

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.865+547.47+547.53.024+548.312.5

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ
С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ.
СТРОЕНИЕ ГЛУТАРАТА *БИС*(ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ),
СОЛЬВАТА 1,4-ЦИКЛОГЕКСАНДИКАРБОКСИЛАТА
БИС(ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ) С БЕНЗОЛОМ,
СОЛЬВАТА 3-ГИДРОКСИБЕНЗОАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ
С ДИОКСАНОМ И АДДУКТА 3-ГИДРОКСИБЕНЗОАТА
ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ С 3-ТЕТРАФЕНИЛСТИБОКСИБЕНЗОАТОМ
ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ И ТОЛУОЛОМ

© 2019 г. В. В. Шарутин¹, О. К. Шарутина¹, Ю. О. Губанова^{1, *}, О. С. Ельцов²

¹Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,
пр-т им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 России

*E-mail: ulchik_7757@mail.ru

Поступила в редакцию 14.09.2018 г.

После доработки 09.10.2018 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Установлено, что пентафенилсурьма взаимодействует с глутаровой и 1,4-циклогександикарбоновой кислотами с образованием глутарата (I) и 1,4-циклогександикарбоксилата (II, сольват с бензолом) *бис*(тетрафенилсурьмы). По данным РСА, в молекулах Ia и Ib атомы сурьмы имеют различную координацию: искаженную тригонально-бипирамидальную (аксиальный угол CSbO 178.67(9)° (179.63(9)°), сумма экваториальных углов CSbC 358.02(11)° (357.13(11)°), расстояние Sb—O 2.204(2) Å (2.215(2) Å) и искаженную октаэдрическую (углы CSbO 149.49(9)°, 163.48(9)° (145.15(9)°, 169.18(9)°), CSbC 157.58(11)° (157.70(11)°), расстояния Sb—O 2.289(2), 2.413(2) Å (2.272(2), 2.417(2) Å)). В центросимметричной молекуле II координация атомов сурьмы искаженная тригонально-бипирамидальная (аксиальный угол 174.25(17)°, сумма экваториальных углов 356.7(2)°, расстояние Sb—O 2.245(1) Å). Продуктом реакции пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной кислотой (2 : 1 мольн.) является сольват аддукта 3-гидроксибензоата тетрафенилсурьмы и 3-тетрафенилстибоксібеноата тетрафенилсурьмы с толуолом (III) (толуол, 100°C) или сольват 3-гидроксибензоата тетрафенилсурьмы с диоксаном (IV) (диоксан, 20°C). Атомы сурьмы в молекулах III и IV имеют искаженную в разной степени тригонально-бипирамидальную координацию.

Ключевые слова: пентафенилсурьма, глутаровая кислота, 1,4-циклогександикарбоновая кислота, 3-гидроксибензойная кислота, реакции дефенилирования, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.1134/S0044457X19090198

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилаты тетрафенилсурьмы достаточно хорошо изучены. Установлено, что они проявляют биологическую активность [1–3], могут выступать в качестве реагентов в органическом синтезе, применяются при получении сурьмасодержащих полимеров [4, 5]. Одним из распространенных способов получения карбоксилатов тетрафенилсурьмы, описанных в литературе, является реакция галогенидов тетрафенилсурьмы с солями карбоно-

вых кислот [1–3, 6, 7]. Однако известно, что карбоксилаты тетрафенилсурьмы можно получать непосредственно из пентафенилсурьмы, которую карбоновые кислоты легко дефенилируют [8]. Продуктами взаимодействия пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами являются кислые карбоксилаты тетрафенилсурьмы или карбоксилаты *бис*(тетрафенилсурьмы), в которых остаток кислоты как лиганд может быть моно- [9, 10], би- [11–13] или тетрадентатным [14]. Отметим, что

сурьмаорганические производные с остатками дикарбоновых кислот в качестве мостиковых бидентатных лигандов получены также в реакциях замещения из дихлоридов трифенилсурьмы и соответствующей кислоты в присутствии алкоголята натрия [15, 16]. Установлено, что некоторые дикарбоновые кислоты в ходе реакции с пентафенилсурьмой декарбоксилируются, давая карбоксилаты тетрафенилсурьмы [11, 12].

