

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ И ПЕНТА(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ С БИФЕНИЛ-2,2'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ. РЕАКЦИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С БИФЕНИЛ-4,4'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ. СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ

Ю.О. Пупкова, О.К. Шарутина, В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием пентафенилсурьмы и пента(пара-толил)сурьмы с бифенил-2,2'-дикарбоновой кислотой (мольн. соотношение 2:1) в толуоле и бензоле синтезированы биядерные производные $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{SbPh}_4$ (1) и $\text{ToI}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{SbToI}_4 \cdot 2\text{PhH}$ (2) с выходами 70 и 73 % соответственно. Реакция пентафенилсурьмы с бифенил-4,4'-дикарбоновой кислотой в бензоле приводит к образованию $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SbPh}_4 \cdot 3\text{PhH}$ (3). Кристаллографические характеристики комплекса: (1) $[\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{Sb}_2]$, $M = 1100,50$; моноклинная сингония, пр. гр. Pn ; параметры ячейки: $a = 9,889(5) \text{ \AA}$, $b = 25,446(14) \text{ \AA}$, $c = 10,321(5) \text{ \AA}$; $\beta = 105,85(2)^\circ$, $V = 2498(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,463 \text{ г/см}^3$; $\mu = 1,130 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 1108,0$; обл. сбора по 2θ : $5,98\text{--}53,82^\circ$; всего отражений 25282; независимых отражений 9696 ($R_{\text{int}} = 0,0706$); $GOOF = 1,190$; R -фактор 0,0522]; (2) $[\text{C}_{82}\text{H}_{76}\text{O}_4\text{Sb}_2]$, $M = 5475,71$; моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$; параметры ячейки: $a = 12,009(7) \text{ \AA}$, $b = 30,69(2) \text{ \AA}$, $c = 19,374(11) \text{ \AA}$; $\beta = 93,57(2)^\circ$, $V = 7126(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч}} = 1,276 \text{ г/см}^3$; $\mu = 0,806 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 2808,0$; обл. сбора по 2θ : $5,72\text{--}54,34^\circ$; всего отражений 69807; независимых отражений 7887 ($R_{\text{int}} = 0,0708$); $GOOF = 1,048$; R -фактор 0,0422; (3) $\text{C}_{80}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{Sb}_2$, $M = 1334,85$; триклинная сингония, пр. гр. $R\text{-}1$; параметры ячейки: $a = 10,676(8) \text{ \AA}$, $b = 13,404(8) \text{ \AA}$, $c = 13,917(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 116,53(2)^\circ$, $\beta = 104,21(3)^\circ$, $\gamma = 97,60(2)^\circ$, $V = 1658,7(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,336 \text{ г/см}^3$; $\mu = 0,864 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 680,0$; обл. сбора по 2θ : $5,988\text{--}54,57^\circ$; всего отражений 35142; независимых отражений 7353 ($R_{\text{int}} = 0,0683$); $GOOF = 1,065$; R -фактор 0,0419]. Атомы сурьмы в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксильной группы в аксиальном положении.

Ключевые слова: пентафенилсурьма, пента(пара-толил)сурьма, бифенил-2,2'-дикарбоновая кислота, бифенил-4,4'-дикарбоновая кислота, деарилирование, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Пупкова Ю.О., Шарутина О.К., Шарутин В.В. Взаимодействие пентафенилсурьмы и пента(пара-толил)сурьмы с бифенил-2,2'-дикарбоновой кислотой. Реакция пентафенилсурьмы с бифенил-4,4'-дикарбоновой кислотой. Строение продуктов реакций // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 80–87. DOI: 10.14529/chem250307

Original article
DOI: 10.14529/chem250307

INTERACTION OF PENTAPHENYLANTIMONY AND PENTA(PARA-TOLYL)ANTIMONY WITH BIPHENYL-2,2'-DICARBOXYLIC ACID. REACTION OF PENTAPHENYLANTIMONY WITH BIPHENYL-4,4'-DICARBOXYLIC ACID. STRUCTURE OF REACTION PRODUCTS

Yu.O. Pupkova, O.K. Sharutina, V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. The interaction of pentaphenylantimony and penta(para-tolyl)antimony with biphenyl-2,2'-dicarboxylic acid (molar ratio 2:1) in toluene and benzene, led to synthesis of binuclear derivatives 4-

© Пупкова Ю.О., Шарутина О.К., Шарутин В.В., 2025.

