

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СУРЬМЫ (V) ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ R_4SbL ($R = Alk, Ar$; L – БИДЕНТАТНЫЙ ЛИГАНД) (ОБЗОР)

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина

Проанализированы геометрические параметры и особенности строения молекул органических производных сурьмы (V) общей формулы R_4SbL ($R = Alk, Ar$; $L = S, S', O, O', O, N, O, S$ -бидентатный лиганд), в которых атом сурьмы гексакоординирован, а лиганды имеют, как правило, анизобидентатный характер. Асимметрия координации лиганда определяется природой лиганда.

Ключевые слова: органические комплексы сурьмы, бидентатные лиганды, октаэдрическая координация.

Сурьма является элементом 15 группы Периодической системы Д.И. Менделеева (электронная конфигурация основного состояния атома $5s^2p^3$) с характерной валентностью III и V. Свободные $5d$ -орбитали с невысокой энергией, а также относительно большой размер атома расширяют возможности для образования химических связей. В органических комплексах сурьмы (V) координационное число центрального атома в зависимости от числа и дентатности лигандов может принимать значения 4, 5, 6, 7 и 9. В химии координационных соединений хорошо известны такие бидентатные органические лиганды, как β -дикетонатные, дитиокарбаматные, диалкилдитиофосфатные, хинолятные, карбоксилатные и др., которые входят в состав огромного количества комплексов переходных металлов. Интерес представляет установление особенностей координации этих лигандов атомами непереходных элементов.

В настоящем обзоре проанализировано строение структурно охарактеризованных комплексов тетраорганилсурьмы с бидентатными лигандами общей формулы R_4SbL ($R = Alk, Ar$; L – бидентатный лиганд).

Известно, что N,N-диалкилдитиокарбаматные лиганды в координационных соединениях проявляют структурную неэквивалентность, обусловленную различными дентатностью или структурной функцией. В N,N-диалкилдитиокарбаматах тетраарилсурьмы $R_4SbS_2CNR'_2$ ($Ar = Ph, R' = Me$ (I) [1], $R = p\text{-Tol}, R' = Me$ (II) [1], $R = Ph, R' = Et$ (III) [2], $R = Ph, R' = cyclo\text{-}(CH_2)_6$ (IV a, б) [3]), полученных из хлорида или аренсульфоната тетраорганилсурьмы и N,N-диалкилдитиокарбамата натрия в воде, лиганды выступают как хелатирующие. Элементарная ячейка N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы (IV) включает два типа кристаллографически независимых молекул, которые структурно неэквивалентны друг другу.

В молекулах (I–IV) атом сурьмы находится в искаженно октаэдрическом окружении [C_4S_2] (рис. 1). В экваториальной плоскости металл координирует дитиокарбаматный лиганд (посредством двух атомов серы) и два наиболее прочно связанных циклических арильных фрагмента. Два других арильных заместителя с меньшей прочностью связывания занимают аксиальные положения. Величины аксиальных углов $C(Ar)SbC(Ar)$ в комплексах I–IV a, б заметно отклоняются от 180° : 170,44, 166,6, 168,5, 169,0, $169,6^\circ$ соответственно. Суммы углов в экваториальных плоскостях равны 360° .

Диагональные углы $SSbC$ составляют 158,14, 159,87 (I); 160,4, 161,2 (II); 160,7, 159,6 (III); 159,3, 157,5 (IV a); 158,6, 159,7 $^\circ$ (IV б соответственно). Отклонения атомов углерода и серы от экваториальной плоскости незначительны и изменяются в интервалах $\pm(0,010\text{--}0,089)$ Å. Атомы сурьмы отклоняются от экваториальной плоскости фрагментов $SSCC$ всего на 0,001–0,015 Å.

Бидентатная координация дитиокарбаматных лигандов приводит к образованию четырехчленных металлоциклов $[SbS_2C]$. Металлоциклы в молекулах **I–III** характеризуются практически плоскостным строением, тогда как в молекулах **IV a, б** значения торсионных углов во фрагменте $[SbS_2C]$ свидетельствуют о заметном отклонении от плоскости. Металлоциклы искажены таким образом, что два полуцикла $SbSC$ образуют межплоскостной угол $163,97$ и $168,34^\circ$. Таким образом, четырехчленные металлоциклы имеют небольшой перегиб по диагонали $Sb-C$.

