

РЕАКЦИИ ТРИС[(2-МЕТОКСИ)ФЕНИЛ]СУРЬМЫ С КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДА

В.В. Шарутин^{1✉}, Н.В. Сомов², О.К. Шарутина¹, М.Р. Бянкина¹,
В.В. Палилова¹, М.В. Кудряшов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с трифторуксусной и 3,4-диоксибензойной кислотами в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире синтезированы *бис*(трифторацетат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**1**) и сольват 4-карбоксикатехолата-*O,O'*-*трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (**2**) с выходами 99 и 97 % соответственно. По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с арильными заместителями в экваториальной плоскости и трифторацетатными лигандами в аксиальных положениях, при этом аксиальный угол CSbO составлял 171,54(5)°. Существенную структурную разупорядоченность проявляют трифторалкильные заместители, что проявляется в довольно высоких значениях тепловых параметров атомов фтора данных фрагментов. Относительно экваториального фрагмента Ar₃Sb ацилатные заместители имеют *цис*-ориентацию; экваториальные углы CSbC составляют 112,85(7)°, 119,10(7)° и 127,82(7)° при сумме 359,77°. Кроме того, в комплексе **1** присутствуют внутримолекулярные контакты атома металла с карбонильными атомами кислорода [Sb...O=C 3,447(6) и 3,475(7) Å] и атомами кислорода метоксигрупп [Sb...OMe 3,057(6)–3,164(7) Å]. Атомы сурьмы в комплексе **2** имеют координацию искаженной тетрагональной пирамиды с двумя арильными заместителями и двумя атомами кислорода катехолатного лиганда в экваториальной плоскости [Sb–C 2,1148(11), 2,1364(12) Å и Sb–O 2,0351(9), 2,0860(8) Å] и арильным лигандом в аксиальном положении [Sb–C_{акс} 2,1073(12) Å]. Взаимодействием *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолсульфоновой, 2-сульфобензойной и мезитиленсульфоновой кислотой в аналогичных условиях приводит к образованию *бис*(бензолсульфоната) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**3**) и аддуктов (2-МеОС₆Н₄)₃Sb · 3(2-МеОС₆Н₄)₃Sb=O · 2H₂O (**4**) и 2(2-МеОС₆Н₄)₃Sb · 6(2-МеОС₆Н₄)₃Sb=O · PhH (**5**). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1–5** депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2446111 (**1**), 2455807 (**2**), 2465816 (**3**), 2446130 (**4**), 2455883 (**5**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

Ключевые слова: *трис*(2-метоксифенил)сурьма, реакция, трифторуксусная, 3,4-диоксибензойная, бензолсульфоновая, 2-сульфобензойная, мезитиленсульфоновая, кислота, *трет*-бутилгидропероксид, продукт, строение, рентгеноструктурный анализ.

Благодарности. Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания № FSWR-2023-0035 Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Реакции *трис*[(2-метоксифенил)сурьмы] с кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида / В.В. Шарутин, Н.В. Сомов, О.К. Шарутина и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 24–34. DOI: 10.14529/chem250403

REACTIONS OF *TRIS*[(2-METHOXY)PHENYL]ANTIMONY WITH ACIDS IN THE PRESENCE OF *TERT*-BUTYLHYDROPEROXIDE

V.V. Sharutin¹✉, N.V. Somov², O.K. Sharutina¹, M.R. Byankina¹,
V.V. Palilova¹, M.V. Kudryashov²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation.

² Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. In the reaction of *tris*(2-methoxyphenyl)antimony with trifluoroacetic and 3,4-dihydroxybenzoic acids in ether in the presence of *tert*-butylhydroperoxide in ether, *tris*(2-methoxyphenyl)antimony *bis*(trifluoroacetate) (**1**) and 4-carboxycatechol-*O,O'*-*tris*(2-methoxyphenyl)antimony solvate with benzene (**2**) were synthesized, yielding 99% and 97%, respectively. According to X-ray structural analysis, the antimony atoms in complex **1** have a distorted trigonal bipyramidal coordination with the aryl substituents in the equatorial plane and the trifluoroacetate ligands in axial positions, with the CSbO axial angle being 171.54(5)°. Trifluoroalkyl substituents exhibit significant structural disorder, which is manifested in rather high values of thermal parameters of the fluorine atoms of these fragments. Relative to the Ar₃Sb equatorial fragment, acylate substituents have a *cis*-orientation; the CSbC equatorial angles are 112.85(7)°, 119.10(7)° and 127.82(7)° with a sum of 359.77°. In addition, complex **1** contains intramolecular contacts of the metal atom with the carbonyl oxygen atoms [Sb...O=C 3.447(6) and 3.475(7) Å] and oxygen atoms of the methoxy groups [Sb...OMe 3.057(6)–3.164(7) Å]. The antimony atoms in complex **2** have coordination of a distorted tetragonal pyramid with two aryl substituents and two oxygen atoms of the catecholate ligand in the equatorial plane [Sb-C 2.1148(11), 2.1364(12) Å, and Sb-O 2.0351(9), 2.0860(8) Å] and the aryl ligand in the axial position [Sb-C_{ax} 2.1073(12) Å]. The interaction of *tris*(2-methoxyphenyl)antimony with 2-sulfobenzoic and mesitylenesulfonic acids under similar conditions leads to formation of adducts (2-MeOC₆H₄)₃Sb · 3(2-MeOC₆H₄)₃Sb=O · 2H₂O (**3**) and 2(2-MeOC₆H₄)₃Sb · 6(2-MeOC₆H₄)₃Sb=O · PhH (**4**). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and valence angles of compounds **1–4** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre [CCDC 2446111 (**1**), 2455807 (**2**), 2465816 (**3**), 2446130 (**4**), 2455883 (**5**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