$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{SbPh}_4$ (**1**) and $\text{ToI}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SbToI}_4 \cdot 2\text{PhH}$ (**2**), yielding 70 % and 73 %, respectively. The reaction of pentaphenylantimony with biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid in benzene produced $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SbPh}_4 \cdot 3\text{PhH}$ (**3**) (81%). Crystallographic characteristics of the complexes: (**1**) [$\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{Sb}_2$, $M = 1100.50$; monoclinic syngony, space group Pn ; cell parameters: $a = 9.889(5)$ Å, $b = 25.446(14)$ Å, $c = 10.321(5)$ Å; $\beta = 105.85(2)^\circ$, $V = 2498(2)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.463$ g/cm³; $\mu = 1.130$ mm⁻¹; $F(000) = 1108.0$; collection area by 2 θ : 5.98–53.82°; total reflections 25282; independent reflections 9696 ($R_{\text{int}} = 0.0706$); $GOOF = 1.190$; R -factor 0.0522]; (**2**) [$\text{C}_{82}\text{H}_{76}\text{O}_4\text{Sb}_2$, $M = 1368.93$; monoclinic syngony, space group $\text{C}2/c$; cell parameters: $a = 12.009(7)$ Å, $b = 30.69(2)$ Å, $c = 19.374(11)$ Å; $\beta = 93.57(2)^\circ$, $V = 7126(8)$ Å³, $Z = 1$; $\rho_{\text{calc}} = 1.276$ g/cm³; $\mu = 0.806$ mm⁻¹; $F(000) = 2808.0$; collection area by 2 θ : 5.72–54.34°; total reflections 69807; independent reflections 7887 ($R_{\text{int}} = 0.0708$); $GOOF = 1.048$; R -factor 0.0422]; (**3**) [$\text{C}_{80}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{Sb}_2$, $M = 1334.85$; triclinic syngony, space group $P-1$; cell parameters: $a = 10.676(8)$ Å, $b = 13.404(8)$ Å, $c = 13.917(9)$ Å; $\alpha = 116.53(2)^\circ$, $\beta = 104.21(3)^\circ$, $\gamma = 97.60(2)^\circ$, $V = 1658.7(19)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.336$ g/cm³; $\mu = 0.864$ mm⁻¹; $F(000) = 680.0$; collection area by 2 θ : 5.988–54.57°; total reflections 35142; independent reflections 7353 ($R_{\text{int}} = 0.0683$); $GOOF = 1.065$; R -factor 0.0419]. The antimony atoms in the complexes have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atom of the carboxyl group in the axial position.

Keywords: pentaphenylantimony, penta(пара-толил)antimony, biphenyl-2,2'-dicarboxylic acid, biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, dearylation, X-ray diffraction analysis

For citation: Pupkova Yu.O. Sharutina O.K., Sharutin V.V. Interaction of pentaphenylantimony and penta(пара-толил)antimony with biphenyl-2,2'-dicarboxylic acid. Reaction of pentaphenylantimony with biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid. Structure of reaction products. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 80–87. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250307

Введение

В основной части публикаций, посвященных вопросам практического использования органических соединений сурьмы, изучаются различные аспекты их биологической активности [1–6]. Специфичность свойств конкретного соединения обусловлена природой лигандов у центрального атома металла, синтез же новых органических производных сурьмы позволяет увеличить разнообразие соединений с полезными свойствами.