Пентафенилсурьма вступает в аналогичные реакции и с другими Н-кислотами, образуя производные Ph_4SbX (X – остаток кислоты) [17–19]. Для органических соединений, содержащих различные функциональные группы, реакции с пентафенилсурьмой являются своеобразным показателем подвижности атомов водорода в этих группах. Так, взаимодействие пентафенилсурьмы с салициловой и 5-бромсалициловой кислотами протекает только по карбоксильной группе даже при избытке пентафенилсурьмы [20, 21]. В реакции пентафенилсурьмы с 2,4-дигидроксибензойной кислотой независимо от соотношения реагентов участвуют карбоксильная и *пара*-гидроксильная группы, в результате чего образуется 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоат тетрафенилсурьмы [22].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия пентафенилсурьмы с глutarовой, 1,4-циклогександикарбоновой, 3-гидроксибензойной кислотами и установлению строения продуктов реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения I. Смесь 0.3 г (0.6 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.04 г (0.3 ммоль) глutarовой кислоты в 5 мл толуола помещали в стеклянную ампулу, запаивали и нагревали на водяной бане в течение 1 ч. Растворитель удаляли, осадок перекристаллизовывали из диметилформамида. Получили 0.154 г (78%) бесцветных кристаллов с $t_{\text{пл}} = 166^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3050, 2924, 2851, 1628, 1520, 1479, 1430, 1339, 1307, 1061, 995, 727, 694, 469, 445.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д.): 7.525 (с., 16H, H_{Ar}), 7.435 (с., 16H, H_{Ar}), 1.597 (с., 4H, CH_2), 1.234 (с., 2H, CH_2).

	C	H
Найдено, %:	64.15;	4.72.
Для $\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Sb}_2$		
вычислено, %:	64.27;	4.68.

Аналогично синтезировали соединения II и III.

Соединение II. После перекристаллизации из бензола выход составил 75%, получены бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 201^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3095, 3040, 2925, 2602, 1676, 1575, 1560, 1478, 1421, 1261, 1200, 1170, 1053, 998, 743, 698, 452.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д.): 7.546 (с., 16H, H_{Ar}), 7.463 (с., 16H, H_{Ar}), 7.269–7.212 (д., 8H, H_{Ar}) 2.545 (с., 2H, CH).

	C	H
Найдено, %:	67.03;	5.15.
Для $\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{Sb}_2$		
вычислено, %:	67.17;	5.09.

Соединение III. Выход 70%, бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 148^\circ\text{C}$ (с разложением).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3081, 3029, 1715, 1690, 1509, 1500, 1482, 1452, 1418, 1381, 1344, 1307, 1291, 1257, 1225, 1220, 1170, 1159, 1098, 1071, 1027, 999, 952, 888, 852, 780, 729, 699, 632, 450.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д.): 7.761 (с., 24H, H_{Ar}), 7.6 (с., 24H, H_{Ar}), 7.47–7.46 (д., 12H, H_{Ar}).

	C	H
Найдено, %:	67.29;	4.72.
Для $\text{C}_{93}\text{H}_{77}\text{O}_6\text{Sb}_3$		
вычислено, %:	67.45;	4.69.

Синтез соединения IV. Смесь 0.25 г (0.5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.04 г (0.25 ммоль) 3-гидроксибензойной кислоты в 5 мл диоксана помещали в стеклянную ампулу, запаивали, выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Растворитель удаляли. Получили 0.25 г (85%) бесцветных кристаллов с $t_{\text{пл}} = 187^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}) 3049, 1688, 1553, 1477, 1418, 1381, 1344, 1307, 1291, 1257, 1225, 1177, 1168, 1100, 1070, 1022, 1000, 959, 879, 781, 726, 699, 638, 443.

	C	H
Найдено, %:	64.07;	5.16.
Для $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{Sb}$		
вычислено, %:	64.14;	5.08.

ИК-спектры комплексов I–IV регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr.

Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) записывали на приборе Bruker DRX-400, внутренний стандарт – TMS, растворитель – ДМСО- d_6 .

РСА кристаллов I–IV проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–IV

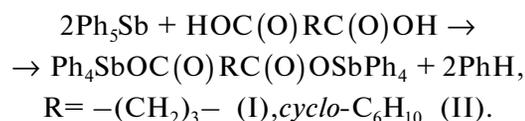
Параметр	I	II	III	IV
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
<i>T</i> , К	293.15	293.15	293.15	293.15
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.314(4)	8.403(9)	16.948(10)	9.58(2)
<i>b</i> , Å	18.830(8)	9.343(8)	18.737(10)	10.39(3)
<i>c</i> , Å	24.383(10)	18.569(14)	27.689(16)	14.86(3)
α , град	92.45(2)	86.73(4)	97.89(2)	99.18(15)
β , град	98.54(2)	85.18(5)	106.13(3)	92.93(6)
γ , град	105.851(18)	70.23(5)	107.75(2)	102.69(8)
<i>V</i> , Å ³	4487(3)	1366(2)	7805(8)	1419(6)
<i>Z</i>	2	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	0.995	1.347	1.4091	1.431
μ , мм ⁻¹	1.222	1.033	1.085	1.007
<i>F</i> (000)	1356.0	562.0	3338.0	620.0
Размер кристалла, мм	0.73 × 0.42 × 0.18	0.31 × 0.21 × 0.11	0.3 × 0.2 × 0.12	0.59 × 0.54 × 0.48
Область сбора данных по 2 θ , град	5.76–63.36	6.3–54.28	4.68–46.64	6.1–53.82
Интервалы индексов отражений	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, –35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Всего отражений	165828	12810	115890	17514
Независимых отражений	29854	5848	22400	5930
Число уточняемых параметров	1063	307	1841	345
<i>GOOF</i>	1.036	1.042	1.149	1.277
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0396, <i>wR</i> ₂ = 0.0741	<i>R</i> ₁ = 0.0591, <i>wR</i> ₂ = 0.1744	<i>R</i> ₁ = 0.0329, <i>wR</i> ₂ = 0.0719	<i>R</i> ₁ = 0.0617, <i>wR</i> ₂ = 0.1401
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0739, <i>wR</i> ₂ = 0.0856	<i>R</i> ₁ = 0.0680, <i>wR</i> ₂ = 0.1817	<i>R</i> ₁ = 0.0907, <i>wR</i> ₂ = 0.1124	<i>R</i> ₁ = 0.0694, <i>wR</i> ₂ = 0.1454
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1.35/–1.27	3.22/–1.02	0.99/–0.94	1.11/–1.42

