

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАРИЛСУРЬМЫ

$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2$ и $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{CHF}_2$,
 $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$, $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{Ph}$,
 $\text{Ar} = (2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$]

В.В. Шарутин✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Производные триарилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2$ (**1**) и $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{CHF}_2$ (**2**), $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$ (**3**), $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**4**), $\text{Ar} = (2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3}$ (**5**)], полученные по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и фенола или карбоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире, были структурно охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА [(**1**) [$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{F}_4\text{Sb}$, M 611,22; сингония моноклинная, группа симметрии $C2/c$; параметры ячейки: $a = 14,790(5)$, $b = 15,914(5)$, $c = 12,149(5)$ Å; $\beta = 114,625(11)$ град.; $V = 2599,4(15)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,562$ г/см³, $\mu = 1,116$ мм⁻¹, $F(000) = 1216,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,06\text{--}93,48$, размер кристалла $0,54 \times 0,38 \times 0,25$ мм; интервалы индексов отражений $-30 \leq h \leq 30$, $-32 \leq k \leq 32$, $-24 \leq l \leq 24$; всего отражений 70946; независимых отражений 11678; $R_{\text{int}} 0,0800$; $GOOF 1,061$; $R_1 = 0,0497$, $wR_2 = 0,0943$; остаточная электронная плотность $0,90\text{--}0,62$ е/Å³], (**2**) [$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{F}_4\text{Sb}$, M 543,11; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 9,052(4)$, $b = 10,365(3)$, $c = 12,095(4)$ Å; $\alpha = 86,342(13)^\circ$, $\beta = 72,929(16)^\circ$, $\gamma = 83,248(17)^\circ$; $V = 1076,7(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1,675$ г/см³, $\mu = 1,341$ мм⁻¹, $F(000) = 536,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,02\text{--}54,3$, размер кристалла $0,35 \times 0,27 \times 0,16$ мм; интервалы индексов отражений $-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$; всего отражений 26137; независимых отражений 4762; $R_{\text{int}} 0,0242$; $GOOF 1,094$; $R_1 = 0,0378$, $wR_2 = 0,1043$; остаточная электронная плотность $1,78\text{--}1,53$ е/Å³], (**3**) [$\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{F}_4\text{Sb}$, M 757,32; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 9,247(5)$, $b = 11,793(8)$, $c = 16,103(14)$ Å; $\alpha = 71,42(3)^\circ$, $\beta = 74,90(3)^\circ$, $\gamma = 81,53(2)^\circ$; $V = 1603(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1,569$ г/см³, $\mu = 0,932$ мм⁻¹, $F(000) = 760,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $5,84\text{--}57$, размер кристалла $0,5 \times 0,17 \times 0,04$ мм; интервалы индексов отражений $-12 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-21 \leq l \leq 21$; всего отражений 89464; независимых отражений 8123; $R_{\text{int}} 0,0494$; $GOOF 1,036$; $R_1 = 0,0257$, $wR_2 = 0,0558$; остаточная электронная плотность $0,57\text{--}0,39$ е/Å³], (**4**) [$\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{F}_9\text{Sb}$, M 799,28; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 11,183(5)$, $b = 19,867(7)$, $c = 14,905(6)$ Å; $\beta = 91,216(16)^\circ$; $V = 3311(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,604$ г/см³, $\mu = 0,922$ мм⁻¹, $F(000) = 1584,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,1\text{--}54,26$, размер кристалла $0,41 \times 0,37 \times 0,2$ мм; интервалы индексов отражений $-14 \leq h \leq 14$, $-25 \leq k \leq 25$, $-19 \leq l \leq 19$; всего отражений 50654; независимых отражений 7304; $R_{\text{int}} 0,0308$; $GOOF 1,014$; $R_1 = 0,0379$, $wR_2 = 0,0974$; остаточная электронная плотность $1,33\text{--}1,14$ е/Å³], (**5**) [$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{F}_4\text{Br}_3\text{Sb}$, M 994,02; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 9,568(10)$, $b = 11,554(11)$, $c = 17,496(16)$ Å; $\alpha = 73,52(3)^\circ$, $\beta = 86,06(3)^\circ$, $\gamma = 86,93(7)^\circ$; $V = 1849(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1,785$ г/см³, $\mu = 4,053$ мм⁻¹, $F(000) = 964,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $5,74\text{--}50,34$, размер кристалла $0,3 \times 0,15 \times 0,05$ мм; интервалы индексов отражений $-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-20 \leq l \leq 20$; всего отражений 27447; независимых отражений 6557; $R_{\text{int}} 0,0676$; $GOOF 1,019$; $R_1 = 0,0470$, $wR_2 = 0,1033$; остаточная электронная плотность $1,52\text{--}1,48$ е/Å³]. В кристаллах комплексов **1–5** атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Учитывая координацию карбонильных атомов кислорода карбоксильного лиганда с центральным атомом металла в соединениях **2–5**, в которых расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}(\text{=C})$ значительно меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров, можно говорить об увеличении КЧ атома сурьмы до 7. В комплексах **3** и **5**, содержащих потенциальные координирующие центры (атомы кислорода метоксигрупп) в *орто*-положениях арильных заместителей, КЧ центрального атома металла увеличивается до 10. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы

