

ОКИСЛЕНИЕ ТРИАРИЛСУРЬМЫ ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМИЛА В ПРИСУТСТВИИ 3-ФТОРФЕНИЛУКСУСНОЙ, 2,5-ДИФТОРБЕНЗОЙНОЙ И БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТ

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Окисление трифенилсурьмы, *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*[(2-метокси)(5-хлор)фенил]сурьмы гидропероксидом кумила в присутствии 3-фторфенилуксусной, 2,5-дифторбензойной и бензолсульфоновой кислот соответственно приводит после перекристаллизации целевых продуктов из смеси бензол–октан к образованию *бис*(3-фторфенилацетата) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3]_2$ (**1**), *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5]_2$ (**2**) и сольвата *бис*(бензолсульфоната) *трис*[(2-метокси)(5-хлор)фенил]сурьмы с бензолом $[(2\text{-MeO})(\text{Cl}-5)\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2 \cdot \text{PhH}$ (**3**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА кристаллы **1** [$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{F}_2\text{O}_4\text{Sb}$, M 659,30; сингония моноклинная, группа симметрии $C2/c$; параметры ячейки: $a = 22,732(16)$, $b = 10,204(5)$, $c = 17,248(11)$ Å; $\beta = 134,63(2)^\circ$; $V = 2847(3)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,538$ г/см³; $\mu = 1,020$ мм⁻¹; 2θ 6,548–56,998 град.; всего отражений 28613; независимых отражений 3605; число уточняемых параметров 188; $R_{\text{int}} = 0,0284$; $GOOF$ 1,072; $R_1 = 0,0263$, $wR_2 = 0,0718$; остаточная электронная плотность (max/min): 1,08/–0,77 е/Å³], **2** [$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{F}_7\text{O}_4\text{Sb}$, M 721,21; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 8,982(11)$, $b = 12,272(14)$, $c = 13,511(14)$ Å; $\alpha = 93,40(5)^\circ$, $\beta = 97,94(6)$ град., $\gamma = 103,65(5)^\circ$; $V = 1427(3)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,679$ г/см³; $\mu = 1,050$ мм⁻¹; 2θ 6,02–60,1 град.; всего отражений 84918; независимых отражений 84918; число уточняемых параметров 397; $R_{\text{int}} = 0,0542$; $GOOF$ 1,074; $R_1 = 0,0409$, $wR_2 = 0,1012$; остаточная электронная плотность (max/min): 1,24/–0,56 е/Å³], **3** [$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{O}_9\text{S}_2\text{Sb}$, M 938,88; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,234(11)$, $b = 15,272(11)$, $c = 15,425(12)$ Å; $\alpha = 118,34(2)^\circ$, $\beta = 102,55(4)^\circ$, $\gamma = 91,52(3)^\circ$; $V = 2047(3)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,523$ г/см³; $\mu = 1,024$ мм⁻¹; 2θ 6,06–55,168 град.; всего отражений 48370; независимых отражений 9408; число уточняемых параметров 486; $R_{\text{int}} = 0,0464$; $GOOF$ 1,038; $R_1 = 0,0328$, $wR_2 = 0,0767$; остаточная электронная плотность (max/min): 0,71/–0,72 е/Å³]. В тригонально-бипирамидальных молекулах с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях расстояния Sb–C составляют для **1** 2,070(3)–2,215(3) Å, для **2** 2,113(4)–2,121(4) Å и для **3** 2,103(3)–2,110(3) Å; валентные углы OSbO принимают значения 178,08(8)° (**1**), 174,87(8)° (**2**) и 176,96(7)° (**3**). Расстояния Sb–O в **3** (2,107(2) и 2,149(2) Å) сопоставимы с наблюдаемыми в **2** (2,104(3) и 2,128(3) Å) и значительно выше, чем в **1** (2,030(2) и 2,030(2) Å). Сольватная молекула бензола в **3** разупорядочена по двум положениям. Внутримолекулярные контакты Sb⋯O в **3** между центральным атомом металла и атомом кислорода сульфогруппы [3,289(5) и 3,312(6) Å] значительно больше, чем аналогичные расстояния в дикарбоксилатах **1** [2,847(5) и 2,847(5) Å] и **2** [2,867(5) и 2,995(6) Å] и не превышают сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2178727 (**1**), № 2055821 (**2**), № 2050627 (**3**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: триарилсурьма, гидропероксид кумила, 3-фторфенилуксусная, 2,5-дифторбензойная, бензолсульфоновая, кислота, синтез, *бис*(3-фторфенилацетат) трифенилсурьмы, *бис*(2,5-дифторбензоат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы, сольват, *бис*(бензолсульфонат) *трис*[(2-метокси)(5-хлор)фенил]сурьмы, бензол, особенности строения, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В. Окисление триарилсурьмы гидропероксидом кумила в присутствии 3-фторфенилуксусной, 2,5-дифторбензойной и бензолсульфоновой кислот // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 113–121. DOI: 10.14529/chem250311