структур выполнены по программам SHELXL/PC [24] и OLEX2 [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и включены в уточнение в модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных: № 1576626 (I), 1856595 (II), 1822182 (III), 1853664 (IV) (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мы установили, что реакции пентафенилсурьмы с глутаровой и циклогександикарбоновой кислотами (мольное соотношение 2 : 1 или 1 : 1) в толуоле при нагревании приводят к образованию только биядерных сурьмаорганических продуктов:



Глутарат (I) и циклогександикарбоксилат бис(тетрафенилсурьмы) (II) были выделены из реакционной смеси с выходом ~80%. Соединение II для получения монокристаллов, пригодных для PCA, перекристаллизовывали из бензола.

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структурах I–IV

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I			
Sb(1)–O(2)	2.289(2)	C(71)Sb(2)O(3)	178.67(9)
Sb(1)–O(1)	2.413(2)	C(41)Sb(2)C(61)	112.73(11)
Sb(1)–C(1)	2.125(3)	C(51)Sb(2)C(41)	112.08(11)
Sb(1)–C(11)	2.157(3)	C(51)Sb(2)C(61)	133.21(11)
Sb(1)–C(21)	2.161(3)	C(1)Sb(1)O(1)	149.49(9)
Sb(1)–C(31)	2.149(3)	C(11)Sb(1)O(2)	163.48(9)
Sb(2)–C(71)	2.180(3)	C(31)Sb(1)C(21)	157.58(11)
Sb(2)–O(3)	2.204(2)	C(1)Sb(1)C(31)	98.77(11)
Sb(2)–C(41)	2.124(3)	C(1)Sb(1)C(21)	98.13(11)
Sb(2)–C(61)	2.118(3)	C(11)Sb(1)C(21)	95.19(11)
Sb(2)–C(51)	2.117(3)	C(11)Sb(1)O(1)	108.19(10)
II			
Sb(1)–O(1)	2.245(4)	C(1)Sb(1)O(1)	81.98(19)
Sb(1)–C(1)	2.131(5)	C(1)Sb(1)C(31)	93.5(2)
Sb(1)–C(11)	2.093(6)	C(11)Sb(1)O(1)	87.6(2)
Sb(1)–C(31)	2.183(6)	C(11)Sb(1)C(31)	97.5(2)
Sb(1)–C(21)	2.137(6)	C(31)Sb(1)O(1)	174.25(17)
O(1)–C(10)	1.289(7)	C(21)Sb(1)O(1)	85.8(2)
O(2)–C(10)	1.234(7)	C(21)Sb(1)C(31)	95.4(2)
III			
Sb(1)–C(11)	2.136(10)	O(1)Sb(1)C(11)	84.2(3)
Sb(1)–C(21)	2.108(11)	C(31)Sb(1)C(11)	94.9(4)
Sb(1)–O(1)	2.208(7)	C(31)Sb(1)C(21)	98.0(4)
Sb(1)–C(1)	2.117(12)	C(31)Sb(1)O(1)	176.1(4)
Sb(1)–C(31)	2.177(12)	C(31)Sb(1)C(1)	94.1(4)
Sb(2)–O(4)	2.287(7)	C(61)Sb(2)O(4)	85.4(3)
Sb(2)–C(61)	2.083(11)	C(81)Sb(2)O(4)	177.5(4)
Sb(2)–C(81)	2.168(11)	C(81)Sb(2)C(61)	93.9(4)
Sb(2)–C(71)	2.145(10)	C(71)Sb(2)C(81)	96.0(4)
Sb(2)–C(51)	2.139(10)	C(51)Sb(2)C(81)	97.7(4)
IV			
Sb(1)–O(1)	2.276(6)	C(41)Sb(1)O(1)	175.26(19)
Sb(1)–C(41)	2.184(7)	C(11)Sb(1)C(1)	110.0(3)
Sb(1)–C(11)	2.126(7)	C(11)Sb(1)C(21)	136.8(2)
Sb(1)–C(1)	2.127(8)	C(1)Sb(1)C(41)	98.8(3)
Sb(1)–C(21)	2.128(7)	C(1)Sb(1)C(21)	108.2(3)
Sb(1)–C(61)	1.369(8)	C(21)Sb(1)C(41)	98.3(2)