Keywords: *tris*(2-methoxyphenyl)antimony, reaction, trifluoroacetic, 3,4-dioxybenzoic, benzenesulfonic, 2-sulfobenzoic, mesitylenesulfonic, acid, *tert*-butylhydroperoxide, product, structure, X-ray diffraction analysis.

Acknowledgments. X-ray structural studies were carried out within the context of State assignment No. FSWR-2023-0035 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

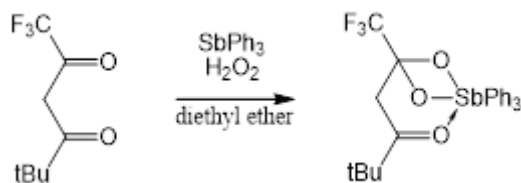
For citation: Sharutin V.V., Somov N.V., Sharutina O.K., Byankina M.R., Palilova V.V., Kudryashov M.V. Reactions of *tris*[(2-methoxy)phenyl]antimony with acids in the presence of *tert*-butylhydroperoxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):24–34. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250403

Введение

Известно, что органические соединения сурьмы применяются в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, в тонком органическом синтезе и др. Одними из наиболее исследованных сурьмаорганических соединений являются дикарбоксилаты триарилсурьмы, которые получают, как правило, по схеме реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы, кислоты HX и пероксида [1]. Указанная реакция впервые была осуществлена на примере синтеза диацетата трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, уксусной кислоты и пероксида водорода [2]. Именно по этой схеме были синтезированы дикротонат трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂ [3], *бис*-(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы [4], *бис*-(бромацетат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [5], *бис*-(2-нитробензоат) трифенилсурьмы [6], *бис*-(1-адамантанкарбоксилат) три-*м*-толилсурьмы [7], *бис*-(фенилкарборанилкарбоксилат) три-*п*-толилсурьмы [8], *бис*-(2-метилкарборанилкарбоксилат) трифенилсурьмы [9], *бис*-(2-

метоксибензоат) трифенилсурьмы [10], *бис*-(циклопропанкарбоксилат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [11].

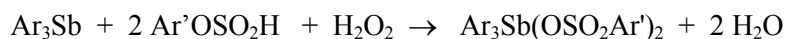
Органические кислоты иного строения в присутствии окислителя реагируют с трифенилсурьмой с образованием весьма неожиданных соединений. Так, взаимодействие трифенилсурьмы с 6,6,6-трифтор-2,2-диметилгександионом-3,5 в присутствии пероксида водорода в эфире приводит к образованию (6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолато)трифенилсурьмы, атом Sb в которой имеет искаженную октаэдрическую координацию [12].



<https://elibrary.ru/item.asp?id=11533028>

Показано, что полифункциональная 3,4-дигидроксibenзойная кислота реагирует с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода в растворе диэтилового эфира как дигидроксibenзол, при этом продуктом реакции являлся тетраядерный макроцикл: *тетраakis*(μ_2 -4-карбоксипирокатехолато-О,О'О'')-*тетраakis*[трифенилсурьма(V)] [13].

Эффективное получение дисульфонов триарилсурьмы этим способом впервые осуществлено и для простейших органосульфоновых кислот. Показано, что из триарилсурьмы, аренсульфоновой кислоты и пероксида водорода (молярное соотношение 1:2:1) в растворе эфира образуются с высоким выходом дисульфонаты триарилсурьмы [14].



Полученные *бис*(аренсульфонаты) триарилсурьмы являются кристаллическими веществами с четкими температурами плавления, хорошо растворимыми в полярных растворителях. Однако увеличение объема аренсульфонатного лиганда приводило к значительному понижению выхода целевого продукта [15]. В меньшей степени изучены подобные реакции окислительного присоединения с участием аренсульфоновых кислот и триарилсурьмы, содержащей различные функциональные группы в арильных заместителях [16–21].