Известно, что большинство органических ОН-кислот дефенилируют пентафенилсурьму, образуя производные Ph_4SbX (X – остаток кислоты) [7–10]. Реакции пентаарилсурьмы с органическими соединениями, содержащими несколько реакционноспособных функциональных групп, представляют интерес, поскольку могут приводить к образованию комплексов сурьмы, в которых лиганд выполняет различные структурные функции. С другой стороны, для органических соединений, содержащих различные функциональные группы с подвижным атомом водорода, реакции с пентаарилсурьмой являются своеобразным показателем их активности в этих группах. Так, при взаимодействии пентафенилсурьмы с сульфосалициловой кислотой сначала происходит замещение атома водорода в сульфонатной группе, при избытке пентафенилсурьмы в реакцию вступает карбоксильная группа, а гидроксильная группа участия в реакции не принимает [11]. При взаимодействии пентафенилсурьмы с салициловой кислотой реагирует только карбоксильная группа [12], в то время как реакция пентафенилсурьмы с 4-гидроксibenзойной кислотой в толуоле в присутствии метоксида натрия протекает и по карбоксильной и по гидроксильной группам [13]. В реакции пентафенилсурьмы с 2,4-дигидроксibenзойной кислотой независимо от соотношения реагентов участвуют карбоксильная и пара-гидроксильная группы, образуя биядерный комплекс – 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоат тетрафенилсурьмы, в молекуле которого тригонально-бипирамидальная координация двух атомов сурьмы искажена в разной степени [14].

Настоящая работа посвящена изучению реакций пентафенилсурьмы и пента(пара-толил)сурьмы с бифенил-2,2'-дикарбоновой кислотой и пентафенилсурьмы с бифенил-4,4'-дикарбоновой кислотой и установлению особенностей строения полученных продуктов.

Экспериментальная часть

В работе использовали дикарбоновые кислоты производства фирмы Alfa Aesar. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с бифенил-2,2'-дикарбоновой кислотой. Смесь 0,25 г (0,5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,06 г (0,25 ммоль) бифенил-2,2'-дикарбоновой кислоты в 3 мл толуола помещали в стеклянную ампулу, запаивали и выдерживали при 100 °С 1 ч. После охлаждения и вскрытия ампулы прибавляли 1 мл октана, перемешивали и медленно концентрировали раствор до объема 1 мл. Образовавшиеся кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,19 г (70 %) бесцветных кристаллов **1** с т. пл. 242 °С. Найдено, %: С 67,48; Н 4,50. Для $C_{62}H_{48}O_4Sb_2$ вычислено, %: С 67,60; Н 4,36. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3049, 1637, 1584, 1554, 1479, 1435, 1184, 1061, 1022, 997, 853, 839, 762, 729, 690, 468, 454, 418.

Взаимодействие пента(пара-толил)сурьмы с бифенил-2,2'-дикарбоновой кислотой. Смесь 0,25 г (0,43 ммоль) пента(пара-толил)сурьмы и 0,05 г (0,215 ммоль) бифенил-2,2'-дикарбоновой кислоты в 5 мл бензола помещали в стеклянную ампулу, запаивали и выдерживали при 100 °С 1 ч. После охлаждения и вскрытия ампулы прибавляли 1 мл октана, перемешивали и медленно концентрировали раствор до объема 1 мл. Образовавшиеся кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,187 г (72 %) кристаллов **2** с т. пл. 195 °С (с разл.). Найдено, %: С 71,69; Н 5,68. Для $C_{82}H_{76}O_4Sb_2$ вычислено, %: С 71,88; Н 5,55. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3053, 3032, 3017, 2954, 2920, 2864, 1630, 1611, 1591, 1560, 1493, 1477, 1435, 1393, 1335, 1271, 1211, 1188, 1142, 1117, 1101, 1059, 1036, 1015, 955, 878, 835, 797, 764, 750, 708, 679, 656, 582, 569, 544, 525, 486, 440.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с бифенил-4,4'-дикарбоновой кислотой. Смесь 0,25 г (0,5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0,06 г (0,25 ммоль) бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты в 3 мл бензола помещали в стеклянную ампулу, запаивали и выдерживали при 100 °С 1 ч. После вскрытия ампулы прибавляли 1 мл октана, перемешивали и медленно концентрировали раствор до объема 1 мл. Образовавшиеся кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,27 г (81 %) бесцветных кристаллов **3** с т. пл. 242 °С. Найдено, %: С 71,68; Н 4,99. Для $C_{62}H_{48}O_4Sb_2$ вычислено, %: С 71,93; Н 4,94. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3049, 1637, 1584, 1554, 1479, 1435, 1184, 1061, 1022, 997, 853, 839, 762, 729, 690, 468, 454, 418.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках КВг в области 4000–400 cm^{-1} .