В ИК-спектрах синтезированных соединений наиболее информативными являются полосы поглощения, характерные для карбонильных групп, при 1628 (I) и 1676 см^{-1} (II), которые смещены в область низкочастотных колебаний по сравнению с ИК-спектрами соответствующих кислот и справочными значениями 1680–1725 см^{-1} [26].

По данным РСА, кристаллы соединения I содержат два типа кристаллографически независимых молекул (а, б), геометрические параметры которых незначительно различаются между собой. На рис. 1 представлена структура молекулы Ia. Особенностью структуры I является то, что в мо-

лекулах атомы сурьмы имеют сильно различающуюся координацию. Так, один из атомов (Sb(2) в молекуле а) характеризуется искаженной тригонально-бипирамидальной координацией с тремя фенильными лигандами в экваториальных положениях, четвертым фенильным и карбоксилатным лигандом – в аксиальных. Аксиальный угол O(3)Sb(2)C(71) равен 178.67(9)° (в скобках приведены соответствующие параметры для молекулы б). Сумма углов CSb(2)C в экваториальной плоскости меньше 360° и составляет 358.02(11)° (357.13(11)°). Атом Sb(2) выходит из экваториальной плоскости на 0.170 Å (0.206 Å) в сторону аксиального атома углерода. Углы между экватори-

альными и аксиальными связями $C_{акс}Sb(2)C_{экс}$ $92.72(11)^\circ$ – $96.65(10)^\circ$ ($94.73(10)^\circ$ – $96.57(11)^\circ$) больше 90° . Аксиальная связь $Sb(2)–C(71)$ $2.179(3)$ Å ($2.180(3)$ Å) длиннее экваториальных связей, значения которых лежат в интервале $2.117(3)–2.124(3)$ Å ($2.109(3)–2.120(3)$ Å). Связь $Sb(2)–O(3)$ составляет $2.204(2)$ Å ($2.215(2)$ Å). Внутримолекулярное расстояние между атомом сурьмы и карбонильным атомом кислорода $Sb(2)\cdots O(4)$ равно $3.050(3)$ Å ($3.141(2)$ Å). В карбоксильной группе одинарные и двойные связи C–O имеют разные значения: $C(165)–O(3)$ $1.302(4)$ Å ($1.302(3)$ Å), $C(165)–O(4)$ $1.216(4)$ Å ($1.206(3)$ Å). Угол $O(3)C(165)O(4)$ составляет $123.7(2)^\circ$ ($123.8(2)^\circ$).

Координацию атома $Sb(1)$ можно рассматривать как искаженную октаэдрическую. *Транс*-углы $O(1)Sb(1)C(1)$, $O(2)Sb(1)C(11)$ и $C(21)Sb(1)C(31)$ равны $149.49(9)^\circ$, $163.48(9)^\circ$ и $157.58(11)^\circ$ ($145.15(9)^\circ$, $169.18(9)^\circ$ и $157.70(11)^\circ$). Расстояния $Sb(1)–C$ изменяются в интервале $2.125(3)–2.161(3)$ Å ($2.136(3)–2.165(3)$ Å). Связи $Sb(1)–O(2)$ и $Sb(1)–O(1)$ равны $2.289(2)$ и $2.413(2)$ Å ($2.272(2)$ и $2.417(2)$ Å). Небольшая асимметрия координации карбоксилатного лиганда коррелирует с близкими значениями связей $C(161)–O(1)$ и $C(161)–O(2)$: $1.247(3)$ и $1.272(3)$ Å ($1.262(3)$ и $1.252(3)$ Å), что свидетельствует о делокализации электронной плотности. Угол $O(1)C(161)O(2)$ равен $120.3(3)^\circ$ ($120.3(3)^\circ$), т.е. совпадает с теоретическим значением угла в карбоксилат-анионе.

В работе [27] было предложено считать мерой асимметрии бидентатного лиганда в карбоксилатных комплексах металлов отношение расстояния $M\cdots O=C$ к длине связи $M–O$ (отношение равно 1 для симметрично координированного бидентатного лиганда). Асимметрия координации лиганда на атом $Sb(2)$ в I составляет 1.38 (1.42), на атом $Sb(1) – 1.05$ (1.06).

