

## Краткие сообщения Brief reports

Краткое сообщение

УДК 546.865+547.53.024+548.312.5

DOI: 10.14529/chem250213

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОЛЬВАТА БИС[2,5-ДИФТОРБЕНЗОАТА] ТРИС[(2-МЕТОКСИ-5-БРОМ)ФЕНИЛ]СУРЬМЫ С БЕНЗОЛОМ И ОКТАНОМ [(2-MeO)(Br-5)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>-2,5)]<sub>2</sub> · ½PhH · ½C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> И БИС(2-ФУРАНКАРБОКСИЛАТА) ТРИ(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ [4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub>

**В.В. Шарутин**✉

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

✉sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Строение сольвата бис[2,5-дифторбензоата] трис[(2-метокси)(5-бромфенил)сурьмы] [(2-MeO)(Br-5)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>-2,5)]<sub>2</sub> · ½PhH · ½C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (**1**) и бис(2-фуранкарбоксилата) три(пара-толил)сурьмы (4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub> (**2**), полученных по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и 2,5-дифторбензойной/2-фуранкарбоновой кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире, установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА кристаллы **1** [C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>3</sub>F<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Sb, M 1090,19; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: a = 12,899(11), b = 13,655(11), c = 14,558(14) Å; α = 100,48(5)°, β = 96,66(3)°, γ = 116,57(3)°; V = 2197(3) Å<sup>3</sup>; Z = 2; ρ<sub>выч</sub> = 1,648 г/см<sup>3</sup>; 2θ 6,092–49,572 град.; всего отражений 38047; независимых отражений 7448; число уточняемых параметров 546; R<sub>int</sub> = 0,0464; GOOF 1,052; R<sub>1</sub> = 0,0460, wR<sub>2</sub> = 0,1218; остаточная электронная плотность (max/min): 1,14/–1,07 е/Å<sup>3</sup>], **2** [C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>Sb, M 617,28; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: a = 10,287(4), b = 11,776(6), c = 12,872(5) Å; α = 83,83(2)°, β = 83,694(16) град., γ = 64,150(15)°; V = 1391,7(10) Å<sup>3</sup>; Z = 2; ρ<sub>выч</sub> = 1,473 г/см<sup>3</sup>; 2θ 5,62–77,32 град.; всего отражений 103088; независимых отражений 15758; число уточняемых параметров 346; R<sub>int</sub> = 0,0388; GOOF 1,020; R<sub>1</sub> = 0,0409, wR<sub>2</sub> = 0,0935; остаточная электронная плотность (max/min): 1,12/–0,71 е/Å<sup>3</sup>] состоят из тригонально-бипирамидальных молекул с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C изменяются в интервале 2,106(5)–2,112(5) Å для **1** и ниже, чем в **2** 2,1108(18)–2,119(2) Å; валентные углы OSbO принимают значения 179,06(14)° и 177,07(4)° соответственно. Расстояния Sb–O в **1** (2,095(4) и 2,105(4) Å) короче, чем в **2** (2,1394(14) и 2,1566(14) Å). Внутримолекулярные контакты Sb...O между центральным атомом металла и карбонильным атомом кислорода в **1** (3,113(6) и 3,130(6) Å) значительно больше, чем в **2** (2,771(5) и 2,818(5) Å) и не превышают сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å). Кроме того, в кристалле **1** присутствуют короткие контакты между атомом сурьмы и атомом кислорода метоксигрупп (3,067(6), 3,166(6), 3,221(6) Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2060559 (**1**), № 1979824 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

**Ключевые слова:** сольват, бис(2,5-дифторбензоат) трис[(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, бензол, октан, бис(2-фуранкарбоксилат) три(пара-толил)сурьмы, особенности строения, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Шарутин В.В. Особенности строения сольвата бис[2,5-дифторбензоата] трис[(2-метокси-5-бром)фенил]сурьмы с бензолом и октаном [(2-MeO)(Br-5)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>-2,5)]<sub>2</sub> · ½PhH · ½C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> и бис(2-фуранкарбоксилата) три(пара-толил)сурьмы [4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub> // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 191–198. DOI: 10.14529/chem250213

**STRUCTURAL FEATURES OF *TRIS*(2-METOXY-5-BROMOPHENYL)ANTIMONY *BIS*[2,5-DIFLUOROBENZOATE] SOLVATE WITH BENZENE AND OCTANE [(2-MeO)(Br-5)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub> · ½PhH · ½C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> AND *TRI*(*PARA*-TOLYL)ANTIMONY *BIS*[2-FURANCARBOXYLATE] (4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub>**