OXIDATION OF TRIARYLANTIMONY BY CUMYL HYDROPEROXIDE IN THE PRESENCE OF 3-FLUOROPHENYLACETIC, 2,5-DIFLUOROBENZOIC, AND BENZENESULPHONIC ACIDS

V.V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. Oxidation of triphenylantimony, tris(3-fluorophenyl)antimony and tris[(2-methoxy)(5-chloro)phenyl]antimony by cumyl hydroperoxide in the presence of 3-fluorophenylacetic, 2,5-difluorobenzoic, and benzenesulfonic acids, respectively, led to the formation (after recrystallization of the target products from benzene) of triphenylantimony bis(3-fluorophenylacetate) $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3]_2$ (**1**), tris(3-fluorophenyl)antimony bis(2,5-difluorobenzoate) $[\text{FC}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5]_2$ (**2**) and a solvate of tris[(2-methoxy)(5-chloro)phenyl]antimony bis(benzenesulfonate) with benzene $[(2\text{-MeO})(\text{Cl-5})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2 \cdot \text{PhH}$ (**3**), the structures of which were established by X-ray diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data, crystals **1** [$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{F}_2\text{O}_4\text{Sb}$, $M = 659.30$; monoclinic syngony, symmetry group $C2/c$; cell parameters: $a = 22.732(16)$, $b = 10.204(5)$, $c = 17.248(11)$ Å; $\beta = 134.63(2)^\circ$; $V = 2847(3)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.538$ g/cm³; $\mu = 1.020$ mm⁻¹; 2θ 6.548–56.998 deg.; total reflections 28613; independent reflections 3605; number of refined parameters 188; $R_{\text{int}} = 0.0284$; GOOF 1.072; $R_1 = 0.0263$, $wR_2 = 0.0718$; residual electron density (max/min): 1.08/–0.77 e/Å³], **2** [$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{F}_7\text{O}_4\text{Sb}$, $M = 721.21$; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 8.982(11)$, $b = 12.272(14)$, $c = 13.511(14)$ Å; $\alpha = 93.40(5)^\circ$, $\beta = 97.94(6)^\circ$, $\gamma = 103.65(5)^\circ$; $V = 1427(3)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.679$ g/cm³; $\mu = 1.050$ mm⁻¹; 2θ 6.02–60.1 deg.; total reflections 84918; independent reflections 84918; number of refined parameters 397; $R_{\text{int}} = 0.0542$; GOOF 1.074; $R_1 = 0.0409$, $wR_2 = 0.1012$; residual electron density (max/min): 1.24/–0.56 e/Å³], **3** [$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{O}_9\text{S}_2\text{Sb}$, $M = 938.88$; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 10.234(11)$, $b = 15.272(11)$, $c = 15.425(12)$ Å; $\alpha = 118.34(2)^\circ$, $\beta = 102.55(4)^\circ$, $\gamma = 91.52(3)^\circ$; $V = 2047(3)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.523$ g/cm³; $\mu = 1.024$ mm⁻¹; 2θ 6.06–55.168 deg.; total reflections 48370; independent reflections 9408; number of refined parameters 486; $R_{\text{int}} = 0.0464$; GOOF 1.038; $R_1 = 0.0328$, $wR_2 = 0.0767$; residual electron density (max/min): 0.71/–0.72 e/Å³], consist of trigonal bipyramidal molecules with electronegative ligands in axial positions. The Sb–C distances are 2.070(3)–2.215(3) Å for **1**, the Sb–C bond lengths vary in the range 2.103(3)–2.110(3) Å for **3** and are lower than in **2**: 2.113(4)–2.121(4) Å; The OSbO bond angles are 178.08(8)° (**1**), 174.87(8)° (**2**) and 176.96(7)° (**3**). The Sb–O distances in **3** (2.107(2) and 2.149(2) Å) are comparable with those observed in **2** (2.104(3) and 2.128(3) Å) and are significantly higher than in **1** (2.030(2) and 2.030(2) Å). The benzene solvate molecule in **3** is disordered over two positions. The intramolecular Sb···O contacts in **3** between the central metal atom and the oxygen atom of the sulfo group [3.289(5) and 3.312(6) Å] are significantly larger than the similar distances in dicarboxylates **1** [2.847(5) and 2.847(5) Å] and **2** [2.867(5) and 2.995(6) Å] and do not exceed the sum of their van der Waals radii (3.7 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2178727 (**1**), No. 2055821 (**2**), No. 2050627 (**3**), depos-it@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: triarylantimony, cumyl hydroperoxide, 3-fluorophenylacetic acid, 2,5-difluorobenzoic acid, benzenesulfonic acid, synthesis, triphenylantimony bis(3-fluorophenylacetate), tris(3-fluorophenyl)antimony bis(2,5-difluorobenzoate), solvate, tris[(2-methoxy)(5-chloro)phenyl]antimony bis(benzenesulfonate), benzene, structural features, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V. Oxidation of triarylantimony by cumyl hydroperoxide in the presence of 3-fluorophenylacetic, 2,5-difluorobenzoic, and benzenesulfonic acids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 113–121 (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250311