Практически симметричная координация карбоксилатного лиганда наблюдается в производных сурьмы не часто. Примером могут служить молекулы ферроценилкарбоксилата, где расстояния $Sb–O$ равны в пределах погрешности эксперимента [28], ферроценилакрилата тетрафенилсурьмы (отношение расстояний $Sb–O$ составляет 1.06) [29], сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) (1.09) [13].

Отметим, что в литературе имеются сведения о биядерных структурах, в которых атомы сурьмы имеют различную координацию, например μ_2 -карбонато-*бис*(тетрафенилсурьма) или (μ_2 -4-оксибензоато-*О,О',О''*)-*бис*(тетрафенилсурьма) [30], в которых один из атомов сурьмы имеет КЧ 5, а другой – КЧ 6.

Структурная организация в кристалле I обусловлена сложной системой слабых межмолеку-

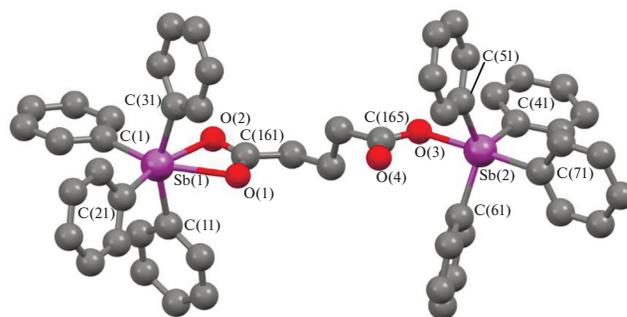


Рис. 1. Молекулярная структура соединения I (молекула а, атомы водорода не показаны).

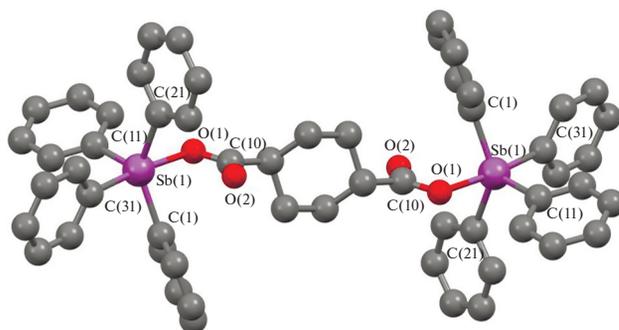
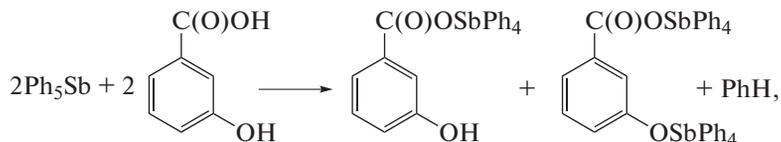


Рис. 2. Молекулярная структура соединения II (молекула бензола, атомы водорода не показаны).

лярных водородных связей типа $H_{Ph}\cdots O(2)$, $H_{Ph}\cdots O(6)$, $H_{Ph}\cdots O(4)$.

По данным РСА, соединение II кристаллизуется в форме сольвата с бензолом. Молекула II является центросимметричной с атомами сурьмы с искаженной тригонально-бипирамидальной координацией (рис. 2). Аксиальный угол $O(1)SbC(31)$ равен $174.25(17)^\circ$, сумма углов $CSbC$ в экваториальной плоскости – $356.7(2)^\circ$, при этом индивидуальные углы изменяются в интервале $105.9(2)^\circ–138.9(2)^\circ$. Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости на 0.194 Å в сторону $C(31)$, поэтому углы между аксиальной и экваториальными связями $Sb–C$ больше 90° ($93.5(2)^\circ–97.5(2)^\circ$). Аксиальная связь $Sb–C(31)$ ($2.183(6)$ Å) длиннее экваториальных связей $Sb–C$ ($2.093(6)–2.137(6)$ Å). Длина связи $Sb–O(1)$ составляет $2.245(1)$ Å, внутримолекулярное расстояние $Sb\cdots O(2) – 2.916(5)$ Å. Асимметрия координации карбоксилатного лиганда характеризуется значением 1.30. Расстояния $O(1)–C(10)$ ($1.289(7)$ Å) и $O(2)–C(10)$ ($1.234(7)$ Å) соответствуют одинарной и двойной связям [31]. Угол $O(1)C(10)O(2)$ равен $123.4(5)^\circ$. Циклогексановый фрагмент имеет наиболее энергетически выгодную конформацию “кресла” [32].