в Кембриджском банке структурных данных (№ 2217062 (1), 2332595 (2), 2223829 (3), 2331477 (4), 2233172 (5); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: особенности, структура, производные триарилсурьмы Ar_3SbX_2

Для цитирования: Шарутин В.В. Особенности строения производных триарилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2$ и $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{CHF}_2$, $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5$, $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{Ar} = (2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 47–56. DOI: 10.14529/chem250303

Original article

DOI: 10.14529/chem250303

STRUCTURAL FEATURES OF TRIARYLANTIMONY DERIVATIVES

$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2$ AND $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{CHF}_2$,
 $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5$, $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{Ph}$,
 $\text{Ar} = (2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$]

V.V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. Triarylantimony derivatives $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2$ (1) and $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{CHF}_2$ (2), $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5$ (3), $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{Ph}$ (4), $\text{Ar} = (2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$ (5)], obtained by the oxidative addition reaction of triarylantimony and phenol or a carboxylic acid in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide in ether, were structurally characterized by X-ray diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data [(1) [$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{F}_4\text{Sb}$, M 611.22; monoclinic syngony, symmetry group $C2/c$; cell parameters: $a = 14.790(5)$, $b = 15.914(5)$, $c = 12.149(5)$ Å; $\beta = 114.625(11)$ deg; $V = 2599.4(15)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.562$ g/cm³, $\mu = 1.116$ mm⁻¹, $F(000) = 1216.0$, 2θ data acquisition range, deg: 6.06–93.48, crystal size 0.54×0.38×0.25 mm; reflection index ranges $-30 \leq h \leq 30$, $-32 \leq k \leq 32$, $-24 \leq l \leq 24$; total reflections 70946; independent reflections 11678; $R_{\text{int}} = 0.0800$; $GOOF$ 1.061; $R_1 = 0.0497$, $wR_2 = 0.0943$; residual electron density 0.90/–0.62 e/Å³], (2) [$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{F}_4\text{Sb}$, M 543.11; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 9.052(4)$, $b = 10.365(3)$, $c = 12.095(4)$ Å; $\alpha = 86.342(13)^\circ$, $\beta = 72.929(16)^\circ$, $\gamma = 83.248(17)^\circ$; $V = 1076.7(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.675$ g/cm³, $\mu = 1.341$ mm⁻¹, $F(000) = 536.0$, 2θ data acquisition range, deg: 6.02–54.3, crystal size 0.35×0.27×0.16 mm; reflection index ranges $-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$; total reflections 26137; independent reflections 4762; $R_{\text{int}} = 0.0242$; $GOOF$ 1.094; $R_1 = 0.0378$, $wR_2 = 0.1043$; residual electron density 1.78/–1.53 e/Å³], (3) [$\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{F}_4\text{Sb}$, M 757.32; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 9.247(5)$, $b = 11.793(8)$, $c = 16.103(14)$ Å; $\alpha = 71.42(3)^\circ$, $\beta = 74.90(3)^\circ$, $\gamma = 81.53(2)^\circ$; $V = 1603(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.569$ g/cm³, $\mu = 0.932$ mm⁻¹, $F(000) = 760.0$, 2θ data acquisition range, deg: 5.84–57, crystal size 0.5×0.17×0.04 mm; reflection index ranges $-12 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-21 \leq l \leq 21$; total reflections 89464; independent reflections 8123; $R_{\text{int}} = 0.0494$; $GOOF$ 1.036; $R_1 = 0.0257$, $wR_2 = 0.0558$; residual electron density 0.57/–0.39 e/Å³], (4) [$\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{F}_9\text{Sb}$, M 799.28; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/n$; cell parameters: $a = 11.183(5)$, $b = 19.867(7)$, $c = 14.905(6)$ Å; $\beta = 91.216(16)^\circ$; $V = 3311(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.604$ g/cm³, $\mu = 0.922$ mm⁻¹, $F(000) = 1584.0$, 2θ data collection range, deg: 6.1–54.26, crystal size 0.41×0.37×0.2 mm; reflection index ranges $-14 \leq h \leq 14$, $-25 \leq k \leq 25$, $-19 \leq l \leq 19$; total reflections 50654; independent reflections 7304; $R_{\text{int}} = 0.0308$; $GOOF$ 1.014; $R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.0974$; residual electron density 1.33/–1.14 e/Å³], (5) [$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{F}_4\text{Br}_3\text{Sb}$, M 994.02; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 9.568(10)$, $b = 11.554(11)$, $c = 17.496(16)$ Å; $\alpha = 73.52(3)^\circ$, $\beta = 86.06(3)^\circ$, $\gamma = 86.93(7)^\circ$; $V = 1849(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.785$ g/cm³, $\mu = 4.053$ mm⁻¹, $F(000) = 964.0$, 2θ data acquisition range, deg: 5.74–50.34, crystal size 0.3×0.15×0.05 mm; reflection index intervals $-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-20 \leq l \leq 20$; total reflections 27447; independent reflections 6557; $R_{\text{int}} = 0.0676$; $GOOF$ 1.019; $R_1 = 0.0470$, $wR_2 = 0.1033$; residual electron density 1.52/–1.48 e/Å³] in crystals of complexes 1–5, the antimony atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms in axial positions. Taking into account the coordination of the carbonyl oxygen atoms of carboxyl ligands with the central metal atom in compounds 2–5, in which the Sb O(=C) distances are significantly lower than the sum of the covalent