Введение

Дикарбоксилаты триорганилсурьмы являются наиболее хорошо изученным, с точки зрения строения, классом органических соединений сурьмы. Среди структурно охарактеризованных со-

единений сурьмы общей формулы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$ преобладают фенильные производные с карбоксилатными лигандами разнообразного строения [1]. Анализ структурных дикарбоксилатов триарилсурьмы показал, что искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации их молекул в значительной степени определяется как природой карбоксилатных остатков, так и заместителей в арильных группах [1–13].

В настоящей работе окислением *трис*[(2-метокси)(5-хлор)фенил]сурьмы и *трис*[3-фторфенил]сурьмы гидропероксидом кумила в присутствии бензолсульфоновой и 2,5-дифторбензойной кислот соответственно получены (после перекристаллизации целевых продуктов из бензола) *бис*(3-фторфенилацетат) трифенилсурьмы (**1**), *бис*(2,5-дифторбензоат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы ($(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2$) (**2**) и сольват *бис*(бензолсульфоната) *трис*[(2-метокси)(5-хлор)фенил]сурьмы с бензолом $[(2\text{-MeO})(\text{Cl-5})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2 \cdot \text{PhH}$ (**3**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

Соединение **1** синтезировали из трифенилсурьмы, 3-фторфенилуксусной кислоты и гидропероксида кумола в растворе эфира (мольное соотношение исходных реагентов 1:2:1). После удаления растворителя и перекристаллизации целевого продукта из смеси бензол-октан (1:2 объем.) получали с выходом 89 % бесцветные кристаллы **1** с т. пл. 163 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3072, 3053, 2964, 2902, 1645, 1620, 1591, 1573, 1490, 1477, 1452, 1435, 1417, 1357, 1288, 1263, 1224, 1178, 1159, 1143, 1070, 1058, 1020, 997, 962, 935, 918, 898, 889, 867, 790, 765, 736, 694, 686, 626, 594, 538, 520, 455, 447. Найдено, %: С 62,01; Н 4,17. $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{F}_2\text{O}_4\text{Sb}$. Вычислено, %: С 61,93; Н 4,14.

