

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(2-НИТРОБЕНЗОАТА) ТРИ-ПАРА-ТОЛИЛСУРЬМЫ

А.В. Гущин¹✉, В.Р. Вахитов¹, Л.А. Шаталин¹, В.В. Жидков², И.П. Гринишак²,
Ю.Б. Малышева¹, Н.В. Сомов¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

² Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия

✉ gushchin4@yandex.ru

Аннотация. Бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-2})_2$ впервые получен взаимодействием три-пара-толилсурьмы и орто-нитробензойной кислоты в присутствии пероксида водорода при комнатной температуре в растворе ТГФ или смеси эфира и изопропилового спирта в течение 1 суток в присутствии воздуха с выходом 76–89 %. Реакция три-пара-толилсурьмы с орто-нитробензойной кислотой может также протекать в отсутствие пероксида водорода в аргоне при комнатной температуре в течение 30 суток, при этом выход $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-2})_2$ достигает 80 %. Состав продукта подтвержден физико-химическими методами (РСА, ^1H , ^{13}C ЯМР, ИК). Атом сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды, в основании которой расположены три пара-толильные группы, сумма валентных углов $\text{C}^{15}\text{SbC}^{22}$, $\text{C}^{15}\text{SbC}^{29}$ и $\text{C}^{22}\text{SbC}^{29}$ равна 360° . В вершинах бипирамиды находятся карбоксилатные группы, валентный угол O^1SbO^3 составляет 173° . Значение структурного параметра τ , равное 0,64, свидетельствует о наличии некоторого вклада структуры тетрагональной монопирамиды. Атом металла имеет дополнительную координацию донорно-акцепторного типа с двумя карбонильными атомами кислорода. В ИК-спектре продукта разница значений $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ составляет 294 см^{-1} , это свидетельствует о том, что моодентатное связывание карбоксилатного остатка с атомом Sb превалирует над бидентатным.

Ключевые слова: три-пара-толилсурьма, 2-нитробензойная кислота, бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы, синтез, строение, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Благодарности. Авторы выражают благодарность аспирантам кафедры органической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского Воробьеву И.И., Боронину Е.Н., Запечаловой М.В. и Кудряшовой Е.С. за регистрацию спектров ЯМР.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект FSWR-2023-0025, синтез, ИК и ЯМР; проект FSWR-2023-0035, рентгеноструктурные исследования).

Для цитирования: Синтез и строение бис(2-нитробензоата) три-пара-толилсурьмы / А.В. Гущин, В.Р. Вахитов, Л.А. Шаталин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 16–23. DOI: 10.14529/chem250402

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRI-PARA-TOLYLANTIMONY BIS(2-NITROBENZOATE)

A.V. Gushchin¹, V.R. Vakhitov¹, L.A. Shatalin¹, V.V. Zhidkov², I.P. Grinishak²,
Yu.B. Malysheva¹, N.V. Somov¹

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

² Blagoveshchensk State Pedagogical University, Blagoveshchensk, Russia

✉ gushchin4@yandex.ru

Abstract. Tri-*para*-tolylantimony bis(2-nitrobenzoate) $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$ was first obtained by the reaction of tri-*para*-tolylantimony and *ortho*-nitrobenzoic acid in the presence of hydrogen peroxide at room temperature in a solution of THF or ether/isopropyl alcohol mixture for 1 day in the presence of air, yielding 76–89 %. The reaction of tri-*para*-tolylantimony with *ortho*-nitrobenzoic acid can also occur in the absence of hydrogen peroxide in argon at room temperature for 30 days, yielding $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$ up to 80 %. The composition of the product has been confirmed by X-ray diffraction, ^1H , ^{13}C NMR, IR spectroscopy. The antimony atom has distorted trigonal bipyramid coordination, at the base of which there are three tolyl groups, the sum of the $\text{C}^{15}\text{SbC}^{22}$, $\text{C}^{15}\text{SbC}^{29}$, and $\text{C}^{22}\text{SbC}^{29}$ valence angles is 360° . The vertices of the bipyramid contain carboxylate groups, and the O^1SbO^3 valence angle is 173° . The value of the structural parameter τ is 0.64, indicating the presence of some contribution from the structure of a tetragonal monopyramid. The metal atom has an additional coordination of the donor-acceptor type with two carbonyl oxygen atoms. In the IR spectrum of the product, the difference between the $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ values is 294 cm^{-1} , which indicates that the monodentate binding of the carboxylate groups to the Sb atom prevails over the bidentate one.