РСА кристаллов **1–3** 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 [15]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [16] и OLEX2 [17]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1975714 (**1**), № 2117977 (**2**), № 2119793 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

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

Параметр	1	2	3
Формула	$C_{62}H_{48}O_4Sb_2$	$C_{82}H_{76}O_4Sb_2$	$C_{80}H_{66}O_4Sb_2$
<i>M</i>	1100,50	1368,93	1334,62
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>Pn</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	9,889(5)	12,009(7)	10,676(8)
<i>b</i> , Å	25,446(14)	30,69(2)	13,403(8)
<i>c</i> , Å	10,321(5)	19,374(11)	13,917(9)
α , град	90,00	90,00	116,53(2)
β , град	105,85(2)	93,57(2)	104,21(3)
γ , град	90,00	90,00	97,60(2)
<i>V</i> , Å ³	2498(2)	7126(8)	1658,7(19)
<i>Z</i>	2	1	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,463	1,276	1,336

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3
μ , мм ⁻¹	1,130	0,806	0,864
$F(000)$	1108,0	2808,0	680,0
Размер кристалла, мм	0,33 × 0,14 × 0,03	0,38 × 0,21 × 0,11	0,42 × 0,18 × 0,16
Область сбора данных по 2θ , град	5,98–53,82	5,72–54,34	5,988–4,57
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12$, $-31 \leq k \leq 32$, $-12 \leq l \leq 12$	$-15 \leq h \leq 15$, $-39 \leq k \leq 39$, $-24 \leq l \leq 24$	$-13 \leq h \leq 13$, $-17 \leq k \leq 17$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	25282	69807	35142
Независимых отражений	9696	7887	7353
R_{int}	0,0706	0,0708	0,0683
Переменных уточнения	613	396	377
$GOOF$	1,190	1,048	1,065
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0522$, $wR_2 = 0,1083$	$R_1 = 0,0422$, $wR_2 = 0,1035$	$R_1 = 0,0419$, $wR_2 = 0,1061$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0772$, $wR_2 = 0,1218$	$R_1 = 0,0706$, $wR_2 = 0,1183$	$R_1 = 0,0607$, $wR_2 = 0,1204$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1,03/–2,69	0,90/–0,48	1,61/–1,17