radii of the partner atoms, we can speak of an increase in the CN of the antimony atom to 7. In complexes **3** and **5**, containing potential coordinating centers (the oxygen atoms of methoxy groups) in the ortho positions of the aryl substituents, the CN of the central metal atom increases to 10. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles have been deposited in the Cambridge Structural Data Bank (No. 2217062 (**1**), 2332595 (**2**), 2223829 (**3**), 2331477 (**4**), 2233172 (**5**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: features, structure, derivatives of triarylantimony Ar_3SbX_2

For citation: Sharutin V.V. Structural features of triarylantimony derivatives $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2$ and $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [Ar = Ph, R = CHF_2 , Ar = 2-MeOC₆H₄, R = C₆H₃F₂-2,5, Ar = 3-CF₃C₆H₄, R = Ph, Ar = (2-MeO)(5-Br)C₆H₃, R = C₆H₃F₂-2,3]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3):47–56. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250303

Введение

Известно, что одними из наиболее изученных соединений пятивалентной сурьмы являются арильные производные сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 (X – электроотрицательный лиганд) [1–3]. Среди них особое место занимают дикарбоксилаты триарилсурьмы, которые получают преимущественно из триарилсурьмы и карбоновой кислоты в присутствии пероксида в диэтиловом эфире при мольном соотношении исходных реагентов 1:2:1 [4–23]. Как найдено в [24,25], полученные комплексы обладают антилейшманиозной активностью, возможно, из-за особенностей их строения, поэтому изучение кристаллической структуры подобных соединений является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

В работе использовали органические соединения производства фирмы Alfa Aesar, соединения **1–5** получали по реакции окислительного присоединения [1–3].

РСА кристаллов проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ 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 [26]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [27] и OLEX2 [28]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2217062 (**1**), 2332595 (**2**), 2223829 (**3**), 2331477 (**4**), 2233172 (**5**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–5**

Параметр	1	2	3	4	5
Формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{F}_4\text{Sb}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{F}_4\text{Sb}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{F}_4\text{Sb}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{F}_9\text{Sb}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{F}_4\text{Br}_3\text{Sb}$
<i>M</i>	611,22	543,11	757,32	799,28	994,02
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P2/n</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	14,790(5)	9,052(4)	9,247(5)	11,183(5)	9,568(10)
<i>b</i> , Å	15,914(5)	10,365(3)	11,793(8)	19,867(7)	11,554(11)
<i>c</i> , Å	12,149(5)	12,095(4)	16,103(14)	14,905(6)	17,496(16)
α , град.	90,00	86,342(13)	71,42(3)	90,00	73,52(3)
β , град.	114,625(11)	72,929(16)	74,90(3)	91,216(16)	86,06(3)
γ , град.	90,00	83,248(17)	81,53(2)	90,00	86,93(7)
<i>V</i> , Å ³	2599,4(15)	1076,7(7)	1603(2)	3311(2)	1849(3)
<i>Z</i>	4	2	2	4	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,562	1,675	1,569	1,604	1,785
μ , мм ^{–1}	1,116	1,341	0,932	0,922	4,053
<i>F</i> (000)	1216,0	536,0	760,0	1584,0	964,0

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3	4	5
Размер кристалла, мм	0,54×0,38×0,25	0,35×0,27×0,16	0,5×0,17×0,04	0,41×0,37×0,2	0,3×0,15×0,05
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,06–93,48	6,02–54,3	5,84–57	6,1–54,26	5,74–50,34
Интервалы индексов отражений	$-30 \leq h \leq 30$, $-32 \leq k \leq 32$, $-24 \leq l \leq 24$	$-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$	$-12 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-21 \leq l \leq 21$	$-14 \leq h \leq 14$, $-25 \leq k \leq 25$, $-19 \leq l \leq 19$	$-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-20 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	70946	26137	89464	50654	27447
Независимых отражений	11678	4762	8123	7304	6557
Переменных уточнения	169	280	428	422	454
GOOF	1,051	1,094	1,036	1,014	1,019
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0497$, $wR_2 = 0,0943$	$R_1 = 0,0378$, $wR_2 = 0,1043$	$R_1 = 0,0257$, $wR_2 = 0,0558$	$R_1 = 0,0379$, $wR_2 = 0,0974$	$R_1 = 0,0470$, $wR_2 = 0,1033$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1157$, $wR_2 = 0,1151$	$R_1 = 0,0409$, $wR_2 = 0,1077$	$R_1 = 0,0342$, $wR_2 = 0,0587$	$R_1 = 0,0464$, $wR_2 = 0,1046$	$R_1 = 0,0775$, $wR_2 = 0,1168$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0,90/–0,62	1,78/–1,53	0,57/–0,39	1,33/–1,14	1,52/–1,48