Keywords: tri-*para*-tolylantimony, 2-nitrobenzoic acid, tri-*para*-tolylantimony bis(2-nitrobenzoate), synthesis, structure, NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

Acknowledgments. We are grateful to I.I. Vorobyov, E.N. Boronin, M.V. Zapevalova, and E.S. Kudryashova, graduate students of the Department of Organic Chemistry at Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod for taking NMR spectra.

This study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the basic part of the State Assignment [project No. FSWR-2023-0025 (synthesis, IR and NMR) and FSWR-2023-0035 (X-ray diffraction studies)].

For citation: Gushchin A.V., Vakhitov V.R., Shatalin L.A., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Malysheva Yu.B., Somov N.V. Synthesis and structure of tri-*para*-tolylantimony bis(2-nitrobenzoate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):16–23. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250402

Памяти академика
Григория Алексеевича Разуваева
посвящается

Введение

Металлоорганические соединения Sb(V) широко применяются в различных областях науки [1, 2]. Дикарбоксилаты триарилсурьмы выступают в качестве эффективных арилирующих агентов в Pd-катализируемых процессах кросс-сочетаниях типа Хека [3–5], Хияма и Стилле [6], Сузуки [7, 8], Соногаширы [9], Мияуры [10] и Хирао [11] с целью образования новых связей C–C, B–C и P–C, позволяя проводить данные реакции в отсутствие основания. Соединения данного типа проявляют активность против паразитирующих простейших рода *Leishmania* [12]. Дикарбоксилатные производные Sb(V), способные к полимеризации, используются для получения металлосодержащих полимеров [13] и в качестве высокочувствительных УФ-резистов в фотолитографии [14]. Известны дикарбоксилаты три-*пара*-толилсурьмы с сильными нитрозамещенными ароматическими кислотами, такими как *мета*-нитробензойная [15] и *пара*-нитробензойная [16], однако нет сведений о производном *орто*-нитробензойной кислоты, что не позволяет проследить влияние положения нитрогруппы в ароматическом кольце на строение и свойства соответствующих дикарбоксилатов три-*пара*-толилсурьмы.

Целью данной работы являлось получение неизвестного ранее ди-*орто*-нитробензоата три-*пара*-толилсурьмы и изучение его состава и строения физико-химическими методами анализа.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$, полученного методом А, проводили в ННГУ на дифрактометре Rigaku XtaLab MM003 P200K (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, монохроматор MicroMax-003) при 100 К. Первичный фрагмент структуры найден методом двойного пространства в программных комплексах SHELX [17] и ShelXle [18]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении.

Для того же продукта, полученного методом Б и В, анализ проведен в ИНЭОС РАН на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (Mo K_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 120 К. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} . Атомы водорода локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS [19] и OLEX 2 [20].

ЯМР спектры регистрировали в ННГУ на спектрометре Agilent DD2 400 в CDCl_3 .

ИК-спектры $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$, полученного методом А, проводили в ННГУ на приборе IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr, приготовленных с помощью ручного гидравлического пресса ПГР-400. Для того же продукта, полученного методами Б и В, ИК спектры (KBr) регистрировали БГПУ на интерференционном ИК спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-2202 в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$.

Элементный анализ на водород, углерод для $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$, полученного методом Б, проводили в БГПУ на СНН-анализаторе Carlo Erba (модель 1106).

Определение температуры плавления осуществляли на приборе ПТП-М, Россия.