По аналогичной реакции не удалось получить из трифенилстибина, пероксида водорода и фенилметансульфоновой кислоты *бис*(фенилметансульфонат) трифенилсурьмы [22]. В этом случае из реакционной смеси было выделено, независимо от соотношения исходных реагентов, сурьмаорганическое соединение, хорошо растворимое в ароматических углеводородах. Было установлено, что наибольший выход этого комплекса наблюдался при молярном соотношении исходных реагентов 1:1:1. По данным РСА полученный комплекс имеет структуру цвиттер-иона. Очевидно, что схема реакции окислительного присоединения изменялась из-за наличия в молекуле фенилметансульфоновой кислоты двух подвижных атомов водорода вместо одного, присутствующего в молекулах аренсульфоновых кислот.

С целью расширения экспериментального материала по данному направлению в настоящей работе изучены реакции *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с трифторуксусной, 3,4-диоксибензойной, бензолсульфоновой, 2-сульфобензойной и мезитиленсульфоновой кислотами в присутствии *трет*бутилгидропероксида и изучено строение образующихся комплексов методом РСА.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

В работе использовали кислоты производства фирмы «Alfa Aesar».

Синтез *бис*(трифторацетата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (1). В 25 мл тетрагидрофурана растворяли 0,1 г (0,23 ммоль) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы и 0,052 г (0,45 ммоль) трифторуксусной кислоты, к полученной смеси прибавляли 0,040 г 50%-ного раствора (0,23 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов до испаре-

ния растворителя. Получили 0,150 г (99 %) бесцветных кристаллов **1** с т. пл. 143 °С. Найдено (%): С 44,58; Н 3,34. Для $C_{25}H_{21}F_6O_7Sb$ рассчитано (%): С 44,83; Н 3,14. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1719, 1686, 1584, 1481, 1464, 1435, 1404, 1387, 1292, 1285, 1258, 1171, 1159, 1126, 1055, 1018, 850, 787, 754, 723, 600, 550, 475, 445.

Синтез сольвата 4-карбоксикатехолато-О,О'-трис(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (2). К раствору 0,1 г (0,23 ммоль) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы в 25 мл бензола прибавляли раствор 0,070 г (0,45 ммоль) 3,4-дигидроксibenзойной кислоты в 15 мл диэтилового эфира, затем к полученной смеси прибавляли 0,03 г 70%-ного раствора (0,23 ммоль) трет-бутилгидропероксида и выдерживали при комнатной температуре 24 ч. После удаления растворителя получили 0,147 г (97 %) желтоватых кристаллов **2** с т. пл. 187 °С (разл.). Найдено (%): С 52,75; Н 4,49. Для $C_{31}H_{28}O_7Sb$ рассчитано (%): С 52,97; Н 4,41. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2940, 2795, 2521, 1665, 1580, 1468, 1443, 1277, 1246, 1119, 1023, 943, 821, 754, 646, 435.

Реакции *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолсульфоновой, 2-сульфобензойной и мезитилсульфоновой кислотами проводили по аналогичной методике с использованием трет-бутилгидропероксида (пероксида водорода).

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab.

Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [23], *ShelXle* [24]. 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. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–5** приведены в табл. 1. Значения основных длин связей и валентных углов приведены в табл. 2 и 3.

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

Параметр	1	2	3	4	5
Формула	C ₂₅ H ₂₁ F ₆ O ₇ Sb	C ₃₁ H ₂₈ O ₇ Sb	C ₃₉ H ₃₇ O ₉ S ₂ Sb	C ₁₆₈ H ₁₇₇ O _{31.5} Sb ₈	C ₁₇₄ H ₁₇₄ O ₂₈ Sb ₈
<i>M</i>	669,17	634,28	835,55	3674,09	3687,12
Сингония, <i>Z</i>	моноклинная, 4			тригональная,	
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>			R 3	
<i>T</i> , К	100(2)				
<i>a</i> , Å	12,5134(5)	10,7317(5)	11,1381(2)	23,1763(2)	23,0548(2)
<i>b</i> , Å	14,9544(2)	22,2435(3)	9,99970(10)	23,1763(2)	23,0548(2)
<i>c</i> , Å	18,9553(7)	16,0894(7)	32,2475(4)	25,0344(3)	25,1447(3)
α , °	90	90	90	90	90
β , °	132,320(7)	134,206(8)	94,3950(10)	90	90
γ , °	90	90	90	120	120
<i>V</i> , Å ³	2622,7(3)	2753,2(3)	3581,09(9)	11645,4(2)	11574,4(2)
<i>D</i> _x , г·см ^{−3}	1,695	1,530	1,550	1,572	1,587
μ , mm ^{−1}	1,137	1,049	0,944	1,443	1,443
Поглощение <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0,090 / 0,967	0,211 / 1,000	0,288 / 1,000	0,203 / 1,000	0.203 / 1,000
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс)				
<i>F</i> (000)	1328	1284	1704	5535	5550
Размер кристалла, мм	0,44×0,24×0,13	0,54×0,23×0,15	0,4×0,34×0,2	0,36×0,22×0,16	0,57×0,39×0,30
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK α , λ = 0.71073 Å / MicroMax-003 / ω -сканирование				

