосы поглощения средней интенсивности при 3061 см⁻¹ (**1**) и 3070 см⁻¹ (**2**), отвечающие валентным колебаниям связей C_{Ar}-H и полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области 1576 см⁻¹ (**1**) и 1568 см⁻¹ (**2**) [32]. Интенсивные полосы поглощения при 1627 см⁻¹ (**1**) и 1636 см⁻¹ (**2**), соответствующие валентным колебаниям связи C=O, смещены в низкочастотную область, по сравнению с аналогичной полосой в ИК-спектре 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислоты (1657 см⁻¹) и кумарин-3-карбоновой кислоты (1686 см⁻¹). Колебания связей Sb–C характеризуются полосами при 451 см⁻¹ для **1** и 447 см⁻¹ для **2**.

По данным РСА, в молекулах **1** и **2** атомы сурьмы имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с фенильными заместителями в экваториальной плоскости и атомом кислорода карбоксильной группы в аксиальном положении (рис. 1, 2).

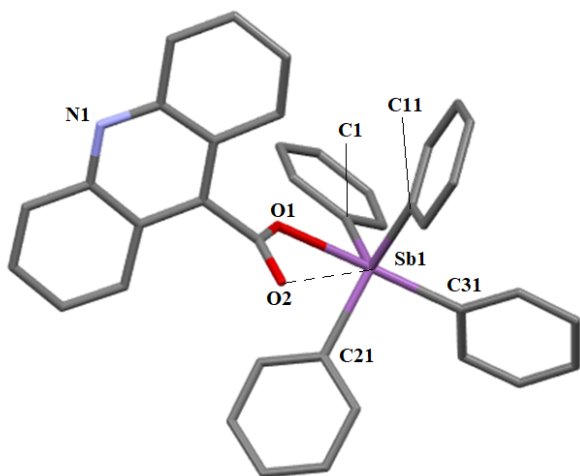


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса **1**.
Атомы водорода не показаны

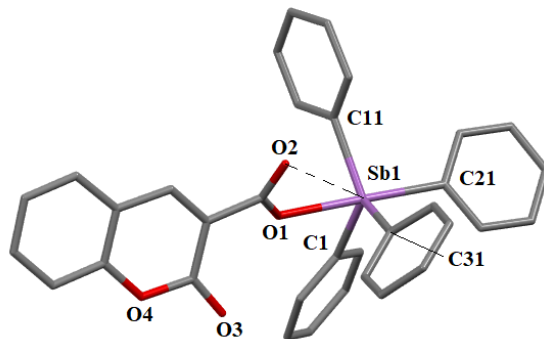


Рис. 2. Общий вид молекулы комплекса **2**.
Атомы водорода и сольватная молекула октана не показаны

Об искажении координации центрального атома свидетельствуют значения валентных углов при атоме сурьмы, которые отклоняются от теоретических. Так, аксиальные углы $O(1)Sb(1)C(31)$ и $O(1)Sb(1)C(21)$ равны $175,85(7)^\circ$ и $178,36(11)^\circ$. Суммы углов $CSbC$ экваториальных плоскостях составляют $356,31(8)^\circ$ и $356,43(14)^\circ$ в **1** и **2** соответственно. Атомы Sb выходят из соответствующих экваториальных плоскостей в сторону аксиального атома углерода на $0,233$ и $0,232$ Å, что сопровождается увеличением углов $C_{акс.}SbC_{эkv.}$ по сравнению с 90° ($94,30(8)$; $95,49(8)$; $99,90(8)^\circ$ и $96,01(12)$, $96,15(12)$, $96,71(12)^\circ$ в **1** и **2**) и уменьшением углов $OSbC_{эkv.}$ по сравнению с этим значением ($82,19(7)$; $84,18(7)$; $84,76(7)^\circ$ в **1** и $82,35(11)$, $83,98(11)$, $84,70(11)^\circ$ в **2**).

