

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья

УДК 541.15; 543.456; 547.1-32-304-2; 547.233.1

DOI: 10.14529/chem250301

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ (ОБЗОР 2024 г.)

В.В. Шарутин✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. На основе анализа литературы, опубликованной в 2024 г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений сурьмы и примеры их возможного использования. Библиография 28 ссылок.

Ключевые слова: органические соединения сурьмы, синтез, строение, возможности практического применения

Для цитирования: Шарутин В.В. Органические соединения сурьмы. Синтез, строение, возможности практического применения (обзор 2024 г.) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 27–40. DOI: 10.14529/chem250301

Review article

DOI: 10.14529/chem250301

ORGANIC ANTIMONY COMPOUNDS. SYNTHESIS, STRUCTURE, POSSIBILITIES OF PRACTICAL APPLICATION (REVIEW OF 2024)

V.V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. Based on the analysis of literature published in 2024, the methods of production, some reactions, structural features of organic antimony compounds and examples of their possible use are systematized and described.

Keywords: organic antimony compounds, synthesis, structure, practical application possibilities

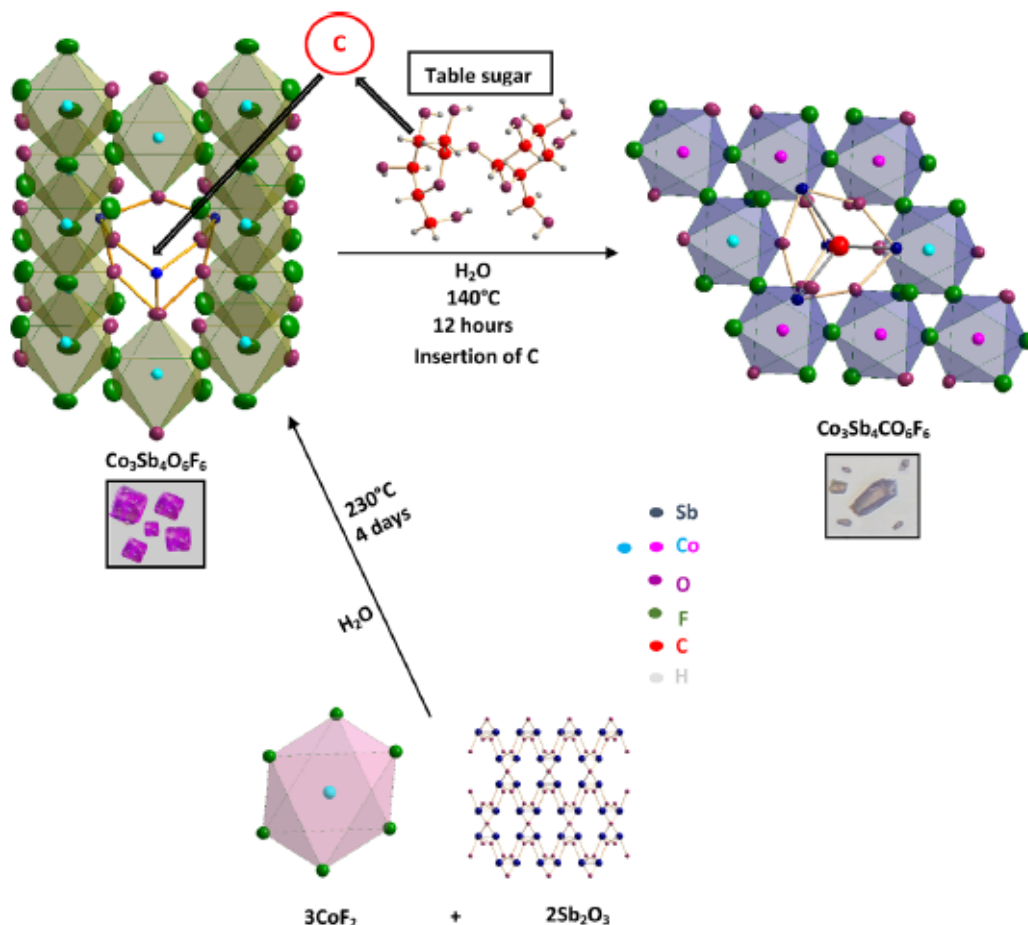
For citation: Sharutin V.V. Organic antimony compounds. Synthesis, structure, possibilities of practical application (review of 2024). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3):27–40. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250301

Введение

Органические соединения сурьмы представляют теоретический и практический интерес, поскольку благодаря уникальным свойствам применяются в самых разнообразных областях практической деятельности и тонкого органического синтеза. Эти вопросы ранее обсуждались в 2020 году в обзоре, описывающим способы синтеза, особенности строения и возможности использования арильных соединений пятивалентной сурьмы [1]. В 2024 году вышла аналогичная работа, обобщающая литературу за 2021–2023 гг., поэтому появление обзорной статьи по алкильным и арильным соединениям трех- и пятивалентной сурьмы, охватывающей литературные источники за 2024 год, является своевременным и актуальным.

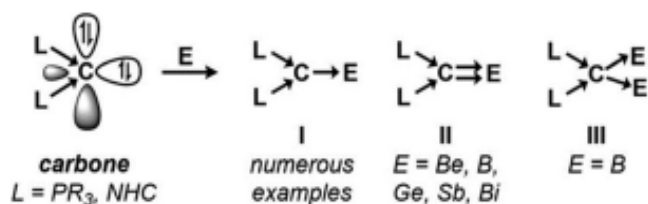
© Шарутин В.В., 2025.

Так, показано, что взаимодействие наноструктурированного активированного угля с фторидом кобальта (CoF_2) и оксидом сурьмы (Sb_2O_3) приводит к образованию суперструктуры $\text{Co}_3\text{Sb}_4\text{CO}_6\text{F}_6$, в которой обнаружена уникальная ковалентная связь C-Sb [3].

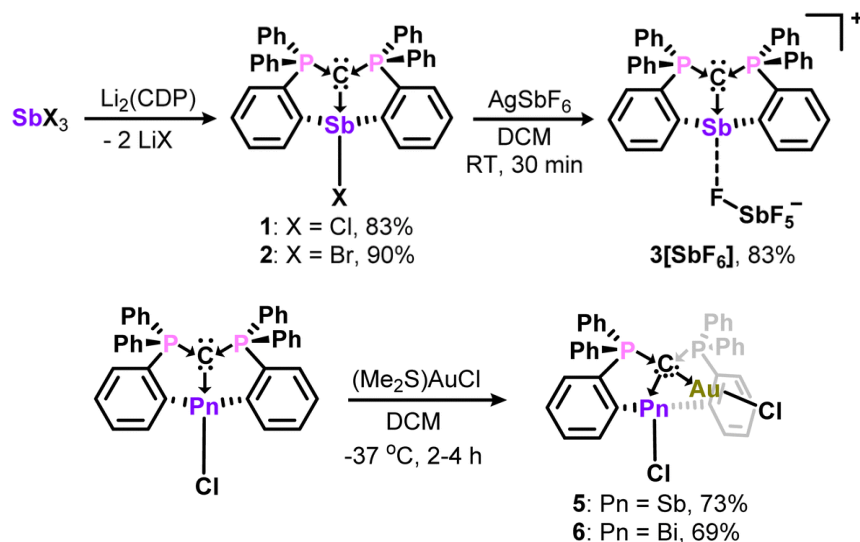


В катионе $[\text{Co}_3\text{Sb}_4\text{CO}_6\text{F}_6]^+$ расстояния Sb-C составляют 2,141 Å, что сравнимо с суммой ковалентных радиусов атомов-партнеров (2,15 Å). Можно предположить, что атом C образует в комплексе ковалентные связи с четырьмя атомами Sb , так как атомный радиус углерода идеально подходил для занятия тетраэдрических позиций в псевдотетраэдре Sb_4 в $\text{Co}_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$, при этом создавались искажения в структуре, что приводило к понижению симметрии с $I43m$ до $Fmm2$.