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в соединениях 1–3

Связь	d , Å	Угол	ω , град
1			
Sb(1)–C(21)	2,110(8)	C(21)Sb(1)C(1)	113,1(3)
Sb(1)–C(1)	2,119(8)	C(21)Sb(1)C(11)	131,6(3)
Sb(1)–C(31)	2,173(8)	C(1)Sb(1)C(11)	112,1(3)
Sb(1)–O(1)	2,260(5)	C(31)Sb(1)O(1)	177,4(3)
Sb(1)–C(11)	2,139(8)	C(11)Sb(1)C(31)	84,3(4)
Sb(2)–O(3)	2,246(5)	C(21)Sb(1)C(31)	97,4(3)
Sb(2)–C(61)	2,130(8)	C(21)Sb(1)O(1)	84,3(3)
Sb(2)–C(71)	2,111(8)	C(1)Sb(1)C(31)	96,1(3)
Sb(2)–C(81)	2,156(8)	C(1)Sb(1)O(1)	85,1(3)
Sb(2)–C(91)	2,213(9)	C(21)Sb(1)C(31)	97,4(3)
O(1)–C(47)	1,285(9)	C(61)Sb(2)C(81)	110,9(3)
O(2)–C(47)	1,228(10)	C(71)Sb(2)C(61)	108,4(4)
O(3)–C(48)	1,312(10)	C(71)Sb(2)C(81)	137,9(4)
O(4)–C(48)	1,242(10)	C(91)Sb(2)O(3)	175,2(3)
Sb(1)···O(2)	3,048(12)	C(71)Sb(2)C(91)	93,3(4)
Sb(2)···O(4)	2,920(11)	C(81)Sb(2)O(3)	86,4(3)
2			
Sb(1)–O(1)	2,240(2)	C(21)Sb(1)O(1)	178,52(13)
Sb(1)–C(1)	2,111(3)	C(11)Sb(1)C(1)	116,61(13)
Sb(1)–C(11)	2,110(4)	C(31)Sb(1)C(1)	128,20(15)
Sb(1)–C(31)	2,104(4)	C(31)Sb(1)C(11)	112,81(14)
Sb(1)–C(21)	2,184(4)	C(1)Sb(1)O(1)	84,92(12)
O(1)–C(47)	1,292(4)	C(1)Sb(1)C(21)	94,81(14)
O(2)–C(47)	1,219(4)	C(11)Sb(1)O(1)	82,37(12)
Sb(1)···O(2)	3,168(9)	C(11)Sb(1)C(21)	96,46(15)
Преобразования симметрии: ^11-x , $+y$, $1/2-z$			
3			
Sb(1)–C(11)	2,118(4)	C(11)Sb(1)C(21)	120,78(14)
Sb(1)–O(1)	2,214(3)	C(11)Sb(1)C(1)	115,41(14)

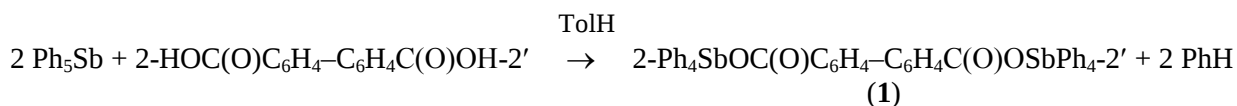
Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(1)–C(31)	2,174(3)	C(1)Sb(1)C(21)	120,76(14)
Sb(1)–C(21)	2,130(4)	C(31)Sb(1)O(1)	174,83(11)
Sb(1)–C(1)	2,120(4)	C(1)Sb(1)C(31)	94,49(14)
O(1)–C(47)	1,290(4)	C(11)Sb(1)O(1)	83,59(12)
O(2)–C(47)	1,216(5)	C(11)Sb(1)C(31)	96,92(14)
Sb(1)···O(2)	3,443(10)	C(21)Sb(1)C(31)	96,04(15)
Преобразования симметрии: $^13-x, 2-y, 2-z$; $^22-x, 2-y, 1-z$			

Обсуждение результатов

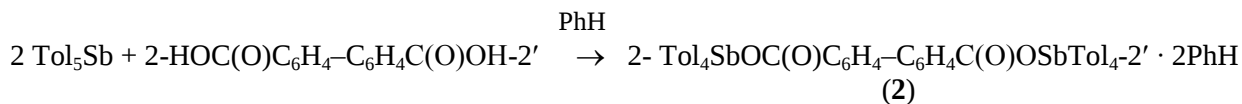
Известно, что при взаимодействии пентаарилсурьмы с монокарбоновыми кислотами образуются карбоксилаты тетраарилсурьмы, то есть происходит замещение атома водорода в карбоксильной группе на фрагмент Ar_4Sb [18]. Исследовано множество таких реакций и получено несколько десятков различных карбоксилатов тетраарилсурьмы.

Однако в настоящее время реакции пентаарилсурьмы с дикарбоновыми кислотами описаны только на нескольких примерах. Особенностью таких реакций является возможность замещения кислых атомов водорода на фрагмент Ar_4Sb как в одной [19–21], так и в двух карбоксильных группах [22, 23].