V.V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

**Abstract.** The structure of *tris*[(2-methoxy)(5-bromophenyl)antimony] *bis*[2,5-difluorobenzoate] solvate [(2-MeO)(Br-5)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub> · ½PhH · ½C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (**1**) and *tri*(*para*-tolyl)antimony *bis*(2-furancarboxylate) (4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub> (**2**), obtained by oxidative addition reaction from triarylantimony and 2,5-difluorobenzoic/2-furancarboxylic acid in the presence of tertiary butyl hydroperoxide in ether, was established by X-ray diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data, crystals **1** [C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>3</sub>F<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Sb, *M* 1090.19; triclinic system, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 12.899(11), *b* = 13.655(11), *c* = 14.558(14) Å; α = 100.48(5)°, β = 96.66(3)°, γ = 116.57(3)°; *V* = 2197(3) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; ρ<sub>cal</sub> = 1.648 g/cm<sup>3</sup>; 2θ: 6.092–49.572°; total reflections 38047; independent reflections 7448; number of specified parameters 546; *R*<sub>int</sub> = 0.0464; *GOOF* 1.052; *R*<sub>1</sub> = 0.0460, *wR*<sub>2</sub> = 0.1218; residual electron density (max/min): 1.14/–1.07 e/Å<sup>3</sup>]; **2** [C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>Sb, *M* 617.28; triclinic system, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.287(4), *b* = 11.776(6), *c* = 12.872(5) Å; α = 83.83(2)°, β = 83.694(16)°, γ = 64.150(15)°; *V* = 1391.7(10) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2; ρ<sub>calc</sub> = 1.473 g/cm<sup>3</sup>; 2θ: 5.62–77.32 degrees; total reflections 103088; independent reflections 15758; number of specified parameters 346; *R*<sub>int</sub> = 0.0388; *GOOF* 1.020; *R*<sub>1</sub> = 0.0409, *wR*<sub>2</sub> = 0.0935; residual electron density (max/min): 1.12/–0.71 e/Å<sup>3</sup>] consist of trigonal bipyramidal molecules with electronegative ligands in axial positions. The Sb–C bond lengths vary in the range of 2.106(5)–2.112(5) Å for **1** and lower than in **2**: 2.1108(18)–2.119(2) Å; the OSbO bond angles take values of 179.06(14)° and 177.07(4)°, respectively. The Sb–O distances in **1** (2.095(4) and 2.105(4) Å) are shorter than in **2** (2.1394(14) and 2.1566(14) Å). The Sb···O intramolecular contacts between the central metal atom and carbonyl oxygen atom in **1** (3.113(6) and 3.130(6) Å) are significantly greater than in **2** (2.771(5) and 2.818(5) Å) and do not exceed the sum of their van der Waals radii (3.7 Å). In addition, crystal **1** contains short contacts between the antimony atom and oxygen atom of the methoxy groups (3.067(6), 3.166(6), and 3.221(6) Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structures have been deposited in the Cambridge Structural Data Bank (No. 2060559 (**1**), No. 1979824 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Keywords:** structural features, solvate, *tris*[(2-methoxy)(5-bromo)phenyl]antimony *bis*(2,5-difluorobenzoate), benzene, octane, *tri*(*para*-tolyl)antimony *bis*(2-furancarboxylate), X-ray diffraction analysis

**For citation:** Sharutin V.V. Structural features of *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony *bis*[2,5-difluorobenzoate] solvate with benzene and octane [(2-MeO)(Br-5)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,5]<sub>2</sub> · ½PhH · ½C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> and *tri*(*para*-tolyl)antimony *bis*[2-furancarboxylate] (4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub>. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(2):191–198. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250213

## Введение

Дикарбоксилаты триорганилсурьмы являются наиболее хорошо изученным, с точки зрения строения, классом органических соединений сурьмы. Среди структурно охарактеризованных соединений сурьмы общей формулы Ar<sub>3</sub>Sb[OC(O)R']<sub>2</sub> преобладают фенильные производные с карбоксилатными лигандами разнообразного строения [1]. Анализ структурных дикарбоксилатов триарилсурьмы показал, что искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации их моле-

кул в значительной степени определяется как природой карбоксилатных остатков, так и заместителей в арильных группах [2–13].