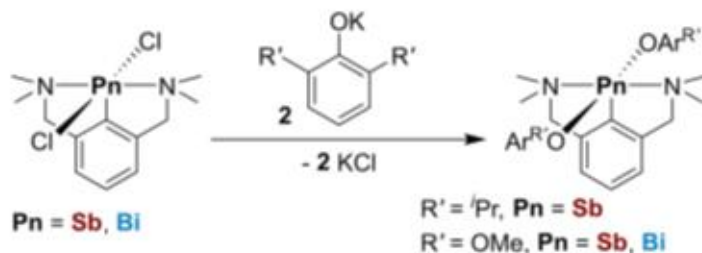
С момента синтеза гексафенилкарбодифосфорана вопрос об образовании связей P=C=P был предметом многочисленных дискуссий. Однако на рубеже веков были достигнуты значительные успехи в экспериментальном и теоретическом изучении этой проблемы. Известны многочисленные электронно-гибкие лиганды, которые могут служить донорами двух- или четырех электронов в зависимости от их координационного окружения, схемы которых приведены ниже.



В то время как производные первого типа в настоящее время широко распространены в литературе, то типы II и III встречаются редко. Несвязывающая неподеленная пара углерода в геометрически ограниченных комплексах карбодифосфорана сурьмы и висмута легко комплексуется с AuCl , давая редкие примеры геминальной биметаллической координации углерода с участием металла основной группы [4].

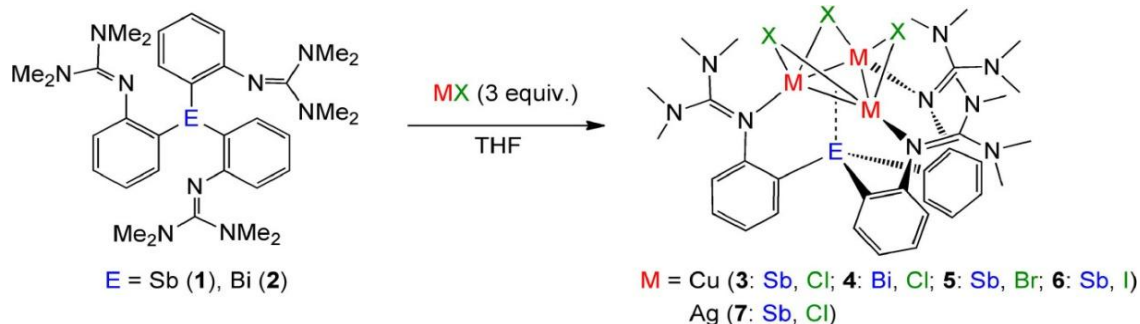


Координационная химия сурьмы и висмута представляет большой интерес из-за применения в гомогенном катализе и активации низкомолекулярных соединений. В работе [5] описаны синтез и характеристики новых гиперкоординированных производных указанных металлов и продемонстрирована удивительная способность этих производных действовать в качестве катализатора в реакциях дегидросоединения в термических и фотохимических условиях. Синтез гиперкоординированных тяжелых органопниктогенов осуществляли с использованием хелатного лиганда NCN [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃], который обеспечивает четко определенную координационную сферу вокруг металлического центра.



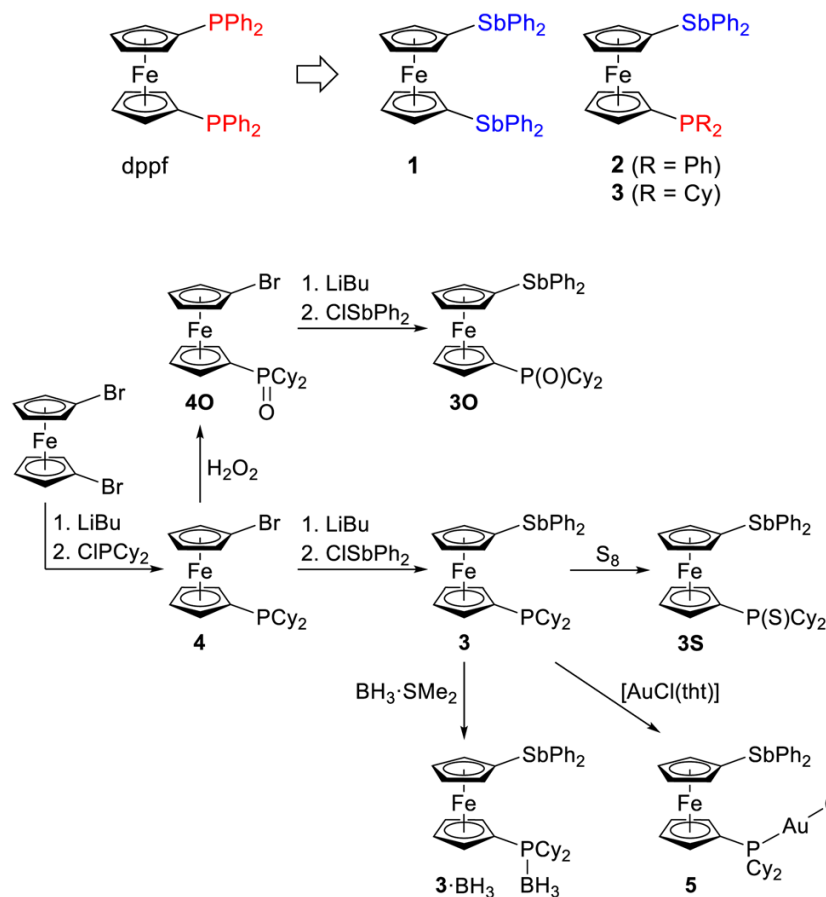
Этот режим координации является фундаментальной особенностью двойных оснований Льюиса в связывании, широко наблюдаемой в комплексах металлов основной группы халькогенидов, поэтому указанные комплексы могут иметь большое значение.