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–5

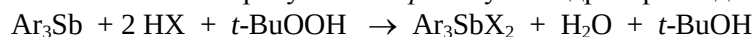
Связь	d , Å	Угол	ω , град.
1			
Sb1–O1 ¹	2,0644(14)	O1–Sb1–O1 ¹	175,53(7)
Sb1–O1	2,0645(14)	C1–Sb1–C1 ¹	122,57(10)
Sb1–C1 ¹	2,1010(17)	C1–Sb1–C7	118,72(5)
Sb1–C1	2,1010(17)	C1 ¹ –S1–C7	118,72(5)
Sb1–C7	2,104(2)	C11–O1–Sb1	124,01(10)
O1–C11	1,343(2)	O1–C11–C12	120,32(15)
F1–C12	1,349(2)	O1–C11–C16	122,93(17)
F2–C14	1,365(2)	F1–C12–C11	118,11(16)
Преобразования симметрии: ¹ 1–X, +Y, 3/2–Z			
2			
Sb1–O3	2,143(3)	O1–Sb1–O3	177,92(9)
Sb1–O1	2,149(3)	C11–Sb1–C21	142,94(14)
Sb1–C11	2,112(4)	C1–Sb1–C11	109,31(14)
Sb1–C21	2,114(4)	C1–Sb1–C21	107,75(14)
Sb1–C1	2,105(3)	C9–O3–Sb1	112,3(2)
O3–C9	1,296(5)	C7–O1–Sb1	111,1(2)
O1–C7	1,301(5)	C22–C21–Sb1	123,6(3)
F1–C8	1,316(6)	C26–C21–Sb1	115,6(3)
Sb1...O2	2,955(7)	C6–C1–Sb1	120,5(3)
Sb1...O4	2,985(7)	C2–C1–Sb1	120,4(3)
3			
Sb1–O3	2,143(3)	O4–Sb1–O6	172,81(5)
Sb1–O1	2,149(3)	C1–Sb1–C11	122,04(9)
Sb1–C11	2,112(4)	C21–Sb1–C11	121,28(8)
Sb1–C21	2,114(4)	C21–Sb1–C1	116,58(8)
Sb1–C1	2,105(3)	C30–O6–Sb1	118,89(12)
O3–C9	1,296(5)	C12–O2–C17	118,43(19)
O1–C7	1,301(5)	C2–O1–C7	119,0(2)
O2–C7	1,207(6)	F1–C32–C31	121,0(2)
Sb1...O2	2,955(7)	F1–C32–C33	116,3(3)
Sb1...O4	2,985(7)	C34–C35–F2	120,6(3)
Sb1...O1	3,070(8)	C36–C35–F2	116,3(3)