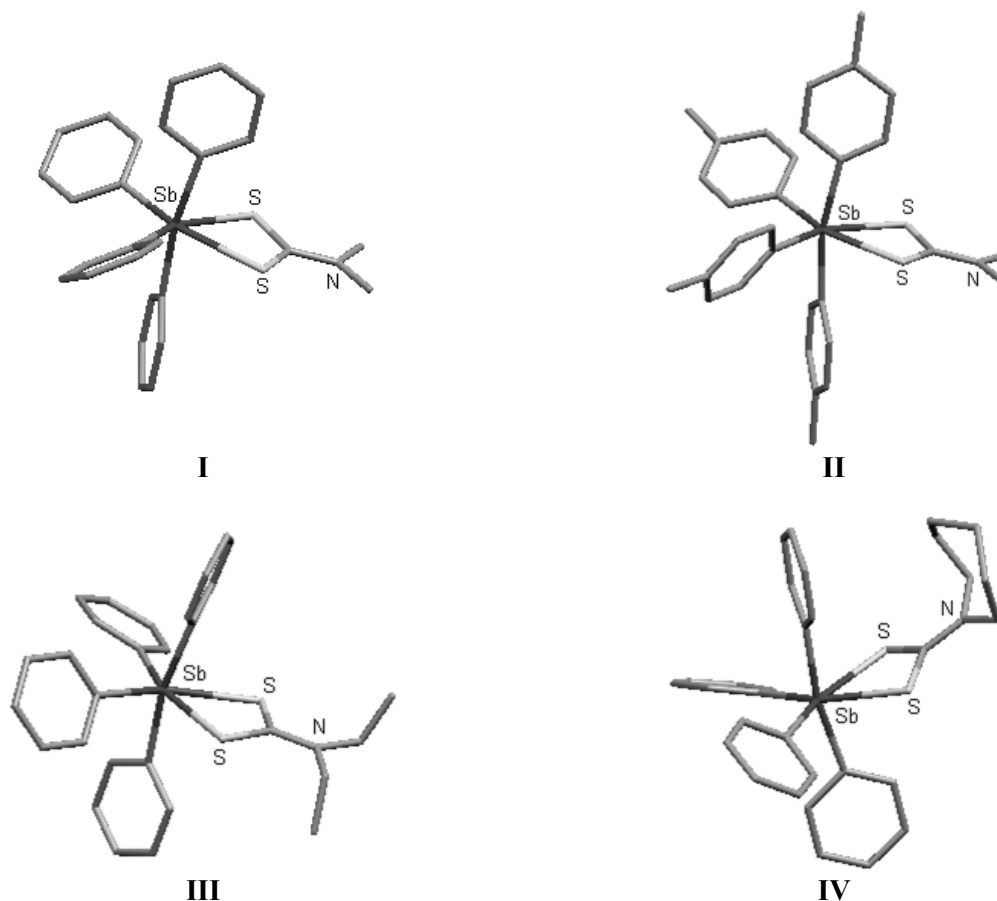


Рис. 1. Строение N,N-диалкилдитиокарбаматов тетраарилсурьмы

Расстояния $Sb-C_{э\text{кв}}$ ($2,166, 2,169$ (**I**); $2,162, 2,168$ (**II**); $2,160, 2,160$ (**III**); $2,156, 2,162$ (**IV a**); $2,155, 2,169$ Å (**IV б**)) меньше, чем $Sb-C_{акс}$ ($2,183, 2,187$; $2,160, 2,190$; $2,171, 2,197$; $2,179, 2,180$; $2,180, 2,185$ Å).

Дитиокарбаматные лиганды обнаруживают анизобидентатный характер координации, так как одна из связей $Sb-S$ ($2,7158, 2,761, 2,705, 2,717$ Å) заметно прочнее другой ($2,7440, 2,800, 2,771, 2,741$ Å). Исключение составляет молекула **IV б**, где лиганд практически изобидентатный ($2,721$ и $2,724$ Å), при более высокой общей прочности связывания по сравнению с молекулой **IV a**. Расстояния $Sb-S$ существенно превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и серы ($2,44$ Å [4]), и, очевидно, имеют координационный характер. Отметим, что в молекуле бис(N,N-диметилдитиокарбамата) триметилсурьмы лиганды координируются крайне асимметрично, и координационный полиэдр атома сурьмы близок к тригональной бипирамиде [5].

Расстояния $S-C$ в комплексах различаются между собой незначительно ($1,717, 1,715$ (**I**); $1,701, 1,728$ (**II**); $1,717, 1,706$ (**III**); $1,711, 1,723$ (**IV a**); $1,719, 1,714$ Å (**IV б**)). Значения приведенных длин связей меньше длины обычной ординарной связи $S-C$ ($1,817$ Å [6]) и имеют порядок $1 < n < 2$.

Связи $C(S)-N$ ($1,338, 1,330, 1,330, 1,330, 1,338$ Å) также заметно короче ординарной связи ($1,47$ Å) и меньше расстояний $N-C(Alk)$ ($1,458, 1,461$ (**I**); $1,444, 1,464$ (**II**); $1,487, 1,457$ (**III**); $1,464, 1,471$ (**IV a**); $1,464, 1,471$ Å (**IV б**)), что говорит о сопряжении неподеленной электронной пары атома азота с π -системой хелатного цикла (атом азота имеет плоскую тригональную координацию, фрагмент S_2CN – плоский).

Проведенный сравнительный анализ выявляет значительное структурное подобие молекул **IV a** и **IV б** и позволяет классифицировать их как конформационные изомеры (когда равновесное состояние многоатомной молекулярной системы достигается в двух или нескольких близких по энергии конфигурациях). Наиболее существенные различия между обсуждаемыми конформерами лежат в области дитиокарбаматных лигандов.

Известными серосодержащими лигандами, склонными проявлять структурную неэквивалентность в координационных соединениях, являются O,O-диалкилдитиофосфатные лиганды.

В молекулах O,O-диэтилдитиофосфата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbSP(S)(OEt)}_2$ (**V**), O,O-диизопропилдитиофосфата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbSP(S)(OPr-}i)_2$ (**VI**), O,O-диизобутилдитиофосфата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbSP(S)(O}i\text{Bu)}_2$ (**VII**) лиганды демонстрируют монодентатный характер связывания с центральным атомом, и координацию атомов сурьмы можно рассматривать как искаженную тригонально-бипирамидальную (рис. 2) [7].