В кристалле II молекулы карбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) связаны между собой слабыми водородными связями типа $H_{Ph} \cdots O(2)$ (2.45 Å), с молекулами бензола – посредством $H_{Ph} \cdots C_{\pi}$ -взаимодействий (рис. 3).



По данным РСА, продукты кристаллизуются в виде аддукта с сольватным толуолом $Ph_4SbOC(O)C_6H_4(OH-3) \cdot Ph_4SbOC(O)C_6H_4(OSbPh_4-3) \cdot PhCH_3$ (III).

В случае проведения реакции при комнатной температуре в диоксане (2 : 1 мольн.) замещается атом водорода только в карбоксильной группе с образованием 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы $Ph_4SbOC(O)C_6H_4(OH-3)$ (IV). Получение аддукта III свидетельствует о ступенчатом характере замещения атомов водорода в 3-гидроксibenзойной кислоте.

В кристаллической ячейке аддукта III присутствует по два типа кристаллографически независимых молекул каждого вида ($Ph_4SbOC(O)C_6H_4(OH-3)$ – 1*a*, 1*b* и $Ph_4SbOC(O)C_6H_4(OSbPh_4-3)$ – 2*a*, 2*b*) и две молекулы сольватного толуола.

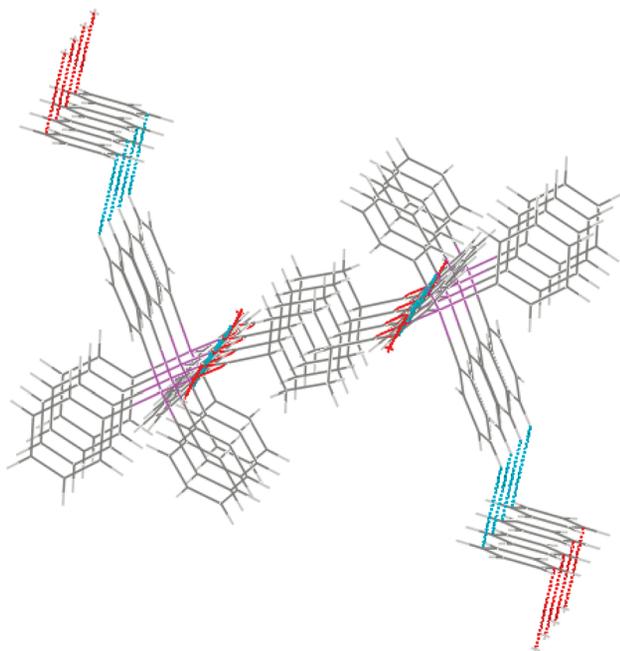


Рис. 3. Межмолекулярные связи в кристалле сольвата II с бензолом.

Реакция пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой (2 : 1 мольн., толуол, 100°C, 1 ч) протекает с образованием двух продуктов: 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы и 3-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы:

Геометрические параметры молекул III 1*a*, 1*b* и IV несколько отличаются между собой. Пентакоординированные атомы Sb(1) в III 1*a* и IV выходят из экваториальных плоскостей в сторону аксиально расположенных атомов углерода на 0.200 (0.191 – в скобках указаны геометрические параметры молекулы III 1*b*) и 0.271 Å (рис. 4, 5). Суммы углов в экваториальных плоскостях составляют 357.1(4)° (357.5(5)°) и 355.0(4)°, аксиальные углы $OSbC_{акс}$ – 176.1(4)° (174.5(3)°) и

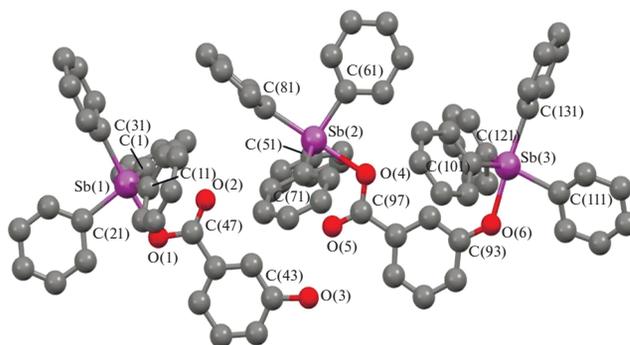


Рис. 4. Молекулярная структура аддукта III (приведено по одному типу кристаллографически независимых молекул 1*a* и 2*a*, молекула толуола и атомы водорода не показаны).