Бис(2-нитробензоат) три-*пара*-толилсурьмы, метод А, соединение 1а. К раствору 0,395 г $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ (1 ммоль) в 4 мл Et_2O добавляли 0,334 г *о*-нитробензойной кислоты (2 ммоль), раствор 0,108 г H_2O_2 , содержащий 31,5 % основного вещества (1 ммоль) и 8 мл *i*-PrOH. Раствор перемешивали в течение 5 мин и оставляли в темноте на 24 ч. Выпавшие бесцветные кристаллы отделяли фильтрованием, промывали изопропиловым спиртом, перекристаллизовывали из смеси CHCl_3 : петролейный эфир (1:4). Выход 76 %, т. пл. 182°C . ИК-спектр (ν , см^{-1} , таблетка KBr): 3094 (w), 3026 (w), 1658 (s, COO^{as}), 1533 (s, NO_2^{as}), 1442 (m), 1364 (s, COO^{s}), 1314 (s, NO_2^{s}), 1136 (m), 1073 (w), 862 (m), 836 (m), 802 (s), 779 (s), 736 (m), 702 (s), 646 (w), 586 (w), 565 (w), 489 (s), 444 (s). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 2,40 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 7,36 (d, $J = 8,02 \text{ Гц}$, 6H, *m*-Tol), 7,47 (m, 6H, Ar-H), 7,65 (m, 2H, Ar-H), 7,91 (d, $J = 8,13 \text{ Гц}$, 6H, *o*-Tol). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 21,72 (C^{a}), 123,30 (C^{b}), 129,90 (C^{c}), 130,43 (C^{d}), 130,62 (C^{m}), 130,88 (C^{j}), 132,12 (C^{h}), 132,37 (C^{e}), 133,90 (C^{d}), 142,08 (C^{b}), 149,11 (C^{i}), 167,58 (C^{f}). Структура бис(2-нитробензоате) три-*пара*-толилсурьмы и условное обозначение атомов углерода для отнесения сигналов в спектре ЯМР ^{13}C соединения 1а, полученном по методу А

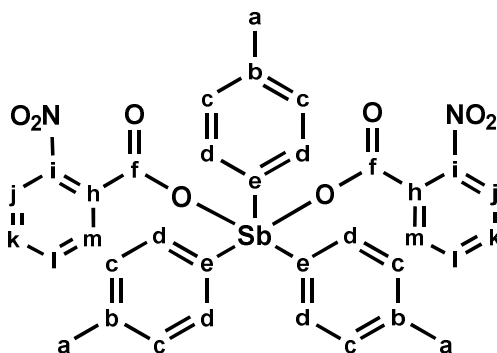


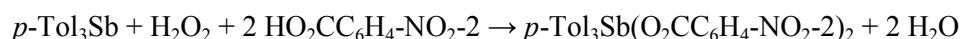
Рис. 1. Структура бис(2-нитробензоате) три-*пара*-толилсурьмы и условное обозначение атомов углерода для отнесения сигналов в спектре ЯМР ^{13}C соединения 1а, полученном по методу А

Бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы, метод Б, соединение 1b. К смеси 0,50 г *p*-Tol₃Sb (1,2 ммоль) и 0,42 г 2-нитробензойной кислоты (2,51 ммоль) в 30 мл ТГФ, приливали 0,136 г H₂O₂, содержащий 30 % основного вещества (1,2 ммоль), предварительно растворенных в 10 мл ТГФ при перемешивании. Смесь оставляли на 4 ч, после чего выливали на чашку Петри, упаривая при комнатной температуре. Твердый остаток промывали 10 мл ТГФ. Продукт подсушивали диэтиловым эфиром. Получали 0,82 г (89 %), т. пл. 182–184 °С. ИК-спектр, ν, см⁻¹ (KBr): 3096 (w), 3074 (w), 3063 (w), 2953 (w), 2922 (w), 2865 (w), 1656 (s), 1601 (m), 1576 (m), 1531 (s), 1490 (m), 1441 (m), 1365 (s), 1321 (s), 1298 (s), 1258 (m), 1206 (w), 1189 (m), 1142 (m), 1134 (m), 1118 (w), 1072 (m), 1035 (m), 1015 (m), 1010 (m), 994 (w), 964 (m), 890 (w), 862 (m), 831 (m), 802 (s), 795 (s), 778 (s), 730 (s), 701 (s), 646 (m), 585 (m), 562 (m), 486 (s). Элементный анализ. Найдено, %: С 55,30; Н 3,24. С₃₅H₂₉N₂O₈Sb. Вычислено, %: С 57,79; Н 3,99.

Бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы, метод В, соединение 1с. Смесь 0,50 г *p*-Tol₃Sb (1,27 ммоль) и 0,42 г 2-нитробензойной кислоты (2,51 ммоль) помещали в пальчиковый сосуд Шленка. В сосуд вносили 50 мл безводного диэтилового эфира в токе аргона. Прекращая подачу инертного газа, ампулу герметизировали. По прошествии одной недели невооруженным глазом отмечался рост кристаллов продукта на стенках сосуда. Спустя 30 дней вскрывали ампулу, эфирный раствор декантировали. Осадок промывали диэтиловым эфиром 5 раз по 10 мл, сушили на воздухе. Получали 0,74 г (80 %), т. пл. 182 °С. ИК спектр соединения 1с соответствовал ИК спектру соединения 1b, полученного методом Б.

Обсуждение результатов

Бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ впервые получен взаимодействием три-пара-толилсурьмы и орто-нитробензойной кислоты в присутствии пероксида водорода при комнатной температуре в растворе ТГФ или смеси эфира и изопропилового спирта в течение 1 суток в присутствии воздуха с выходом 76–89 %:



Показано, что реакция три-пара-толилсурьмы с орто-нитробензойной кислотой может также протекать в отсутствие пероксида водорода в аргоне при комнатной температуре в течение 30 суток, при этом выход *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ достигает 80 %. Факты подобного окислительно-восстановительного превращения триорганосурьмы(III) в дикарбоксилаты триорганосурьмы(V) в отсутствие окислителя неоднократно были зафиксированы с участием сильных кислот RCO₂H, R = CH₂Cl, CH₂Br, CH₂F, CCl₃, CF₃. Механизм такого превращения еще не изучен, хотя высказаны предположения о выделении водорода в таких процессах [21].

Для соединения 1a были выращены бесцветные монокристаллы размером 0,534×0,423×0,261 мм и был проведен их рентгеноструктурный анализ при 100К. По данным РСА валентный угол φ(O¹SbO³) имеет значение 173°, что близко к 180° и характерно для тригональной бипирамиды. Также характерной чертой тригонально-бипирамидальной конфигурации является тот факт, что сумма углов C¹⁵SbC²², C¹⁵SbC²⁹ и C²²SbC²⁹ в экваториальной плоскости равна 360° (табл. 1).

Таблица 1
Основные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град) в соединении 1a

Межатомные расстояния		Валентные углы			
Связь	d, Å	Угол	φ, град	Угол	φ, град
Sb–C ¹⁵	2,0987(14)	O ¹ SbO ³	173,07(4)	O ¹ SbC ²²	93,96(5)
Sb–C ²²	2,0948(14)	C ¹⁵ SbC ²²	110,91(5)	O ¹ SbC ²⁹	88,90(5)
Sb–C ²⁹	2,1026(14)	C ¹⁵ SbC ²⁹	114,36(5)	O ³ SbC ¹⁵	86,03(5)
Sb–O ¹	2,1145(10)	C ²² SbC ²⁹	134,72(5)	O ³ SbC ²²	90,50(5)
Sb–O ³	2,1196(10)	O ¹ C ¹ O ²	124,55(14)	O ³ SbC ²⁹	91,73(5)
N ¹ –O ⁵	1,2220(20)	O ³ C ⁸ O ⁴	124,43(13)	C ⁷ N ¹ O ⁵	118,71(15)
N ¹ –O ⁶	1,2230(20)	O ⁵ N ¹ O ⁶	124,67(16)	C ⁷ N ¹ O ⁶	116,50(15)
N ² –O ⁷	1,2300(20)	O ⁷ N ² O ⁸	124,70(16)	C ¹⁴ N ² O ⁷	117,37(13)
N ² –O ⁸	1,2221(19)	O ¹ SbC ¹⁵	87,42(5)	C ¹⁴ N ² O ⁸	117,83(15)