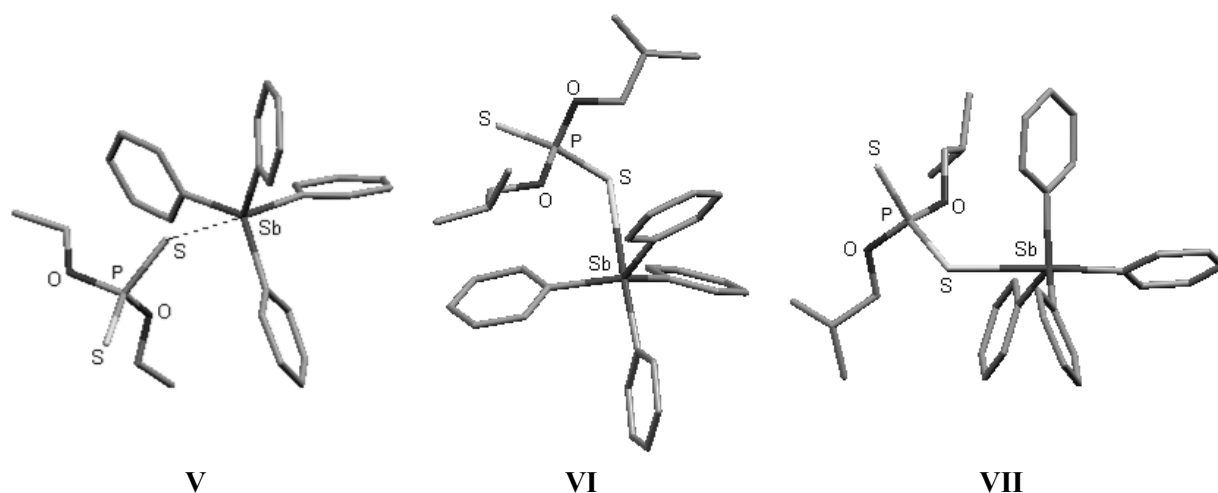


Рис. 2. Строение O,O-диалкилдитиофосфатов тетрафенилсурьмы

Аксиальные углы CSbS составляют $175,27$, $176,38$ и $176,23^\circ$ в **V**, **VI**, **VII** соответственно. Экваториальные углы CSbC (и их суммы) равны $113,06$, $118,43$, $123,41^\circ$ ($354,9^\circ$); $113,34$, $115,90$, $125,66^\circ$ ($354,9^\circ$) и $115,24$, $118,00$, $121,90^\circ$ ($355,14^\circ$). Углы между аксиальными и экваториальными заместителями $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbC}_{\text{эkv}}$ и $\text{SSbC}_{\text{эkv}}$ в комплексах **V**, **VI**, **VII** изменяются в интервалах $95,03$ – $99,91^\circ$ и $77,54$ – $86,64^\circ$; $95,73$ – $98,81^\circ$ и $78,52$ – $87,02^\circ$; $95,35$ – $99,01^\circ$ и $78,45$ – $86,79^\circ$ соответственно. Длины аксиальных связей Sb–C_{акс}, экваториальных связей Sb–C_{эkv} и отношения $d(\text{Sb}-\text{C}_{\text{акс}})/d_{\text{cp}}(\text{Sb}-\text{C}_{\text{эkv}})$ равны в рассматриваемых комплексах соответственно: $2,146$; $2,106$, $2,113$, $2,121$ Å; $1,016$ (**V**); $2,147$; $2,106$, $2,115$, $2,116$ Å; $1,017$ (**VI**); $2,147$; $2,104$, $2,114$, $2,115$ Å; $1,017$ (**VII**). Расстояния Sb–S составляют $2,950$, $2,949$ и $2,909$ Å при сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и серы $2,44$ Å [4]. Удлинение связей по сравнению с этой величиной составляет $20,4$, $20,4$, $18,7$ % в **V**, **VI**, **VII** соответственно. Расстояния от центрального атома до другого атома серы $\text{Sb}\cdots\text{S}$ равны $5,766$; $5,557$ и $5,557$ Å, что значительно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов ($4,05$ Å [4]). В перечисленных O,O-диалкилдитиофосфатных комплексах кратчайшие расстояния между центральным атомом и атомом кислорода одного из диалкилдитиофосфатных заместителей составляют $3,741$, $3,612$ и $3,641$ Å соответственно и близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов указанных элементов ($3,70$ Å [4]). Координация атома фосфора в диалкилдитиофосфатных лигандах приблизительно тетраэдрическая. Длины связей и валентные углы в лигандах комплексов **V**, **VI**, **VII** практически совпадают. Так, два расстояния P–S во всех трех комплексах несколько отличаются друг от друга: одно (P–S \cdots Sb) имеет значения $2,004$; $2,004$ и $2,002$ Å, а другое $1,948$; $1,950$ и $1,945$ Å.

Геометрия O,O-дипропилдитиофосфата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbSP(S)(OPr)}_2$ (**VIII**) отличается от геометрии комплексов **V**, **VI**, **VII**. O,O-Дипропилдитиофосфатный лиганд обнаруживает бидентатный характер координации, хотя одна из связей Sb–S ($3,006$ Å) заметно короче другой ($3,557$ Å) (рис. 3).

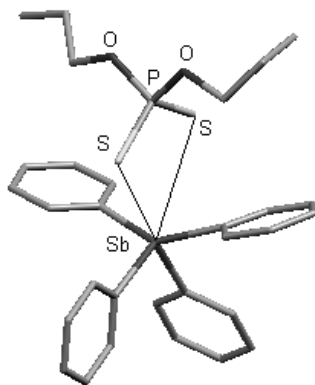
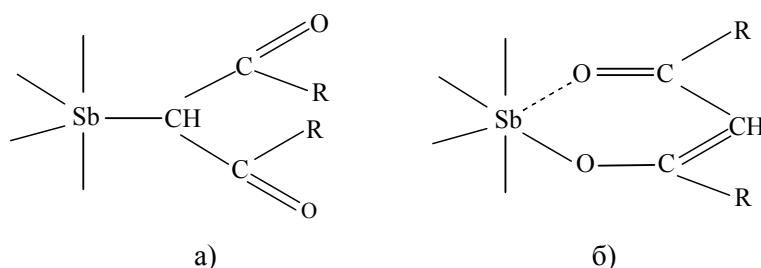


Рис. 3. Строение О,О-дипропилдитиофосфата тетрафенилсурьмы (VIII)

Атом сурьмы с учетом анизобидентатного дипропилдитиофосфатного лиганда имеет координацию искаженного октаэдра. В экваториальной плоскости находятся три атома углерода фенильных групп и один из атомов серы, в аксиальных положениях другой атом серы и атом углерода четвертой фенильной группы. Аксиальный угол $CSbS$ составляет $172,27^\circ$. Сумма углов $CSbS$ и $CSbC$ в экваториальной плоскости равна $353,76^\circ$. Экваториальные фенильные группы и экваториальный атом серы смещены в сторону аксиально расположенного атома серы, в результате чего углы $C_{акс}SbC_{экс}$ и $C_{акс}SbS_{экс}$ имеют значения $96,83, 97,83, 99,80$ и $111,41^\circ$, в то время как углы $S_{акс}SbC_{экс}$ и $S_{акс}SbS_{экс}$ намного меньше 90° : $79,80, 80,87, 87,85$ и $60,94^\circ$. Экваториальные фенильные заместители связаны с центральным атомом более прочными связями ($2,123, 2,126$ и $2,128 \text{ \AA}$), чем аксиальный ($2,149 \text{ \AA}$). Атом фосфора в О,О-дипропилдитиофосфатном лиганде имеет несколько искаженную тетраэдрическую координацию. Длины связей $P-S$ равны $1,998$ и $1,958 \text{ \AA}$, при этом более тесному контакту $Sb \cdots S$ соответствует более длинная связь $P-S$.

Как следует из литературных данных [8–14], возможны два типа связывания β -дикетонатного лиганда: а) монодентатный, б) бидентатный:



Отметим, что о монодентатном типе связывания упоминается в единственной работе [8]. Авторы наблюдали в ИК-спектре раствора ацетилацетоната диметилдихлорсурьмы в хлороформе слабое поглощение в области 1715 см^{-1} , которое объяснили присутствием как хелатной формы, так и некоторого количества нехелатированного соединения, находящимися в равновесии. В последнем случае ацетилацетонатная группа симметрично связана с атомом сурьмы через γ -углеродный атом. Однако это единственный случай, который воспроизвести до сих пор не удалось никому. По мнению ряда исследователей [9, 10], появление указанной полосы в спектре объясняется наличием примесей.