Окончание табл. 2

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Sb1...O2	3,161(9)	C22–C21–Sb1	121,94(15)
Sb1...O3	3,151(9)	O5–C37–O4	124,85(19)
4			
Sb1–O1	2,131(2)	O1–Sb1–O3	173,80(8)
Sb1–O3	2,114(2)	C1–Sb1–C21	145,58(12)
Sb1–C11	2,130(3)	C1–Sb1–C11	108,01(12)
Sb1–C1	2,119(3)	C11–Sb1–C21	106,38(12)
Sb1–C21	2,119(3)	C11–Sb1–O1	86,53(11)
F6–C17	1,286(6)	C1–Sb1–O1	90,46(11)
F4–C17	1,287(6)	O3–Sb1–C11	87,59(10)
F5–C17	1,324(6)	O3–Sb1–C1	89,48(10)
O3–C47	1,318(4)	O3–Sb1–C21	90,77(10)
O4–C47	1,222(4)	C21–Sb1–O1	92,78(10)
O1–C37	1,302(4)	F6–C17–F4	109,4(5)
O2–C37	1,227(4)	F6–C17–F5	104,1(4)
Sb1...O2	2,776(7)	F6–C17–C13	112,8(4)
Sb1...O4	2,780(8)		
5			
Sb1–O1	2,124(4)	O1–Sb1–O3	172,38(15)
Sb1–O3	2,094(4)	C11–Sb1–C1	129,5(2)
Sb1–C21	2,117(6)	C1–Sb1–C21	122,0(2)
Sb1–C11	2,107(6)	C11–Sb1–C21	108,4(2)
Sb1–C11	2,115(6)	O3–Sb1–C21	103,4(2)
Br3–C25	1,908(8)	O3–Sb1–C11	86,46(19)
Br2–C15	1,897(6)	O3–Sb1–C1	86,0(2)
Br1–C5	1,884(8)	C21–Sb1–O1	84,0(2)
O1–C37	1,301(6)	C1–Sb1–O1	91,5(2)
F1–C32	1,344(7)	C37–O1–Sb1	116,7(4)
O3–C47	1,302(7)	C47–O3–Sb1	116,2(4)
O7–C22	1,344(8)	C22–O7–C27	123,5(6)
O7–C27	1,381(9)	F2–C33–C34	120,0(6)
O6–C12	1,364(7)	F2–C33–C32	118,3(6)
O6–C17	1,401(8)	F1–C32–C31	122,2(5)
F2–C33	1,348(7)	F1–C32–C33	116,8(6)
O2–C37	1,227(7)	C2–C1–Sb1	121,5(5)
F4–C43	1,332(9)	C12–O6–C17	118,5(5)
F3–C42	1,351(7)	C6–C1–Sb1	117,6(4)
O4–C47	1,209(7)	C22–C21–Sb1	117,4(5)
Sb1...O2	3,041(6)	C26–C21–Sb1	122,0(4)
Sb1...O4	3,047(8)	C24–C25–Br3	120,4(6)
Sb1...O5	3,160(9)	C26–C25–Br3	119,0(6)
Sb1...O6	3,126(7)	O6–C12–C11	115,3(5)
Sb1...O7	3,037(6)	O6–C12–C13	125,4(6)

Обсуждение результатов

В настоящей работе изучены кристаллические и молекулярные структуры пяти производных пентавалентной сурьмы, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2$ (**1**) и $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{CHF}_2$ (**2**), $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5$ (**3**), $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**4**), $\text{Ar} = (2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$ (**5**), полученные по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и фенола или карбоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире [1–3].



$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4$ (**1**), $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{CHF}_2$ (**2**), $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5$ (**3**),

$\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**4**), $\text{Ar} = (2\text{-MeO})(5\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$ (**5**)

Полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в аренах и полярных органических растворителях и нерастворимые в алканах. Строение комплексов **1–5** определено с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Найдено, что атом сурьмы в молекулах **1** имеет тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода ароксидных лигандов в аксиальных положениях. Молекулы соединения **1** симметричны и содержат поворотную ось второго порядка, проходящую через атом сурьмы и атомы углерода арильного лиганда C(7) и C(10) соответственно (рис. 1). Значение аксиального угла OSbO в **1** [175,53(7)°] близко к идеальному (180°). Сумма экваториальных углов в **1** (122,57°, 118,72° и 118,72°) равна 360° в пределах погрешности эксперимента. Значения индивидуальных углов отличаются от теоретического на ~2°, что, возможно, обусловлено расположением арильных колец в экваториальной плоскости. Арильные кольца в экваториальной плоскости имеют пропеллерную конформацию, которая считается наиболее энергетически выгодной.

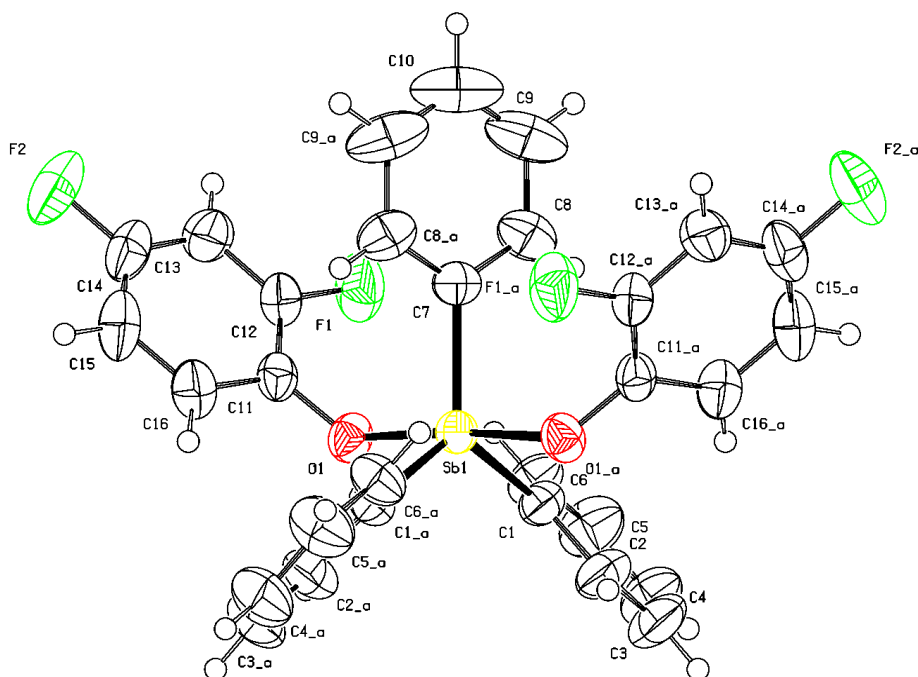


Рис. 1. Общий вид бис(2,4-дифторфенокси)трифенилсурьмы (**1**)