Данное металлоорганическое соединение описывается координационным числом, равным 5, следовательно, о способе координации атома металла можно судить, проанализировав структурный параметр τ [22], который определяется как $(\alpha - \beta)/60$, где α и β – величины двух наибольших углов между заместителями при атоме Sb ($\alpha > \beta$). Для идеальной тетрагональной пирамиды $\tau = 0$ ($\alpha = \beta$), а в случае идеальной тригональной бипирамиды $\tau = 1$ (аксиальный угол $\alpha = 180^\circ$, экваториальный $\beta = 120^\circ$). Для соединения **1a** параметр $\tau = 0.64$. В соответствии с этим, координационное окружение атома сурьмы в данном соединении описывается как промежуточное между тригонально-бипирамидальным и тетрагонально-пирамидальным (рис. 2). Для ди-*орто*-нитробензоата три-*пара*-толилсурьмы **1b**, полученного методом Б и изученного при 120К, параметр τ имеет аналогичное значение.

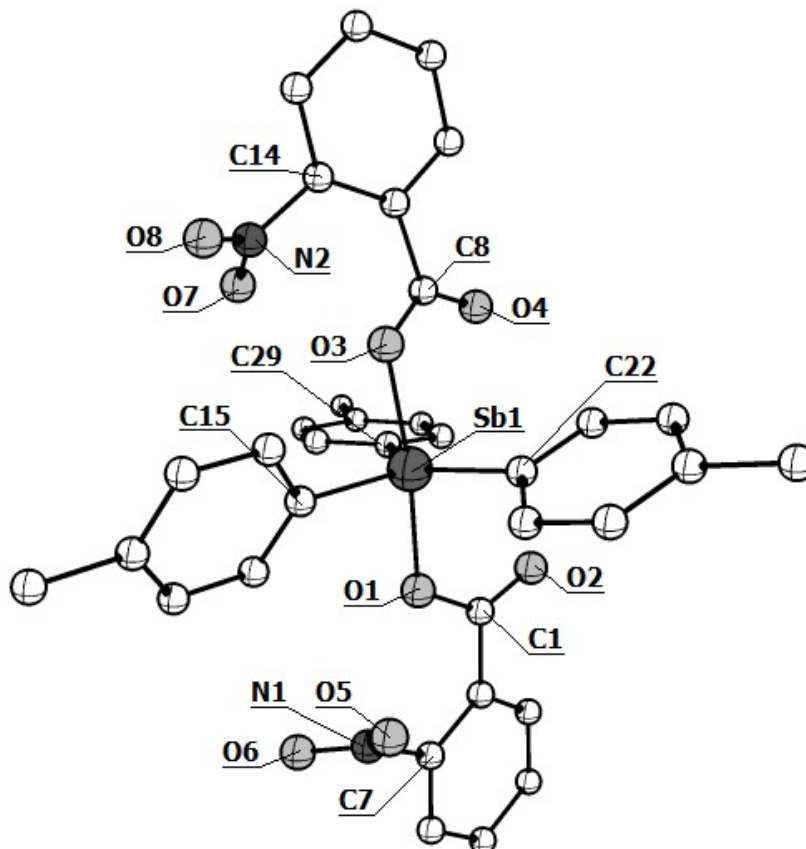


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения **1a** (атомы водорода опущены)

Центральный атом металла в комплексе **1a** связан не только с аксиальными атомами кислорода O^1 и O^3 (2,1145–2,1196 Å), но также имеет дополнительную донорно-акцепторную координацию с карбонильными кислородами O^2 и O^4 , находящими на более удаленном расстоянии (3,1310–3,1460 Å). Карбонильные атомы кислорода находятся в *цис*-позиции по отношению друг к другу, что приводит к дополнительным стерическим затруднениям и толильное кольцо при атоме C^{15} в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды является развернутым (см. рис. 2).

Кратные связи $C=O$ (1,2212–1,2225 Å) в карбоксилатных остатках соединения **1a** укорочены, а одинарные $C-O$ (1,3049–1,3064 Å) удлинены по сравнению с *орто*-нитробензойной кислотой, для которой длины данных связей равны 1,2239 и 1,2957 Å, соответственно [23].

Атом Sb расположен на значительном удалении от ближайшего атома кислорода нитрогруппы в соединении **1a** (4,282 Å), что свидетельствует об отсутствии координации нитрогруппы на атом металла. Эти данные аналогичны для *орто*-нитробензоата тетра-*пара*-толилсурьмы (4,695 Å [24]) и для ди-*орто*-нитробензоата **1b**, полученного в данной работе альтернативным методом синтеза (4,277 Å).