Для большинства β -дикетонатов сурьмы в ИК-спектрах наблюдался интенсивный дублет в области $1600\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, относящийся к валентным колебаниям связей $C-O$ и $C-C$, на основании чего была предложена хелатная координация β -дикетонатного лиганда. Рентгеноструктурные исследования β -дикетонатов сурьмы (V) общей формулы $Ph_4Sb[OC(Me)CXC(Me)O]$ ($X = Cl$ (IX) [11]; Et (X) [12]; All (XI) [12]; Ph (XII) [13, 14]; SBu (XIII a, б) [14]) полностью подтвердили данные спектров. Установлено, что атомы сурьмы в комплексах IX–XIII a, б имеют искаженное октаэдрическое окружение (рис. 4).

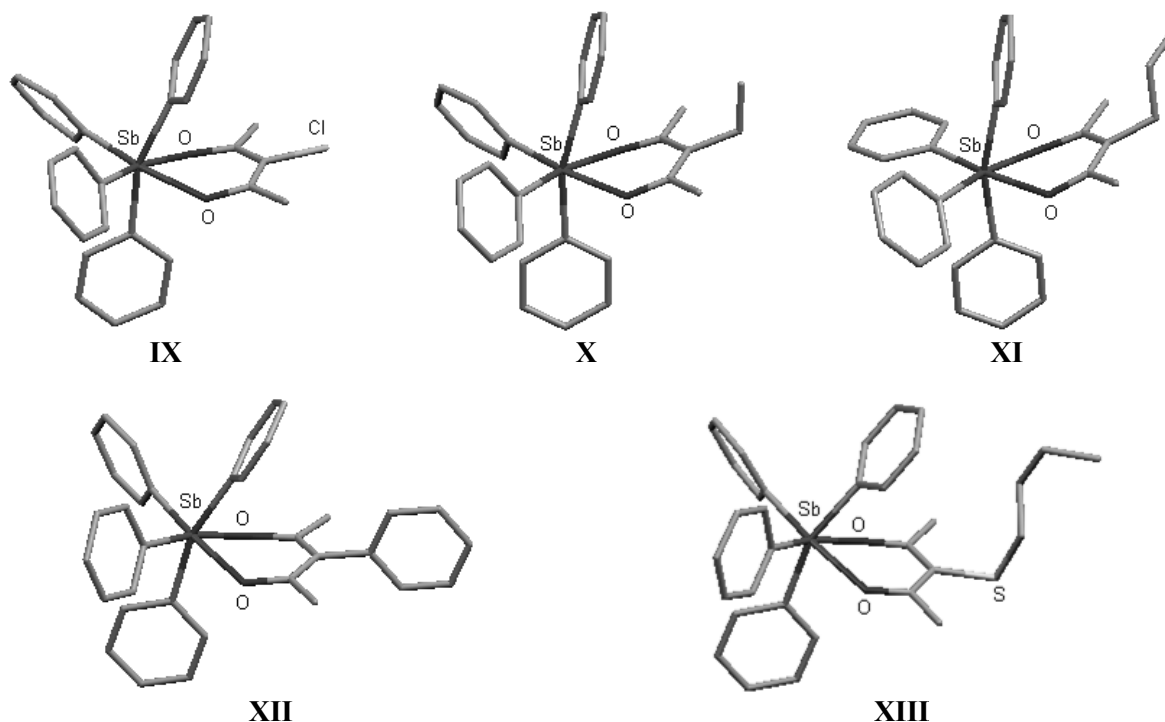


Рис. 4. Строение β-дикетонатов тетрафенилсурьмы

Атомы кислорода бидентатного лиганда, наряду с двумя атомами углерода, расположены в экваториальной плоскости октаэдра, аксиальные позиции занимают атомы углерода двух других фенильных групп. Аксиальные углы CSbC (в IX–XIII *a*, *б* соответственно) составляют 159,3, 163,15, 162,41, 162,75, 160,97 (159,42)° (см. таблицу).

Основные геометрические параметры молекул ацетилацетонатов тетрафенилсурьмы
Ph₄Sb[OC(Me)CXC(Me)O]

№	X	<i>d</i> Sb–O, Å	<i>d</i> Sb–C _a , Å	<i>d</i> Sb–C _э , Å	φ C _a SbC _a град.	φ OSbC _э град.	<i>d</i> O–C, Å	<i>d</i> C–C, Å	Литература
IX	Cl	2,257	2,126	2,135	159,3	166,4	1,273	1,395	[11]
		2,263	2,156	2,145		167,6	1,280	1,398	
X	Et	2,201	2,156	2,165	163,15	167,87	1,281	1,405	[12]
		2,201	2,170	2,165		167,87	1,284	1,405	
XI	All	2,191	2,167	2,159	162,41	167,42	1,276	1,407	[12]
		2,234	2,161	2,165		167,03	1,273	1,400	
XII	Ph	2,215	2,170	2,157	162,75	166,47	1,282	1,407	[14]
		2,228	2,155	2,162		167,90	1,277	1,408	
XIII	<i>a</i>) SBu	2,215	2,147	2,157	160,97	164,12	1,266	1,427	[14]
		2,281	2,150	2,161		168,39	1,276	1,402	
	<i>б</i>) SBu	2,231	2,148	2,152	159,42	167,05	1,272	1,410	
		2,244	2,157	2,152		167,19	1,278	1,415	

Отклонения атомов кислорода и углерода от экваториальной плоскости незначительны. Атомы сурьмы выходят из экваториальной плоскости не более чем на 0,02 Å. Суммы углов в экваториальных плоскостях составляют 360°, при этом диагональные углы C_эSbO равны 166,4, 167,6 (IX); 167,87, 167,87 (X); 167,03, 167,42 (XI); 166,47, 167,90 (XII); 164,12, 167,39 (167,05, 167,19°) в IX–XIII *a*, *б* соответственно. Значения углов OSbO в молекулах в IX–XIII *a*, *б* изменяются в узком интервале значений (76,40–78,41°).

Шестиленные металлоциклы [SbO₂C₃] в молекулах искажены таким образом, что плоскости двух полуциклов [O₂Sb] и [O₂C₃] образуют углы 147–165°. Таким образом, металлоциклы имеют перегиб по диагонали O–O. Расстояния Sb–C_э в комплексах IX–XIII *a*, *б* равны соответственно

2,135, 2,145 (IX); 2,165, 2,165 (X); 2,159, 2,165 (XI); 2,157, 2,162 (XII); 2,157, 2,161 (XIII a); 2,152, 2,152 Å (XIII б) и мало отличаются от расстояний Sb–C_{акс} (2,126, 2,156 (IX); 2,156, 2,170 (X); 2,161, 2,167 (XI); 2,155, 2,170 (XII); 2,147, 2,150 (XIII a); 2,148, 2,157 Å (XIII б)).