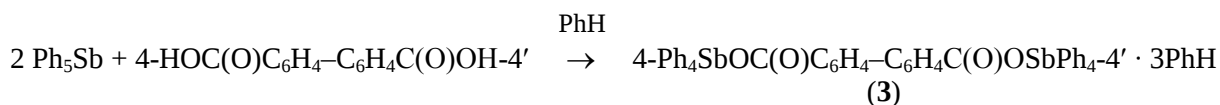
Мы нашли, что пентафенилсурьма реагирует с бифенил-2,2'-дикарбоновой кислотой (2:1 мольн.) в растворе толуола с образованием биядерного производного сурьмы **1**.



Показано, что взаимодействие пента(*пара*-толил)сурьмы с этой же кислотой в бензоле приводило к синтезу сольвата **2** с бензолом:



Мы показали, что единственным сурьмаорганическим продуктом реакции пентафенилсурьмы с бифенил-4,4'-дикарбоновой кислотой в бензоле являлся сольват **3**.



После завершения реакций, ход которой контролировали методом ТСХ, в реакционную смесь прибавляли октан и медленно концентрировали, при этом на стенках ампулы кристаллизовались прозрачные кристаллы.

В ИК-спектрах полученных карбоксилатов *бис*(тетраарилсурьмы) **1**, **2**, **3** присутствуют интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связи C=O : 1637, 1630, 1640 см^{-1} соответственно, при этом их положение смещено в область низкочастотных колебаний по сравнению со спектрами соответствующих кислот. Наличие фрагмента SbC_4 в полученных соединениях характеризуется присутствием в их ИК-спектрах полос поглощения при 454, 480, 460 см^{-1} , а наличие связей Sb-O подтверждается полосами поглощения при 468, 486, 465 см^{-1} , что соответствует литературным данным [24–26].

По данным РСА, атомы сурьмы в **1–3** характеризуются искаженной тригонально-бипирамидальной координацией (рис. 1–3).

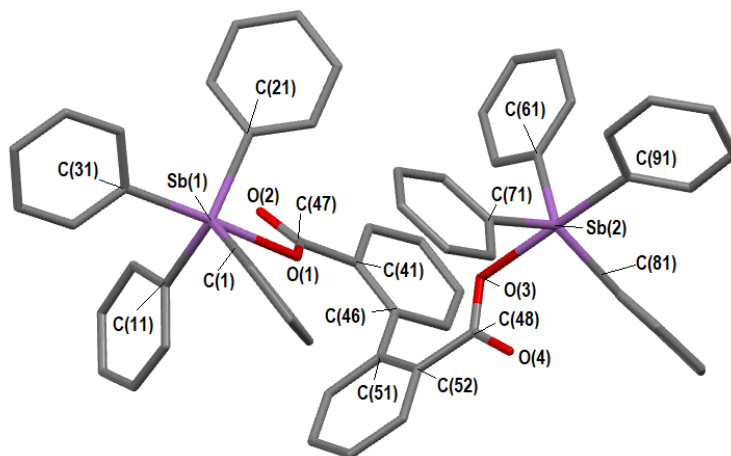


Рис. 2. Строение соединения 2
(сольватные молекулы бензола и атомы водорода не показаны)

