

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОКСИЛАТОВ ТРИ- И ТЕТРААРИЛСУРЬМЫ

В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова

Взаимодействием триарилсурьмы с карбоновой кислотой в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мольн.) в эфире синтезированы дикарбоксилаты триарилсурьмы: $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}]_2$ (I), $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}]_2$ (II), $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{cyclo-C}_3\text{H}_5]_2$ (III), $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-2}]_2$ (IV), $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}]_2$ (V). Карбоксилаты тетрафенилсурьмы: $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}$ (VI), $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$ (VII), $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{cyclo-C}_3\text{H}_5$ (VIII) и $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-2}$ (IX) получены из пентафенилсурьмы и дикарбоксилатов трифенилсурьмы (1:1 мольн.) в толуоле. По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах I, II, III, V имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях. Аксиальные углы OSbO в I–III, V равны $173,30(6)^\circ$ (I), $173,35(11)^\circ$ (II), $176,46(4)^\circ$ (III), $173,58(19)^\circ$ (V), валентные углы CSbC составляют $104,30(5)^\circ$, $104,30(5)^\circ$, $151,39(10)^\circ$ (I); $110,04(9)^\circ$, $110,04(9)^\circ$, $139,91(17)^\circ$ (II); $104,44(6)^\circ$, $106,38(5)^\circ$, $149,18(6)^\circ$ (III); $105,3(3)^\circ$, $105,9(3)^\circ$, $148,8(3)^\circ$ (V). Интервалы изменения длин связей Sb–O и Sb–C составляют $2,106(2)\text{--}2,137(5)$ Å и $2,082(2)\text{--}2,1258(16)$ Å. Внутримолекулярные расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ равны $2,611(3)\text{--}3,012(3)$ Å. В молекулах карбоксилатов тетрафенилсурьмы (VII, IX), имеющих искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию, аксиальные углы CSbO, длины связей Sb–C, Sb–O и внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ составляют $176,26(8)^\circ$, $2,115(2)\text{--}2,168(3)$, $2,220(2)$ и $3,247(3)$ Å (VII); $176,39(8)^\circ$, $2,115(3)\text{--}2,167(2)$, $2,325(2)$ и $3,318(3)$ Å (IX).

Ключевые слова: строение, карбоксилаты, тетрафенилсурьма, трифенилсурьма.

Введение

Известно, что лиганды в карбоксилатах тетра- и в дикарбоксилатах триорганилсурьмы, как правило, проявляют бидентатные свойства [1–8], поскольку имеют место невалентные взаимодействия центрального атома сурьмы с атомами кислорода карбонильных групп $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$. При этом асимметрия координации лигандов в зависимости от природы радикала в остатке кислоты и типа сурьмаорганического производного достаточно сильно различается. Установлено, что наличие внутримолекулярного контакта $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ приводит к увеличению угла CSbC в экваториальной плоскости [2].

С целью установления возможности проявления других внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах нами синтезированы и структурно охарактеризованы дикарбоксилаты триарилсурьмы ($\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{R})_2$) и карбоксилаты тетрафенилсурьмы ($\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{R}$), в R-группах которых присутствуют функциональные группы с гетероатомами.

Экспериментальная часть

Синтез бис(2-метоксибензоата) трифенилсурьмы (I). К смеси 0,50 г (1,42 ммоль) трифенилсурьмы и 0,43 г (2,83 ммоль) 2-метоксибензойной кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,16 г 30 %-ного водного раствора пероксида водорода и выдерживали 24 ч при 20°C . Образовавшиеся кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0,84 г (90 %) неокрашенных игольчатых кристаллов I с т. пл. 166°C .

Найдено, %: С 62,23, Н 4,57.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{Sb}$

вычислено, %: С 62,31, Н 4,43.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3071, 3054, 2989, 2964, 2939, 2833, 1601, 1559, 1486, 1480, 1464, 1436, 1356, 1268, 1250, 1179, 1167, 1145, 1047, 1022, 996, 862, 748, 741, 697, 690, 666, 561, 536, 455.

Аналогично осуществляли синтез других дикарбоксилатов триарилсурьмы.

Бис(4-нитрофенилацетат) трифенилсурьмы (II) – бесцветные кристаллы, выход 98 %, т. пл. 168 °С.

Найдено, %: С 57,09, Н 3,84.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_8\text{Sb}$

вычислено, %: С 57,22, Н 3,79.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3097, 3074, 3060, 2986, 2934, 2849, 1653, 1605, 1597, 1520, 1511, 1479, 1435, 1349, 1342, 1316, 1303, 1154, 1106, 934, 854, 824, 767, 749, 734, 690, 669, 597, 451.

Бис(циклопропанкарбоксилат) трифенилсурьмы (III) – бесцветные кристаллы, 96 %, т. пл. 154 °С.

Найдено, %: С 59,47, Н 4,87.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$

вычислено, %: С 59,66, Н 4,78.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3058, 1615, 1598, 1479, 1434, 1381, 1304, 1260, 1251, 1184, 1073, 1061, 1031, 1021, 996, 944, 898, 820, 742, 738, 691, 678, 536, 465, 456.

Бис(2-нитробензоат) трифенилсурьмы (IV) – бесцветные кристаллы, 90 %, т. пл. 184 °С.

Найдено, %: С 55,86, Н 3,57.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_2\text{Sb}$

вычислено, %: С 56,08, Н 3,36.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3061, 2989, 1665, 1610, 1576, 1527, 1481, 1437, 1361, 1315, 1263, 1137, 1075, 996, 861, 835, 795, 784, 737, 701, 689, 650, 593, 565, 447.

Бис(2-метоксибензоат) три(*m*-толил)сурьмы (V) – бесцветные кристаллы, 97 %, т. пл. 136 °С.

Найдено, %: С 63,54, Н 5,17.

Для $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{Sb}$

вычислено, %: С 63,70, Н 5,02.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3074, 3032, 2977, 2944, 2843, 1595, 1567, 1487, 1466, 1437, 1401, 1297, 1276, 1236, 1186, 1164, 1104, 1049, 1022, 854, 784, 763, 723, 662, 578, 463, 441.

Синтез 2-метоксибензоата тетрафенилсурьмы (VI). Смесь 0,25 г (0,49 ммоль) пентафенилсурьмы, 0,32 г (0,49 ммоль) бис(2-метоксибензоата) трифенилсурьмы и 5 мл толуола в стеклянной ампуле нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 ч. После испарения растворителя получили 0,53 г (93 %) неокрашенных кристаллов VI с т. пл. 126 °С, ИК-спектр и температура плавления которых были идентичны характеристикам вещества, полученного из пентафенилсурьмы и 2-метоксибензойной кислоты.

Найдено, %: С 66,06, Н 4,79.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{Sb}$

вычислено, %: С 66,12, Н 4,65.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3072, 3054, 2989, 2965, 2939, 2834, 1601, 1558, 1486, 1480, 1464, 1436, 1356, 1269, 1250, 1179, 1167, 1147, 1048, 1023, 863, 748, 741, 697, 691, 666, 456.

Аналогично осуществляли синтез других карбоксилатов тетраарилсурьмы.

Сольват 4-нитрофенилацетата тетрафенилсурьмы с толуолом $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (VII) – желтые кристаллы, 91 %, т. разл. 128 °С.

Найдено, %: С 64,76, Н 4,36.

Для $\text{C}_{35,5}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NSb}$

вычислено, %: С 64,94, Н 4,57.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3061, 1646, 1511, 1435, 1344, 1322, 1253, 1065, 1020, 995, 852, 818, 745, 732, 716, 692, 663, 466, 459, 445.

Циклопропанкарбоксилат тетрафенилсурьмы – бесцветные кристаллы, 93 %, т. пл. 148 °С.