Во всех комплексах, за исключением X, в котором расстояния Sb–O равны между собой (2,201 Å), β-дикетонатные лиганды проявляют анизобидентатный характер координации. Расстояния Sb–O изменяются в диапазоне 2,191–2,281 Å, что свидетельствует о различной прочности связывания лиганда с центральным атомом. Длины связей Sb–O превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,07 Å [4]). Асимметрия координации выражена в разной степени; так разности длин связей Sb–O составляют 0,005 (IX), 0,043 (XI), 0,013 (XII), 0,013 (XIII a), 0,066 Å (XIII б). Значения длин связей O–C отличаются не столь существенно (1,268–1,284 Å).

Анализ геометрических характеристик комплексов IX–XIII позволяет констатировать, что природа заместителя у центрального атома углерода в дикетонатном лиганде существенно не влияет на искажение координационного полиэдра атома сурьмы, но обуславливает некоторое перераспределение электронной плотности в цикле. Наличие электронодонорных заместителей (Et, All) приводит к более прочному связыванию лиганда с центральным атомом (средние расстояния Sb–O в X и XI равны 2,201 и 2,212 Å). (В молекуле XI угол между плоскостями аллильной группы и хелатного цикла составляет примерно 89°, что указывает на отсутствие сопряжения, поэтому аллильная группа выступает в роли электронодонорного заместителя). Смещение электронной плотности из цикла при введении в γ-положение лиганда электроноакцепторного заместителя (Cl, SBU, Ph) способствует ослаблению взаимодействия металл–лиганд (средние расстояния Sb–O в IX, XII, XIII a и XIII б составляют 2,260, 2,222, 2,248 и 2,238 Å), при этом чем больше выражены электроноакцепторные свойства группы, тем больше расстояния Sb–O. Отметим, что природа заместителя в γ-положении цикла мало сказывается на расстояниях как C–O, так и C–C.

Известно, что карбоксилатные лиганды в комплексах переходных металлов, как правило, бидентатны. В карбоксилатах тетраарилсурьмы лиганды координируются на атом сурьмы крайне несимметрично: связи Sb–O изменяются в интервале 2,250–2,530 Å, тогда как расстояния Sb···O=C (3,112–3,509 Å) приближаются к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3,70 Å [4]) [15]. При этом координацию атома сурьмы можно охарактеризовать как искаженную тригонально-бипирамидальную. Исключением являются ферроцилкарбоксилат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)Fc (XIV), в котором карбоксилатный лиганд является в полном смысле хелатирующим и симметрично координируется на атом сурьмы двумя атомами кислорода (длины связей Sb–O составляют 2,333 и 2,338 Å) [16], и ферроцилакрилат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)CH=CHFc (XV), где отношение $d(Sb···O=C)/d(Sb-O)$ близко к 1 (2,400 Å/2,269 Å = 1,06) [17]. Вследствие этого координация атома сурьмы в XIV и XV становится искаженной октаэдрической (рис. 5).

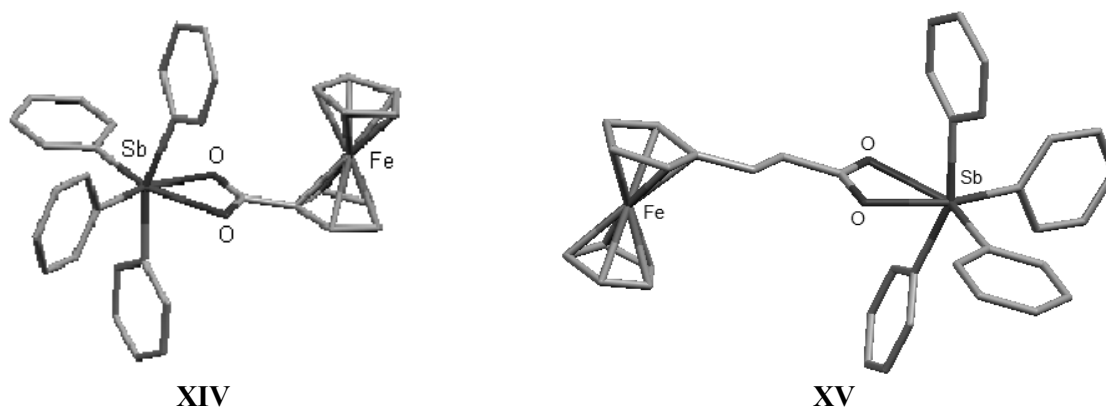


Рис. 5. Строение ферроцилкарбоксилата и ферроцилакрилата тетрафенилсурьмы

В экваториальной плоскости находятся два атома углерода фенильных групп и два атома кислорода карбокси-группы, аксиальные положения занимают атомы углерода двух других фе-

Органическая химия

нильных заместителей. Аксиальный угол $C_{акс}SbC_{акс}$ равен $159,64^\circ$ (XIV) и $156,73^\circ$ (XV), углы в экваториальной плоскости неравнозначны: $C_{эқв}SbC_{эқв}$ OSbO, $C_{эқв}SbO$ равны $103,44, 56,25, 93,05, 107,25^\circ$ (сумма $359,99^\circ$) и $103,40, 56,21, 93,05, 107,35^\circ$ (сумма 360°) в XIV и XV соответственно.

Длины экваториальных и аксиальных связей Sb–C соответственно равны $2,144, 2,161$ и $2,166, 2,169 \text{ \AA}$ (XIV); $2,133, 2,143$ и $2,172, 2,175 \text{ \AA}$ (XV). Расстояния C–O мало отличаются друг от друга (в XIV и XV: $1,267, 1,274$ и $1,258, 1,293 \text{ \AA}$) и превышают значение делокализованной связи углерод – кислород в анионах COO^- ($1,250–1,255 \text{ \AA}$ [18]).

Ферроценильный фрагмент в XIV находится в конформации, близкой к заслоненной, в XV – в заторможенной. Расстояния Fe–C изменяются в интервалах $2,023–2,050 \text{ \AA}$ и $1,960–2,039 \text{ \AA}$. В молекулах XIV и XV плоскости цикlopентаденильного кольца, карбоксильной группы и одного из экваториальных фенильных колец практически копланарны. Расстояния $O \cdots H–C(Ph)$ (H – орто-атом водорода по отношению к связи Sb–O) составляют $2,61$ и $2,52 \text{ \AA}$. В кристаллах молекулы XIV и XV объединены в димеры посредством двух слабых водородных связей между атомом кислорода карбоксильной группы и углеродом цикlopентаденильного кольца $O \cdots H–C$ ($2,56$ и $2,66 \text{ \AA}$).