В настоящей работе изучено строение сольвата бис(2,5-дифторбензоата) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с бензолом и октаном  $[(2\text{-MeO})(\text{Br-5})\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{PhH} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_8\text{H}_{18}$  (**1**) и бис(2-фуранкарбоксилата) три(*para*-толил)сурьмы  $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_3\text{O}]_2$  (**2**).

### Экспериментальная часть

Соединения **1** и **2** синтезировали по методике, описанной в [14] из трис[(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, 2,5-дифторбензойной кислоты и три(*para*-толил)сурьмы, 2-фуранкарбоновой кислоты в присутствии трет-бутилгидропероксида в растворе эфира (мольное соотношение исходных реагентов 1:2:1). После удаления растворителя и перекристаллизации целевого продукта из смеси бензол-октан (1:2 объем.) получали с выходом 83 % бесцветные кристаллы **1**, которые анализировали методом РСА. Найдено, %: С 46,11; Н 3,43.  $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Br}_3\text{F}_4\text{O}_7\text{Sb}$ . Вычислено, %: С 46,23; Н 3,30. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ.

Аналогично получали **2** (78 %). Найдено, %: С 60,18; Н 4,40.  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_9\text{S}_2\text{Sb}$ . Вычислено, %: С 60,26; Н 4,37.

**Рентгеноструктурный анализ** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Мо  $K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [15]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [16] и OLEX2 [17]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Основные длины связей и валентные углы в структурах **1** и **2** приведены в табл. 2.

Таблица 1  
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

| Параметр                                   | <b>1</b>                                                             | <b>2</b>                                                            |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Формула                                    | $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Br}_3\text{F}_4\text{O}_7\text{Sb}$ | $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Sb}$                     |
| <i>M</i>                                   | 1090,19                                                              | 617,28                                                              |
| Сингония                                   | Триклинная                                                           | Триклинная                                                          |
| Пр. группа                                 | <i>P</i> –1                                                          | <i>P</i> –1                                                         |
| <i>a</i> , Å                               | 12,899(11)                                                           | 10,287(4)                                                           |
| <i>b</i> , Å                               | 13,655(11)                                                           | 11,776(6)                                                           |
| <i>c</i> , Å                               | 14,558(14)                                                           | 12,872(5)                                                           |
| $\alpha$ , град.                           | 100,48(5)                                                            | 83,83(2)                                                            |
| $\beta$ , град.                            | 96,66(3)                                                             | 83,694(13)                                                          |
| $\gamma$ , град.                           | 116,57(3)                                                            | 64,150(15)                                                          |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                  | 2197(3)                                                              | 1391,7(10)                                                          |
| <i>Z</i>                                   | 2                                                                    | 2                                                                   |
| $\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>           | 1,648                                                                | 1,473                                                               |
| $\mu$ , мм <sup>–1</sup>                   | 3,418                                                                | 1,033                                                               |
| <i>F</i> (000)                             | 1072,0                                                               | 624,0                                                               |
| Размер кристалла (мм)                      | 0,27 × 0,19 × 0,17                                                   | 0,49 × 0,29 × 0,16                                                  |
| Область сбора данных по 2 $\theta$ , град. | 6,092–49,572                                                         | 5,62–77,32                                                          |
| Интервалы индексов отражений               | –15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,<br>–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16,<br>–17 ≤ <i>l</i> ≤ 17  | –18 ≤ <i>h</i> ≤ 18,<br>–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20,<br>–22 ≤ <i>l</i> ≤ 22 |
| Измерено отражений                         | 38047                                                                | 103088                                                              |
| Независимых отражений                      | 7448                                                                 | 15758                                                               |
| Переменных уточнения                       | 546                                                                  | 346                                                                 |
| <i>GOOF</i>                                | 1,052                                                                | 1,020                                                               |

| Параметр                                                     | 1                                   | 2                                   |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$                         | $R_1 = 0,0460$ ,<br>$wR_2 = 0,1218$ | $R_1 = 0,0409$ ,<br>$wR_2 = 0,0935$ |
| $R$ -факторы<br>по всем отражениям                           | $R_1 = 0,0634$ ,<br>$wR_2 = 0,1355$ | $R_1 = 0,0685$ ,<br>$wR_2 = 0,1046$ |
| Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{\AA}^3$ | 1,13/–1,07                          | 1,12/–0,71                          |