Найдено, %: С 65,07, Н 4,93.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Sb}$

вычислено, %: С 65,27, Н 4,86.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3060, 1626, 1574, 1478, 1429, 1395, 1251, 1187, 1064, 996, 939, 848, 759, 737, 690, 652, 516, 473, 455, 445.

2-Нитробензоат тетрафенилсурьмы – бесцветные кристаллы, 93 %, т. пл. 215 °С.

Найдено, %: С 62,25, Н 3,98.

Для $C_{31}H_{24}O_4NSb$

вычислено, %: С 62,44, Н 4,03.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3060, 3045, 2987, 1635, 1602, 1576, 1531, 1479, 1435, 1366, 1337, 1257, 1188, 1146, 1064, 1020, 998, 860, 831, 781, 737, 697, 647, 474, 456, 448, 429.

ИК-спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в таблетке из KBr.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker–Nonius X8Apex (двухкоординатный CCD-детектор, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 50^\circ$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении (SHELX-97) [9]. Поглощение учтено эмпирически (SADABS) [10]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника». Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III, V, VII, IX

Параметр	Значение					
	1	2	3	4	5	6
Соединение	I	II	III	V	VII	IX
Формула	$C_{34}H_{29}O_6Sb$	$C_{34}H_{27}N_2O_8Sb$	$C_{26}H_{25}O_4Sb$	$C_{37}H_{35}O_6Sb$	$C_{35,5}H_{30}NO_4S_b$	$C_{31}H_{24}NO_4Sb$
<i>M</i>	655,32	713,33	523,21	697,40	656,35	596,26
<i>T</i> , К	100	150	100	100	100	150,0(2)
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	15,5396(3)	11,8606(6)	13,6739(4)	17,3462(9)	33,7092(9)	10,2050(2)
<i>b</i> , Å	9,5332(2)	16,1033(8)	10,1444(3)	9,2707(4)	10,3496(3)	14,7868(4)
<i>c</i> , Å	19,4588(4)	16,5519(7)	17,0699(6)	19,6375(9)	17,1559(5)	17,1745(5)
α , °						
β , °	90,5800(10)	102,846(2)	110,3520(10)	91,554(2)	99,6910(10)	101,0680(10)
γ , °						
<i>V</i> , Å ³	2882,52(10)	3082,2(3)	2220,01(12)	3156,8(3)	5899,9(3)	2543,42(11)
<i>Z</i>	4	4	4	4	8	4
ρ (выч.), г/см ³	1,510	1,537	1,565	1,467	1,478	1,557
μ , мм ⁻¹	1,002	0,951	1,273	0,920	0,976	1,123
<i>F</i> (000)	1328	1440	1056	1424	2664	1200
Форма кристалла (размер, мм)	Обломок (0,30×0,25×0,15)	Иголка (0,05×0,05×0,40)	Призма (0,40×0,40×0,38)	Обломок (0,20×0,12×0,04)	Обломок (0,18×0,18×0,10)	Пластика (0,05×0,30×0,60)
Область сбора данных по θ , град	2,09–31,58	2,30–27,50	2,36–31,32	2,07–25,00	2,06–31,62	2,56–31,63
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 21$, $-9 \leq k \leq 13$, $-21 \leq l \leq 28$	$-15 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 20$, $-14 \leq l \leq 21$	$-18 \leq h \leq 14$, $-9 \leq k \leq 14$, $-24 \leq l \leq 24$	$-19 \leq h \leq 20$, $-11 \leq k \leq 11$, $-23 \leq l \leq 22$	$-48 \leq h \leq 32$, $-12 \leq k \leq 10$, $-23 \leq l \leq 24$	$-12 \leq h \leq 14$, $-21 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	40 590	7995	15 968	27 646	18 288	16 621
Независимых отражений	10 118	3530	6092	5497	7875	6945
Переменных уточнения	188	205	280	402	403	334
GOOF	1,065	1,043	1,008	1,273	0,991	1,039

1	2	3	4	5	6	7
R -факторы по $F2 > 2\sigma(F2)$	$R_1 = 0,0272$, $wR_2 = 0,0555$	$R_1 = 0,0407$, $wR_2 = 0,0691$	$R_1 = 0,0207$, $wR_2 = 0,0500$	$R_1 = 0,0695$, $wR_2 = 0,1673$	$R_1 = 0,0397$, $wR_2 = 0,0658$	$R_1 = 0,0346$, $wR_2 = 0,0746$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0326$, $wR_2 = 0,0577$	$R_1 = 0,0553$, $wR_2 = 0,0747$	$R_1 = 0,0238$, $wR_2 = 0,0516$	$R_1 = 0,0872$, $wR_2 = 0,1753$	$R_1 = 0,0646$, $wR_2 = 0,0732$	$R_1 = 0,0458$, $wR_2 = 0,0794$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,565 / -0,523	0,874 / -0,730	0,620 / -0,502	2,893 / -0,918	0,609 / -0,699	1,140 / -0,488

Таблица 2

Длины связей (Å) и валентные углы (град) соединения I

Связь	d , Å	Угол	ω , град
1	2	3	4
I			
Sb(1)–O(1)	2,1305(11)	O(1)Sb(1)O(1)#1	173,30(6)
Sb(1)–C(21)	2,1255(16)	C(21)#1Sb(1)O(1)	90,43(5)
Sb(1)–C(31)	2,106(2)	C(21)Sb(1)O(1)	91,22(5)
O(1)–C(11)	1,300(2)	C(21)#1Sb(1)C(21)	151,39(10)
O(2)–C(11)	1,240(2)	C(31)Sb(1)O(1)	86,65(3)
		C(31)Sb(1)C(21)	104,30(5)
II			
Sb(1)–O(1)	2,106(2)	O(1)Sb(1)O(1)#1	173,35(11)
Sb(1)–C(21)	2,111(3)	O(1)Sb(1)C(21)	92,80(10)
Sb(1)–C(31)	2,108(4)	O(1)#1Sb(1)C(21)	89,48(10)
O(1)–C(11)	1,293(3)	O(1)Sb(1)C(31)	86,67(6)
O(2)–C(11)	1,229(4)	C(21)Sb(1)C(21)#1	139,91(17)
O(3)–N(1)	1,230(4)	C(31)Sb(1)C(21)	110,04(9)
III			
Sb(1)–O(11)	2,1315(11)	O(21)Sb(1)O(11)	176,46(4)
Sb(1)–O(21)	2,1228(10)	O(21)Sb(1)C(31)	87,94(5)
Sb(1)–C(31)	2,1258(15)	O(21)Sb(1)C(42)	90,40(5)
Sb(1)–C(42)	2,1241(15)	O(21)Sb(1)C(51)	90,08(5)
Sb(1)–C(51)	2,1232(14)	C(42)Sb(1)O(11)	91,55(5)
O(11)–C(11)	1,3094(18)	C(42)Sb(1)C(31)	104,44(6)
O(12)–C(11)	1,2425(18)	C(51)Sb(1)C(31)	106,38(5)
O(21)–C(21)	1,3126(19)	C(51)Sb(1)C(42)	149,18(6)
V			
Sb(1)–O(11)	2,137(5)	O(21)Sb(1)O(11)	173,58(19)
Sb(1)–O(21)	2,136(5)	C(31)Sb(1)O(11)	91,6(3)
Sb(1)–C(31)	2,110(8)	C(31)Sb(1)O(21)	90,2(3)
Sb(1)–C(41)	2,082(7)	C(31)Sb(1)C(51)	148,8(3)
Sb(1)–C(51)	2,125(8)	C(41)Sb(1)O(11)	87,2(3)
O(11)–C(11)	1,297(9)	C(41)Sb(1)O(21)	86,4(3)
O(12)–C(11)	1,244(10)	C(41)Sb(1)C(31)	105,3(3)
O(21)–C(21)	1,299(9)	C(41)Sb(1)C(51)	105,9(3)
O(22)–C(21)	1,238(10)	C(51)Sb(1)O(11)	91,0(3)
VII			
Sb(1)–O(1)	2,2199(18)	C(11)Sb(1)O(1)	176,26(8)
Sb(1)–C(11)	2,168(3)	C(21)Sb(1)C(11)	95,85(10)
Sb(1)–C(21)	2,115(2)	C(21)Sb(1)C(31)	117,45(10)