Аналогично получали **2** (83 %) и **3** (89 %). Найдено для **2**, %: С 49,92; Н 3,73. $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Br}_3\text{F}_4\text{O}_7\text{Sb}$. Вычислено, %: С 49,85; Н 3,62. Найдено для **3**, %: С 53,19; Н 2,54. $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_9\text{S}_2\text{Sb}$. Вычислено, %: С 53,24; Н 2,50.

Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ.

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [14]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [15] и OLEX2 [16]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

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

Параметр	1	2	3
Формула	$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{F}_2\text{O}_4\text{Sb}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{F}_7\text{O}_4\text{Sb}$	$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{O}_9\text{S}_2\text{Sb}$
<i>M</i>	659,30	617,28	938,88
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	22,732(16)	8,982(11)	10,234(11)
<i>b</i> , Å	10,204(5)	12,272(14)	15,272(11)
<i>c</i> , Å	17,248(11)	13,511(14)	15,425(11)
α , град.	90,00	93,40(5)	118,34(2)
β , град.	134,63(2)	97,94(6)	102,55(4)
γ , град.	90,00	103,55(5)	91,52(3)
<i>V</i> , Å ³	2847(3)	1427(3)	2047(3)
<i>Z</i>	4	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,538	1,679	1,523
μ , мм ⁻¹	1,020	1,050	1,024
<i>F</i> (000)	1328,0	712,0	948,0
Размер кристалла (мм)	0,29 × 0,24 × 0,23	0,24 × 0,14 × 0,07	0,5 × 0,22 × 0,17
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,548–56,998	6,02–60,1	6,06–55,168

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3
Интервалы индексов отражений	$-30 \leq h \leq 30$, $-13 \leq k \leq 13$, $-23 \leq l \leq 22$	$-12 \leq h \leq 12$, $-17 \leq k \leq 17$, $-19 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 13$, $-19 \leq k \leq 19$, $-20 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	28613	84918	48370
Независимых отражений	3605	8322	94370
Переменных уточнения	188	397	486
GOOF	1,072	1,074	1,038
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0263$, $wR_2 = 0,0718$	$R_1 = 0,0409$, $wR_2 = 0,1012$	$R_1 = 0,0328$, $wR_2 = 0,0767$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0292$, $wR_2 = 0,0739$	$R_1 = 0,0625$, $wR_2 = 0,1110$	$R_1 = 0,0459$, $wR_2 = 0,0836$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{\AA}^3$	1,08/–0,77	1,24/–0,56	0,71/–0,72