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

| Связь $d$ , Å                               |            | Угол $\omega$ , град |            |
|---------------------------------------------|------------|----------------------|------------|
| 1                                           |            |                      |            |
| Sb(1)–C(11)                                 | 2,112(5)   | O(6)Sb(1)O(4)        | 179,06(14) |
| Sb(1)–C(21)                                 | 2,110(5)   | C(21)Sb(1)C(11)      | 108,5(2)   |
| Sb(1)–C(1)                                  | 2,106(5)   | C(1)Sb(1)C(11)       | 124,6(2)   |
| Sb(1)–O(4)                                  | 2,105(4)   | C(1)Sb(1)C(21)       | 126,6(2)   |
| Sb(1)–O(6)                                  | 2,095(4)   | O(6)Sb(1)C(11)       | 87,80(18)  |
| Br(2)–C(15)                                 | 1,897(6)   | O(6)Sb(1)C(21)       | 98,20(18)  |
| Br(3)–C(25)                                 | 1,889(7)   | O(2)Sb(1)C(1)        | 89,80(18)  |
| Br(1)–C(5)                                  | 1,903(8)   | O(6)C(47)O(6)        | 125,4(5)   |
| O(4)–C(37)                                  | 1,303(6)   | O(7)C(47)C(41)       | 120,3(5)   |
| O(5)–C(37)                                  | 1,212(6)   | O(5)C(37)O(4)        | 124,3(5)   |
| O(6)–C(47)                                  | 1,299(6)   | O(5)C(37)C(31)       | 121,0(5)   |
| O(7)–C(47)                                  | 1,217(6)   | O(3)Sb(1)C(1)        | 150,81(15) |
| Sb(1)⋯O(7)                                  | 3,113(7)   | O(1)Sb(1)C(11)       | 167,37(16) |
| Sb(1)⋯O(5)                                  | 3,139(7)   | O(2)Sb(1)C(21)       | 147,26(15) |
| Преобразования симметрии: $^a4-x, 3-y, 3-z$ |            |                      |            |
| 2                                           |            |                      |            |
| Sb(1)–O(1)                                  | 2,1566(14) | O(3)Sb(1)O(1)        | 177,07(4)  |
| Sb(1)–O(3)                                  | 2,1394(14) | C(21)Sb(1)O(1)       | 89,71(7)   |
| Sb(1)–C(21)                                 | 2,119(2)   | C(21)Sb(1)O(3)       | 90,96(7)   |
| Sb(1)–C(11)                                 | 2,1108(18) | C(11)Sb(1)O(1)       | 89,04(6)   |
| Sb(1)–C(1)                                  | 2,1159(17) | C(11)Sb(1)O(3)       | 91,86(6)   |
| O(1)–C(35)                                  | 1,302(2)   | C(11)Sb(1)C(21)      | 148,71(6)  |
| O(2)–C(35)                                  | 1,230(2)   | C(11)Sb(1)C(1)       | 104,46(7)  |
| O(3)–C(45)                                  | 1,298(2)   | C(1)Sb(1)O(1)        | 89,19(6)   |
| O(4)–C(45)                                  | 1,224(2)   | C(1)Sb(1)O(3)        | 87,89(6)   |
| O(6)–C(41)                                  | 1,361(2)   | C(1)Sb(1)C(21)       | 106,78(7)  |
| O(6)–C(42)                                  | 1,362(2)   | C(35)O(1)Sb(1)       | 106,36(11) |
| C(31)–O(5)                                  | 1,379(3)   | C(45)O(3)Sb(1)       | 108,48(10) |
| Sb(1)⋯O(2)                                  | 2,771(7)   | C(22)C(21)Sb(1)      | 115,55(14) |
| Sb(1)⋯O(4)                                  | 3,818(8)   | C(26)C(21)Sb(1)      | 124,41(14) |

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2060559 и 1979824; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Обсуждение результатов

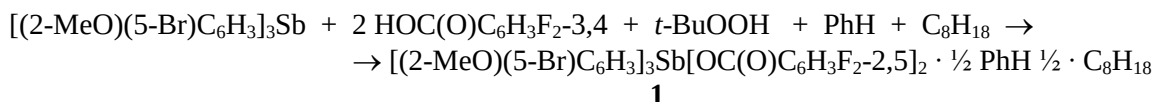
В основе эффективного способа синтеза соединений пентавалентной сурьмы лежит реакция окислительного присоединения, когда из триарильных соединений сурьмы, кислоты  $HX$  и пероксида водорода получают арильные производные пентавалентной сурьмы  $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ . Этим способом были получены бис(бромацетат) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [18], бис(циклопропанкарбоксилат) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [19], (бис(2-нитробензоат) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [20], бис(хлорацетат) трис-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы,