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3	4	5
Диапазон θ , °	2,556–33,414	2,648–30,507	2,741–33,400	2,186–33,360	1,767–30,508
Диапазон индексов	$-18 \leq h \leq 18$, $-23 \leq k \leq 23$, $-29 \leq l \leq 29$	$-15 \leq h \leq 15$, $-31 \leq k \leq 31$, $-22 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 15$, $-47 \leq l \leq 49$	$-34 \leq h \leq 35$, $-35 \leq k \leq 34$, $-38 \leq l \leq 36$	$-32 \leq h \leq 32$, $-32 \leq k \leq 32$, $-35 \leq l \leq 35$
Измерено рефлексов, всего / независимых / $c I > 2\sigma(I)$ / R_{int}	116875 / 9481 / 8341 / 0.1417	120454 / 8398 / 8091 / 0.0291	153631 / 12789 / 12005 / 0.0351	165438 / 9289 / 8728 / 0.0439	158382 / 7843 / 7793 / 0.0429
Число уточняемых параметров	434	431	627	419	431
<i>GOOF</i>	1,066	1,109	1,134	1,169	1,257
<i>R</i> -факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0404$, $wR_2 = 0,1048$	$R_1 = 0,0191$, $wR_2 = 0,0485$	$R_1 = 0,0331$, $wR_2 = 0,0587$	$R_1 = 0,0308$, $wR_2 = 0,0732$	$R_1 = 0,0388$, $wR_2 = 0,0933$
<i>R</i> -факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0,0461$, $wR_2 = 0,1076$	$R_1 = 0,0201$, $wR_2 = 0,0488$	$R_1 = 0,0361$, $wR_2 = 0,0595$	$R_1 = 0,0335$, $wR_2 = 0,0740$	$R_1 = 0,0397$, $wR_2 = 0,0937$
$\Delta\rho(\text{min/max})$, $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	–2,333 / 2,104	–0,448 / 0,558	–1,495 / 0,983	–0,956 / 1,676	–1,316 / 1,884

Таблица 2

Основные длины связей в комплексах 1–5

1		2		3		4		5	
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Sb1 – C7	2,079(2)	Sb1 – O2	2,0351(9)	Sb1 – C1	2,0920(14)	Sb2 – O1	2,068(3)	Sb2 – O1	2,036(3)
Sb1 – C14	2,0894(17)	Sb1 – O1	2,0860(8)	Sb1 – C8	2,0987(13)	Sb2 – C8	2,154(2)	Sb2 – C8	2,158(3)
Sb1 – C1	2,0932(17)	Sb1 – C22	2,1073(12)	Sb1 – C15	2,1052(13)	Sb2 – C22	2,159(2)	Sb2 – C14	2,162(3)
Sb1 – O3	2,1254(13)	Sb1 – C8	2,1148(11)	Sb1 – O4	2,1066(11)	Sb2 – C15	2,160(2)	Sb2 – C22	2,164(3)
Sb1 – O4	2,1450(13)	Sb1 – C15	2,1364(12)	Sb1 – O1	2,1619(10)	–	–	–	–

Таблица 3

Основные валентные углы в комплексах 1–5

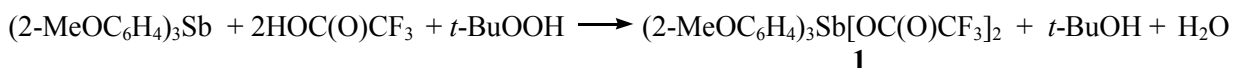
1		2		3		4		5	
Угол	Град, °	Угол	Град, °	Угол	Град, °	Угол	Град, °	Угол	Град, °
C1Sb1O4	89,32(6)	O2Sb1O1	78,52(3)	C1Sb1O4	86,35(6)	O1Sb2C15	52,59(9)	O1Sb2C14	54,65(11)
C7Sb1O3	89,36(7)	O1Sb1C8	83,79(4)	C1Sb1O1	86,36(5)	O1Sb2C22	62,24(9)	O1Sb2C22	60,79(11)
C14Sb1O3	90,34(6)	O2Sb1C15	84,37(4)	C8Sb1O1	87,13(5)	O1Sb2C8	62,63(9)	O1Sb2C8	61,81(11)
C14Sb1O4	94,13(6)	O1Sb1C22	89,27(4)	C15Sb1O4	91,42(5)	C8Sb2C22	95,22(8)	C8Sb2C22	94,73(12)
C1Sb1O3	95,57(6)	C8Sb1C15	99,39(4)	C15Sb1O1	93,08(4)	C22Sb2C15	96,15(8)	C14Sb2C22	96,36(12)
C14Sb1C1	112,85(7)	C22Sb1C8	107,95(5)	C8Sb1O4	95,52(5)	C8Sb2C15	96,29(8)	C8Sb2C14	96,48(12)
C7Sb1C1	119,10(7)	C22Sb1C15	110,26(5)	C1Sb1C8	114,84(6)	–	–	–	–
C7Sb1C14	127,82(7)	O2Sb1C22	111,19(4)	C8Sb1C15	120,54(5)	–	–	–	–
O3Sb1O4	171,54(5)	O2Sb1C8	136,50(4)	C1Sb1C15	124,53(6)	–	–	–	–
C7Sb1O4	82,23(6)	O1Sb1C15	157,78(4)	O4Sb1O1	172,69(4)	–	–	–	–