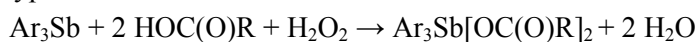
Окончание табл. 2

1	2	3	4
Sb(1)–C(31)	2,119(2)	C(31)Sb(1)O(1)	81,92(9)
Sb(1)–C(41)	2,108(3)	C(31)Sb(1)C(11)	94,53(10)
O(1)–C(51)	1,307(3)	C(41)Sb(1)O(1)	85,74(9)
O(2)–C(51)	1,222(3)	C(41)Sb(1)C(11)	94,80(10)
O(3)–N(1)	1,232(3)	C(41)Sb(1)C(21)	124,32(9)
O(4)–N(1)	1,227(3)	C(41)Sb(1)C(31)	115,90(10)
IX			
Sb(1)–O(1)	2,3252(16)	C(211)Sb(1)O(1)	82,33(8)
Sb(1)–C(211)	2,122(2)	C(211)Sb(1)C(411)	98,30(9)
Sb(1)–C(311)	2,116(2)	C(311)Sb(1)O(1)	83,11(7)
Sb(1)–C(411)	2,167(2)	C(311)Sb(1)C(211)	115,11(9)
Sb(1)–C(511)	2,115(3)	C(311)Sb(1)C(411)	93,43(9)
N(1)–O(3)	1,234(3)	C(411)Sb(1)O(1)	176,39(8)
N(1)–O(4)	1,233(3)	C(511)Sb(1)O(1)	84,22(8)
N(1)–C(112)	1,436(4)	C(511)Sb(1)C(211)	113,25(9)
O(1)–C(117)	1,285(3)	C(511)Sb(1)C(311)	127,51(9)
O(2)–C(117)	1,228(3)	C(511)Sb(1)C(411)	98,75(9)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 814679–814681, 814984–814986; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Результаты и их обсуждение

Дикарбоксилаты триарилсурьмы синтезированы нами из триарилсурьмы и карбоновой кислоты в присутствии пероксида водорода методом, описанным в работах [11–18]. Реакции протекали в эфире по обычной схеме окислительного присоединения с выходом дикарбоксилата триарилсурьмы до 98 %:



Ar = Ph, R = C₆H₄OMe-2 (I), CH₂C₆H₄NO₂-4 (II), *cyclo*-C₃H₅ (III), C₆H₄NO₂-2 (IV)

Ar = C₆H₄Me-3, R = C₆H₄OMe-2 (V)

Молекулярные и кристаллические структуры соединений I–III, V установлены методом РСА. Атом сурьмы имеет в молекулах искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными карбоксилатными лигандами (рис. 1–4).

Симметрию координационного узла C₃SbO₂ в молекулах I и II можно приблизительно охарактеризовать как C_{2v}: ось 2-го порядка проходит через атомы Sb и C(31). В I аксиальный угол O(1)SbO(1a) равен 173,30(6)°, сумма углов в экваториальной плоскости составляет 359,99°, но при этом значения индивидуальных углов CSbC различны: углы C(21)SbC(31) и C(21)SbC(31a) равны 104,30(5)°, тогда как угол C(21)SbC(21a) увеличен до 151,39(10)° (см. табл. 2). Значения аналогичных параметров в II составляют 173,35(11)°, 359,99°, 110,04(9)°, 110,04(9)°, 139,91(17)°, в III – 176,46(4)°, 360°, 104,44(6)°, 106,38(5)°, 149,18(6)°, в V – 173,58(19)°, 360°, 105,3(3)°, 105,9(3)°, 148,8(3)°. Группировки атомов SbC₃ имеют практически плоское строение. Валентные углы между аксиальными и экваториальными заместителями OSbC мало отличаются от теоретического значения (90°) и изменяются в интервалах 86,65(6)–91,22(6)° (I), 86,67(6)–92,80(10)° (II), 87,94(3)–91,55(5)° (III), 86,67(6)–92,80(10)° (V).

В других структурно охарактеризованных дикарбоксилатах триарилсурьмы интервал изменения аксиальных углов OSbO составляет 169,92–178,39° [2]. Углы между аксиальными и экваториальными связями, как правило, отличаются от теоретического значения не более чем на 5°. Суммы углов в экваториальной плоскости равны 360° или меньше этой величины на 0,01–0,5°. Значения углов CSbC, чаще всего, заметно отличаются от теоретического (120°).

В молекулах II и III средние значения экваториальных связей Sb–C 2,110(3) и 2,1243(15) Å практически совпадают со средними значениями аксиальных связей Sb–O (2,106(2) и 2,1271(10) Å),

Органическая химия

В молекулах I и V экваториальные связи (2,1255(16), 2,1255(16), 2,106(2) и 2,082(7), 2,110(8), 2,125(8) Å) короче аксиальных связей (2,1305(11) и 2,136(5), 2,137(5) Å). Отметим, что в структурно охарактеризованных дикарбоксилатах триарилсурьмы средние значения длин аксиальных связей Sb–O варьируют от 2,105 до 2,156 Å [2].

В молекулах I и V, которые отличаются между собой арильными заместителями, валентные углы при атоме сурьмы имеют близкие значения (см. табл. 2). Отметим, что в фенильном производном среднее значение длин связей Sb–C (2,119(2) Å) немного длиннее, а связей Sb–O (2,1305(11) Å) короче, чем в толильном (2,110(8) и 2,136(5) Å).

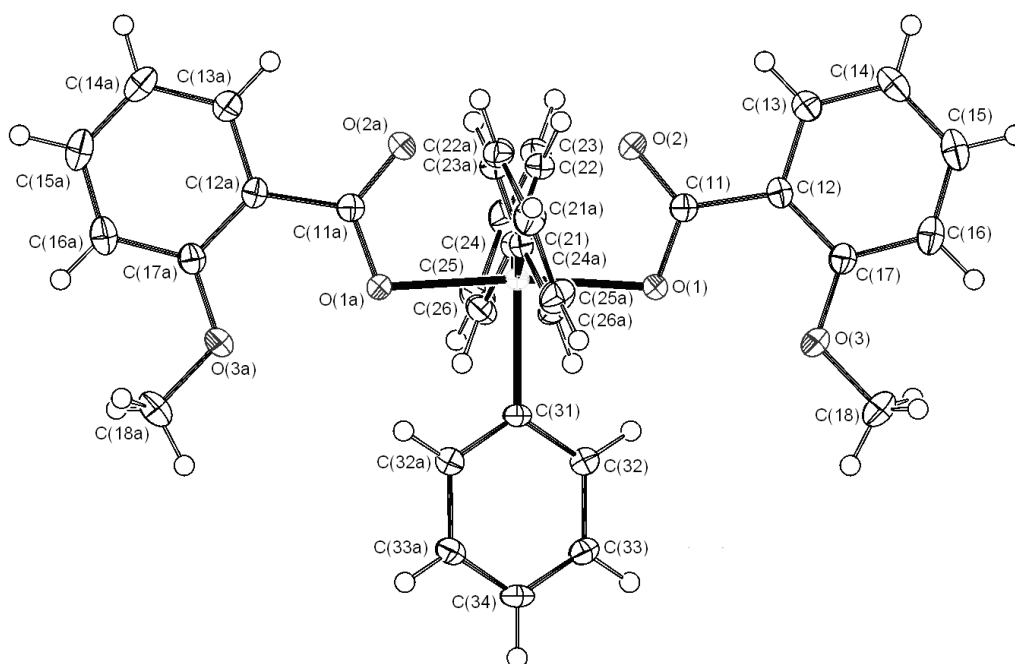


Рис. 1. Общий вид молекулы бис(2-метоксибензоата) трифенилсурьмы (I)