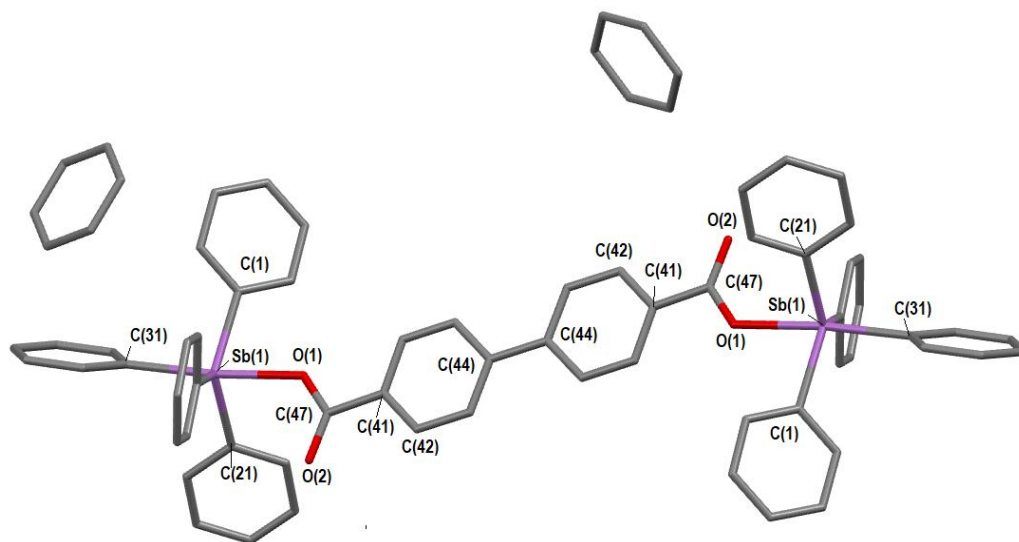


Рис. 3. Строение соединения 3 (атомы водорода не показаны)

Молекулы **2** и **3** имеют центр инверсии, который соответствует точке на середине связи C(42)–C(42') (**2**) или C(44)–C(44') (**3**). В молекуле **1** атомы Sb(1) и Sb(2) не эквивалентны. Аксиальные углы O(1)Sb(1)C(31), O(3)Sb(2)C(91) в **1**, O(1)Sb(1)C(21) в **2** и O(1)Sb(1)C(31) в **3** равны 177,4(3)°, 175,2(3)°; 178,52(13)° и 174,83(11)°. Суммы экваториальных углов CSbC составляют 356,81(3)°, 357,20(4)°; 357,62(15)° и 356,95(14)° в **1–3** соответственно. В **1** атомы Sb(1) и Sb(2) выходят из экваториальных плоскостей [C(1)C(11)C(21)] и [C(61)C(71)C(81)] соответственно на 0,219 и 0,198 Å, атом Sb(1) в **2** – из плоскости [C(1)C(11)C(21)] на 0,168 Å, в **3** – из плоскости [C(1)C(11)C(21)] на 0,215 Å, что приводит к искажению углов между экваториальными и аксиальными связями по сравнению с теоретическим значением 90° (в **1** углы O(1)Sb(1)C(1,11,21) равны 83,1(3)°–85,1(3)°, C(31)Sb(1)C(1,11,21) – 94,3(4)°–97,4(3)°; O(3)Sb(2)C(61,71,81) – 82,6(3)°–86,4(3)°, C(91)Sb(1)C(61,71,81) – 93,3(4)°–98,6(3)°; в **2** углы O(1)Sb(1)C(1,11,31) и C(21)Sb(1)C(1,11,31) составляют 82,37(12)°–87,06(13)° и 94,24(15)°–96,46(15)°, в **3** аналогичные углы равны 80,68(12)°–88,08(13)° и 94,49(14)°–96,92(14)°). В **1–3** аксиальные связи Sb–C длиннее экваториальных. Так, в **1** связь Sb(1)–C(31) равна 2,173(8) Å, а экваториальные связи Sb(1)–C(1,11,21) – 2,119(8), 2,139(8), 2,110(8), в другом фрагменте молекулы при атоме Sb(2) аналогичные связи имеют значения 2,213(9) Å и 2,111(8), 2,130(8), 2,156(8) Å. В **2** и **3** длины аксиальных связей Sb–C (2,184(4) Å и 2,174(3) Å) также превышают длины экваториальных связей [2,104(4), 2,110(4), 2,111(3) Å и 2,118(4), 2,120(4), 2,130(4) Å]. Расстояния Sb–O (2,260(5), 2,246(5) Å в **1**, 2,240(2) Å в **2**, 2,214(3) Å в **3**) значительно длиннее, чем сумма ковалентных радиусов атомов (2,15 Å [27]). Бидентатность карбоксилатных лигандов проявляется слабо, поскольку имеет место значительная асимметрия координации: внутримолекулярные расстояния, обусловленные дополнительными взаимодействиями Sb...O=C с карбонильным атомом кислорода, составляют 3,046(8), 2,920(5) Å (**1**), 3,168(3) Å (**2**), 3,443(4) Å (**3**). Углы между плоскостями ароматических колец в остатке бифенил-2,2'-дикарбоновой кислоты составляют 66,63° и 71,80° (в **1** и **2** соответственно); в молекулах **3** кольца бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты лежат в одной плоскости, при этом плоскость карбоксильной группы отклоняется от нее на угол 6,13°.