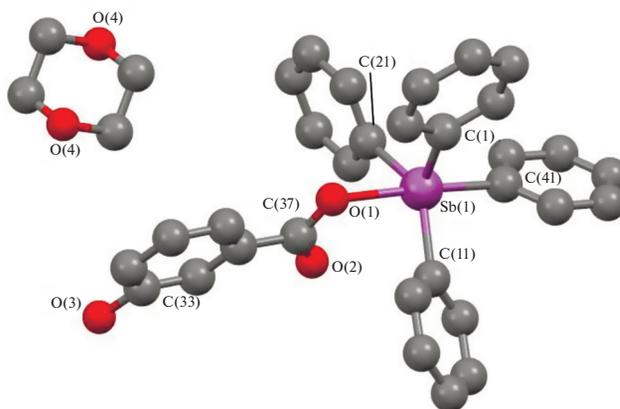


Рис. 5. Молекулярная структура соединения IV.

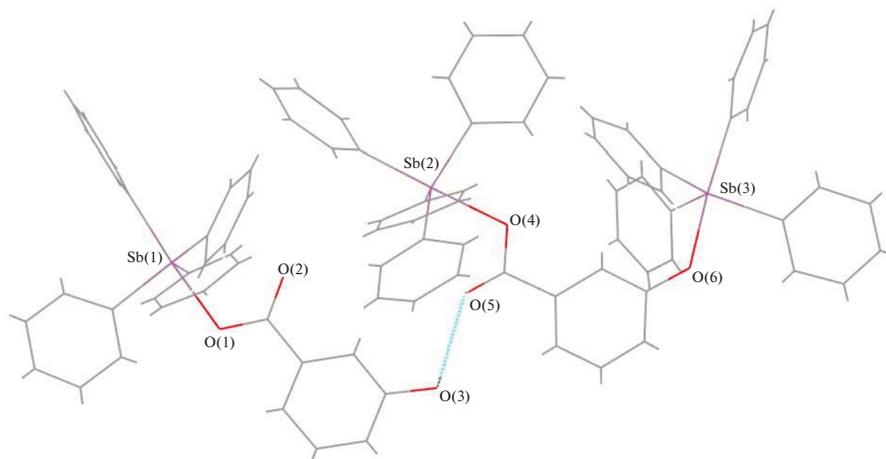


Рис. 6. Межмолекулярные водородные связи в аддукте III.

175.26(19)°, углы между аксиальными и экваториальными связями — 94.1(4)°–98.0(4)° (92.6(5)°–99.4(4)°) и 95.3(3)°–98.8(3)° в III и IV соответственно. Аксиальные связи 2.177(12) Å (2.205(11) Å) и 2.184(7) Å длиннее экваториальных связей 2.108(11)–2.136(10) Å (2.116(12)–2.131(11) Å) и 2.126(7)–2.128(7) Å. Связи Sb–O равны 2.208(7) Å (2.232(7) Å) и 2.276(6) Å. Внутримолекулярные расстояния Sb...O составляют 3.011 Å (3.085 Å) и 3.052 Å.

В молекуле III 2a тригонально-бипирамидальная координация атомов сурьмы Sb(2) и Sb(3) искажена в различной степени. Атом Sb(2), связанный с карбоксильной группой, выходит из экваториальной плоскости на 0.222 Å (0.218 Å — в скобках указаны геометрические параметры молекулы 2b), Sb(3), образующий связь с гидроксильным атомом кислорода, — на 0.179 Å (0.184 Å), при этом суммы углов в экваториальной плоскости равны 356.8(4)° (356.8(4)°) и 357.9(4)° (357.8(4)°) соответственно. Расстояние Sb(2)–O(4) 2.287(7) Å (2.267(7) Å) значительно больше расстояния

Sb(3)–O(6) 2.144(8) Å (2.143(7) Å). Внутримолекулярное расстояние Sb(2)...O(5) равно 3.083 (3.131) Å. В карбоксильных группах практически не наблюдается выравнивания одинарной и двойной связей.

В аддукте III присутствуют внутримолекулярные водородные связи (рис. 6) между карбонильным атомом кислорода молекулы 2 и свободной гидроксильной группой молекулы 1 с параметрами: O–H 0.82 Å, O...H–O 1.89 Å (1.99 Å), O...O 2.68(1) Å (2.68(1) Å); угол ОНО 161° (141°).

Молекулы IV образуют димеры (рис. 7) посредством водородных связей O(3)–H(3)...O(2) с параметрами: расстояния O(3)–H(3) 0.82 Å, H(3)...O(2) 1.91 Å, O(3)...O(2) 2.73(1) Å, угол O(3)H(3)O(2) 172°. Сольватная молекула диоксана не принимает участия в образовании межмолекулярных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что реакции пентафенилсурьмы с глутаровой и 1,4-циклогександикарбоновой кислотами (2 : 1, толуол, нагревание) протекают с замещением атомов водорода на фрагмент Ph₄Sb в двух карбоксильных группах. В отличие от центросимметричной молекулы 1,4-циклогександикарбоксилата *bis*(тетрафенилсурьмы), в молекуле глутарата *bis*(тетрафенилсурьмы) атомы сурьмы имеют различную координацию. При взаимодействии пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной кислотой возможно последовательное замещение атомов водорода в карбоксильной и гидроксильной группах в зависимости от условий проведения реакции. Установлено, что моноядерное (3-гидроксибензоат тетрафенилсурьмы) и биядерное (3-тетрафенилстибоксibenзоат тетрафенилсурьмы) производные сурьмы кристаллизуются из бензола в виде аддукта. В молекуле 3-тет-