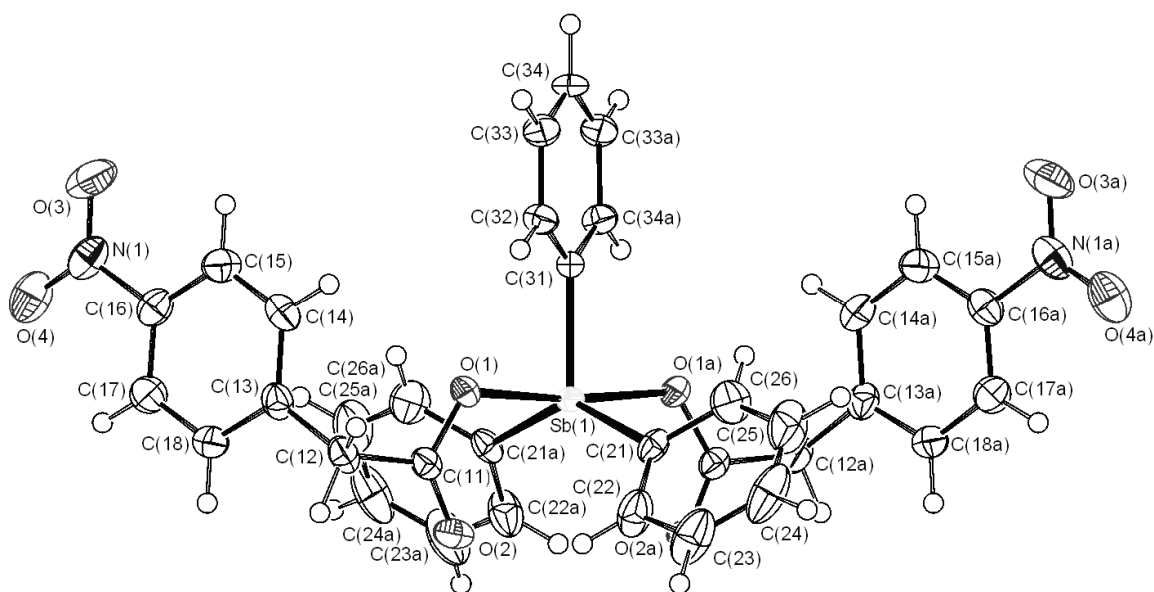


Рис. 2. Общий вид молекулы бис(4-нитрофенилацетата) трифенилсурьмы (II)

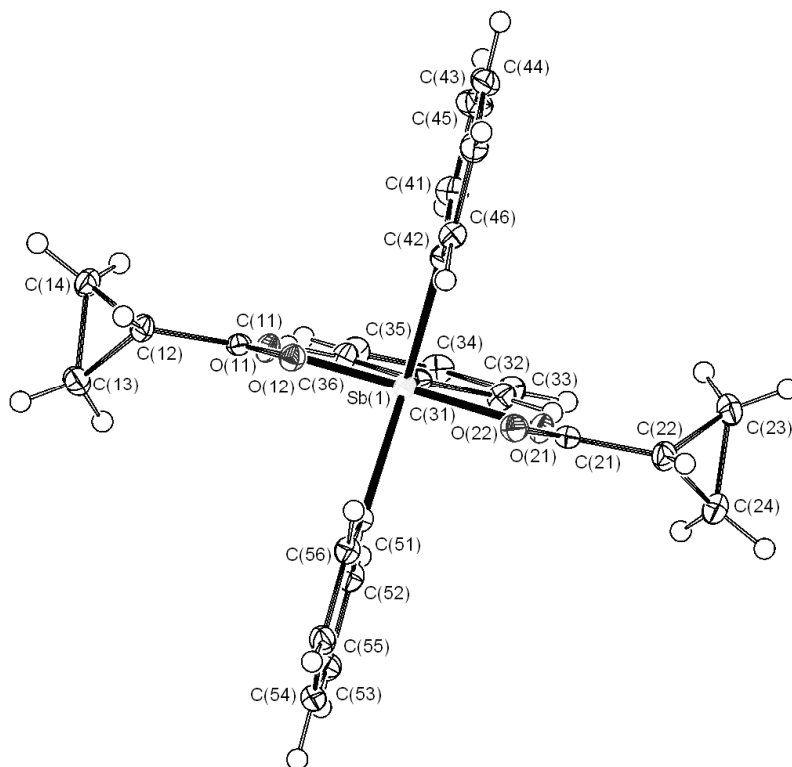


Рис. 3. Общий вид молекулы бис(циклопропанкарбоксилата) трифенилсурьмы (III)

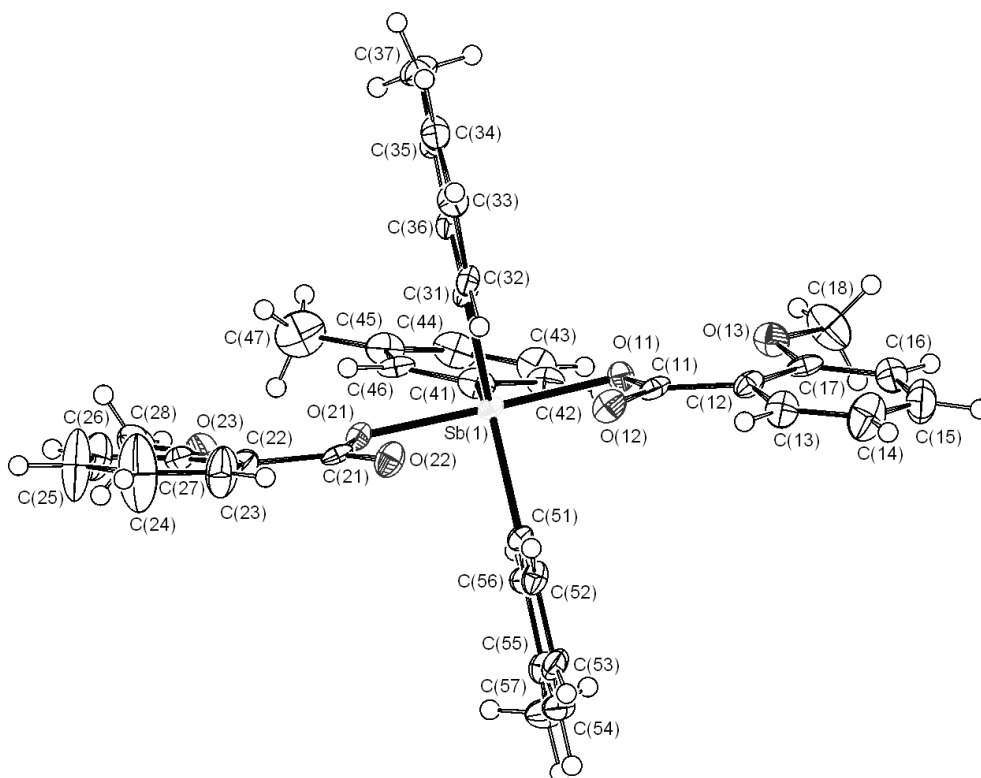


Рис. 4. Общий вид молекулы бис(2-метоксибензоата) три-м-толилсурьмы (V).