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–3

Связь d , Å		Угол ω , град.	
1			
Sb(1)–O(1)	2,030(2)	O(1)Sb(1)O(1 ¹)	178,08(8)
Sb(1)–O(1 ¹)	2,030(2)	C(1)Sb(1)C(1 ¹)	149,84(12)
Sb(1)–C(1)	2,215(3)	C(11)Sb(1)C(1)	105,08(6)
Sb(1)–C(1 ¹)	2,215(3)	C(11)Sb(1)C(1 ¹)	105,08(6)
Sb(1)–C(11)	2,070(3)	C(28)O(1)Sb(1)	110,17(14)
O(1)–C(28)	1,301(3)	C(6)C(1)Sb(1)	118,46(17)
O(2)–C(28)	1,194(3)	C(2)C(1)Sb(1)	124,8(2)
F(1)–C(23)	1,376(4)	C(12)C(11)Sb(1)	122,72(13)
C(11)–C(12)	1,3797(13)	C(12 ¹)C(11)Sb(1)	122,72(13)
C(11)–C(12 ¹)	1,3797(13)	O(1)C(28)C(27)	112,6(2)
Sb(1)⋯O(2)	2,847(5)	O(2)C(28)O(1)	125,2(2)
Sb(1)⋯O(2 ¹)	2,847(5)	O(2)C(28)C(27)	122,2(2)
Преобразования симметрии: ¹ 1–x, +y, ¹ / ₂ –z			
2			
Sb(1)–O(1)	2,128(3)	O(3)Sb(1)O(1)	174,87(8)
Sb(1)–O(3)	2,104(3)	C(1)Sb(1)C(11)	109,78(14)
Sb(1)–C(1)	2,113(4)	C(1)Sb(1)C(21)	110,76(14)
Sb(1)–C(11)	2,120(3)	C(11)Sb(1)C(21)	139,45(13)
Sb(1)–C(21)	2,121(4)	C(37)O(1)Sb(1)	110,42(19)
O(1)–C(37)	1,308(4)	C(47)O(3)Sb(1)	115,2(2)
O(2)–C(37)	1,222(4)	O(3)Sb(1)C(1)	87,11(14)
O(3)–C(47)	1,303(4)	O(3)Sb(1)C(11)	91,44(13)
O(4)–C(47)	1,219(4)	O(3)Sb(1)C(21)	89,47(12)
C(3)–F(1)	1,370(6)	O(1)Sb(1)O(1)	87,78(14)
C(13)–F(2)	1,348(5)	C(21)Sb(1)O(1)	92,75(12)
Sb(1)⋯O(2)	2,867(5)	C(47)O(3)Sb(1)	115,2(2)
Sb(1)⋯O(4)	2,995(5)	O(2)C(37)O(1)	122,1(3)
3			
Sb(1)–O(4)	2,149(2)	O(7)Sb(1)O(4)	176,96(7)
Sb(1)–O(7)	2,107(2)	C(1)Sb(1)C(11)	122,36(11)
Sb(1)–C(11)	2,107(3)	C(21)Sb(1)C(11)	111,61(12)
Sb(1)–C(1)	2,110(3)	C(1)Sb(1)C(21)	125,84(11)
Sb(1)–C(21)	2,103(3)	O(4)S(1)C(31)	104,11(13)
S(1)–O(4)	1,514(2)	O(6)S(1)O(4)	109,37(14)
S(1)–O(6)	1,424(3)	O(6)S(1)O(5)	117,32(17)
S(1)–O(5)	1,434(2)	O(6)S(1)C(31)	107,17(15)

Окончание табл. 2

Связь d , Å		Угол ω , град.	
S(1)–C(31)	1,761(3)	O(5)S(1)O(4)	109,80(13)
S(2)–C(41)	1,766(3)	O(5)S(1)C(31)	108,22(15)
S(2)–O(8)	1,423(3)	O(7)S(2)C(41)	103,11(15)
S(2)–O(9)	1,433(3)	O(9)S(2)O(7)	109,57(14)
Sb(1)···O(9)	3,289(5)	O(9)S(2)C(41)	108,25(16)
Sb(1)···O(5)	3,312(5)	O(8)S(2)O(7)	109,35(17)

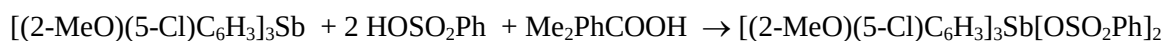
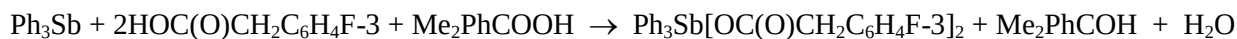
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1**, **2**, **3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2178727 (**1**), № 2055821 (**2**), (№ 2050627 (**3**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

В основе эффективного способа синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы лежит реакция окислительного присоединения, когда из триарильных соединений сурьмы, карбоновой кислоты и пероксида водорода получают арильные производные пентавалентной сурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$. Этим способом были получены *бис*(бромацетат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [17], *бис*(циклопропанкарбоксилат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [18], (*бис*(2-нитробензоат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [19], *бис*(хлорацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, *бис*-(бромацетат) *трис*-(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и *бис*(иодацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [20], *бис*(4-нитрофенилацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, *бис*(2-метоксибензоат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и *бис*(фенилпропионат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [21]. Отметим, что, несмотря на наличие двух карбоксильных групп в *орто*-фталевой кислоте, ее взаимодействие с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода протекает по классической схеме реакции окислительного присоединения с образованием $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$ [22].