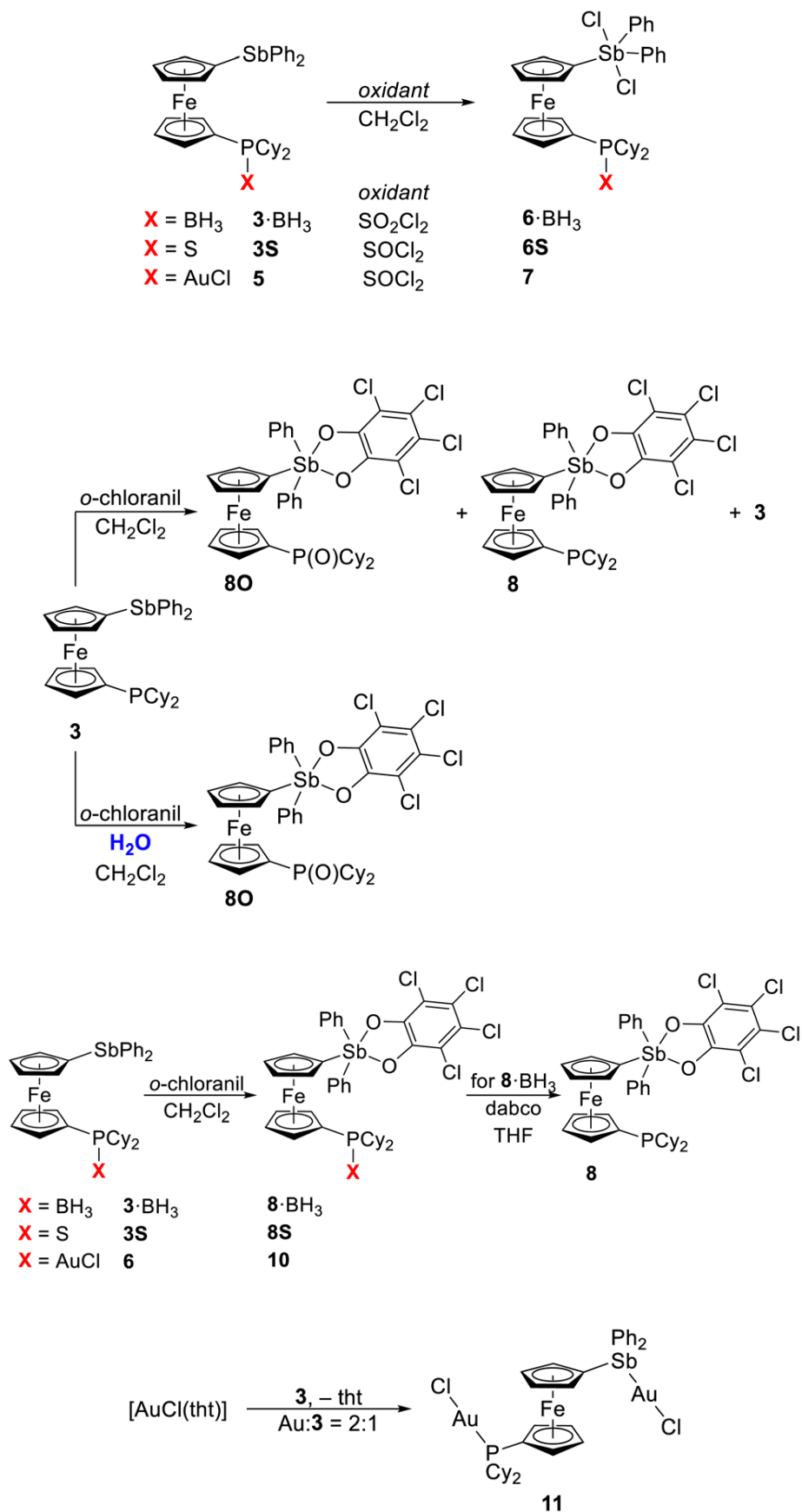
Разработка методологий построения связей C–N охватывает различные пути, направленные на введение азотных функциональных групп в углеродистое сырье для синтеза разнообразных товарных и высокоценных химических веществ (фармацевтических препаратов, агрохимикатов, полимеров, полупроводников, катализаторов, растворителей и бытовой химии). Среди различных подходов введение нитренов (NR) или нитреноидов [NR(X)] в связи C–H или их добавление к связям C–C дает ценные продукты аминирования и азиридирования, соответственно, а также такие производные как амидины или пятичленные N-гетероциклы. Эта прямая функционализация сырья C–H/C–C относится к общей категории химии переноса атомов/групп, относящейся к широкому спектру общих атомов (например, H/D, N, O, S и галоген) или группы (например, BR₂, CR₂/CR₃, NR/NR₂ и N₃). Биологические аналоги переноса атома/группы часто давали возможности для дальнейшего развития с помощью биомиметрических подходов и инженерии ферментов. Прямая функционализация C–H/C–C устраняет необходимость в построении энергетических предшественников C–X (X = уходящая или направляющая группа), но создает проблемы для достижения приемлемых уровней реакционной способности и селективности. В работе [6] разработан метод синтеза кластеров двухвалентных металлов (Mn, Fe, Co и Ni) из галогенидов одновалентных меди или серебра и триподальных трисамидо/имино-аминовыми и биподальных бисамидо/иминоаминовых лигандов.

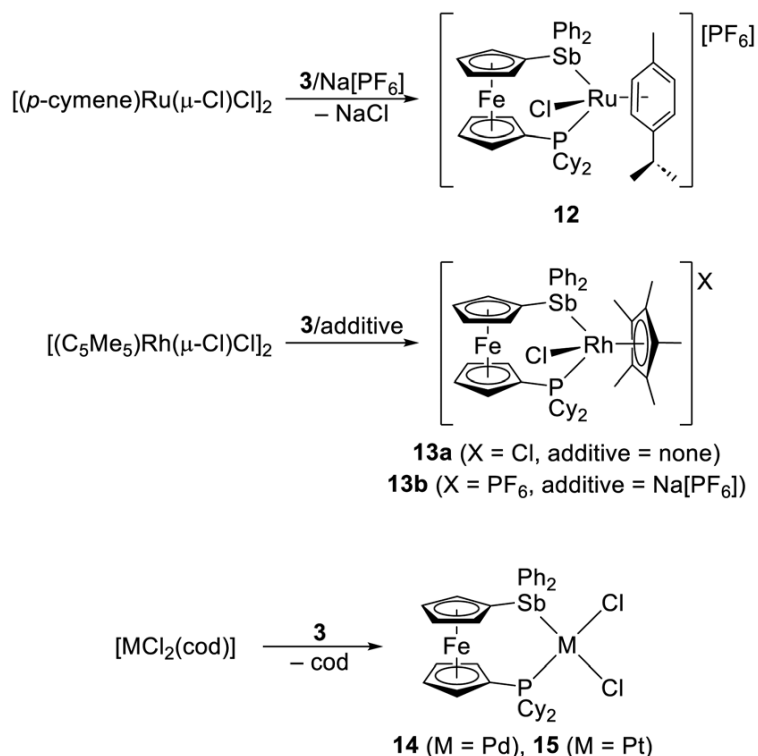


Полученные комплексы являются катализаторами реакций азиридирования широкой группы ароматических и алифатических олефинов, при этом выход целевых продуктов достигает 96 %.