В дикарбоксилатах триарилсурьмы имеет место взаимодействие центрального атома с атомами кислорода карбонильных групп. Средние расстояния $Sb \cdots O=C$ составляют 2,664–3,219 Å, при этом закономерного изменения расстояния $Sb \cdots O=C$ при изменении длины связи $Sb-O$ не

наблюдается. Отношения расстояния $Sb \cdots O=C$ к длине связи $Sb-O$, определяемые как мера асимметрии бидентатного карбоксилатного лиганда, в дикарбоксилатах триарилсурьмы составляют, как правило, 1,31–1,52 [2].

В соединениях I–III, V расстояния $Sb \cdots O=C$ и отношения $d(Sb \cdots O=C)/d(Sb-O)$ равны соответственно 2,715(2) Å, 1,27; 3,012(3) Å, 1,43; 2,611(3), 2,869(4) Å, 1,23, 1,35; 2,680(4), 2,785(5) Å, 1,25, 1,30.

Карбоксилатные лиганды в дикарбоксилатах триарилсурьмы имеют относительно фрагмента SbC_3 , как правило, *цис*-ориентацию и двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп не превышают 15°. Поэтому один из экваториальных углов $CSbC$ со стороны контактов $Sb \cdots O=C$ значительно больше по сравнению с двумя другими углами. В молекулах I–III, V карбонильные атомы кислорода, координирующиеся на атом сурьмы, также находятся напротив одного и того же экваториального угла, что приводит к его значительному увеличению (151,39(10)° в I, 139,91(17)° в II, 149,18(6)° в III, 148,8(3)° в V). При этом выявленная в работе [2] закономерность, что при уменьшении расстояний между центральным атомом и карбонильными атомами кислорода увеличивается экваториальный угол со стороны контактов, подтверждается.

Согласно литературным данным, длина одинарной связи $C-O$ в карбоновых кислотах составляет 1,293–1,308 Å, а длина двойной связи $C=O$ равна 1,214–1,229 Å [19]. Расстояния $C(1)-O(1)$ и $C(1)-O(2)$ в карбоксилатных группах соединения I равны 1,300(2) и 1,240(2) Å соответственно. В II, III и V аналогичные величины составляют 1,293(3), 1,229(4) Å, 1,3094(18), 1,3126(19), 1,2356(19), 1,2425(18) Å и 1,297(9), 1,299(9), 1,244(10), 1,238(10) Å. В дикарбоксилатах триарилсурьмы подобные расстояния изменяются, как правило, в интервалах 1,290–1,310 Å и 1,210–1,240 Å соответственно.

В ИК-спектрах синтезированных дикарбоксилатов триарилсурьмы полосы поглощения карбонильной группы смещены в длинноволновую область на 20–80 cm^{-1} по сравнению с полосами поглощения соответствующих кислот, что согласуется с наличием внутримолекулярных контактов $Sb \cdots O=C$, приводящих к удлинению связей $O=C$.

В молекуле I фенильные радикалы расположены в наиболее энергетически выгодной «пропеллерной» конформации, торсионные углы $O(1)Sb(1)C(21)C(26)$, $O(1)Sb(1)C(31)C(32)$, $O(1)Sb(1)C(21)C(22)$ равны 108,31, 150,93, 115,69°. Карбоксилатные лиганды лежат приблизительно в одной плоскости, метокси- и карбонильные группы находятся относительно связи $C(11)-C(12)$ в *транс*-положении. В кристалле молекулы образуют цепочки, расположенные вдоль кристаллографической оси *b*. Межмолекулярные взаимодействия обусловлены водородными связями $C=O(2, 2a) \cdots H-C(34)$ (2,42 Å). Между плоскостями арильных колец $C(12)-C(17)$ соседних цепочек расстояния составляют 3,376, 3,384 Å, что свидетельствует о возможности $\pi-\pi$ -взаимодействий. Атомы кислорода метокси-групп участия в межмолекулярных взаимодействиях не принимают.

В молекуле II торсионные углы $O(1)Sb(1)C(21)C(26)$, $O(1)Sb(1)C(31)C(32)$, $O(1)Sb(1)C(21)C(22)$ равны 45,59, 28,51, 49,73°. В карбоксилатных лигандах плоскости нитрогрупп и фенильных колец практически совпадают, тогда как угол между плоскостями $O(1)C(11)O(2)$ и $C(13)-C(18)$ составляет 116°. Торсионный угол $C(12)C(11)C(11a)C(12a)$ равен 106,84°. Структурная организация кристалла обусловлена водородными связями типа $O(2) \cdots H-C(33)$, $O(2) \cdots H-C(18)$, $O(2) \cdots H-C(17)$ (2,66, 2,70, 2,54 Å соответственно); $O(3) \cdots H-C(34)$, $O(4) \cdots H-C(32)$, $O(4) \cdots H-C(32)$ (2,59, 2,55, 2,64 Å), посредством которых формируется трехмерная сетка.

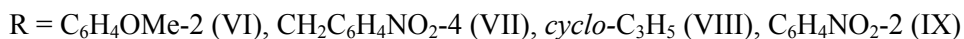
Плоскости фенильных лигандов $C(42)-C(46)$ и $C(51)-C(56)$ в молекуле III практически совпадают с экваториальной плоскостью $[SbC_3]$ (торсионные углы $O(11)SbC(42)C(46)$ и $O(11)SbC(51)C(52)$ равны 99,10 и 88,96° соответственно), тогда как плоскость $C(31)-C(36)$ перпендикулярна ей (торсионный угол $O(11)SbC(31)C(32)$ 177,74°). Циклопропановые радикалы и карбонильные группы относительно связей $C(11)-C(12)$ и $C(21)-C(22)$ находятся в *транс*-положениях, при этом плоскости $[C_3]$ и карбокси-групп перпендикулярны друг другу (соответствующие углы составляют 89 и 91°). Две соседние молекулы объединены двумя слабыми водородными связями $O(12) \cdots H(13B)-C(13)$ ($O \cdots H$ 2,66 Å). Димеры связаны посредством связей $O(22) \cdots H(53A)-C(53)$ (2,58 Å).

Аналогичное расположение толильных групп наблюдается в молекуле V: плоскости двух колец незначительно отклоняются от экваториальной плоскости (торсионные углы

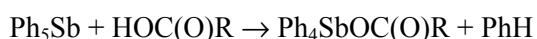
O(11)SbC(31)C(36) и O(11)SbC(51)C(52) равны 85,28 и 92,28° соответственно), тогда как плоскость третьего кольца практически перпендикулярна этой плоскости (торсионный угол O(11)SbC(41)C(42) 18,78°). Конформация карбоксилатных лигандов в молекулах I и V одинакова. Молекулы в кристалле V образуют цепочки, в межмолекулярных водородных связях участвуют атомы кислорода метокси-групп: MeO(13)⋯H(37C)–C(37) (2,68 Å), MeO(23)⋯H(57A)–C(57) (2,57 Å). Посредством взаимодействий C=O(12)⋯H(53)–C(53) (2,53 Å) и C=O(22)⋯H(33)–C(33) (2,49 Å) цепочки связаны между собой.

В литературе описана реакция перераспределения лигандов, когда из пентафенилсурьмы и производного пятивалентной сурьмы типа Ph₃SbX₂ (X = OC(O)R, ON=CRR', OAr, OSO₂R, OP(O)R₂, NO₃, NO₂) с высоким выходом образуются соединения сурьмы общей формулы Ph₄SbX [12, 13, 20–40].

Карбоксилаты тетрафенилсурьмы нами были синтезированы по аналогичной методике из пентафенилсурьмы и дикарбоксилатов трифенилсурьмы (I–IV). Реакции проводили при нагревании (1–3 ч) в растворе ароматического углеводорода, окончание реакции контролировали методом ТСХ по исчезновению пятна, характерного для пентафенилсурьмы.