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения 1–5 депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2446111 (1), 2455807 (2), 2465816 (3), 2446130 (4), 2455883 (5); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

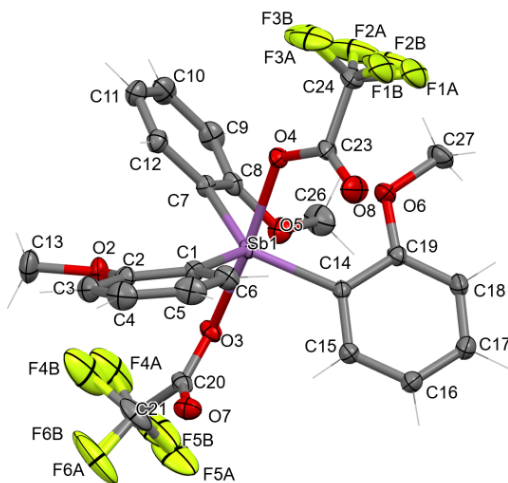
Обсуждение результатов

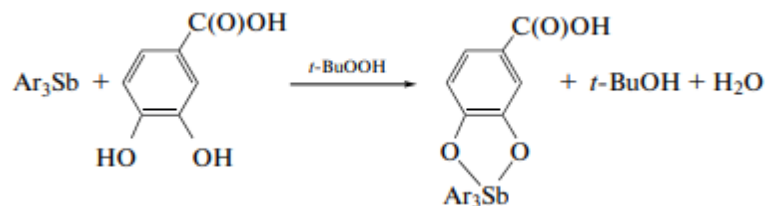
Известно, что взаимодействие триарилсурьмы с кислотами HX в присутствии пероксида приводит к образованию производных сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 [1]. В начале статьи были приведены примеры влияния природы кислоты на структуру продукта в реакциях окислительно-го присоединения с участием триарилсурьмы. При определении наиболее вероятного строения продукта реакции, несомненно, следует также учитывать роль стерических эффектов в образовании молекул производных пятивалентных элементов 15 группы. Действительно, из рассмотрения возможности существования молекул пентаарильных соединений висмута, согласно расчетам [25], не имело места пространственных напряжений, в то время как в аналогичных соединениях сурьмы увеличение объема одного или двух лигандов при центральном атоме металла могло изменить схему реакции, поскольку вызывало в молекуле сурьмаорганического производного стерические затруднения, поэтому мы выбрали в качестве большеобъемных лигандов остатки трифторуксусной, 3,4-диоксибензойной, бензолсульфоновой, 2-сульфобензойной и мезитилен-сульфоновой кислот.

Нами показано, что реакция окислительного присоединения с участием *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, пероксида и трифторуксусной кислоты, содержащей в органическом ядре несколько функциональных групп, протекала по обычной схеме.



По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с арильными заместителями в экваториальной плоскости и трифторацетатными лигандами в аксиальных положениях, при этом аксиальный угол CSbO составлял $171,54(5)^\circ$ (рис. 1).





В макроцикле органический лиганд связан с атомом сурьмы двумя гидроксильными атомами кислорода, образуя хелатный цикл. В ИК-спектре **2** наблюдаются полосы при 438 (Sb–C), 1240 (O–C), 1472 (Ar) и 3061 (H–C_{Ar}) см^{–1}, наряду с полосами поглощения карбонильных групп (1668 и 1578 см^{–1}), которые смещены в низкочастотную область относительно ИК-спектра исходной кислоты, что объясняется удлинением связей C=O в **2**. Колебаниям свободного гидроксила карбоксильной группы отвечает полоса при 3566 см^{–1}. Отметим, что, как было установлено ранее, 3,4-дигидроксibenзойная кислота в реакциях окислительного присоединения с трифенилсурьмой и *трис*(2-метоксифенил)сурьмой проявляет себя как дигидроксibenзол [26]. В последнем случае строение катехолатного производного сурьмы было определено методом рентгеноструктурного анализа. В настоящей работе структура сольвата **2** с бензолом определена впервые.

По данным РСА, в кристалле сольвата **2**, содержащих пятичленный металлоцикл, атомы сурьмы имеют координацию сильно искаженной квадратной пирамиды. Две молекулы комплекса **2** в кристалле через карбоксильные группы объединяются в димер (рис. 2), подобно молекулам других карбоновых кислот.