В молекулах **1** и **2** имеет место удлинение аксиальных связей $Sb-C$ ($2,174(2)$ и $2,179(3)$ Å) по сравнению с экваториальными ($2,112(2)$ – $2,125(2)$ Å; $2,110(3)$ – $2,119(3)$ Å), что характерно для соединений типа Ar_4SbX с пентакоординированным атомом металла. Связи $Sb(1)-O(1)$ равны $2,279(2)$ и $2,236(2)$ Å. Карбоксилатный лиганд проявляет анизобидентатный характер связывания, поскольку расстояния между центральным атомом и карбонильным атомом кислорода ($Sb(1)\cdots O(2)$ $3,313(2)$ Å и $3,359(3)$ Å) значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов ($3,58$ Å [32]). Наличие внутримолекулярного взаимодействия $Sb\cdots O=C$ косвенно подтверждается увеличением валентного угла между связями в экваториальной плоскости со стороны контакта, так в молекуле **1** угол $C(11)SbC(21)$ развернут до $131,57(8)^\circ$, в **2** угол $C(11)SbC(31)$ – до $122,39(14)^\circ$, при этом наблюдается корреляция: чем короче расстояние $Sb\cdots O$, тем больше соответствующий угол $CSbC$.

Расстояния $C-O$ в карбоксильных группах ($1,288(4)$ и $1,220(3)$ Å в **1** и $1,281(4)$ и $1,221(4)$ Å в **2** свидетельствуют об отсутствии полного перераспределения электронной плотности, как это наблюдается в карбоксилат-анионе. Связь $O(3)-C(42)$ в карбонильной группе молекулы **2** составляет $1,204(5)$ Å. Валентные углы в карбоксильных группах OCO равны $126,4(2)^\circ$ и $125,9(3)^\circ$ в **1** и **2** соответственно.

В остатке 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислоты угол между плоскостями бензольного и пиридинового колец составляет $2,29^\circ$, а угол между плоскостью пиридинового кольца и плоскостью карбоксильной группы – $81,40^\circ$. В гексановом цикле атомы $C(43)$, $C(44)$, $C(47)$, $C(48)$ лежат примерно в одной плоскости, из которой атом $C(45)$ выходит на $0,301$ Å.

Для сравнения геометрии молекулы кумарин-3-карбоновой кислоты в свободном и связанном состояниях было проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла кислоты **3** (рис. 3).

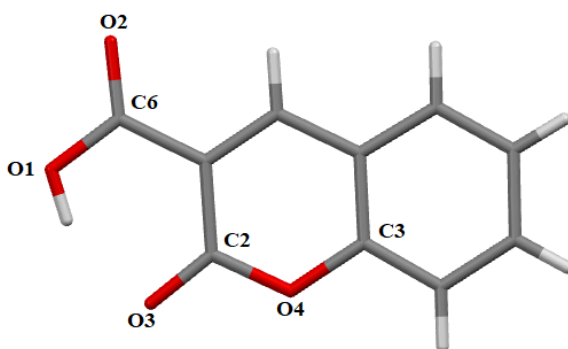


Рис. 3. Общий вид молекулы кумарин-3-карбоновой кислоты.
Атомы водорода не показаны

В кристалле **3** выход атомов из средней плоскости двух конденсированных колец находится в интервале $0,005$ – $0,035$ Å, и на максимальное расстояние от указанной плоскости отклоняется атом кислорода $O(4)$. Угол между плоскостью карбоксильной группы и средней плоскостью конденсированных колец составляет лишь $4,45^\circ$. В молекуле **2** отклонение атомов от средней плоскости конденсированных циклов также минимально ($0,001$ – $0,040$ Å), однако, плоскость карбоксильной группы образует с плоскостью циклов двугранный угол $38,10^\circ$. Связывание кислоты в комплекс приводит к заметному изменению длин связей. Так, связи $C-O$ в карбоксильной группе кислоты **3** равны $1,2069(17)$ и $1,3282(16)$ Å, т. е. разность значений двойной и одинарной связей

равна 0,1213 Å, в то время как в **2** эта разность составляет только 0.06 Å. Карбонильная связь C(2)–O(3) в молекуле **3** составляет 1,2241(15) Å и длиннее, чем в **2** (1,204(5) Å).