ИК спектры и температуры плавления полученных карбоксилатов тетрафенилсурьмы совпадали с аналогичными физико-химическими характеристиками веществ, синтезированных из пентафенилсурьмы и карбоновой кислоты.



Молекулярная и кристаллическая структуры соединений VII и IX исследованы методом РСА. Соединение VII кристаллизуется в виде сольвата с толуолом Ph₄SbOC(O)CH₂C₆H₄(NO₂-4)·0,5C₆H₅CH₃. Сольватная молекула толуола разупорядочена по двум позициям с равным весом, связанным между собой осью второго порядка.

Атомы сурьмы в молекулах VII и IX имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными карбоксилатным и фенильным лигандами (рис. 5, 6).

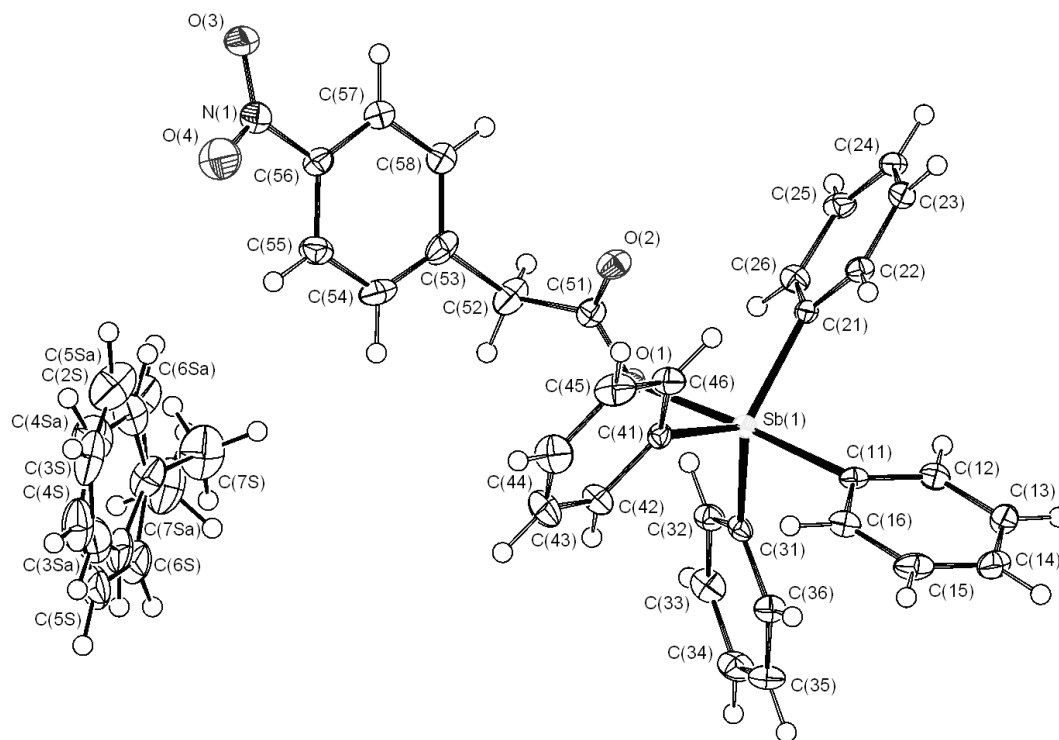


Рис. 5. Общий вид сольвата 4-нитрофенилацетата тетрафенилсурьмы с толуолом (VII)

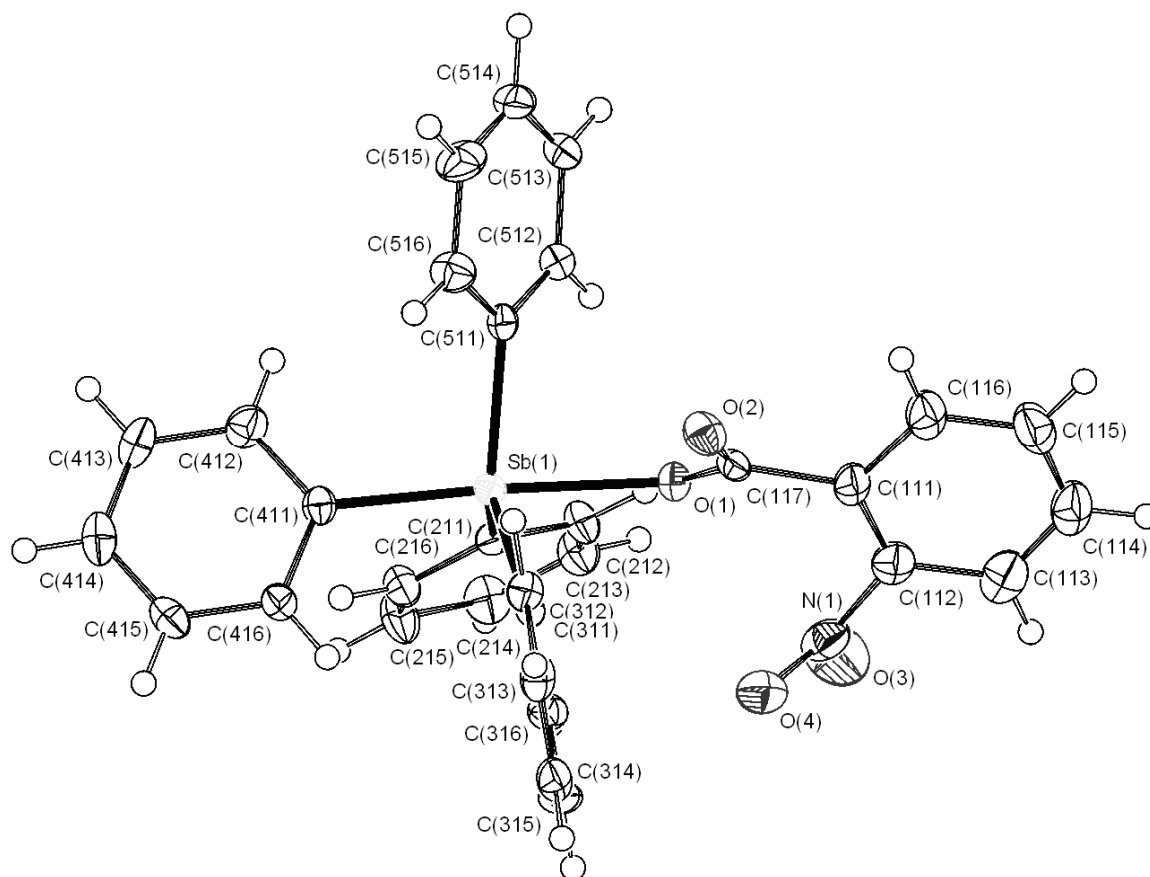


Рис. 6. Общий вид 2-нитробензоата тетрафенилсурьмы (IX)

Общая конформация фенильных колец в экваториальной плоскости молекулы VII является «пропеллерной» из-за поворота в одном направлении вокруг связей Sb–C, что наиболее часто встречается в арильных соединениях пентакоординированной сурьмы. Значения торсионных углов O(1)SbC(31)C(32), O(1)SbC(41)C(42), O(1)SbC(21)C(22) равны 30,16, 70,97, 142,70° соответственно. В молекуле IX наиболее распространенная конформация фенильных колец не наблюдается, соответствующие торсионные углы O(1)SbC(311)C(312), O(1)SbC(511)C(512), O(1)SbC(211)C(212) составляют 105,79, 50,60, –17,02°.

Аксиальные углы OSbC_{акс} равны 176,26(8)° (VII), 176,39(8)° (IX). Суммы углов C_{экви}SbC_{экви} в экваториальной плоскости составляют 357,67° (115,90(10), 117,45(10), 124,32(9)°) и 355,87° (115,11(9), 113,25(9), 127,51(9)°) в VII и IX соответственно. Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости в сторону аксиально расположенного атома углерода. Валентные углы OSbC_{экви} меньше 90° (81,92(9)–86,88(9)° VII и 82,33(8)–84,22(8)° IX), при этом углы C_{акс}SbC_{экви} больше 90° (94,53(10)–95,85(10)° VII и 93,43(9)–98,75(9)° IX).