Подробные данные экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры соединений 1a и 1b

Параметр	Значение	
	1a	1b
Брутто-формула	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₈ Sb	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₈ Sb
CCDC	2430451	2451685
M	727,35	727,35
Сингония, Z	моноклинная, 4	моноклинная, 4
Пр. гр.	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
T, K	100,01(11)	120
a, Å	11,0529(2)	11,0469(17)
b, Å	10,9169(2)	10,9037(16)
c, Å	26,0121(4)	25,982(4)
α, °	90	90
β, °	102,1040(10)	102,096(2)
γ, °	90	90
V, Å ³	3068,93(9)	3060,1(8)
D _x , г·см ⁻³	1,574	1,579
μ, mm ⁻¹	0,957	0,959
F(000)	1472	1472
Размер кристалла, мм	0,534 × 0,423 × 0,261	0,31 × 0,18 × 0,12
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoKα, λ = 0,71073 Å / MicroMax-003 / ω-сканирование	Bruker SMART APEX II CCD / MoKα, λ = 0,71073 / графитовый монохроматор / ω-сканирование
Диапазон θ, °	2,652–30,508	3,2–54,2
Диапазон индексов	–15 ≤ h ≤ 15 –15 ≤ k ≤ 15 –37 ≤ l ≤ 37	–14 ≤ h ≤ 14 –13 ≤ k ≤ 13 –33 ≤ l ≤ 33
Измерено рефлексов, всего / независимых / R _{int}	77020 / 9350 / 0,0495	30126 / 6738 / 0,0789
Число уточняемых параметров	502	418
GOOF	1,087	1,036
R-факторы для F ² > 2 σ(F ²)	R ₁ = 0,0253 wR ₂ = 0,0624	R ₁ = 0,0614 wR ₂ = 0,1297
R-факторы для всех рефлексов	R ₁ = 0,0278, wR ₂ = 0,0635	R ₁ = 0,0836, wR ₂ = 0,1398

В спектре ¹H ЯМР полученного *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ в области слабого поля находятся характерные дублеты *орто*- (7,91 м. д.) и *мета*- (7,36 м. д.) протонов ароматического кольца толильных групп и мультиплеты (ароматических протонов нитрозамещенного бензольного кольца (7,47, 7,65 м. д.), а в области сильного поля – синглетный пик метильных протонов *пара*-толильных групп (2,40 м. д.).

В спектре ¹³C ЯМР синтезированного *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ наблюдались 12 сигналов, что совпадает с числом разных типов углеродных атомов в молекуле. Наиболее слабopольный сигнал 167,58 м. д. соответствует атому углерода карбоксильной группы, самый сильнопольный сигнал 21,72 м. д. соответствует метильному атому углерода толильного радикала. Остальные пики атомов углерода ароматических колец наблюдаются в узкой области 123,30–149,11 м. д. Отнесение всех сигналов ЯМР спектров *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ выполнено в соответствии с модельным спектром этого металлоорганического соединения, а также известным экспериментальным спектром *орто*-нитробензойной кислоты.

В ИК спектре *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ были сравнены симметричные и антисимметричные валентные колебания ν_s(COO) и ν_{as}(COO), поскольку они являются показателем для определения

характера связывания атома металла с карбоксилатным лигандом. Если разность значений волновых чисел этих колебаний $\Delta\nu(\text{COO})$ больше 200 см^{-1} , то характер связывания ближе к монодентатному, а если меньше – то к бидентатному [25]. Разница значений $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ составляет 294 см^{-1} , что свидетельствует о том, что монодентатное связывание карбоксилатного остатка с атомом Sb превалирует над бидентатным.