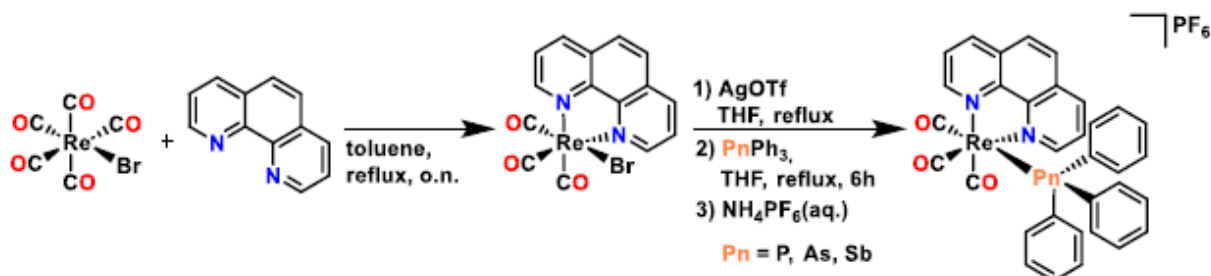
Комплексы ферроцена с P- и Sb-заместителями, по сравнению с P,N-аналогами, являются малоизученными. В работе [7] описывается синтез нового ферроценфосфинотибины, $\text{Cy}_2\text{PFCsSbPh}_2$ (Fc = ферроцен-1,10-диил, Cy = циклогексил), и его производных, модифицированных по фосфиновым и стибиновым фрагментам. Повышенная кислотность Льюиса атома Sb в катехолатостиборанах $\text{Cy}_2\text{PFCsSb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)\text{Ph}_2$ и $\text{Cy}_2\text{P}(\text{O})\text{FCsSb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)\text{Ph}_2$ приводит к внутримолекулярным $\text{P}\cdots\text{Sb}$ и $\text{O}\cdots\text{Sb}$ дативным взаимодействиям, которые не были обнаружены для соответствующих родительских стибинов или даже в $\text{Cy}_2\text{P}(\text{S})\text{FCsSb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)\text{Ph}_2$. В то время как взаимодействие $\text{P}\cdots\text{Sb}$ в $\text{Cy}_2\text{PACsSb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)\text{Ph}_2$ было сильнее, чем в «полностью фенильном» аналоге $\text{Ph}_2\text{PFCsSb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)\text{Ph}_2$ из-за электронодонорного эффекта циклогексильных групп. Описаны синтез и структурные особенности мостиковых и хелатных производных ферроцена, содержащих также такие атомы переходных металлов как золото, рутений, палладий и платина. Для некоторых из этих соединений определение структуры выявило структурные искажения, предполагающие слабые внутримолекулярные взаимодействия $\text{Cl}\cdots\text{Sb}$, которые были подтверждены теоретическими методами. Общие схемы синтеза комплексов приведены ниже.







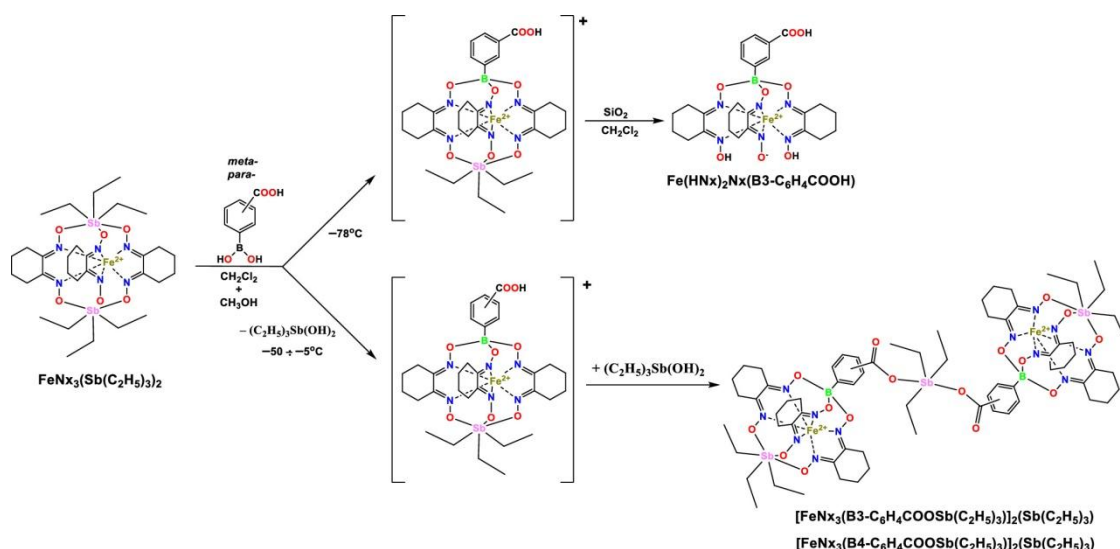
В работе [8] исследованы синтез и строение комплексов Re(I), содержащих трифенилпникто-геновые (PnPh_3 , $\text{Pn} = \text{P, As или Sb}$)-колиганды и бидентатные (нейтральные или моноанионные) люминофоры, полученные из 1,10-фенантролина (phen) и 2-[3-(*м*репбутил)-1Н-1,2,4-триазол-5-ил]пиридина (H(N-tBu)). Комплексы получали по следующей схеме:



Влияние все более тяжелых элементов на структурные параметры, свойства фотовозбужденного состояния и электрохимическое поведение, а также дефекты гибридизации и поляризацию атомов Рп было связано с зарядами основных люминофоров (т. е. phen против NtBu) и исследовалось с точки зрения фотолюминесцентной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и квантово-химических методов. Поэтому углубленный анализ связи, кристаллической упаковки, энергий возбужденного состояния и времени жизни был оценен в жидких растворах, замороженных стеклообразных матрицах и кристаллических фазах вместе с полуколичественным исследованием фотоактивации. В частности, при замене основного лиганда с phen на N-tBu было обнаружено увеличение скоростей излучательной и безызлучательной дезактивации при 77 К вместе с более быстрым фотоиндуцированным высвобождением СО и фрагментацией при комнатной температуре. На основании результатов работы предполагается использовать способность комплексов действовать как настраиваемые фотолюминесцентные метки, способные высвобождать СО под действием света.

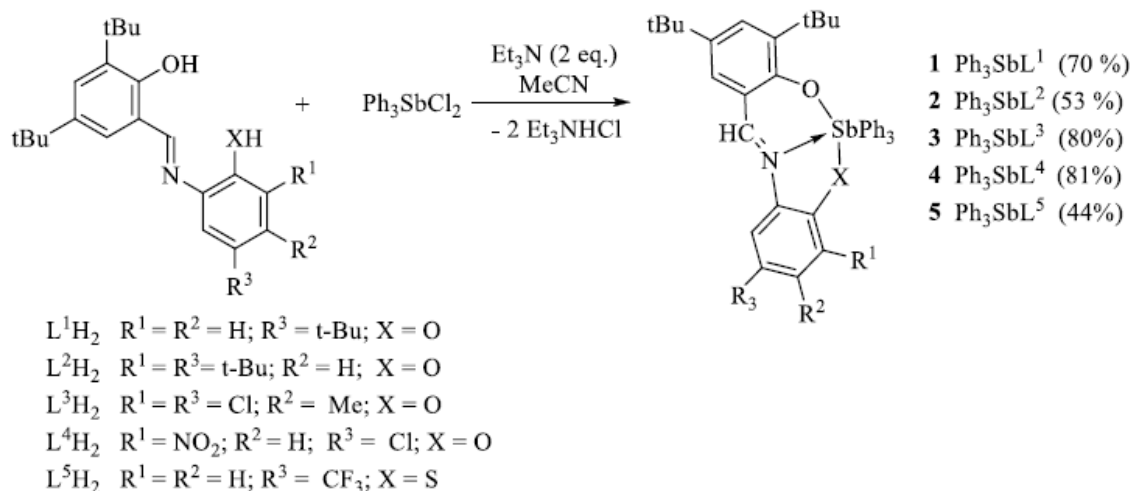
Трансметаллизация *трис-α*-диоксимата железа(II), содержащего *бис*-триэтилантимоний, с *н*-бутилбороновой кислотой, позволила получить смесь клатрохелата, сшитого сурьмой и бором, с единственным реакционноспособным апикальным фрагментом на основе сурьмы(V). Этот макроциклический предшественник легко подвергается реакциям трансметаллирования с алкоксидами германия и титана с образованием стержнеобразных и угловых трехъядерных бисклатрохелатов.