Длины связей Sb–C_{экви} изменяются в интервалах 2,108(3)–2,119(2) Å и 2,115(3)–2,122(2) Å в VII и IX соответственно. Расстояния Sb–C_{акс} (2,168(3) и 2,167(2) Å в VII и IX) длиннее, чем средние значения экваториальных связей Sb–C_{экви}. Длина связей Sb–O (2,220(2) и 2,3252(16) Å в VII и IX) превышает сумму ковалентных радиусов сурьмы и кислорода (2,07 Å [41]).

В комплексах VII и IX расстояния Sb...O(=C) составляют 3,247(3) и 3,318(4) Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода равна 3,70 Å [41]). В структурно охарактеризованных карбоксилатах тетрафенилсурьмы внутримолекулярные контакты изменяются в широком интервале значений (2,594–3,509 Å [3]).

В молекуле VII длина одинарной связи C–O (1,307(3) Å) больше длины двойной связи C=O (1,222(3) Å). В молекуле IX связи C–O (1,285(3) Å) и C=O (1,228(3) Å) различаются не столь существенно. Наблюдаемые значения межъядерных расстояний в карбоксильной группе согласуются с литературными данными для карбоновых кислот [19].

В отличие от молекулы II в органических радикалах карбоксилатных лигандов молекул VII и IX углы между плоскостями арильного кольца и группы NO₂ составляют 29 и 54° соответственно, что свидетельствует о невозможности полного π-π-сопряжения в системе арильное кольцо – функциональная группа. Таким образом, NO₂-группа влияет на смещение электронной плотности в основном за счет индуктивного эффекта. Длины связей N–O составляют 1,227(3), 1,232(3) (VII) и 1,234(3), 1,233(3) Å (IX) (среднее значение аналогичных расстояний для фрагментов Ag–NO₂ в органических соединениях 1,217 Å [19]).

Молекулы VII расположены вдоль кристаллографической оси *b*. Функциональная группа NO₂ принимает участие в образовании межмолекулярных водородных связей типа N(1)–O(3)⋯H(46A) (2,50 Å) и N(1)–O(2)⋯H(24A) (2,66 Å) с двумя соседними молекулами (рис. 7).

Кроме того, имеют место межмолекулярные H-связи с участием атомов кислорода карбоксильной группы C–O(1)⋯H(23A) (2,66 Å) и C=O(2)⋯H(57A) (2,62 Å). Наряду с водородными связями, благодаря которым в кристалле формируется трехмерная структура, наблюдаются многочисленные контакты C–H⋯π-типа.

В кристалле IX также наблюдаются межмолекулярные водородные связи типа N(1)–O(3)⋯H(31B) (2,70 Å) и N(1)–O(4)⋯H(31D) (2,46 Å) и O(2)⋯H(51C) (2,44 Å), O(2)⋯H(21B) (2,46 Å), обуславливающие образование пространственной сетки (рис. 8).