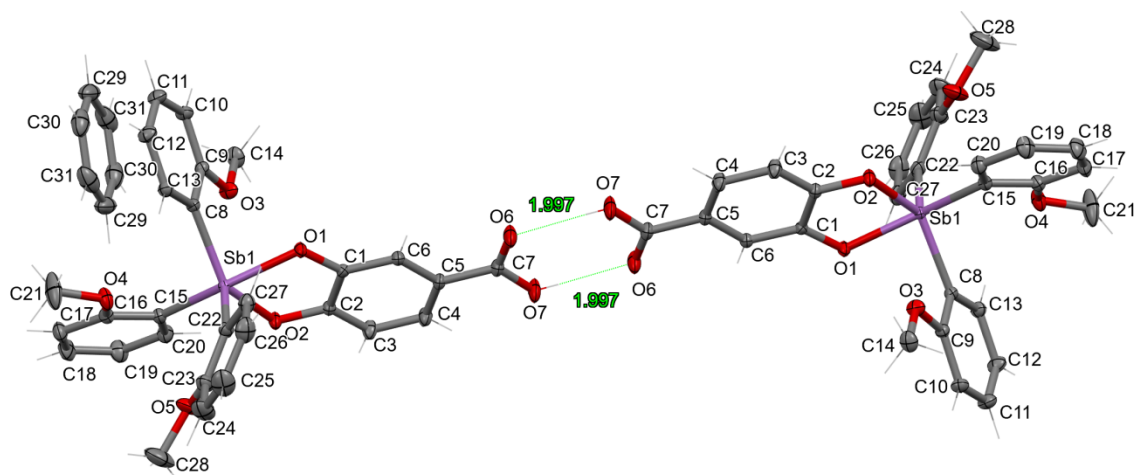


Рис. 2. Строение комплекса **2** (атомы водорода не показаны)

Об искажении координации свидетельствуют значения аксиального угла C(15)SbO(1) 157,78(4)°, который сильно отличаются от теоретического значения, как и значения экваториальных углов: пятичленный металлоцикл [SbO₂C₂] имеет небольшой перегиб по диагонали O–O (двугранный угол между соответствующими плоскостями составляет 5,33°). Связи Sb–C изменяются в близких интервалах (2,1073(12)–2,1364(12) Å), при этом максимальное значение имеет связь Sb–C(15). Длины связей Sb–O в металлоциклах несколько отличаются друг от друга (2,0351(9), 2,0860(8) Å) и соизмеримы с аналогичными значениями в других катехолатных комплексах сурьмы(V) [27].

Известно, что аренсульфоновые кислоты реагируют с триарилсурьмой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире при комнатной температуре и соотношении исходных реагентов 1:2:1 с образованием дисульфонатов триарилсурьмы, как при малом, так и при большом объеме аренсульфонатной группы [1, 28, 29]. Однако увеличение объема аренсульфонатного лиганда приводило к значительному понижению выхода целевого продукта. Незначительные изменения в природе органического радикала, как показано выше, приводит и к изменению схемы реакции [22].

В настоящей работе нами исследована подобная реакция трис(2-метоксифенил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой, приводящая к образованию бис(бензолсульфоната) трис(2-метоксифенил)сурьмы, выделенному после перекристаллизации из бензола в виде сольвата $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2 \cdot \text{PhH}$ (**3**) (рис. 3), геометрия которого близка к найденной в структуре $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2$ [26].

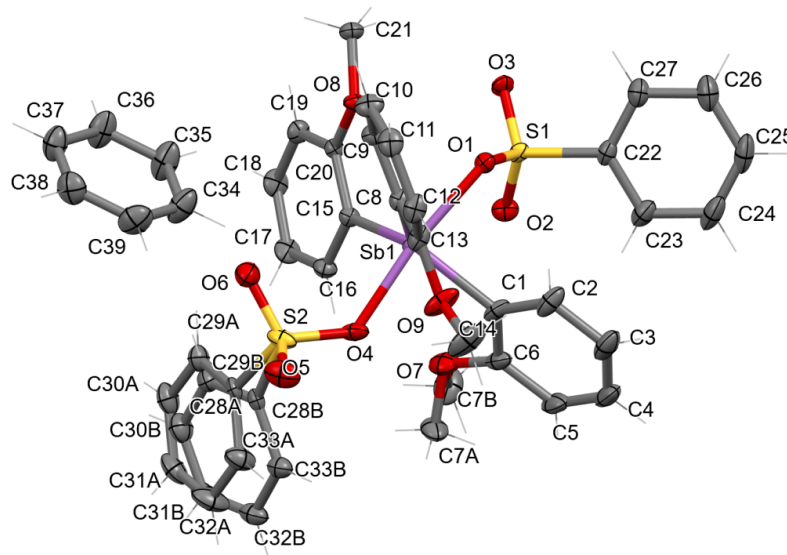


Рис. 3. Строение комплекса **3** (атомы водорода не показаны)

Однако реакции 2-сульфобензойной и мезитиленсульфоновой кислот в аналогичных условиях не приводят к образованию диаренсульфонатов триарилсурьмы. Из реакционной смеси были выделены бесцветные высокоплавкие кристаллы сурьмаорганических соединений **4** и **5** (т. пл. 200 и 193 °C), хорошо растворимые в полярных растворителях, являющиеся по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и РСА сольватами аддукта триарилсурьмы и оксида триарилсурьмы с водой и бензолом. В их ИК-спектрах присутствует интенсивная полоса поглощения при $\sim 680\text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям связи $\text{Sb}=\text{O}$, как и в других соединениях подобного типа [30, 31].