В производном сурьмы (V) $p\text{-}Tol_4Sb[ONH(Ph)C=O]$ (XVI) остаток гидроксиамида бензойной кислоты проявляет себя как O,O-бидентатный лиганд [19]. Строение молекулы XVI (рис. 6) очень похоже на строение β -дикетонатов тетрафенилсурьмы IX–XIII.

Атомы кислорода хелатного цикла и два атома углерода арильных лигандов занимают экваториальные положения, атомы углерода двух других – аксиальные позиции. Октаэдрическая координация атома сурьмы искажена, поскольку все *транс*-углы существенно меньше 180° ($C_{акс}SbC_{акс}$ $162,15^\circ$; $OSbC_{эқв}$ $162,39, 167,39^\circ$). Сумма углов в экваториальной плоскости равна 360° , при этом минимальный угол OSbO ($72,16^\circ$), максимальный – CSbC ($102,34^\circ$). Пятичленный металлоцикл [SbONCO] не является плоским (перегиб по диагонали O–O).

Экваториальные связи Sb–C ($2,148, 2,157 \text{ \AA}$) несколько короче аксиальных ($2,168, 2,177 \text{ \AA}$). Лиганд координируется на центральный атом анизобидентатно: расстояние Sb–O(N) равно $2,201 \text{ \AA}$, Sb–O(=C) – $2,299 \text{ \AA}$. В окиматах тетраарилсурьмы длина связи Sb–O составляет $2,120–2,178 \text{ \AA}$ [20], тогда как внутримолекулярное расстояние $Sb \cdots O=C$ в карбоксилатах тетраарилсурьмы, как правило, превышает 3 \AA . Длина связи C=O ($1,271 \text{ \AA}$) существенно больше длины связи в карбонильной группе карбоновых кислот ($1,214–1,229 \text{ \AA}$). Связь O–N ($1,370 \text{ \AA}$) попадает в интервал изменения подобных связей в окиматах тетраарилсурьмы ($1,365–1,405 \text{ \AA}$) [20]. В кристалле молекулы объединены в димеры посредством водородных связей N–H \cdots O–N (параметры: расстояния N–H $0,86 \text{ \AA}$, H \cdots O $2,15 \text{ \AA}$, N \cdots O $2,802 \text{ \AA}$, угол N–H \cdots O 132°).

Известным O,N-бидентатным лигандом является 8-оксихинолин. В молекуле (8-оксихинолинато)тетраметилсурьмы $Me_4Sb(Ox)$ (XVII) атом сурьмы имеет искаженную октаэдрическую координацию (рис. 7) [21].

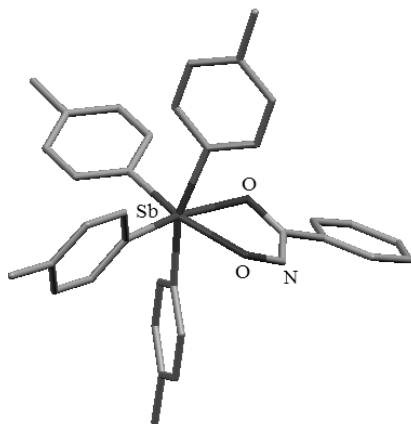


Рис. 6. Строение комплекса XVI



Рис. 7. Строение 8-оксихинолята тетраметилсурьмы (XVII)

Хелатирующий лиганд расположен в экваториальной плоскости. Аксиальный угол $C_{акс}SbC_{акс}$ равен $159,40^\circ$. Диагональные углы в экваториальной плоскости CSbN и CSbO равны соответ-

венно $162,26$ и $166,34^\circ$. Сумма углов в экваториальной плоскости составляет 360° , при этом значения индивидуальных углов сильно отличаются от теоретической величины 90° ($C_{эқв}SbC_{эқв}$ $102,48$; $C_{эқв}SbO$ $91,08$; $C_{эқв}SbN$ $95,25$; $NSbO$ $71,18^\circ$). Отклонения атомов сурьмы, углерода, азота и кислорода из экваториальной плоскости незначительны. Пятичленный металлоцикл $[SbONC_2]$ имеет почти плоскостное строение. Аксиальные связи $Sb-C_{акс}$ ($2,139$ и $2,152$ Å) имеют близкие значения, тогда как расстояния $Sb-C_{эқв}$ ($2,105$, $2,152$ Å) существенно различаются. Длина связи $Sb-O$ ($2,186$ Å) отличается от суммы ковалентных радиусов соответствующих атомов ($2,07$ Å [4]) в меньшей степени, чем расстояние $Sb-N$ ($2,464$ Å сравни с $2,11$ Å [4]). В кристалле соединения **XVII** молекулы связаны между собой посредством слабой водородной связи $(C)H \cdots O$ ($2,55$ Å), где H – атом водорода, находящийся при *орто*-атоме углерода по отношению к атому азота.

В молекуле 2-меркаптопиридин-N-оксид-O,S-тетрафенилсурьмы (**XVIII**) лиганд также присутствует хелатирующий лиганд, координирующийся на атом сурьмы атомами кислорода и серы [22]. Атом сурьмы имеет искаженное октаэдрическое окружение $[C_4OS]$ (рис. 8).

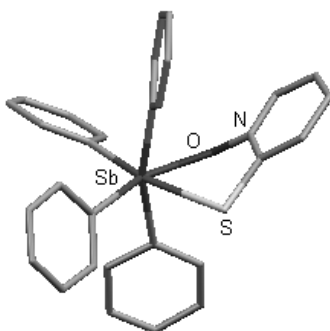


Рис. 8. Строение комплекса **XVIII**

Аксиальный угол $C_{акс}SbC_{акс}$ и диагональные углы в экваториальной плоскости $CSbO$ и $CSbS$ меньше 180° ($162,89$, $160,76$, $167,26^\circ$ соответственно). Атомы $C_{эқв}$, Sb , O , S лежат примерно в одной плоскости. Углы $C_{эқв}SbC_{эқв}$ $103,30$; $C_{эқв}SbO$ $95,90$; $C_{эқв}SbS$ $89,34$; $SSbO$ $71,53^\circ$ в сумме составляют 360° . Пятичленный металлоцикл имеет перегиб по диагонали $S-O$, плоскости двух фрагментов $[OSbS]$ и $[ONCS]$ образуют угол 142° .