Заключение

Новое соединение бис(2-нитробензоат) три-*пара*-толилсурьмы $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-2})_2$ получено методом окислительного присоединения из три-*пара*-толилсурьмы, *орто*-нитробензойной кислоты и присутствии пероксида водорода при комнатной температуре в растворе ТГФ или смеси эфира и изопропилового спирта в течение суток в присутствии воздуха с выходом 76–89 %. Кроме этого, реакция три-*пара*-толилсурьмы с *орто*-нитробензойной кислотой может также протекать в отсутствие пероксида водорода в аргоне при комнатной температуре в течение 30-ти суток, при этом выход $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-2})_2$ достигает 80 %. Состав продукта подтвержден физико-химическими методами (РСА, ^1H , ^{13}C ЯМР, ИК). Атом сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды, в основании которой расположены три *пара*-толильные группы, в вершинах бипирамиды находятся карбоксилатные группы. В ИК-спектре продукта разница значений $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ составляет 294 см^{-1} , это свидетельствует о том, что монодентатное связывание карбоксилатного остатка с атомом Sb превалирует над бидентатным.

Список источников

1. Sharutin V.V. // Vestn. YuUrGU. Ser. Khim. 2024. V. 16, No. 1. P. 5. DOI: 10.14529/chem240101.
2. Sharutin V.V. // Rev. and Adv. in Chem. V. 2024. V. 14. P. 159. DOI: 10.1134/S2634827624600282.
3. Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A. // Russ. Chem. Bull. Int. Chem. 2001. V. 50. P. 1291. DOI: 10.1023/A:1014079428290.
4. Moiseev D.V., Gushchin A.V., Shavirin A.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 667. P. 176. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)02179-4.
5. Moiseev D.V., Morugova V.A., Gushchin A.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 731. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2003.11.025.
6. Kang S.K., Ryu H.C., Hong Y.T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2001. V. 7. P. 736. DOI: 10.1039/B007800J.
7. Yasuike S., Qin W., Sagawara Y. et al. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 721. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.10.163.
8. Qin W., Yasuike S., Kakusawa, N. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 109. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030.
9. Wang X., Qin W., Kakusawa N. et al. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50, No. 46. P. 6293. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.08.113.
10. Yasuike S., Dong Y., Kakusawa N. et al. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 765. P. 80. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.04.006.
11. Matsumura M., Dong Y., Kakusawa N. et al. // Chem. Pharm. Bull. 2015. V. 63. P. 130. DOI: 10.1248/cpb.c14-00727.
12. Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S., et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627.
13. Gushchin, A.V., Maleeva, A.I., Vakhitov, V.R. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93, No. 2. P. 2. DOI: 10.1134/S1070363223020093.
14. Manouras T., Argitis P. // Nanomaterials. 2020. V. 10, No. 8. P. 1593. DOI: 10.3390/nano10081593.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64, No. 1. P. 51. DOI: 10.1134/S0044457X19010197.
16. Saleem L., Altaf A.A., Badshah A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 474. P. 148. DOI: 10.1016/j.ica.2018.01.036.

17. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3.
18. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202.
19. Sheldrick G. M. // Acta Cryst. 2008. V. A64. P. 112.
20. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Freedman L.D., Doak G.O. // J. Organometal. Chem. 1995. V. 496, No. 2. P. 137. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05382-L
22. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J, et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. V. 7. P. 1349. DOI: 10.1039/DT9840001349.
23. Sakore T.D., Tavale S.S., Pant L.M. // Acta Cryst. 1967. V. 22. P. 720. DOI: 10.1107/S0365110X67001422.
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 905. DOI: 10.1134/S003602361707021X.
25. Silvestru C., Haiduc I., Tiekink E.R.T. et al. // Appl. Organomet. Chem. 1995. V. 9. P. 597. DOI: 10.1002/aoc.590090715.

Гущин Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, почетный работник высшего профессионального образования РФ, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: gushchin4@yandex.ru.

Вахитов Владислав Рустамович – инженер кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: cj2001@mail.ru, vakhitov@unn.ru.

Шаталин Лев Артемович – студент, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: levashatalin@gmail.com.

Жидков Владимир Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия. E-mail: jvlvl@mail.ru.

Гринишак Иван Петрович – кандидат химических наук, преподаватель кафедры химии, Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия. E-mail: grinishak_3@mail.ru.

Малышева Юлия Борисовна – кандидат химических наук, доцент, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: yu.b.malysheva@yandex.ru.

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru.

Статья поступила в редакцию 10 июня 2025 г.

The article was submitted 10 June 2025.