В кристалле **1** межмолекулярные взаимодействия обусловлены слабыми водородными связями тип N(1)⋯H(32)–C(32) (2,68 Å), благодаря которым формируются цепи из молекул, расположенные вдоль кристаллографической оси *c*. Между цепями имеют место слабые взаимодействия типа C–H⋯π (рис. 4).

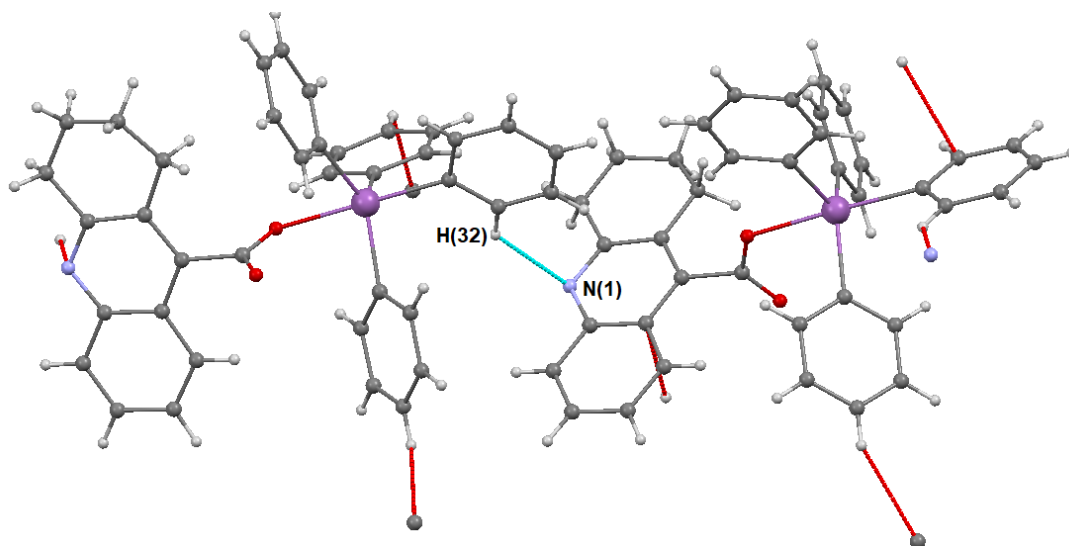


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия N⋯H–C в кристалле 1

Структурная организация кристалла **2** формируется, в основном слабыми водородными связями O(2)⋯H(43)–C(43) (2,71 Å), O(3)⋯H(14)–C(14) (2,42 Å), O(3)⋯H(33)–C(33) (2,72 Å) между соседними молекулами (рис. 5) и многочисленными взаимодействиями C–H⋯π-типа с участием разупорядоченных молекул октана.

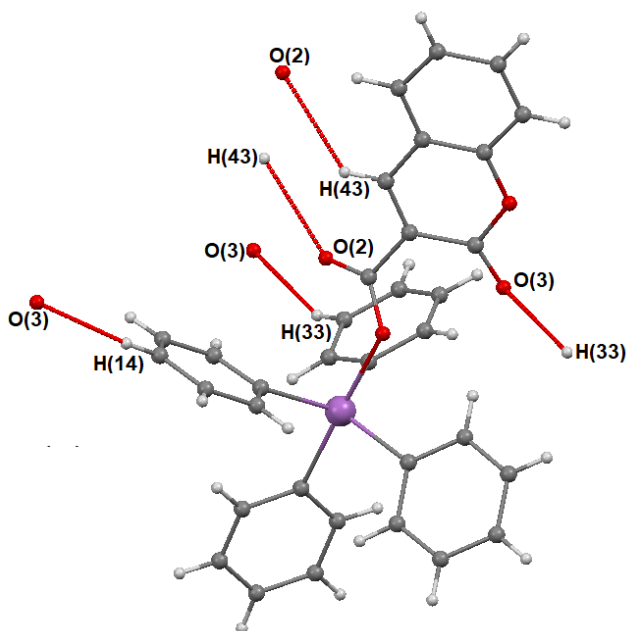


Рис. 5. Межмолекулярные взаимодействия O⋯H–C в кристалле 2

На рис. 6 приведена кристаллическая ячейка соединения **2** с разупорядоченными молекулами октана.