Показано, что окислительное присоединение к триарилсурьме карбоновой кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила приводит к образованию с большими выходами *бис*(пропионата) трифенилсурьмы [23], *бис*(иодацетата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы и *бис*(пентафторбензоата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы [24], *бис*(1-адамантанкарбоксилата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы и *бис*(циклопропанкарбоксилата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы [25], *бис*(хлорацетата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы, *бис*(4-нитрофенилацетата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы и дибензоата *трис*(4-фторфенил)сурьмы [26], дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы [27,28], дибензоата три(*мета*-толил)сурьмы [29], *бис*(2-нитробензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы [30], *бис*(фенилпропионата) трифенилсурьмы [31], *бис*(4-оксибензоата) трифенилсурьмы [32], *бис*(3-фторфенилацетата), *бис*(пентафторбензоата) и *бис*(2,3-дифторбензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы [33]. Соединения сурьмы общей формулы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, содержащие в арильных лигандах при атоме сурьмы различные функциональные группы, изучены в меньшей степени, чем соответствующие фенильные производные, однако именно они проявляют противоопухолевую активность [34] и антилейшманиозные свойства [35], поэтому исследование синтеза и свойств подобных соединений представляется важной задачей. Несколько дисульфонов триарилсурьмы также получали подобным методом по реакции окислительного присоединения с использованием пероксида водорода или гидропероксида третичного бутила [36–39]. Отметим, что о подобных реакциях окислительного присоединения с использованием гидропероксида кумила ранее не сообщалось [12].

В продолжение изучения реакций окислительного присоединения были синтезированы и структурно охарактеризованы *бис*(3-фторфенилацетат) трифенилсурьмы (**1**), *бис*(2,5-дифторбензоат) *трис*(3-фторфенил)сурьмы (**2**) и сольват *бис*(бензолсульфоната) *трис*[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы с бензолом (**3**), которые содержат потенциальные координирующие центры в карбоксильных группах и арильных лигандах. Комплексы **1–3** синтезировали из триарилсурьмы, кислоты и гидропероксида кумола в эфире по нижеприведенным схемам, а целевые соединения после перекристаллизации из смеси бензол–октан выделяли в виде бесцветных кристаллических веществ, растворимых в ароматических углеводородах и нерастворимых в алканах.



Введение различных по типу заместителей разной природы в соединениях пятивалентной сурьмы могло оказывать влияние на их геометрические параметры и биологические свойства, поэтому в настоящей работе обсуждаются особенности строения полученных в работе производных сурьмы, изученных методом рентгеноструктурного анализа.

Найдено, что в молекулах **1–3** атомы сурьмы имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды (рис. 1–3).

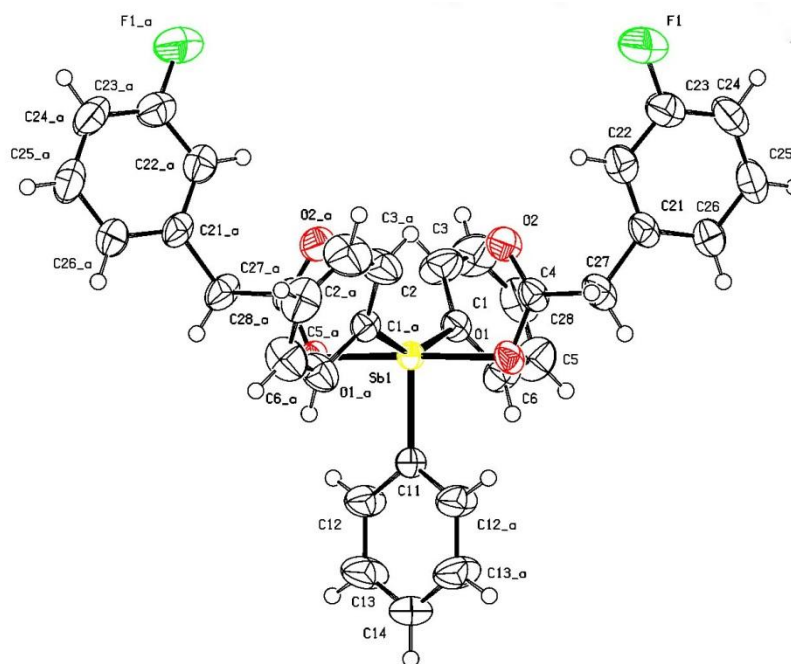


Рис. 1. Строение комплекса $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC(O)CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}]_2$ (**1**)