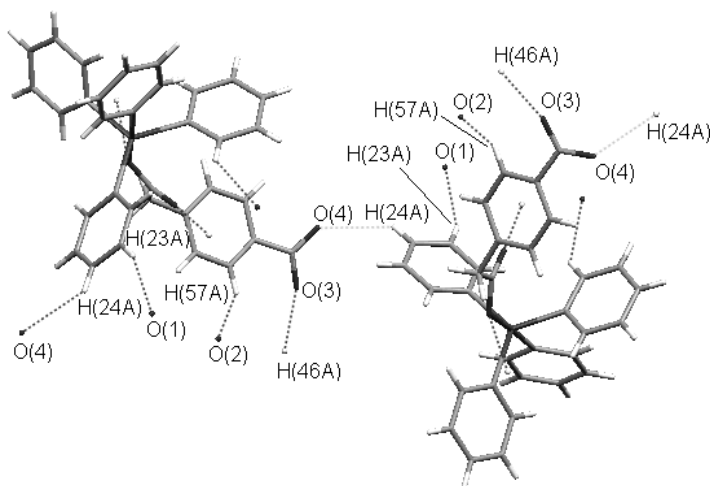


Рис. 7. Система водородных связей в кристалле VII

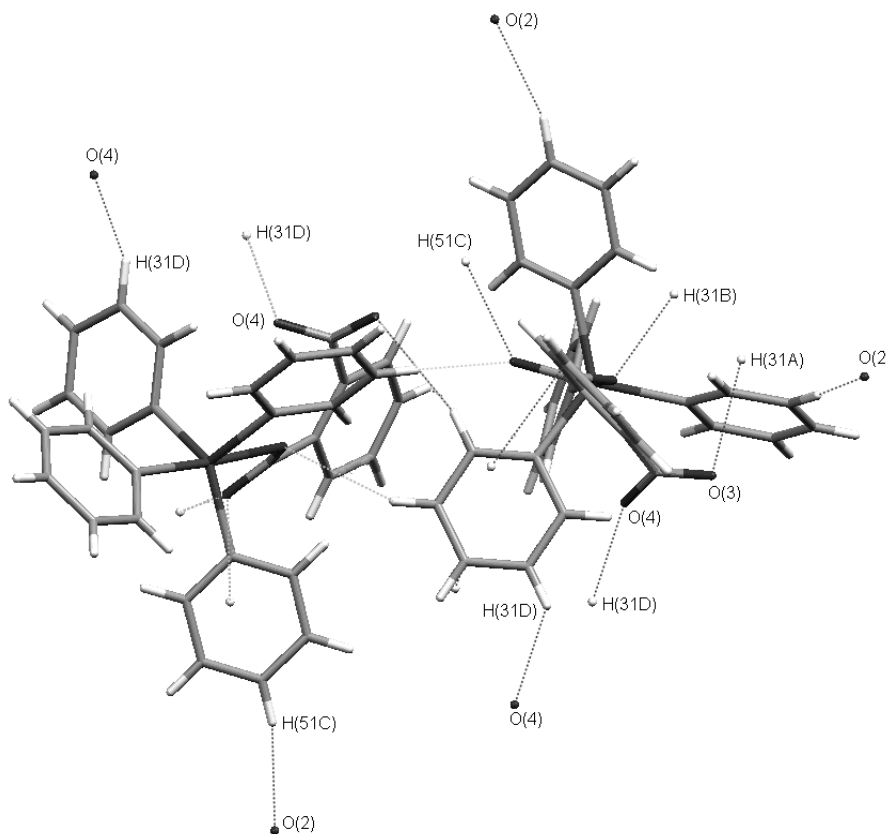


Рис. 8. Система водородных связей в кристалле IX

Выводы

В дикарбоксилатах трифенилсурьмы искажение тригонально-бипирамидальной координации центрального атома проявляется, в основном, в увеличении одного из экваториальных углов из-за внутримолекулярных взаимодействий $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$. В карбоксилатах тетрафенилсурьмы наблюдается значительное изменение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул, сопровождающееся возрастанием углов $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbC}_{\text{экв}}$ по сравнению с 90° и уменьшением суммы экваториальных углов, что указывает на приближение группы Ph_4Sb к тетраэдрической структуре. Степень искажения тригонально-бипирамидального полиэдра атома сурьмы коррелирует с увеличением расстояния $\text{Sb}-\text{O}$ по сравнению с суммой ковалентных радиусов атомов-партнеров связи. Внутримолекулярных контактов с участием функциональных групп в органическом радикале карбоксилатного лиганда не выявлено. Наличие функциональных групп обуславливает формирование трехмерной структуры в кристалле.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2011.
2. Шарутин, В.В. Строение органических соединений сурьмы R_3SbX_2 (X – электроотрицательный лиганд) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 12, № 6. – С. 34–57.
3. Шарутин, В.В., Строение органических соединений сурьмы R_4SbX (X – электроотрицательный лиганд) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 12, № 6. – С. 58–65.
4. Bone, S.P. The crystal structure of tetraphenylantimony (V) formate / S.P. Bone, D.B. Sowerby // J. Chem. Res., Synop. – 1979. – No. 3. – P. 82–83.
5. Bone, S.P. The crystal structures of tetraphenylantimony acetate and its acetic acid adduct / S.P. Bone, D.B. Sower // Phosphorus, Sulfur, Silicon. Relat. Elem. – 1989. – Vol. 45, no. 1–2. – P. 23–29.
6. Ma, Y. Synthesis, characterization and antitumor activity of some arylantimony triphenylgermsnylpropionates and crystal structures of $\text{Ph}_3\text{GeCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{SbPh}_4$ and $[\text{Ph}_3\text{GeCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CO}_2]_2\text{Sb}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ / Y. Ma, J. Li, Z. Xuan, R. Liu // J. Organomet. Chem. – 2001. – Vol. 620, no. 2. – P. 235–242.
7. Synthesis and structure of the carboxylates tetraphenylantimony / Quan Li, Yin Han-dong, Cui Ji-chun et al. // J. Organometal. Chem. – 2009. – Vol. 694. – P. 3683–3689.
8. Synthesis and structure of the dicarboxylates triphenylantimony / Quan Li, Yin Han-dong, Cui Ji-chun et al. // J. Organometal. Chem. – 2009. – Vol. 694. – P. 3708.
9. Sheldrick G.M. SHELX-97 Release 97-2. Univ. of Göttingen, Germany, 1998.
10. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990–2004.
11. Improved methods for the synthesis of antimony triacetate, triphenylantimonyldiacetate and pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Patel // Ohio J. Sci. – 1977. – Vol. 77, no. 3. – P. 134–135.
12. Синтез фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 3. – С. 419–420.
13. Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 356–363.
14. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (Ar = Ph, n-Tol; R = 2- $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, 3- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–759.
15. Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы $\text{R}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 11. – С. 843–851.
16. Синтез и строение ниацината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 2. – С. 234–237.
17. Синтез и строение бис(1-адамтанкарбоксилато)трифенилсурьмы / О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, О.В. Молокова и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 8. – С. 1335–1341.
18. Шарутин, В.В. Синтез и строение дигалогенидов трис(N,N-диметиламинофенил)сурьмы / В.С. Сенчурина, О.К. Шарутина, Е.В. Акулова // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78, № 12. – С. 1999–2003.

19. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part. 1. Bond lengths in organic compounds / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1987. – No. 12. – Pt. 2. – P. S1–S19.
20. Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы Ph_4SbX [$\text{X}=\text{Cl}$, Br , $\text{OC}(\text{O})\text{Ph}$, SCN] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 1996. – Т. 66, № 10. – С. 1755–1756.
21. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 1536–1541.
22. Реакции пентафенилвисмута и -сурьмы с элементоорганическими соединениями Ph_3EX_2 ($\text{E} = \text{Sb}$, Bi ; $\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , NO_3) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова, Л.П. Панова // Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68, № 2. – С. 345–346.
23. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-п-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 12. – С. 1979–1981.
24. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 8. – С. 1311–1314.
25. Синтез и строение бензоата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 12. – С. 1997–1999.
26. Новый метод синтеза арокситетраарилных соединений сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, О.В. Субачева // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 6. – С. 1045–1046.
27. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 8. – С. 1317–1321.
28. Карбонат тетраарилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 10. – С. 1637–1640.
29. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-п-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 6. – С. 423–427.
30. Синтез и строение нитрата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, вып. 1. – С. 45–48.
31. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // ЖОХ. – 2002. – Т. 72, № 6. – С. 956–961.
32. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 8. – С. 581–590.
33. Синтез и строение 2-фуруината и бензоата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, Т.П. Платонова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28. – № 11. – С. 803–808.
34. Синтез и строение нитрита тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 12. – С. 883–886.
35. Шарутин, В.В. Особенности строения арилных соединений сурьмы Ar_4SbX / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 1. – С. 22–30.
36. Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, М.А. Пушилин и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 4. – С. 573–577.
37. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24.
38. Оксиматы тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение / О.В. Молокова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Алябьева // Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 28–33.
39. Синтез и строение дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, С.А. Смирнова, Г.К. Фукин // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 421–425.
40. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфофенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 176–183.
41. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорг. хим. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Поступила в редакцию 19 октября 2011 г.

MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF TRI- AND TETRAARYLANTIMONY CARBOXYLATES

Triarylantimony interaction with a carboxylic acid in ether medium in the presence of hydrogen peroxide (1:2:1 mol.) has synthesized triarylantimony dicarboxylates: $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}]_2$ (I), $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}]_2$ (II), $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{cyclo-C}_3\text{H}_5]_2$ (III), $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-2}]_2$ (IV), $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}]_2$ (V). Tetraphenylantimony carboxylates: $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}$ (VI), $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$ (VII), $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{cyclo-C}_3\text{H}_5$ (VIII) и $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-2}$ (IX) have been obtained from pentaphenylantimony and triphenylantimony dicarboxylates (1:1 mol.) in toluene. According to the X-ray diffraction analysis, antimony atoms in the molecules I, II, III, V have a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atoms of the carboxyl groups in axial positions. Axial OSbO angles in I–III, V are equal to $173.30(6)^\circ$ (I), $173.35(11)^\circ$ (II), $176.46(4)^\circ$ (III), $173.58(19)^\circ$ (V), CSbC angles are $104.30(5)^\circ$, $104.30(5)^\circ$, $151.39(10)^\circ$ (I); $110.04(9)^\circ$, $110.04(9)^\circ$, $139.91(17)^\circ$ (II); $104.44(6)^\circ$, $106.38(5)^\circ$, $149.18(6)^\circ$ (III); $105.3(3)^\circ$, $105.9(3)^\circ$, $148.8(3)^\circ$ (V). Ranges of Sb–O and Sb–C bond lengths are 2.106(2)–2.137(5) Å and 2.082(2)–2.1258(16) Å. Intramolecular distances $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ are equal to 2.611(3)–3.012(3) Å. In the molecules of tetraphenylantimony carboxylates (VII, IX), which have a distorted trigonal-bipyramidal configuration, the axial CSbO angles, Sb–C and Sb–O bond lengths and intramolecular contacts $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ are $176.26(8)^\circ$, $2.115(2)$ – $2.168(3)$, $2.220(2)$ and $3.247(3)$ Å (VII); $176.39(8)^\circ$, $2.115(3)$ – $2.167(2)$, $2.325(2)$ and $3.318(3)$ Å (IX).

Keywords: structure, carboxylates, tetraphenylantimony, triphenylantimony.

Sharutin Vladimir Viktorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Senchurin Vladislav Stanislavovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Chemistry Subdepartment, Blagoveschensk pedagogical State University. 104, Lenina st., Blagoveschensk, 675000.

Сенчурин Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра химии, ГОУ ВПО «Благовещенский государственный педагогический университет». 675000, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104.

Sharutina Olga Konstantinovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

Chagarova Olga Viktorovna – Postgraduate Student of Chemistry Subdepartment, Faculty of Technology, Far Eastern State Agricultural University. 675000 Blagoveschensk, Teatralnaia st. 64.

Чагарова Ольга Викторовна – аспирант кафедры химии, технологический факультет, ГОУ ВПО «Дальневосточный аграрный государственный университет». 675000, г. Благовещенск, ул. Театральная, 64.