В молекулах **1** плоскости колец [C(1)–C(6)] и [C(1a)–C(6a)] составляют с экваториальной плоскостью [C₃] углы по 50,64° [для C(7)–C(10) аналогичное значение составляет 14,73°], что не обеспечивает возможность взаимодействия ароматических систем ароксидных лигандов с π -системами арильных колец в экваториальной плоскости ($\pi \cdots \pi$ -стекинг). Расстояния Sb–O (2,0644 и 2,0645 Å) близки к сумме ковалентных радиусов атомов партнеров (2,05 Å) [29], как и расстояния Sb–C (2,101–2,104 Å), незначительно отличающиеся от суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и углерода (2,15 Å [29]), что указывает на ковалентный характер указанных связей.

В тригонально-бипирамидальных молекулах дикарбоксилатов триарилсурьмы **2–5** (значения аксиальных углов OSbO изменяются в интервале 172,38°–177,92°) экваториальные положения занимают арильные группы (расстояния Sb–C составляют 2,105–2,130 Å), а аксиальные – атомы кислорода карбоксильных групп (длины связей Sb–O изменяются в интервале 2,094–2,149 Å) (рис. 2–5).

Известно, что в молекулах дикарбоксилатов триарилсурьмы присутствуют тесные внутримолекулярные контакты между атомом металла и карбонильными атомами кислорода карбоксильных групп [30], как и в полученных нами дикарбоксилатах триарилсурьмы [Sb $\cdots$ O=C 2,776(8)–3,164(9) Å], однако, если в кристаллах **2** и **4** карбоксильные группы располагаются друг напротив друга, при этом экваториальные углы CSbC неравноценны (107,75°, 109,31°, 142,94° для **2** и 106,38°, 108,01°, 145,58° для **4**, а короткие контакты Sb $\cdots$ O=C расположены внутри наибольшего экваториального угла), то для молекул **3** и **5** подобные контакты расположены внутри

разных экваториальных углов CSbC ($116,58^\circ$, $121,28^\circ$, $122,04^\circ$ для **3** и $108,4^\circ$, $122,0^\circ$, $129,5^\circ$ для **5**), которые мало отличаются от идеального значения 120° . Атомы кислорода метоксигрупп в соединениях **3** и **5** координированы на атом сурьмы (внутримолекулярные расстояния Sb...O составляют 3,070, 3,151, 3,161 Å для **3** и 3,037, 3,126, 3,160 Å для **5**), что не свидетельствует о влиянии природы заместителей R на внутримолекулярные контакты атома Sb с потенциальными координирующими центрами лигандов, окружающих центральный атом.

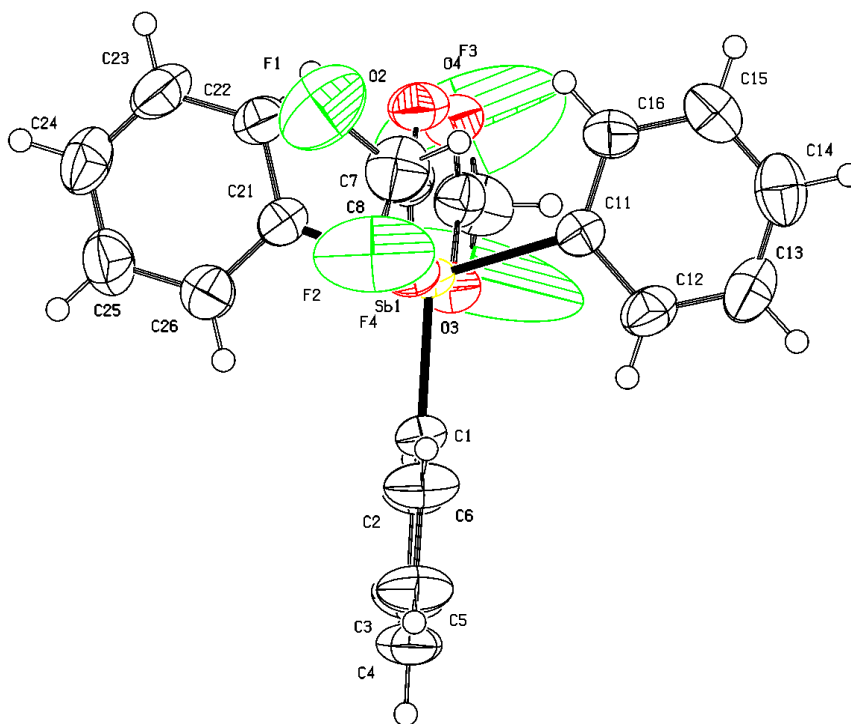


Рис. 2. Общий вид бис(2,4-дифторацетато)трифенилсурьмы (**2**)