Компоненты вышеупомянутого комплекса диантимония с 3- и 4-карбоксифенилбороновой кислотами, покрытые оболочкой из монобора, образуют полуклатрохелаты железа(II), подвергающиеся двойной циклизации (макробициклизации) с использованием покрывающих агентов на основе германия и титана. Реакции в низкотемпературном диапазоне неожиданно привели к образованию стабильных ассоциатов в соотношении 2:1, образованных соединением двух макроциклических молекул с карбоксильными концами смешанного клатрохелата железа(II) на основе карбоксилбора, покрытого триэтилантимонием, с фрагментом линкера на основе триэтилантимония(V) [9].



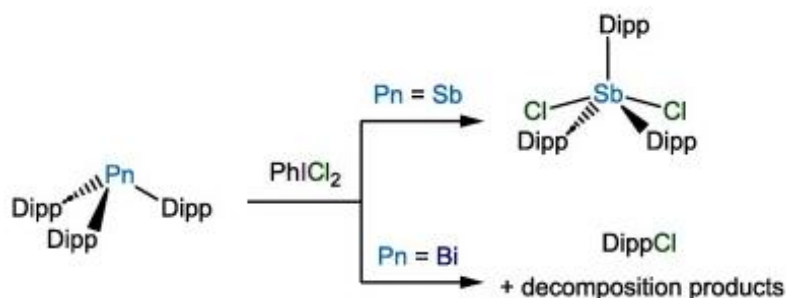
Полученные комплексы были охарактеризованы с помощью элементного анализа, MALDI-TOF, Спектры ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, а также УФ-спектрами и PCA. Инкапсулированный ион железа(II) в трехмерных молекулах расположен почти в центре координационного многогранника FeN_6 , обладающего усеченной тригонально-пирамидальной геометрией. Расстояния Fe-N находятся в диапазоне 1,887(7)–1,945(4) Å, характерном для комплексов железа(II) с низким спином. Ионы титана и германия, образующие поперечные связи в соответствующих молекулах бис-клатрохелата, образуют октаэдрические координационные многогранники MIVO_6 , расстояния MIV-O которых варьируются от 1,946(2) до 1,964(2) Å и от 1,879(7) до 1,907(6) Å соответственно.

В работе [10] описаны синтез и строение ряда новых комплексов трифенилантимония(V) с $\text{O}_2\text{N}, \text{O}'$ - или $\text{O}, \text{N}, \text{S}$ снованиями Шиффа $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Ln})]$, которые были охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Молекулярные структуры первых двух комплексов в кристаллическом состоянии были установлены с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Оба комплекса представляют собой моноядерные гексакоординированные соединения трифенилантимония(V), содержащие дианионные формы $\text{O}_2\text{N}, \text{O}'$ -координированных лигандов.



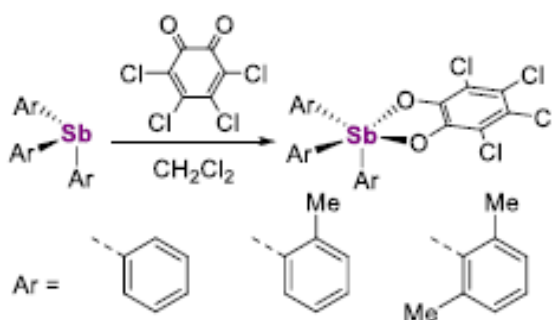
Были изучены также электрохимические свойства комплексов, для которых в катодной области образуются стабильные моноанионные формы, в то время как для большинства комплексов процесс электроокисления необратим. Комплексы трифенилантимония(V) обладают люминесценцией в растворах. Максимальная интенсивность люминесценции и квантовый выход изменяются в зависимости от природы заместителей в координированных основаниях Шиффа. Были определены анти/прооксидантные эффекты полученных комплексов на процесс перекисного окисления липидов гомогената печени крысы (Вистар) и ускоренное окислительное повреждение ДНК.

Дигалогентриорганопниктораны служат важными синтетическими предшественниками в химии элементов 15-группы, но влияние органических заместителей на их синтез и реакционную способность остается недостаточно изученным для тяжелых пниктогенов. В работе [11] сообщается о синтезе и свойствах дихлорида триарилсурьмы $\text{Dipp}_3\text{SbCl}_2$ (Dipp = 2,6-диизопропилфенил), который синтезировали из триарилсурьмы и дихлоридиодбензола. В случае производного висмута продукты аналогичной реакции не были идентифицированы.

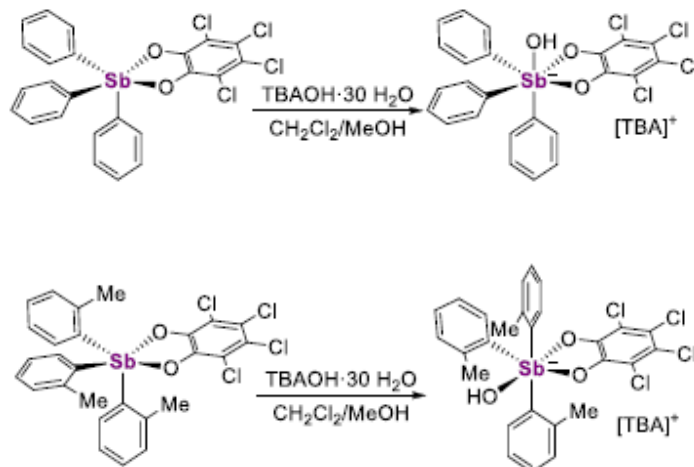


Строение квадратно-пирамидальных молекул $\text{Dipp}_3\text{SbCl}_2$ доказано методом РСА. Теоретический анализ предполагает, что в газовой фазе квадратно-пирамидальное расположение заместителей более термодинамически выгодно, чем тригонально-бипирамидальная геометрия, возможно, из-за наличия внутримолекулярных вторичных взаимодействий между заместителями Dipp и Cl . Эти результаты подчеркивают способность заместителей Dipp изменять пути реакционной способности тяжелых триарилпниктинов.

Интерес к разработке стратегий на основе пниктогена для транспорта анионов побудил авторов работы [12] к исследованию свойств трех триарилкатехолантиборанов общей формулы $(\text{o-C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2)\text{SbAr}_3$ с Ar = фенил, *o*-толил и *o*-ксилил для комплексообразования и транспорта гидроксида через фосфолипидные бислои. Комплексы получали по реакции окислительного присоединения.



Анализ модифицированной гидроксипирен-1,3,6-трисульфоновой кислоты (HPTS), проведенный в искусственных липосомах, показывает, что первые два комплекса сурьмы являются мощными переносчиками гидроксида, тогда как последний неактивен. Эти результаты указывают на то, что стерические препятствия, налагаемые *o*-метильными группами в третьем случае, предотвращает доступ гидроксидного аниона к центру сурьмы. Подтверждая эту интерпретацию, первые два комплекса быстро реагируют с $\text{TVAOH} \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ ($[\text{TVA}]^+ = [\text{nBu}_4\text{N}]^+$) с образованием соответствующих гидроксоантимонатных солей $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{OH}]$, тогда как третий сопротивляется координации гидроксида.