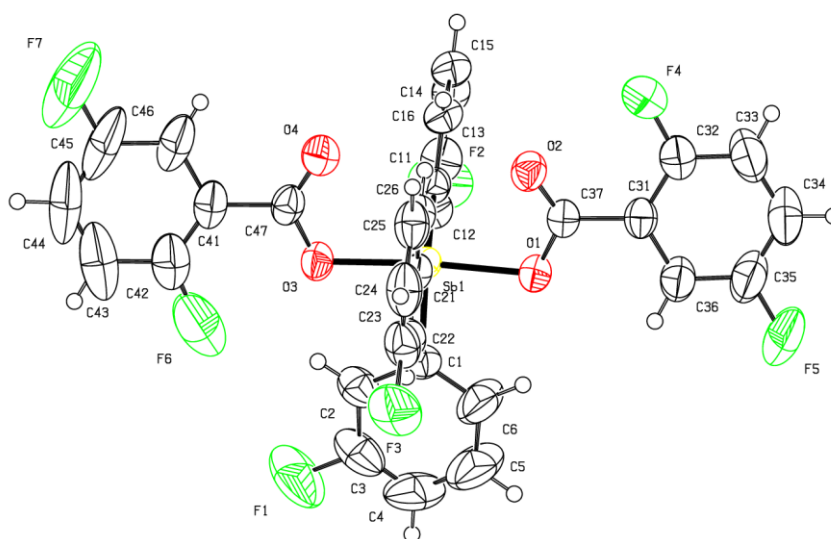


Рис. 2. Строение комплекса $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC(O)C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2$ (**2**)

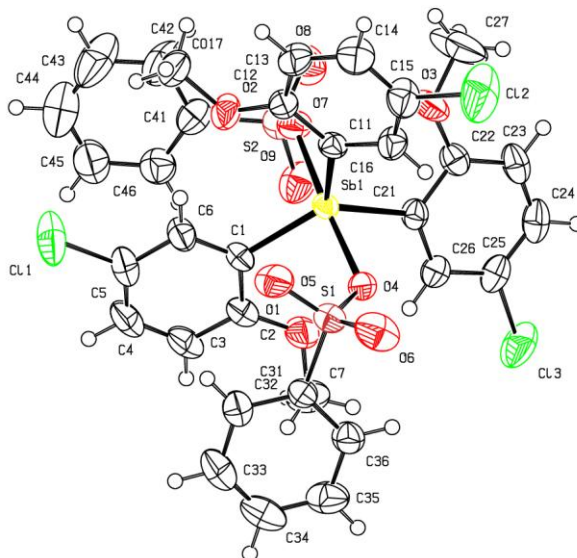


Рис. 3. Строение комплекса $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2 \cdot \text{PhH}$ (3)
(молекула сольватного бензола не показана)

Молекулы **1** – центросимметричны и содержат центр инверсии, совпадающий с атомом сурьмы, в кристалле **3** присутствуют сольватные молекулы бензола. В тригонально-бипирамидальных молекулах с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях расстояния Sb–C составляют для **1** 2,070(3)–2,215(3) Å, для **2** 2,113(4)–2,121(4) Å и для **3** 2,103(3)–2,110(3) Å; валентные углы OSbO принимают значения 178,08(8)° (**1**), 174,87(8)° (**2**) и 176,96(7)° (**3**). Расстояния Sb–O в **3** (2,107(2) и 2,149(2) Å) сопоставимы с наблюдаемыми в **2** (2,104(3) и 2,128(3) Å) и значительно выше, чем в **1** (2,030(2) и 2,030(2) Å). Сольватная молекула бензола в **3** разупорядочена по двум положениям. Внутримолекулярные контакты Sb...O в **3** между центральным атомом металла и атомом кислорода сульфогруппы [3,289(5) и 3,312(6) Å] значительно больше, чем аналогичные расстояния в дикарбоксилатах **1** [2,847(5) и 2,847(5) Å] и **2** [2,867(5) и 2,995(6) Å] и не превышают сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,7 Å [40]). Плоскости карбоксильных групп в **1** и **2** не компланарны (отклонения составляют 11,48 и 4,5° соответственно. С учетом контактов Sb...O координационное число центрального атома сурьмы увеличивается до 7, причем если карбонильные атомы кислорода в **1** и **2** находятся напротив максимального экваториального угла (149,84(12)° и 139,45(13)°), то в **3** атомы кислорода сульфогрупп – напротив двух максимальных экваториальных углов (122,36(11)° и 125,84(11)°).