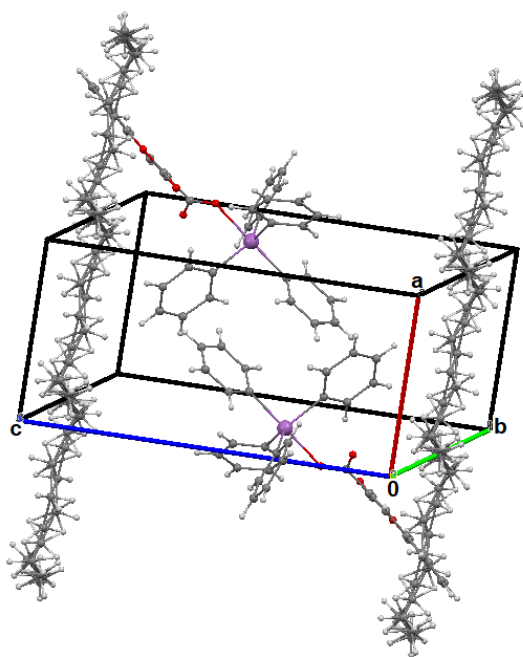


Рис. 6. Кристаллическая ячейка соединения 2 с разупорядоченными молекулами октана

В молекуле 3 имеет место внутримолекулярная водородная связь O(1)–H(1)⋯O(3), образованная атомом водорода карбоксильной группы и атомом кислорода карбонильной. Расстояние H(1)⋯O(3) составляет 1,85 Å, O(1)⋯O(3) – 2,605(2) Å, угол O(1)–H(1)–O(3) равен 152°. Молекулы в кристалле располагаются параллельно друг другу вдоль кристаллографической оси *b*, при этом образуются два типа стопок, плоскости которых составляют двугранный угол 59,95° (рис. 7).

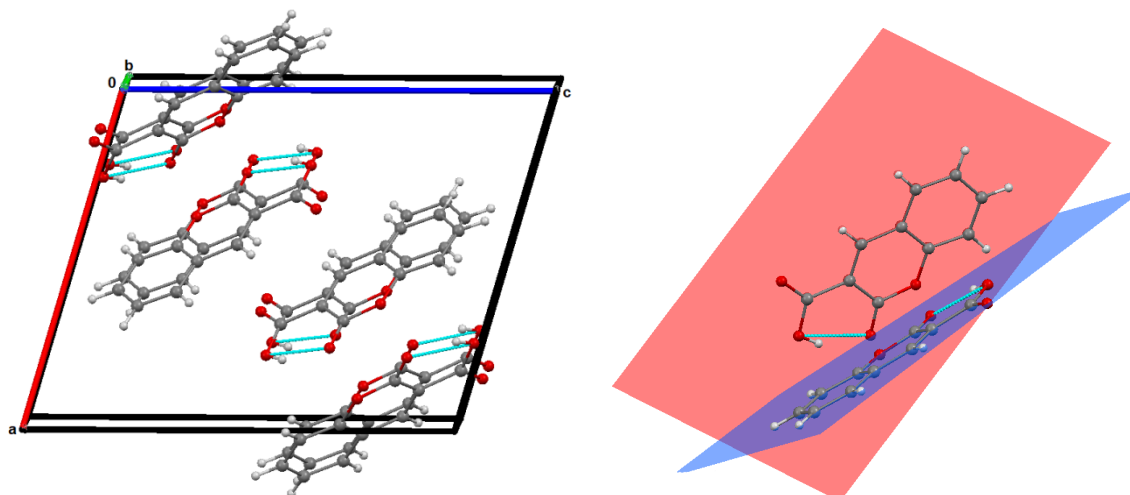


Рис. 7. Внутримолекулярные водородные связи и расположение молекул в кристалле 3

Выводы

Установлено, 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновая и кумарин-3-карбоновая кислоты дефенилируют пентафенилсурьму в бензоле с образованием соответствующих карбоксилатов тетрафенилсурьмы 1 и 2 с высоким выходом. В молекулах карбоксилатов тетрафенилсурьмы атом сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды, карбоксильная группа проявляет анизобидентатные свойства, координируясь на центральный атом крайне асимметрично (отношения длин связей Sb⋯O и Sb–O равны 1,45 и 1,50 в 1 и 2 соответственно). Формирование структур обусловлено, в основном, межмолекулярными водородными связями типа N–H⋯O, C–H⋯O, а также взаимодействиями C–H⋯π-типа.