бис-(бромацетат) трис-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и бис(иодацетат) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [21], бис(4-нитрофенилацетат) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, бис(2-метоксибензоат) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и бис(фенилпропионат) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [22]. Отметим, что, несмотря на наличие двух карбоксильных групп в *орто*-фталевой кислоте, ее взаимодействие с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода протекает по классической схеме реакции окислительного присоединения с образованием  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$  [23].

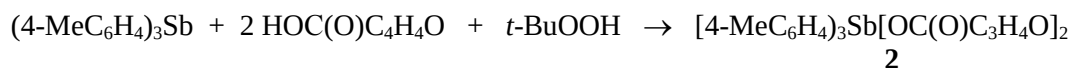
Окислительное присоединение к триарилсурьме карбоновой кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила приводит к образованию с высокими выходами бис(пропионата) трифенилсурьмы [24], бис(иодацетата) трис(4-фторфенил)сурьмы и бис(пентафторбензоата) трис(4-фторфенил)сурьмы [25], бис(1-адамантанкарбоксилата) трис(4-фторфенил)сурьмы и бис(циклопропанкарбоксилата) трис(4-фторфенил)сурьмы [26], бис(хлорацетата) трис(4-фторфенил)сурьмы, бис(4-нитрофенилацетата) трис(4-фторфенил)сурьмы и дибензоата трис(4-фторфенил)сурьмы [27], дикарбоксилатов трис(3-фторфенил)сурьмы [28, 29], дибензоата три(*мета*-толил)сурьмы [30], бис(2-нитробензоата) три(3-фторфенил)сурьмы [31], бис(фенилпропионата) трифенилсурьмы [32], бис(4-оксибензоата) трифенилсурьмы [33], бис(3-фторфенилацетата), бис(пентафторбензоата) и бис(2,3-дифторбензоата) трис(3-фторфенил)сурьмы [34]. Соединения сурьмы общей формулы  $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ , содержащие в арильных лигандах при атоме сурьмы различные функциональные группы, изучены в меньшей степени, чем соответствующие фенильные производные, однако именно они проявляют противоопухолевую активность [35] и антилейшманиозные свойства [36], поэтому исследование синтеза и свойств подобных соединений представляется важной задачей.

В продолжение изучения строения подобных дикарбоксилатов триарилсурьмы было исследовано строение сольвата бис(2,5-дифторбензоата) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, которая содержит два потенциальных координирующих центра (ПКЦ) в карбоксильных группах и три ПКЦ – в арильных лигандах.

Сольват **1** был получен из 2,5-дифторбензойной кислоты и трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы в присутствии гидропероксида третичного бутила (1:2:1 мольн.) с последующей перекристаллизацией из смеси бензол-октан по методике, описанной в работе [22].



По аналогичной схеме синтезировали бис[2-фуранкарбоксилат] трис(*пара*-толил)сурьмы (**2**).



Предположив, что введение различных по типу заместителей разной природы в арильные кольца может оказывать влияние на геометрические параметры дикарбоксилатов триарилсурьмы и их биологические свойства, в настоящей статье обсуждаются особенности строения полученных в работе дикарбоксилатов триарилсурьмы (**1,2**).

Найдено, что в молекулах бис(2,5-дифторбензоата) трис[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы атомы сурьмы имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды (рис. 1).

Аксиальный угол OSbO составляет  $179,06(14)^\circ$ , длины связей Sb–C (2,106(5)–2,112(5) Å) короче суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (2,16 Å), расстояния Sb–O в **1** (2,095(4) и 2,105(4) Å) несколько превышают сумму ковалентных радиусов атомов-партнеров (2,07 Å [37]). Внутримолекулярные контакты Sb...O между центральным атомом металла и карбонильным атомом кислорода в **1** (3,113(6) и 3,139(6) Å) значительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å [52]). Кроме того, в кристалле **1** присутствуют короткие контакты между атомом сурьмы и атомом кислорода метоксигрупп (3,067(6), 3,166(6), 3,221(6) Å). Координационное число центрального атома сурьмы при этом увеличивается до 10 за счет дополнительной координации карбонильных атомов кислорода и атомов кислорода *орто*-метоксигрупп в арильных лиган-

дах с центральным атомом сурьмы ( $KЧ = 5 + 2 + 3$ ). В молекуле **1** двугранный угол между плоскостями карбоксильных групп имеет необычно большое значение ( $47,12^\circ$ ), в результате чего карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов ( $124,6(2)^\circ$ ,  $126,6(2)^\circ$ ), при этом углы  $CSbC$  изменяются в обычном для соединений общей формулы  $Ar_3SbX_2$  интервале ( $120 \pm 10^\circ$  [1]).