По данным рентгеноструктурного анализа в кристаллах аддуктов **4** и **5** присутствуют молекулы оксида трис(2-метоксифенил)сурьмы и трис(2-метоксифенил)сурьмы с молекулами сольватных воды и бензола, причем молекулы триарилсурьмы имеют обычное тетраэдрическое строение с неподеленной электронной парой в одной из вершин, а в молекулах оксида триарилсурьмы координация атома сурьмы весьма неожиданна (рис. 4, 5).

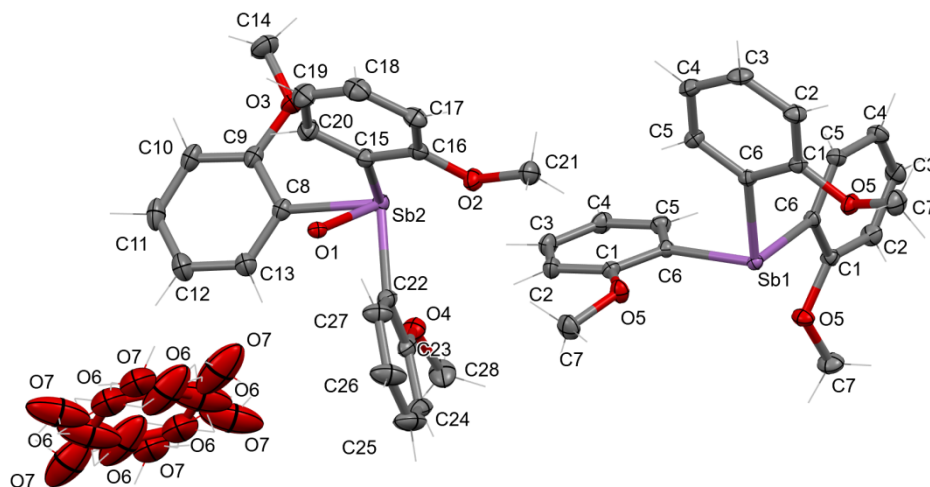


Рис. 4. Строение аддукта $3(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}=\text{O} \cdot (2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (атомы водорода не показаны) (**4**)

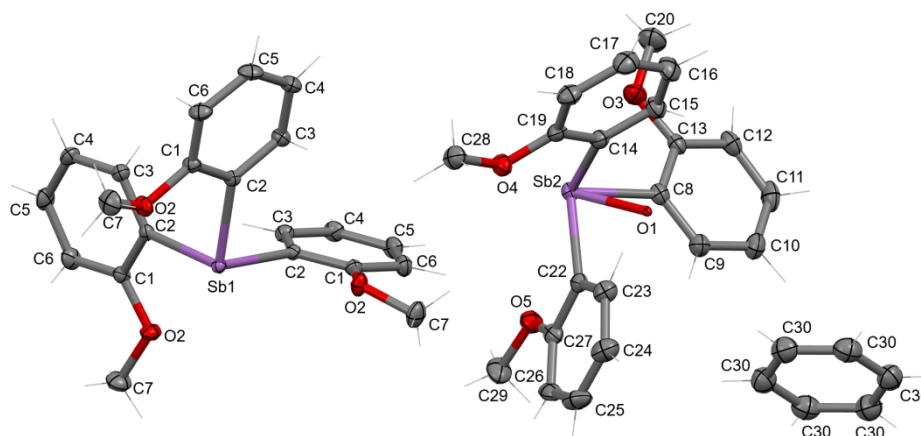


Рис. 5. Структура аддукта $6(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb=O} \cdot 2(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb} \cdot \text{PhH}$ (атомы водорода не показаны) (5).

Позиции атомов кислорода O1 в аддуктах **4** и **5** определены из непосредственного анализа карт разностного синтеза электронной плотности (рис. 6). На присутствие этого атома указывает пик электронной плотности в области первой координационной сферы атома сурьмы (рис. 6). Расстояние от атома сурьмы до позиции пика электронной плотности соответствует связи Sb=O . Тепловые параметры и заселенность позиции атомов O1 в аддуктах **4** и **5** сильно коррелируют. Заселенность этих позиций определялась последовательным приближением при зафиксированных тепловых параметрах $U_{eq}(\text{O}) = 1,2 U_{eq}(\text{Sb})$. Заселенность позиции атома O1 в структуре **4** составляет $1/2$, а в структуре **5** составляет $2/3$.