Связывание кумарин-3-карбоновой кислоты в комплекс приводит к нарушению ее практически плоской геометрии: плоскость карбоксильной группы отклоняется от плоскости конденсированных циклов на значительный угол, кроме того, наблюдается выравнивание связей С–О в карбоксильной группе, при этом карбонильная связь укорачивается.

Список источников

1. Yang P., Guo M.L. // *Coord. Chem. Rev.* 1999. V. 185–186. P. 189. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00268-9
2. Gielen M. // *Coord. Chem. Rev.* 1996. V. 151. P. 41. DOI: 10.1016/S0010-8545(96)90193-9
3. Gielen M. // *Appl. Organomet. Chem.* 2002. V. 16, No. 9. P. 481. DOI: 10.1002/aoc.331
4. Pellerito L., Nagy L. // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 224. P. 111. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00399-X
5. Breunig H.J., Rusler R. // *Coord. Chem. Rev.* 1997. V. 163. P. 33. DOI: 1016/S0010-8545(97)00008-8
6. Silvestru C., Haiduc I. // *Coord. Chem. Rev.* 1996. V. 147. P. 117. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01129-3
7. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42, No. 48. P. 16733. DOI: 10.1039/C3DT51382C
8. Mushtaq R., Rauf M., Bolte M. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2016. V. 31, No. 5. e3606. DOI: 10.1002/aoc.3606
9. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierskib L. et al // *Dalton Trans.* 2018. V. 47, No. 3. P. 971. DOI: 10.1039/C7DT04171C
10. Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2022. V. 234. P. 111864. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
11. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // *Polyhedron.* 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627
12. Tiekink E. // *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 2002. V. 42, No. 3. P. 217. DOI: org/10.1016/S1040-8428(01)00217-7
13. Wang, F., Yin H., Yue C. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 738, No. 15. P. 35. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.03.046
14. Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. V.109, No. 15. P. 254. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.01.003
15. Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 489, No. 1. P. 39. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004
16. Gkaniatsou E.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2015. V. 150. P. 108. DOI: 10.1016/j.poly.2003.12.002
17. Yu L., Ma Y., Liu R. et al. // *Polyhedron.* 2004. V. 23. P. 823. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.04.014
18. Denizot F., Lang R. // *J. Immunol. Methods.* 1986. V. 89, No. 2. P. 271. DOI: 10.1016/0022-1759(86)90368-6
19. Wang G., Xiao J., Yu L. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689, No. 9. P. 1631. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015
20. Ma Y., Li J., Xuan Z. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2001. V. 620, No. 9. P. 235. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00799-3
21. Wang G., Lu Y., Xiao J. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690, No. 1. P. 151. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.09.002
22. Geng H., Hong M., Yang Y. et al. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68, No. 16. P. 2938. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322
23. Takahashi S., Sato H., Kubota Y. et al. // *Toxicology.* 2002. V. 180, No. 3, P. 249. DOI: 10.1016/S0300-483X(02)00401-8
24. Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2016. V. 30, No. 1. P. 465. DOI: 10.1002/aoc.3456
25. Ma C., Zhang Q., Sun J. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2006. V. 691, No. 9. P. 2567. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049

26. Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 9. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044460X20090127
27. Губанова Ю.О., Шарутина О.К., Ким Д.Г. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11. № 4. С. 49. DOI: 10.14529/chem190406
28. Громак Н.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 4. С. 613. DOI: 10.31857/S0044460X2104017X
29. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
30. 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.
31. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
32. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556

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

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

Зубарева Валерия Витальевна – студент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: valerochka.zubareva@bk.ru

Русских Алена Андреевна – аспирант кафедры органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: alena.russkih.19988@gmail.com

Кулясов Александр Николаевич – аспирант кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: kulyasov.chem@mail.ru

Доценко Виктор Викторович – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: victor_dotsenko_@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2024 г.

The article was submitted 24 April 2024.