По данным РСА, атом сурьмы в соединении **2** имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными 2-фуранкарбоксилатными лигандами, а аксиальный угол равен  $177,07(4)^\circ$  (рис. 2).

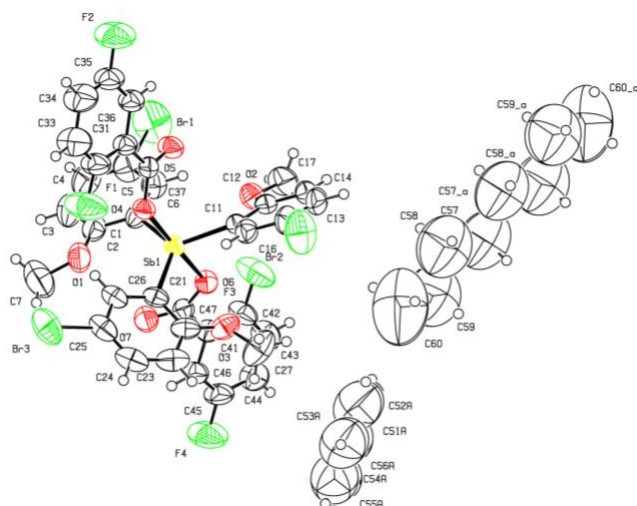


**Рис. 1. Строение комплекса [(2-МеО)(5-Br)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>-2,5)]<sub>2</sub> · ½ PhH ½ · C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (1)**

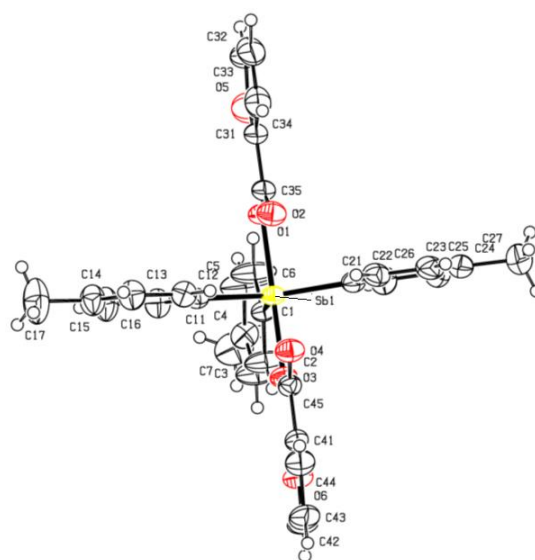


**Рис. 2. Строение комплекса**  
**(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub> (2)**

Поскольку атом сурьмы, четыре атома кислорода и атом углерода (C1) одного из фенильных колец лежат примерно в одной плоскости, можно считать, что атом сурьмы в **2** имеет конфигурацию пентагональной бипирамиды с экваториально расположенными бидентатными ацилатными лигандами и аксиальными фенильными группами, при этом координационное число центрального атома увеличивается до 7 (5+2). Отношение длины связи  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  к длине обычной связи  $\text{Sb}-\text{O}$  считается мерой бидентатности ацилатного лиганда (для симметричного бидентатного лиганда это отношение равно единице) [1]. Для соединений **1** и **2** указанные величины составляют 1,25 и 1,30. Из этого следует, что бидентатный характер 2,5-дифторбензоатных заместителей в **1** проявляется в большей мере, чем у 2-фуранкарбосилатных заместителей в молекулах **2**. Расстояния  $\text{O}-\text{Sb}$  (2,1566(14) и 2,1394(14) Å) несколько превышают сумму соответствующих ковалентных радиусов (2,05 Å) [52]. Арильные лиганды находятся в пропеллерной конформации, разворачиваясь относительно экваториальной плоскости в силу стерических причин. Суммы углов  $\text{CSbC}$  в экваториальной плоскости молекул составляет 359,95°. Длины связей  $\text{C}-\text{Sb}$  (2,1108(18)–2,119(2) Å) отличаются незначительно и имеют близкие значения к суммам ковалентных радиусов атомов сурьмы и  $\text{sp}^2$ -гибридного углерода 2,12 Å [37]. Карбоксилатные заместители в **2** имеют обычную для дикарбоксилатов триарилсурьмы относительно фрагмента  $\text{Ar}_3\text{Sb}$  *cis*-ориентацию. Наличие дополнительных внутримолекулярных взаимодействий  $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$  в **2** подтверждается выравниванием длин связей  $\text{C}-\text{O}$  (1,298(2), 1,298(2) Å) и  $\text{C}=\text{O}$  (1,224(2), 1,230(2) Å) в карбоксильных группах. В молекулах **2** присутствуют слабые внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$  (2,771 и 2,818 Å), которые по значению значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3,8 Å) [37].