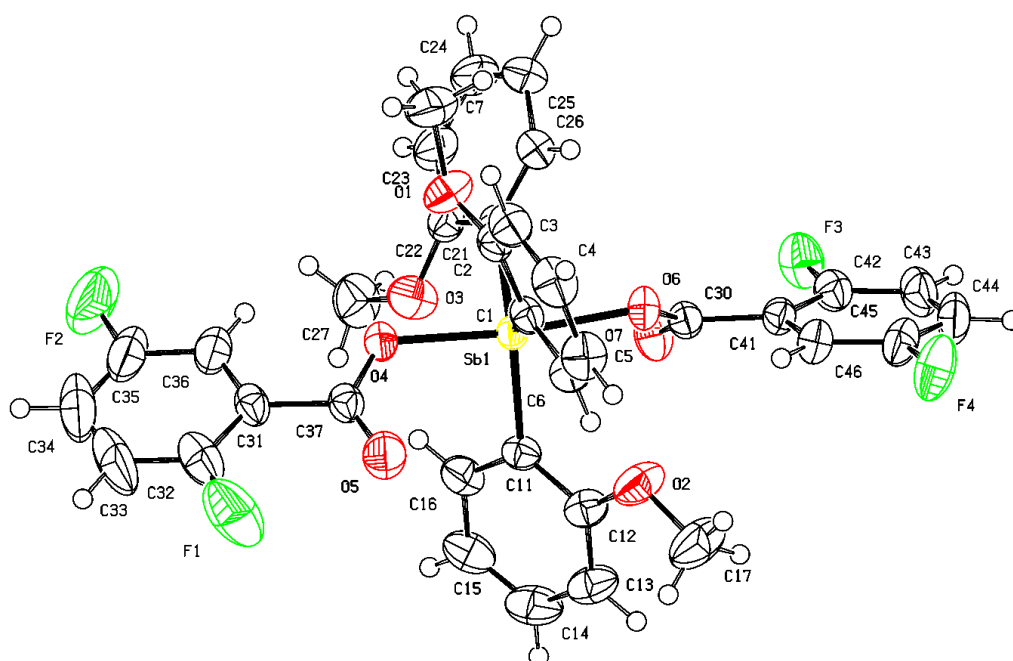


Рис. 3. Общий вид бис(2,5-дифторбензоато)трис[2-метоксифенил]сурьмы (**3**)

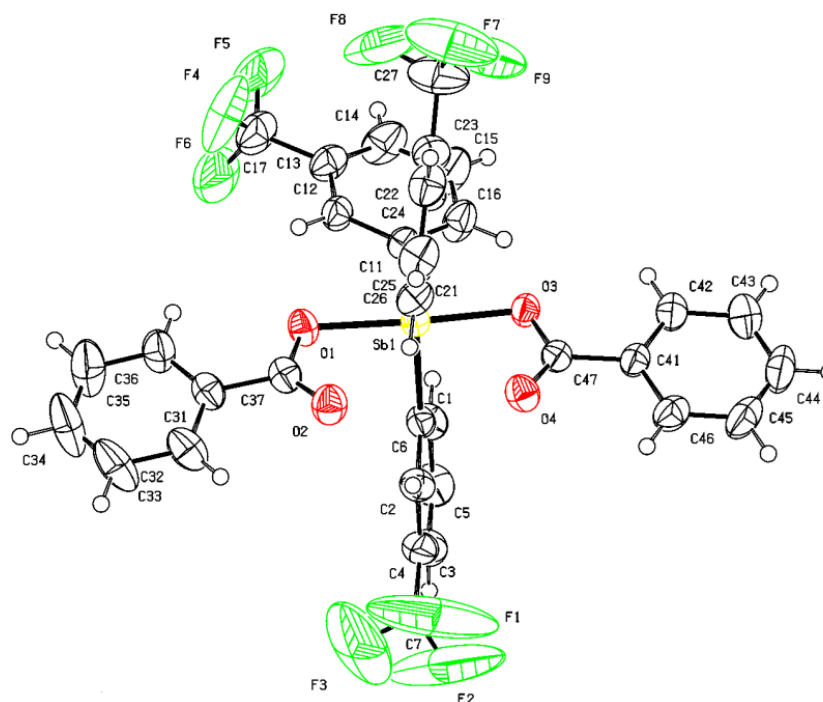


Рис. 4. Общий вид дибензоатотрис(3-трифторметилфенил)сурьмы (4)