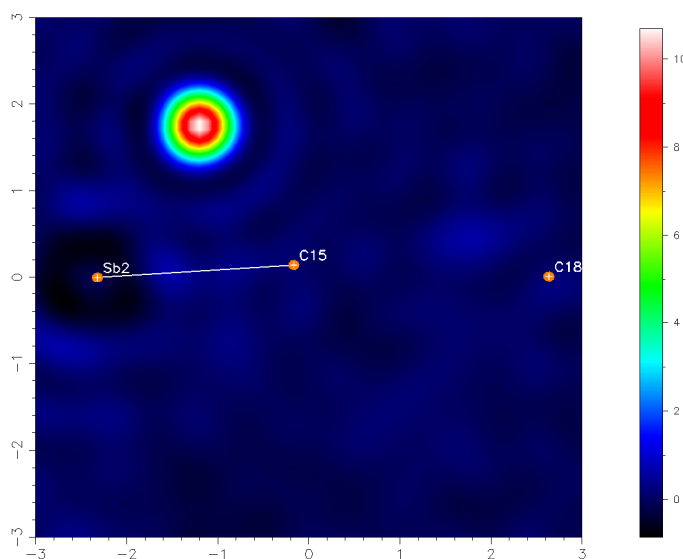


Рис. 6. Карта разностного синтеза электронной плотности в плоскости атомов Sb2, C15 и C18 структуры **4**

Заключение

Впервые синтезирован с выходом 99 % из *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, трифторуксусной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире *бис*(трифторацетат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**1**). Аналогичная реакция *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с 3,4-диоксибензойной кислотой, проявляющей себя как дигидроксibenзол, приводит к образованию катехолатного производного сурьмы, выделенного из реакционной среды как сольват с бензолом **2**. Продуктом подобной реакции *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой являлся сольват *бис*(бензолсульфоната) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (**3**).

Взаимодействие трис(2-метоксифенил)сурьмы с 2-сульфобензойной и мезитиленсульфоновой кислотами в присутствии пероксида водорода и трет-бутилгидропероксида в эфире сопровождается образованием аддуктов трис(2-метоксифенил)сурьмы с ее оксидом, представляющих собой после перекристаллизации из водного раствора этанола и бензола, высокоплавкие кристаллы, включающие в свой состав сольватные молекулы воды (4) и бензола (5).

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. Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N. // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. P. 134. DOI: hdl.handle.net/1811/22448
3. Гуцин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А. и др. // Вестник Нижегородского университета. 2013. № 1. С. 86. EDN: PWZKAR
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Журн. неорган. химии 2008. Т. 53, № 8. С. 1335. DOI:10.1134/S0036023608080160
5. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорган. химии 2020. Т. 65, № 1. С. 25. DOI: 10.1134/S0036023620010039
6. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 12. С. 7. EDN: NCYMUX
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорган. химии 2011. Т. 56, № 7. С. 1125. DOI: 10.1134/S0036023611070242
8. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 19. С. 54. EDN: OWFPWL
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 3. С. 51. EDN: PAEUDR
10. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 11. С. 46. EDN: NCYMSF
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Чагарова О.В. // Журн. общ. химии 2012. Т. 82, № 10. С. 1646. DOI: 10.1134/S1070363212100064
12. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К., Почекутова Т.С. // Журн. неорган. химии 2008. Т. 53, № 11. С. 1857. EDN: JSJUXZ
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30, No. 1. P. 97. EDN: NEKHZZ
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, Вып. 9. С. 1531.
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, Вып. 3. С. 380. EDN: OYTHWD
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 2. С. 304. EDN: YZZPAY
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 4. С. 598. EDN: GTWXVC
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 5. С. 314. EDN: NVFYIC
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchutin V.S. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7, No. 4. P. 93. EDN: UZCZPH
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Карцева М.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 71. DOI: 10.14529/chem170309
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63, № 7. С. 823. DOI: 10.1134/S0036023618070185
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3
23. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
24. Hübschle C. B., Sheldrick G. M. and Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202].

25. Захаров Л.Н., Шарутин В.В., Осанова Н.А. и др. // Химия элементоорганических соединений. Межвузовский сборник. Горьковский государственный университет. 1984. С. 59.
26. Белов В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 16. DOI: 10.14529/chem220302
27. Cambridge Crystallographic Database. Release 2023. Cambridge.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Белов В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 3. С. 183. DOI: 10.31857/S0132344X22700116
29. Шарутин В.В., Морозецких М.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77. DOI: 10.14529/chem240208
30. McEwen W.E., Briles G.H., Schulz D.N. // Phosphorus. 1972. V. 2. P. 147.
31. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Родионова Н.А. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 11. С. 1841. EDN: YFSSNB

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

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

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теоретическая и прикладная химия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@mail.ru

Бянкина Мария Ринатовна – студент кафедры «Теоретическая и прикладная химия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: byankina.mari03@mail.ru

Палилова Валерия Валерьевна – студент кафедры «Теоретическая и прикладная химия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: palilova2003@mail.ru

Кудряшов Михаил Викторович – аспирант, инженер 2-й категории кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn

*Статья поступила в редакцию 27 июня 2025 г.
The article was submitted 27 June 2025.*