Выводы

Окисление трифенилсурьмы, *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*[(2-метокси)(5-хлор)фенил]сурьмы гидропероксидом кумила в присутствии 3-фторфенилуксусной, 2,5-дифторбензойной и бензолсульфоновой кислот соответственно приводит после перекристаллизации целевых продуктов из смеси бензол–октан к образованию *бис*(3-фторфенилацетата) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3]_2$ (**1**), *бис*(2,5-дифторбензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}]_2$ (**2**) и сольвата *бис*(бензолсульфоната) *трис*[(2-метокси)(5-хлор)фенил]сурьмы с бензолом $[(2\text{-MeO})(\text{Cl}-5)\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2 \cdot \text{PhH}$ (**3**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Атомы сурьмы в молекулах **1–3** имеют искаженную тригонально-бипирамидальной конфигурацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Геометрические параметры комплексов несколько отличаются из-за различной природы заместителей при атоме металла; за счет невалентных взаимодействий $\text{Sb}\cdots\text{O}$ в молекулах **1–3** координационное число центрального атома повышается до 7.

Список источников

1. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.

2. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2011. № 33. С. 47. EDN: OJSELX
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536. EDN: PFLFSA
4. Шарутин В. В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
5. Шарутин В. В., Шарутина О. К., Пакурина А. П. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 5. С. 396. EDN: DLCCED
6. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636. EDN: XJJGAB
7. Шарутин В. В., Шарутина О. К., Пакурина А. П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 11. С. 843. EDN: OVBNEB
8. Шарутин В. В., Шарутина О. К., Пакурина А. П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 10. С. 750. EDN: OOFNQH
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 7. С. 1125. EDN: NYFYMV
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 10. С. 1646. EDN: PCVVYV
11. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 10. С. 782. EDN: OJHAOP
12. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
13. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
14. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.43.
15. 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.
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
17. Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bulanov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No 1. P. 22. DOI: 10.1134/S00360236200100
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Chagarova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82, No 10. P. 1665. DOI: 10.1134/S1070363212100064
19. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37, No. 10. P. 781. DOI: 10.1134/S1070328411090089
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84, No. 9. P. 1754. DOI: 10.1134/S1070363214090199
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 4. P. 326. DOI: 10.1134/S0036023614040202
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 9. P. 947. DOI: 10.1134/S0036023614090162
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40, No. 2. P. 109. DOI: 10.1134/S1070328414020109
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66, No. 4. P. 707. DOI: 10.1007/s11172-017-1796-6
25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61, No. 1. P. 43. DOI: 10.1134/S003602361601023X
26. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, No. 8. P. 1902. DOI: 10.1134/S107036321608020X
27. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V.44, No. 10. P. 635. DOI: 10.1134/S107032841810010X
28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62, No. 11. P. 1450. DOI: 10.1134/S003602361711016X

29. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kazakov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 10. P. 1115. DOI: 10.1134/S0036023614100167
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 164. DOI: 10.7868/S0044457X1802006X
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60, № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X15040236
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1182. DOI: 10.7868/S0044457X14090189
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Жеребцов Д.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 4. С. 223. DOI: 10.31857/S0132344X2204003X
34. Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. P. 39. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004
35. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627
36. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72, № 2. С. 249. EDN: ZUNZKO
37. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общей химии. 2003. Т. 73, Вып. 3. С. 380. EDN: OYTHWD
38. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 5. С. 314. DOI: 10.31857/S0132344X22050085
39. Шарутин В.В., Морозецких М.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77. DOI: 10.14529/chem240208
40. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG

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 20 марта 2025 г.
The article was submitted 20 March 2025.