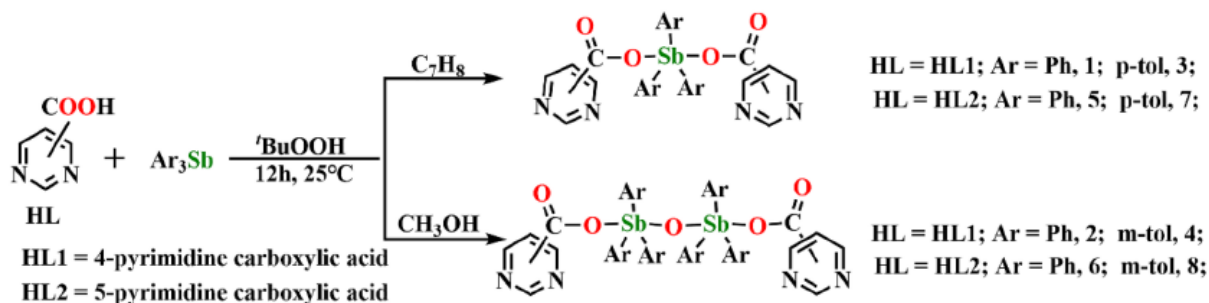
Более того, активность гидроксидного транспорта коррелирует со степенью окисления атома сурьмы, поскольку исходные трехвалентные стибины не проявляют в этом активности.

Реакции окислительного присоединения эффективно протекают в присутствии *трет*бутил-гидропероксида. Так, сольват *bis*[3,5-динитробензоато]*трис*(2-метокси)(5-бром)фенилсурьмы с бензолом и октаном $[\text{C}_6\text{H}_3(2\text{-OMe})(5\text{-Br})]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-3,5}]_2 \cdot \text{PhH} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_8\text{H}_{18}$ получен из 3,5-динитробензойной кислоты и триарилсурьмы в присутствии гидропероксида третичного бутила в эфире, и выделен после перекристаллизации из смеси бензол-октан в виде кристаллосольвата с молекулами бензола и октана в кристаллической решетке [13]. Строение сольвата установлено с применением ИК спектроскопии и метода рентгеноструктурного анализа (РСА). В ИК спектре комплекса, кроме полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям Sb-C , $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-Me}$ и карбонильных групп, присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям связей C-Br (524 и 555 см^{-1}). Из данных РСА следует, что атомы сурьмы в комплексе имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с карбоксилатными лигандами в аксиальном положении. Атом сурьмы и два атома кислорода не лежат на одной прямой и располагаются таким образом, что угол OSbO составляет $170,79^\circ$. Расстояния O-Sb ($2,134(4)$ и $2,110(5)\text{ \AA}$) близки к сумме ковалентных радиусов сурьмы и кислорода. Структурная организация в кристалле формируется за счет коротких контактов атомов кислорода в составе нитрогрупп карбоксилатных лигандов с атомами углерода и брома арильных лигандов соседних молекул, а также водородных $\text{O}\cdots\text{H}$ ($2,524\text{--}2,715\text{ \AA}$) связей. Кроме того, определенный вклад в формирование кристаллической структуры вносит $\pi\text{-}\pi$ стекнинг между ароматическими кольцами кристаллизационного бензола и метокси-бром-фенильными лигандами. Ароматические кольца смещены друг относительно друга и расстояние между ними составляет $3,367\text{ \AA}$.

По аналогичной схеме были получены и структурно охарактеризованы *bis*[3,4-дифторбензоато]*трис*(2-метоксифенил)сурьма и *bis*[бензолсульфонато]*трис*(2-метоксифенил)сурьмы, имеющие тригонально-бипирамидальное строение [14] и фторсодержащие дикарбоксилаты триарилсурьмы(V), обладающие противолейшманиозной активностью [15]. Показано, что *bis*(пентафторбензоато)три(*n*-толил)сурьма и *bis*(2,3,4,5-тетрафторбензоато)три(*n*-толил)сурьма обладают противолейшманиозной активностью.

Сурьмаорганические комплексы представляют большой интерес из-за их широкого спектра применений в различных областях. Некоторые органоантимониевые карбоксилаты продемонстрировали значительную биологическую активность при лечении опухолей, бактериальных инфекций, протозойных инфекций, таких как лейшманиоз и грибковые инфекции. В связи с этим существует заинтересованность в разработке и синтезе биологически активных органических комплексов сурьмы. Пиримидины и их производные обладают рядом фармакологических эффектов, включая антибактериальные, противовирусные, противогрибковые и противовоспалительные. Однако исследований органических комплексов сурьмы на основе пиримидиновых лигандов явно недостаточно, поэтому было интересно изучить их цитостатические и антимикробные свойства. На основании вышеупомянутого анализа были выбраны два аналога пиримидина, 4-пиримидинкарбоновая кислота или 5-пиримидинкарбоновая кислота, в качестве лигандов для

взаимодействия с противоопухолевыми предшественниками [16]. В результате, по реакции окислительного присоединения были синтезированы и испытаны на их восьми органических комплексов сурьмы *in vitro* цитотоксичности против человека альвеолярной базальной эпителии легких раков (A549) и линии клеток человеческой гепатоцеллюлярной карциномы (HepG-2) клеточные линии.



Кроме того, была также проведена оценка противогрибковой и антибактериальной активности этих комплексов, что послужило бы ценным руководством для дальнейшего изучения потенциальных эффективных противомикробных комплексов.

На основании данных рентгеноструктурного анализа ряда диоксиматов триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{ON}=\text{CHR})_2$, полученных по реакции окислительного присоединения, проведено сравнительное описание их молекулярных структур и установление особенностей строения [17]. В молекулах диоксиматов триарилсурьмы наблюдаются внутримолекулярные контакты $\text{Sb} \cdots \text{N}$ (2,728(4)–2,900(6) Å), которые иногда меньше примерно на 1 Å суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,61 Å). Сокращенное расстояние $\text{Sb} \cdots \text{N}$ не сопровождается ожидаемым удлинением связей $\text{N}-\text{O}$ в иминокси-группе и не зависит от длин связей $\text{Sb}-\text{O}$. Однако укорочение расстояний $\text{Sb} \cdots \text{N}$ коррелирует с уменьшением валентного угла NOSb . В структурах, содержащих метоксигруппы в арильных лигандах при атоме сурьмы, наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия типа $\text{Sb} \cdots \text{OMe}$. В диоксиматах триарилсурьмы, содержащих разные арильные лиганды при атоме сурьмы, но одинаковые оксиматные зависимости геометрических параметров координационного узла $[\text{SbO}_2\text{C}_3]$ от природы арильных лигандов не наблюдается, но в некоторых структурах имеет место закономерное удлинение внутримолекулярных расстояний $\text{Sb} \cdots \text{N}$. Впервые в программе Solid-G для диоксиматов триарилсурьмы проведена количественная оценка степени заполнения координационного пространства атома сурьмы в модели телесных углов лигандов (G-параметр) с учетом геометрии молекул в кристаллическом состоянии по результатам PCA, который составил 80,19–85,70 %. Максимальное насыщение координационной сферы (90,93) имеет место в структуре, где наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия $\text{Sb} \cdots \text{OMe}$. В бис(μ_3 -2-оксидбензальдоксимато- O, O' , N)-(2-оксо)-тетраарилдисульфиде, где 2-гидроксидбензальдоксиматный лиганд является тридентатным мостиковым, а атомы сурьмы гексакоординированы, степень заполнения координационного пространства превышает 90 %.