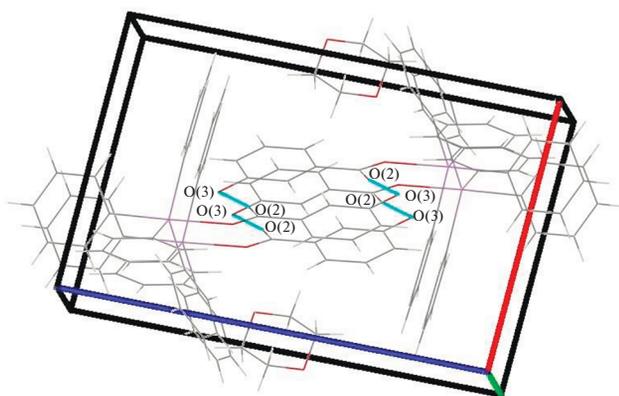


Рис. 7. Упаковка молекул в кристалле IV.

рафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы атомы сурьмы структурно неэквивалентны.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Южно-Уральский государственный университет благодарен за финансовую поддержку Министерству образования и науки Российской Федерации (грант № 4.6151.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li J.-S., Ma Y.-Q., Cui J.-R. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2001. V. 15. № 7. P. 639. <https://doi.org/10.1002/aoc.491>
2. *Ma Y., Li J., Xuan Z. et al.* // J. Organomet. Chem. 2001. V. 620. № 2. P. 235. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00799-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00799-3)
3. *Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 9. P. 662. <https://doi.org/10.1002/aoc.491>
4. *Moiseev D.V., Morugova V.A., Gushchin A.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. № 4. P. 731. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2003.11.025>
5. *Гущин А.В., Шашкин Д.В., Щербакова Т.С. и др.* // Вестн. Нижегородск. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 6. С. 68.
6. *Wen L., Yin H., Li W. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 4. P. 676. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.11.022>
7. *Yin H.-D., Wen L.-Y., Cui J.-C. et al.* // Polyhedron. 2009. V. 28. № 14. P. 2919. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.065>
8. *Schmidbaur H., Mitschke K.H.* // Angew. Chem. 1971. V. 83. № 4. P. 149. <https://doi.org/10.1002/ange.19710830414>
9. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О.* // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 7. С. 139.
10. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 115. [*Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К.* // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 247.] <https://doi.org/10.1134/S1070328417040054>
11. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O.* // Bull. South Ural State Univer. Ser. Chem. 2015. V. 7. № 4. P. 17. <https://doi.org/10.14529/chem150403>
12. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. et al.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.09.002>
13. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 9. P. 643. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 9. С. 559.] <https://doi.org/10.1134/S1070328414090073>
14. *Millington P.L., Sowerby D.B.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1992. № 7. P. 1199. <https://doi.org/10.1039/DT9920001199>
15. *Quan L., Yin H., Fu W.* // Acta Crystallogr., Sect. E. 2011. V. 67. P. 713. <https://doi.org/10.1107/S1600536811016114>
16. *Hong M., Yin H.-D., Li W.-K. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. № 10. P. 1616. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.06.023>
17. *McEwen W.E., Briles G.H., Giddings B.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 25. P. 7079. <https://doi.org/10.1021/ja01053a031>
18. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 4. P. 232. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 11. С. 244.] <https://doi.org/10.1134/S1070328417040054>
19. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1319. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1330.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617100163>
20. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакушина А.П. и др.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 9. С. 1536.
21. *Quan L., Yin J.C., Hong M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 23. P. 3708. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.07.040>
22. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. хим. 2017. Т. 9. № 4. С. 56. <https://doi.org/10.14529/chem170409>
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Vers. 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1998
24. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1998
25. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
26. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012.
27. *Ferguson G., Kaitner B., Glidewell C. et al.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 419. № 3. P. 283. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(91\)80241-B](https://doi.org/10.1016/0022-328X(91)80241-B)
28. *Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 9. P. 662. <https://doi.org/10.1002/aoc.491>
29. *Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 7. P. 2176. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.12.012>
30. *Quan L., Yin H., Cui J. et al.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 23. P. 3683. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.07.041>
31. *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. Ч. 2. М.: Лаборатория знаний, 2012.
32. *Травень В.Ф.* Органическая химия: учебник для вузов. М.: ИКЦ Академкнига, 2004. Т. 2.