Значения связей $Sb-C_{акс}$ ($2,175$, $2,177$ Å) больше связей $Sb-C_{эқв}$ ($2,128$, $2,149$ Å). Длина связи $Sb-O$ ($2,215$ Å) близка к аналогичной связи в молекулах соединений **X–XIII**, а связи $Sb-S$ ($2,716$ Å) – к такой же связи в молекулах **I–IV**. В кристалле соединения **XVIII** наблюдаются слабые межмолекулярные водородные связи $(C)H \cdots S$ ($2,90$ Å) и $(C)H \cdots O$ ($2,52$ Å).

Выводы

В комплексах сурьмы (V) общей формулы R_4SbL центральный атом имеет искаженную октаэдрическую координацию, а лиганд L проявляет, как правило, анизобидентатный характер связывания. Диалкилдитиофосфатные лиганды монодентатны, при этом невысокая прочность связывания с атомом сурьмы и приближение структуры фрагмента $[C_4Sb]$ к тетраэдру позволяет говорить о наличии в кристаллах тесных ионных пар. Потенциальные бидентатные возможности дикарбоксилатных лигандов реализуются не всегда и определяются природой органического радикала, поскольку именно от него зависят донорные свойства атома кислорода карбонильной группы.

Литература

1. Синтез и строение N,N-диметилдителиокарбаматов тетрафенилсурьмы и тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 13–17.
2. Синтез и строение N,N-диэтилдителиокарбамата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72. – Вып. 9. – С. 1465–1467.

3. Синтез, структурное и MAS ЯМР(^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование комплексов тетрафенилсурьмы с N,N-диалкилдитиокарбаматными лигандами: проявление конформационной изомерии / А.В. Иванов, А.П. Пакусина, М.А. Иванов и др. // Докл. РАН. – 2005. – Т. 401, № 5. – С. 643–647.
4. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36. – Вып. 12. – С. 3015–3037.
5. Cras, J.A. Preparation, properties and X-ray structure of trimethylantimony (V) bis(N,N-dimethyldithiocarbamate) / J.A. Cras, J. Willemsse // Rec. trav. chem. – 1978. – Vol. 97, no. 1. – P. 28–29.
6. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир. – 1976. – 542 с.
7. Preparation and structural organization of heteroleptic tetraphenylantimony(V) complexes comprising unidentately and bidentately coordinated O,O'-dialkyldithiophosphate group: Multinuclear (^{13}C , ^{31}P) CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies / M.A. Ivanov, O.N. Antzutkin, V.V. Sharutin et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 360, no. 8. – P. 2897–2904.
8. Meinema, H.A. Preparation and properties of organo(acetylacetonato)antimony (V) compounds / H.A. Meinema, I.G. Noltes // J. Organomet. Chem. – 1969. – Vol. 16, no. 2. – P. 257–263.
9. The crystal and molecular structures of three acetylacetonatoorganoantimony (V) compounds [(acac) $R_n\text{SbX}_{4-n}$] / N. Kanehisa, K. Onuma, S. Uda et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1978. – Vol. 51, no. 8. – P. 2222–2233.
10. Kroon, J. The molecular structure of (acetylacetonato)dichlorodiphenylantimony in the crystalline state / J. Kroon, J.B. Hulscher, A.F. Peerdeman // J. Organomet. Chem. – 1972. – Vol. 37, no. 2. – P. 297–301.
11. Синтез и строение хлорацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70. – Вып. 10. – С. 1672–1674.
12. Синтез и строение γ -алкилацетилацетонатов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 8–12.
13. Синтез и строение новой кристаллической модификации нитрата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, С.А. Смирнова и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – № 5. – С. 34–35.
14. Синтез и строение фенил- и тиобутилацетилацетонатов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 4. – С. 267–271.
15. Особенности строения арильных соединений сурьмы Ar_4SbX ($X \neq \text{Alk}, \text{Ar}$) / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 1. – С. 22–30.
16. Synthesis, characterization and *in vitro* antitumor activity of some arylantimony ferrocenecarboxylates and crystal structures of $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{SbPh}_4$ and $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Sb}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ / R.-C. Liu, Y.-Q. Ma, L. Yu et al. // Appl. Organomet. Chem. – 2003. – Vol. 17, no. 9. – P. 662–668.
17. Synthesis, characterization and structure of some arylantimony ferrocenylacrylates / J.-S. Li, R.-C. Liu, X.-B. Chi et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 357, no. 8. – P. 2176–2180.
18. 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.
19. Synthesis, crystal structure and *in vitro* antitumor activities of some organoantimony arylhydroxanates / G.-C. Wang, Y.-N. Lu, J. Xiao et al. // J. Organomet. Chem. – 2005. – Vol. 690, no. 1. – P. 151–156.
20. Оксиматы тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение / О.В. Молокова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 28–33.
21. Schmidbaur, H. Synthese, Struktur und Sb-Mosbauer-Spektren kovalenter und Tetraorganoantimon(V) Verbindungen / H. Schmidbaur, B. Milewski-Mahra, F.E. Wagner // Z. Naturforsch. – 1983. – Bd. 38B. – S. 1477–1483.
22. Synthesis of two tetraphenylantimony complexes of pyridine N-oxides: crystal structure of tetraphenylantimony(2-mercapto-pyridine N-oxide) / G.M. Arvanitis, M.E. Berardini, T.B. Acton et al. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 1993. – Vol. 82. – P. 127–135.

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

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

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 2, pp. 4–14

STRUCTURE OF ORGANOANTIMONY COMPOUNDS R_4SbL ($R = Alk, Ar$; L – BIDENTATE LIGAND) (REVIEW)

V.V. Sharutin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vvsharutin@rambler.ru,
O.K. Sharutina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, sharutinao@mail.ru

The geometric parameters and characteristics of the molecular structure of organic derivatives of antimony (V) have been analyzed; their general formula is R_4SbL ($R = Alk, Ar$; $L = S, S', O, O', O, N, O, S$ -bidentate ligand), the antimony atom has octahedral coordination and ligands are usually anisobidentate character. The asymmetry of the ligand coordination depends on the nature of the ligand.

Keywords: organic complexes of antimony, bidentate ligands, octahedral coordination.