В основе одного из эффективных способов синтеза соединений пятивалентной сурьмы лежит реакция окислительного присоединения, когда из триарильных соединений сурьмы, кислоты HX и пероксида получают арильные производные пятивалентной сурьмы общей формулы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$ [1]. Именно по этой схеме были синтезированы три подобных биядерных соединения сурьмы $(\text{Ph}_3\text{SbCl})_2\text{O}$, $[\text{Ph}_3\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{Cl}-2)(\text{F}-4)]_2\text{O}$ и $[(3-\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOSO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3]_2\text{O}$ и определено их кристаллическое строение [18]. По данным PCA следует, что кристаллы комплексов состоят из биядерных молекул с угловым фрагментом $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$, причем в кристалле последнего комплекса присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул, в которых значения угла SbOSb значительно отличаются между собой (141,06(19)° и 149,1(2)°).

Известно, что реакции окислительного присоединения, независимо от соотношения исходных реагентов протекают без изменения группировки Ph_3Sb . Однако иногда в условиях реакций перераспределения лигандов группировки Ph_3Sb превращаются в Ph_4Sb -группы [1]. Показано, что взаимодействие трифенилсурьмы с 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии трет-бутилгидропероксида приводит к образованию 2,3-дифторбензоата тетрафенилсурьмы, выделен-

ного из реакционной смеси с выходом 12 % [19]. Образование столь необычного продукта реакции окислительного присоединения можно объяснить промежуточным образованием ионного интермедиата, разлагающегося далее до 2,3-дифторбензоата тетрафенилсурьмы:



В основе эффективного получения производных сурьмы общей формулы Ar_4SbX (где X – электроотрицательный лиганд) лежат реакции пентаарилсурьмы с соединениями, содержащими подвижный атом водорода [1]. Показано, что реакции пентафенилсурьмы и пента(*пара*-толил)сурьмы с β -дикетонами в бензоле (100 °C, 1 ч) получены β -дикетонаты тетраарилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}]$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{Me}] \cdot 1\frac{1}{2}\text{PhH}$, $p\text{-Tol}_4\text{Sb}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NPh}]$, охарактеризованные ИК-спектрами и рентгеноструктурным анализом [20]. Полученные β -дикетонаты тетраарилсурьмы представляют собой кристаллические соединения с четкой температурой плавления, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических растворителях и полигалоидных растворителях. По данным РСА, атомы сурьмы в комплексах сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию, причем хелатный цикл и два арильных заместителя находятся в экваториальной плоскости, а два арильных лиганда занимают аксиальные положения.

Мезитиленсульфонат тетрафенилсурьмы образуется с выходом 78 % из мезитиленсульфоновой кислоты и ацетилацетоната тетрафенилсурьмы в водно-ацетоновом растворе [21]. По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в комплексе имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с аксиально расположенным мезитиленсульфонатным лигандом, при этом аксиальный угол CSbO и расстояние $\text{Sb}-\text{O}$ составляли 173,99(5)° и 2,4717(15) Å соответственно.

Из пентафенилсурьмы и карбоновой кислоты получен ряд карбоксилатов тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2Br , CH_2I , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$), в которых атомы сурьмы имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с электроотрицательным лигандом в аксиальном положении [22]. Величины аксиальных углов составляют 170,5(1)–178,87(1)°. Суммы углов в экваториальных плоскостях равны 351,7(2)–355,6(1)°. Углы в экваториальной плоскости изменяются в интервале от 108,3(1) до 134,4(1)°. Значения углов $\text{OSbC}_{\text{экв}}$ меньше 90° (75,0–85,8°); при этом углы $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbC}_{\text{экв}}$ имеют значения 92,5(2)–101,4(2)°. Длины связей $\text{Sb}-\text{C}_{\text{экв}}$ 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]. Следует заметить, что величина экваториального угла CSbC со стороны контакта $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ для карбоксилатов тетрафенилсурьмы, содержащих в органической группе карбоксилатного лиганда различные функциональные групп (ОН, COOH, F, Cl, Br), практически всегда меньше 120°. Для молекул галоген-ацетатов тетрафенилсурьмы аксиальные углы OSbC составляют 174,05(14); 171,6(2), 170,3(2); 173,10(12)°, суммы углов в экваториальных плоскостях равны 356,6(8); 358,3(2), 358,1(2); 357,17(14)° соответственно, расстояния $\text{Sb}-\text{O}$ составляют 1,923(4)–2,259(2) 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. Действительно расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ (3,207–3,398 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,7 Å).

Подобным образом реагируют с пентафенилсурьмой такие полифункциональные карбоновые кислоты как 2,3-дигидроксibenзойная и 5-гидроксипиридин-2-карбоновая кислоты образуя биядерные продукты $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}, \text{O}'-\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}-3)^-]$ и $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_3\text{NOSbPh}_4-4$ соответственно [23]. Реакция с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой протекает с участием только гидроксигрупп, с 5-гидроксипиридин-2-карбоновой кислотой – с участием гидрокси- и карбоксигрупп. 2,6-Дигидроксibenзойная кислота реагирует с пента(*пара*-толил)сурьмой только по карбоксильной группе, давая 2,6-дигидроксibenзоат тетра(*пара*-толил)сурьмы $p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-2,6$. Строение соединений охарактеризовано рентгеноструктурным анализом (РСА). По данным РСА, в кристалле первого соединения присутствуют катионы $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ с искаженной тетраэдрической координацией атома сурьмы (углы CSbC 99,18(14)–118,07(16)°,

связи Sb–C 2,093(4)–2,119(3) Å) и анионы, содержащие пятичленный металлоцикл [SbO₂C₂], в котором атом сурьмы гексакоординирован (*цис*-углы CSbC 91,52(13)–102,90(13)°; CSbO 85,06(12)–94,73(13)°, OSbO 76,22(9)°). Расстояния Sb–O в цикле составляют 2,122(2) и 2,215(2) Å. Связи Sb–C варьируют в интервале 2,175(3)–2,187(4) Å. В молекулах второго соединения атомы сурьмы структурно неэквивалентны. Один из атомов, связанный с атомом кислорода гидроксигруппы, имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды (аксиальный угол OSbC 174,5(2)°, углы CSbC в экваториальной плоскости 116,2(3)–120,9(3)°; расстояния Sb–O и Sb–C равны 2,256(5) Å и 2,108(7)–2,174(7) Å соответственно). Координационное число второго атома сурьмы, связанного с кислородом карбоксильной группы, увеличено до 6 за счет координации атома азота пиридинового цикла, расположенного в *орто*-положении по отношению к карбоксильной группе (расстояние Sb...N равно 2,402(6) Å). Координационный полиэдр атома – искаженный октаэдр (*цис*-углы при атоме сурьмы изменяются в интервале 72,22(19)–103,6(3)°). Длина связи Sb–O равна 2,194(5) Å, расстояния Sb–C составляют 2,165(7)–2,189(7) Å. В молекулах третьего соединения координация атома сурьмы – искаженная тригональная бипирамида: аксиальный угол OSbC 170,30(8)°, углы CSbC в экваториальной плоскости 112,17(9)°–122,09(9)°; связи Sb–O 2,527(2) Å, Sb–C 2,031(2)–2,258(3) Å.