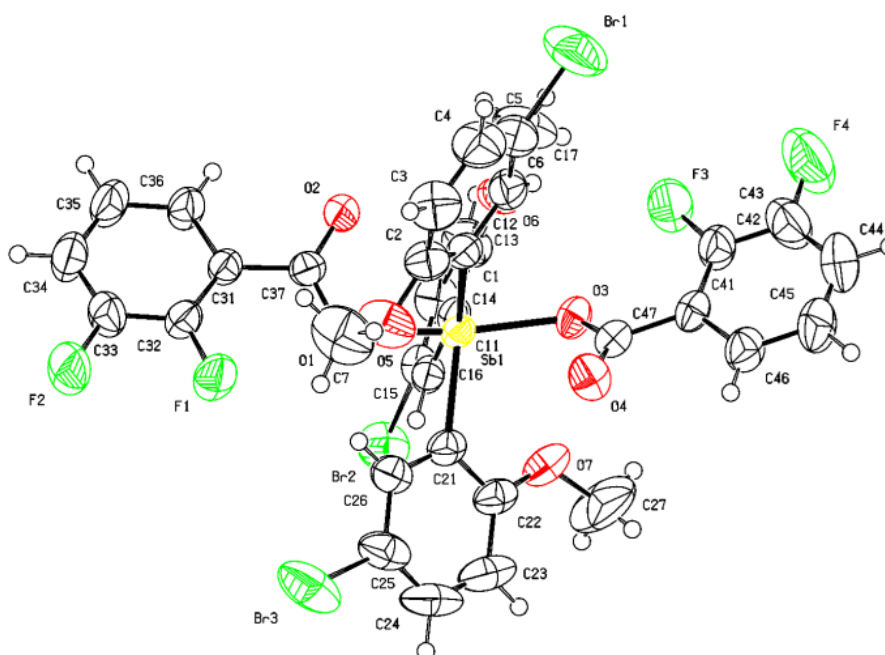


Рис. 5. Общий вид бис(2,3-дифторбензоато)трис[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы (5)

Заключение

В кристаллах полученных соединений атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Длины связей Sb–C и Sb–O близки к суммам ковалентных радиусов атомов-партнеров. Отметим координацию карбонильных атомов кислорода карбоксильных лигандов с центральным атомом металла в молекулах 2–5, когда расстояния Sb⋯O(=C) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров. В случае присутствия потенциальных координирующих центров в *ор*-

то-положениях арильных групп при атомах сурьмы, таких как атомы кислорода метоксигрупп (соединения **3** и **5**), имеет место их координация с центральным атомом, контакты которого $\text{Sb} \cdots \text{O}(\text{Me})$ также значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров. Наличие электроотрицательных атомов брома, наряду с метоксигруппами в арильных группах при атоме сурьмы (соединение **5**) практически не изменяет геометрических параметров молекул **5** по сравнению с комплексом **3**.

Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
2. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
3. Sharutin V.V. // Reviews and Advances in Chemistry. 2024, V. 14, No. 3, P. 1. DOI: 10.1134/S2634827624600282
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хайбуллина О.А. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 1446. DOI: 10.31857/S0044460X2109016X
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 358. DOI: 10.31857/S0044457X21030156
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 5. С. 293. DOI: 10.31857/S0132344X21050066
7. Шарутин В.В., Потемкин В.А., Ефремов А.Н. и др. // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2022. № 4. С. 707. EDN: KTJZZJ
8. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 3. С. 261. DOI: 10.26902/JSC_id88696
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // J. Fluorine Chem. 2020. V. 234. P. 109517. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109517
10. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 22. DOI: 10.31857/S0044457X20010031
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Слепухин П.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 7. С. 907. DOI: 10.31857/S0044457X20070193
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 9. С. 598. DOI: 10.31857/S0044460X21040156
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О., Фоминых А.С. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90, № 1. С. 136. DOI: 10.31857/S0044460X20010175
14. Гуцин А.В., Малеева А.И., Калистратова О.С., Хамалетдинова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem210101
15. Хайбуллина О.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 39. DOI: 10.14529/chem210104
16. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 26. DOI: 10.14529/chem220402
17. Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 91. DOI: 10.14529/chem210407
18. Белов В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 101. DOI: 10.14529/chem210408
19. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 120. DOI: 10.14529/chem210410
20. Лобанова Е.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 23. DOI: 10.14529/chem200203
21. Брегадзе В.И., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 43. DOI: 10.14529/chem230104
22. Белов В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 120. DOI: 10.14529/chem220213
23. Шарутин В.В., Морозецких М.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77. DOI: 10.14529/chem240208

24. Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627
25. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. Фторсодержащие дикарбоксилаты триарилсурьмы(V), обладающие противолейшманиозной активностью. Патент на изобретение RU 2816109 C1, 26.03.2024. Заявка от 25.05.2023.
26. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
27. 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.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
29. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.
30. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V). Челябинск.: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.

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 14 марта 2025 г.

The article was submitted 14 March 2025.