Выводы

Установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы и пента(*para*-толил)сурьмы с бифенил-2,2'-дикарбоновой кислотой (мольн. соотношение 2:1) в толуоле и бензоле приводит к образованию биядерных производных Ph₄SbOC(O)C₆H₄C₆H₄OC(O)SbPh₄ (**1**) и Tol₄SbOC(O)C₆H₄C₆H₄OC(O)SbTol₄ · 2PhH (**2**) с выходами 70% и 73% соответственно. Реакция пентафенилсурьмы с бифенил-4,4'-дикарбоновой кислотой в бензоле приводит к образованию Ph₄SbOC(O)C₆H₄C₆H₄SbPh₄ · 3PhH (**3**). Атомы сурьмы в комплексах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксильной группы в аксиальном положении. С учетом внутримолекулярной координации атома металла с карбонильным атомом кислорода координационное число атома сурьмы составляет 6.

Список источников

1. Li J.-S., Ma Y.-Q., Cui J.-R. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2001. V. 15, No. 7. P. 639. DOI: 10.1002/aoc.491.
2. Ma Y., Li J., Xuan Z. et al. // J. Organometal. Chem. 2001. V. 620, No. 2. P. 235. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00799-3.
3. Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2003. V. 17, No. 9. P. 662. DOI: 10.1002/aoc.491.
4. Artem'eva E.V., Duffin R., Munuganti S. et al. // J. Inorgan. Biochem. 2022. V. 234. 111864. DOI:10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
5. Artem'eva E.V., Duffin R., Munuganti S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. 115627. DOI:10.1016/j.poly.2021.115627
6. Mushtaq R., Raufa M.K., Bond M. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2016. V. 30. P. 465. DOI:10.1002/aoc.3456
7. Schmidbaur H., Mitschke K.H. // Angew. Chem. 1971. Bd. 83. P.149. DOI: 10.1002/ange.19710830414.

8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. et al. // J. Organometal. Chem. 2015. V. 798. P. 41. DOI:10.1016/j.jorganchem.2015.09.002
9. Галиуллина Д.Р., Ефремов А.Н. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 23. DOI: 10.14529/chem220303
10. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2021. Т. 13, №. 1. С. 47. DOI: 10.14529/chem210105
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513. EDN: ZPNXGO
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Т. 67, № 9. С. 1443. EDN: LELBCF
13. Quan L., Yin H., Cui J. et al. // J. Organometal. Chem. 2009. V. 694. P. 3683. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 4. С. 56. DOI: 10.14529/chem170409
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.
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. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
19. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 2. С. 247. DOI: 10.7868/S0044457X14020184
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Мельникова И.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082. DOI: 10.1007/bf01457791.
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. // J. Organometal. Chem. 1997. V. 536–537, № 1–2. P. 87. DOI: 10.1016/s0022-328x(96)06463-7.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 9. С. 559. DOI: 10.1134/S1070328414090073.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, №. 2. С. 2029. DOI: 10.1023/A:1023411228493.
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 494. P. 211. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029
25. Sharma P.K., Sharma R.K., Rai A.K. et al. // Main Group Metal Chemistry. 2011. V. 27, No. 1. P. 51. DOI: 10.1515/MGMC.2004.27.1.51
26. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
27. Batsanov S.S. // Inorganic Materials. 2001. V. 36, No. 9. P. 871. DOI: 10.1023/A:1011625728803

Пупкова Юлия Олеговна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: ulchik_7757@mail.ru

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

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 8 апреля 2025 г.

The article was submitted 8 April 2025.