Пентафенилсурьма взаимодействует с N-(4-метоксифенил)фталамовой кислотой в бензоле при комнатной температуре с образованием бесцветных кристаллов сольвата Ph₄SbOC(O)C₆H₄[2-C(O)NHC₆H₄(OMe-4)]·1½ PhH, строение которого установлено методом PCA [24]. Установлено, что атомы сурьмы в двух кристаллографически независимых молекулах **а,б** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с тремя фенильными заместителями в экваториальной плоскости, аксиальные углы CSbO составляют 173,7(2) и 179,0(2)°, суммы углов между экваториальными связями равны 357,6(3) и 357,1(2)°. Экваториальные связи Sb–C (2,103(7)–2,123(7) Å **а**, 2,106(6)–2,114(6) Å **б**) короче аксиальной (2,184(7) Å **а** и 2,155(6) Å **б**). Длины связей Sb–O (2,235(4) Å **а** и 2,257(4) Å **б**) превосходят сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода. Для сольвата и исходной N-(4-метоксифенил)фталамовой кислоты проведен предикторный анализ на соответствие критериям биодоступности. Найдено, что исходная фталамовая кислота может рассматриваться как молекула-кандидат для дальнейшего скрининга, тогда как комплексное соединение не обладает приемлемыми физико-химическими параметрами для рассмотрения в качестве потенциально биоактивной молекулы.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой и кумарин-3-карбоновой кислотами в бензоле при комнатной температуре протекает с образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)R, R = C₁₃H₁₂N (1), C₉H₅O₂ (2), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа [25]. Установлено, что атомы сурьмы в молекулах карбоксилатов 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 короче аксиальных расстояний Sb–C. Длины связей Sb–O превосходят сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода.

Из ферроцендикарбоновой кислоты, сульфосалициловой кислоты и пентаарилсурьмы Ar₅Sb (Ar = Ph, *p*-Tol) в бензоле получены spolна замещенные сурьмаорганические производные ферроцендикарбоновой и сульфосалициловой кислот, строение которых после перекристаллизации из смеси бензол-октан доказано методом рентгеноструктурного анализа [26]. Атомы сурьмы в молекулах первых двух соединений имеют, с учетом координации карбонильных атомов кислорода на атом металла, искаженную октаэдрическую конфигурацию. В третьей структуре присутствуют тетраэдрические тетраарилстибониевые катионы, в которых атомы сурьмы 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)...O(5)=S 2,60 Å).

Эффективным методом синтеза аренсульфонатов тетраарилсурьмы является способ, основанный на вытеснении остатка слабой кислоты (HX) в молекуле Ar₄SbX более сильной аренсульфоновой кислотой [1]. Так, взаимодействием бромида тетра(*пара*-толил)стибония *p*-Tol₄SbBr с дигидратом 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в воде синтезирован 2,4-динитробензолсульфонат тетра(*пара*-толил)стибония *p*-Tol₄SbOSO₂C₆H₃(NO₂)₂-2,4 (1), который

также синтезировали из пента(*пара*-толил)сурьмы и 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в бензоле. Продуктом реакции пента(*пара*-толил)сурьмы с сульфосалициловой кислотой (молярное соотношение 2:1 соответственно) в бензоле с последующей перекристаллизацией целевого продукта из воды является гидрат сульфосалицилата тетра(*пара*-толил)стибония $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}] [p\text{-Tol}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-4})\text{SO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [27]. По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в комплексе 1 имеют координацию искаженной тетрагональной пирамиды, а с учетом координационной связи $\text{Sb} \cdots \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$ (2,877(3) Å) – искаженной тригональной бипирамиды, при этом аксиальный угол CSbO составлял 170,53(9)°. В состав комплекса 2 входят тетраэдрические катионы тетра(*пара*-толил)стибония, молекулы гидратной воды и тригонально-бипирамидальные сульфосалицилатные анионы, в которых толильные заместители занимают экваториальные положения, а атом кислорода связан с центральным атомом полярной ковалентной связью $\text{Sb}-\text{O}$ (2,279(3) Å). Кроме того, карбонильный атом кислорода координирован на атом металла (расстояние $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ составляет 3,323(6) Å), что превышает сумму ковалентных радиусов атомов партнеров (2,14 Å), но короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,7 Å). В катионе 2 атом сурьмы координирован на один из атомов кислорода сульфонатной группы сульфосалицилатного заместителя, причем расстояние $\text{Sb} \cdots \text{OSO}_2$ (2,651(3) Å) короче аналогичного расстояния в комплексе 1, а угол CSbO составляет 176,51(13)°, поэтому можно говорить о тригонально-бипирамидальной координации обоих атомов сурьмы в комплексе 2.

Подобным образом аренсульфоновые кислоты реагируют с оксимами, ароксидами, карбоксилатами, карбонатами и нитритами тетраарилсурьмы [28]. Реакции проводили в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре в течение одного часа. Аренсульфонаты тетраарилсурьмы после удаления ацетона из реакционной смеси перекристаллизовывали из воды и выделяли с выходом до 78 %.

Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.1134/S1070328420100012
2. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
3. Paul S., Das S., Sepay N. et al. // Cryst. Growth Des. 2024. V. 24. P. 2959. DOI: 10.1021/acs.cgd.4c00054
4. Obi A.D., Deng Chun-Lin, Alexis A.J. et al. // Chem. Comm. V. 60, P. 1880. DOI: 10.1039/d3cc06226k
5. Dunes G., Silvestru C. // New J. Chem. 2024. V. 48, P. 5523. DOI: 10.1039/d3nj05840a
6. Sharma M., Fritz R.M., Adebajo J.O. et al. // Organometallics. 2024. V. 43. P. 634. DOI: 10.1021/acs.organomet.3c00493
7. Antala J., Schulz J., Cisarova I., Stepnicka P. // New J. Chem. 2024. V. 48. P. 5107. DOI: 10.1039/d4nj00349g
8. Kirse T.M., Maisuls I., Cappellari M.V. et al. // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 4132. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c03886
9. Chuprin A.S., Belova S.A., Vologzhanina A.V. et al. // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 4299. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c04319
10. Burmistrova D.A., Pomortseva N.P., Polovinkina M.A. et al. // J. Organometal. Chem. 2024. V. 1005. P. 122974. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2023.122974
11. Wenger J.S., Getahun A., Johnstone T.C. // Polyhedron, 2024, V. 247. 116730. DOI: 10.1016/j.poly.2023.116730
12. Murphy B.L., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2024. V. 146. P. 7146. DOI: 10.1021/jacs.4c00202
13. Тарасова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 54. DOI: 10.14529/chem240102
14. Шарутин В.В., Морозецких М.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77–85. DOI: 10.14529/chem240208

15. *Артемяева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В.* Фторсодержащие дикарбоксилаты триарилсурьмы(V), обладающие противолейшманиозной активностью. Патент Российской Федерации. Заявка 2023113561 от 25.05.2023.
16. Yao X., Ma J.-W., Yao N.-T. et al. // J. Organometal. Chem. 2024. V. 1012. P. 123128. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2024.123128
17. *Ефремов А.Н., Шарутина О.К., Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 106. DOI: 10.14529/chem240409
18. *Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 86. DOI: 10.14529/chem240407
19. *Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 191. DOI: 10.14529/chem240419
20. *Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 96. DOI: 10.14529/chem240210
21. *Шарутин В.В., Дегтярева Д.А.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 118. DOI: 10.14529/chem240306
22. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 37. DOI: 10.14529/chem240203
23. *Пупкова Ю.О., Шарутина О.К., Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 46. DOI: 10.14529/chem240204
24. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Зубарева В.В. и др.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem240303
25. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Зубарева В.В. и др.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 44. DOI: 10.14529/chem240402
26. *Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 68. DOI: 10.14529/chem240207
27. *Шарутин В.В., Морозова К.Д.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 111. DOI: 10.14529/chem240305
28. *Шарутин В.В., Механошина Е.С.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 194. DOI: 10.14529/chem240315

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

*Статья поступила в редакцию 30 мая 2025 г.
The article was submitted May 30 2025.*