## Заключение

Таким образом, по реакции окислительного присоединения из *трис*[(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, 2,5-дифторбензойной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида при мольном

соотношении 1:2:1 в эфире получен бис(2,5-дифторбензоат) трис[(2-метокси-5-бром)фенил]сурьма (**1**) и по аналогичной схеме бис(2-фуранкарбоксилат) три(4-метилфенил)сурьмы (**2**), строение которых после перекристаллизации из смеси бензол-октан доказано методом рентгеноструктурного анализа. Атомы сурьмы в молекулах **1**, **2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. За счет невалентных взаимодействий  $Sb \cdots O$  в молекулах **1** и **2** координационное число центрального атома повышается до 10 и 7 соответственно. В комплексах **1** и **2** присутствуют различия их геометрических параметров, выражающиеся в числе внутримолекулярных контактов и различной ориентации карбонильных групп с центральным атомом металла, что связано с природой и электроотрицательностью заместителей

#### Список источников

1. Шарутин О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): моногр. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
2. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутин О.К., Чагарова О.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2011. № 33, вып. 6. С. 47.
3. Шарутин В.В., Шарутин О.К., Пакурина А. П., Бельский В. К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, вып. 9. С. 1536. EDN: PFLFSA
4. Шарутин В.В., Шарутин О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
5. Шарутин В.В., Шарутин О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 5. С. 396. EDN: DLCCED
6. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутин О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636.
7. Шарутин В.В., Шарутин О.К., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 10. С. 750. EDN: OOFNQH
8. Шарутин В.В., Шарутин О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 7. С. 1125. EDN: NYFYMV
9. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутин О. К. и др. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, № 11. С.1789.
10. Шарутин В.В., Шарутин О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 10. С. 1646. EDN: PCVVYV
11. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутин О.К. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 10. С. 782. EDN: OJHAOP
12. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутин О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
13. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
14. Шарутин В.В., Шарутин О.К., Сенчурин В.С. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 2. С. 108. DOI: 10.7868/S0132344X14020108
15. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.43.
16. 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.
17. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
18. Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bulanova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No. 1. P. 22. DOI: 10.1134/S00360236200100
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Chagarova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82, No. 10. P. 1665. DOI: 10.1134/S1070363212100064
20. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37, No. 10. P. 781. DOI: 10.1134/S1070328411090089
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84, No. 9. P. 1754. DOI: 10.1134/S1070363214090199

22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 4. P. 326. DOI: 10.1134/S0036023614040202
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 9. P. 947. DOI: 10.1134/S0036023614090162
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40, No. 2. P. 109. DOI: 10.1134/S1070328414020109
25. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66, No. 4. P. 707. DOI: 10.1007/s11172-017-1796-6
26. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61, No. 1. P. 43. DOI: 10.1134/S003602361601023X
27. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, No. 8. P. 1902. DOI: 10.1134/S107036321608020X
28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44, No. 10. P. 635. DOI: 10.1134/S107032841810010X
29. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62, No. 11. P. 1450. DOI: 10.1134/S003602361711016X
30. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kazakov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 10. P. 1115. DOI: 10.1134/S0036023614100167
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 164. DOI: 10.7868/S0044457X1802006X
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60, № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X15040236
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурина В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1182. DOI: 10.7868/S0044457X14090189
34. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Жеребцов Д.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 4. С. 223. DOI: 10.31857/S0132344X2204003X
35. Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. P. 39. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004
36. 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
37. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.

**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 12 декабря 2024 г.*  
*The article was submitted 12 December 2024.*