References

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pakusina A.P., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A., Bukveckij B.I., Popov D.U. Synthesis and Structure of N,N-Dimethyldithiocarbamate Tetraphenylantimony and Tetra-p-tolylantimony [Sintez i stroenie N,N-dimetilditiokarbamatov tetrafenilsur'my i tetra-p-tolilsur'my]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2003, vol. 29, no. 1, pp. 13–17.
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Krivolapov D.B., Gubajdullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of N,N-Diethyldithiocarbamate Tetraphenylantimony [Sintez i stroenie N,N-dijetilditiokarbamata tetrafenilsur'my]. *Zhurn. Obshh. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 2002, vol. 72, no. 9, pp. 1465–1467.
3. Ivanov A.V., Pakusina A.P., Ivanov M.A., Sharutin V.V., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N., Grebner G., Forsling V. Synthesis, Structural and MAS NMR (^{13}C , ^{15}N) Spectral Studies of Complexes with Tetraphenylantimony N, N-Dialkilditiokarbamatnymi Ligands Manifestation of Conformational Isomerism [Sintez, strukturnoe i MAS JaMR (^{13}C , ^{15}N) spektral'noe issledovanie kompleksov tetrafenilsur'my s N,N-dialkilditiokarbamatnymi ligandami: projavlenie konformacionnoj izomerii]. *Dokl. RAN*, 2005, vol. 401, no. 5, pp. 643–647.
4. Bacanov S.S. Atomic Radii of the Elements [Atomnye radiusy jelementov]. *Zhurn. Neorgan. Himii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037.
5. Cras J.A., Willemse J. Preparation, Properties and X-ray Structure of Trimethylantimony (V) bis(N,N-dimethyldithiocarbamate). *Rec. trav. chem.*, 1978, vol. 97, no. 1, pp. 28–29.
6. Gordon A., Ford R. *Sputnik himika [Satellite Chemist]*. Moscow, Mir, 1976, 542 p.
7. Ivanov M.A., Antzutkin O.N., Sharutin V.V., Ivanov A.V., Pakusina A.P., Pushilin M.A., Forsling W. Preparation and Structural Organization of Heteroleptic Tetraphenylantimony(V) Complexes Comprising Unidentately and Bidentately Coordinated O,O'-dialkyldithiophosphate Group: Multinuclear (^{13}C , ^{31}P) CP/MAS NMR and Singl-crystal X-ray Diffraction Studies. *Inorg. Chim. Acta*, 2007, vol. 360, no. 8, pp. 2897–2904.

8. Meinema H.A., Noltes I.G. Preparation and Properties of Organo(acetylacetonato)antimony (V) Compounds. *J. Organomet. Chem.*, 1969, vol. 16, no. 2, pp. 257–263.
9. Kanehisa N., Onuma K., Uda S., Hirabayashi K., Kai Y., Yasuoka N., Kasai N. The Crystal and Molecular Structures of three Acetylacetonatoorganoantimony (V) Compounds [(acac) R_nSbX_{4-n}]. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, vol. 51, no. 8, pp. 2222–2233.
10. Kroon J., Hulscher J.B., Peerdeman A.F. The Molecular Structure of (Acetylacetonato)dichlorodiphenylantimony in the Crystalline State. *J. Organomet. Chem.*, 1972, vol. 37, no. 2, pp. 297–301.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Zaharova A.N., Reutov V.A., Shapkin N.P., Bel'skij V.K. Synthesis and Structure Chloroacetylacetonate Tetraphenylantimony [Sintez i stroenie hloroacetylacetonata tetrafenilsur'my]. *Zhurn. Obshh. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 2000, vol. 70, no. 10, pp. 1672–1674.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Litvinova S.A., Reutov V.A., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A., Bukveckij B.I., Popov D.U. Synthesis and Structure of γ -Alkylacetylacetonate Tetraphenylantimony [Sintez i stroenie γ -alkilacetylacetonatov tetrafenilsur'my]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2003, vol. 29, no. 1, pp. 8–12.
13. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Smirnova S.A., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of a New Crystalline Modification of Nitrate Tetraphenylantimony [Sintez i stroenie novej kristallicheskoj modifikacii nitrata tetrafenilsur'my]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov communications]*, 2004, no. 5, pp. 34–35.
14. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V., Sharutina O.K., Fukin G.K. Synthesis and Structure of Phenyl- and Tiobutylacetylacetonates Tetraphenylantimony [Sintez i stroenie fenil- i tiobutilacetylacetonatov tetrafenilsur'my]. *Koord. Himija [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2008, vol. 34, no. 4, pp. 267–271.
15. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Platonova T.P., Smirnova S.A., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Features of the Structure of Antimony Arylcompounds Ar_4SbX ($X \neq Alk$, Ar) [Osobennosti stroenija aril'nyhsoedinenij sur'my Ar_4SbX ($X \neq Alk$, Ar)]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov communications]*, 2003, no. 1, pp. 22–30.
16. Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L. et al. Synthesis, Characterization and in Vitro Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of $C_5H_5FeC_5H_4CO_2SbPh_4$ and $(C_5H_5FeC_5H_4CO_2)_2Sb(4-CH_3C_6H_4)_3$. *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, vol. 17, no. 9, pp. 662–668.
17. Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B. et al. Synthesis, Characterization and Structure of Some Arylantimony Ferrocenylacrylates. *Inorg. Chim. Acta*, 2004, vol. 357, no. 8, pp. 2176–2180.
18. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. Tables of Bond Lengths Determined by X-ray and Neutron Diffraction. Part. 1. Bond Lengths in Organic Compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1987, no. 12, pt. 2, pp. S1–S19.
19. Wang G.-C., Lu Y.-N., Xiao J., Yu L., Song H.-B., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X. Synthesis, Crystal structure and in Vitro Antitumor Activities of Some Organoantimony Arylhydroxanates. *J. Organomet. Chem.*, 2005, vol. 690, no. 1, pp. 151–156.
20. Molokova O.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Aljab'eva E.A., Kuharev U.A. Oximates Tetra- and Triarilsurmy [Oksimaty tetra- i triarilsur'my. Sintez i stroenie]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov communications]*, 2004, vol. 5, no. 3, pp. 28–33.
21. Schmidbaur H., Milewski-Mahra B., Wagner F.E. Synthese, Struktur und Sb-Mosbauer-Spektren kovalenter und Tetraorganoantimon(V) Verbindungen. *Z. Naturforsch.*, 1983, vol. 38B, pp. 1477–1483.
22. Arvanitis G.M., Berardini M.E., Acton T.B., Dumas P.E. Synthesis of two Tetraphenylantimony Complexes of Pyridine N-oxides: Crystal Structure of Tetraphenylantimony(2-mercapto-pyridine N-oxide). *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 1993, vol. 82, pp. 127–135.

Поступила в редакцию 20 января 2013 г.