

ИОДИД И НИТРАТ ТРИС(2,6-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-ЭТИЛСТИБОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2023 г. И. В. Егорова^{1,*}, В. В. Жидков¹, И. Н. Зубакина¹, Н. А. Родионова¹,
Н. В. Куратьева², Н. В. Первухина²

¹ Благовещенский государственный педагогический университет, ул. Ленина 104, Благовещенск, 675000 Россия

² Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Поступило в редакцию 5 июля 2023 г.

После доработки 14 августа 2023 г.

Принято к печати 14 августа 2023 г.

Алкилированием трис(2,6-диметоксифенил)стибина Ar_3Sb , где $\text{Ar} = 2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3$, иодэтаном в хлороформе получен $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{I}$, реагирующий далее с нитратом свинца(II) с образованием $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. Сравнительная характеристика комплексов выполнена методами РСА, ИК спектроскопии и синхронного термического анализа. Атомы сурьмы в стибиониевых катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию, угол CSbC $106.80(12)–115.22(12)^\circ$ и $105.33(14)–115.33(14)^\circ$. В кипящем водном растворе $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{I}$ $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ разлагаются до трис(2,6-диметоксифенил)-стибина.

Ключевые слова: органические соединения сурьмы, триарилстибин, этилиодид, нитрат свинца(II), термогравиметрия

DOI: 10.31857/S0044460X23090093, **EDN:** WYHFPN

Органические соединения сурьмы обладают инсектицидной, антибактериальной, антипротозойной, противовирусной, фунгицидной, противораковой активностью [1–10]. Используются в аналитической практике, обладают большим синтетическим потенциалом в реакциях арилирования спиртов, фенолов, аминов, хиноксалинонов, бензофуранов, тиофенов, амидирования первичных аминов [11–19]. Палладий-катализируемая кросс-конденсация дихлорида или диацетата триарилсурьмы с органостаннанами или арилборными кислотами и монооксидом углерода позволяет получать разнообразные диарилкетоны в мягких условиях [20, 21]. Дибромид трифенилсурьмы – катализатор в синтезе α -дикетонных [22]. Стереоселективное присоединение бромидов тетраалкилстибония общей формулы $[(\text{Alk})_3\text{SbCH}_2\text{E}]\text{Br}$ [$\text{Alk} = \text{Et}$, $n\text{-Bu}$; $\text{E} = \text{Ph}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$, CO_2Me , CN , $\text{CH}=\text{CHR}^1$; $\text{R}^1 = \text{Me}$, C_3H_7 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] к альдегидам

R^2CHO ($\text{R}^2 = \text{Ph}$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{PhCH}=\text{CH}$, пиридин-2-ил, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$) с последующим гидролизом образующихся продуктов, используется в синтезе вторичных спиртов [23–25]. Метаакрилат и кротонат тетрафенилсурьмы были использованы для получения сурьмасодержащего полистирола [26]. Иодид и бромид тетрафенилсурьмы выступают катализаторами в реакции конденсации оксиранов с изоцианатами, карбодиимидами, протекающей с образованием 3,4-, 3,5-дизамещенных оксазолидин-2-онов и 3,4-дизамещенных оксазолидин-2-иминов [27]. Иодид тетрафенилстибония – катализатор циклоприсоединения диоксида углерода к оксетану для селективного получения триметиленкарбоната [28].

Соли тетраарил- и тетраалкилстибония с хорошим выходом образуются при взаимодействии пентаорганилсурьмы с соответствующими кислотами

[13]. Менее изучены методы синтеза и свойства солей тетраорганилстибония, содержащих при атоме сурьмы различные органические заместители $[\text{Ar}_{4-n}\text{Alk}_n\text{Sb}]\text{X}$. Основной способ получения соединений $[\text{Ar}_{4-n}\text{Alk}_n\text{Sb}]\text{X}$ ($n = 2, 3$) – алкилирование Ar_2AlkSb или ArAlk_2Sb алкилгалогенидом. Однако долгое время данным способом не удавалось синтезировать $[\text{Ar}_3\text{AlkSb}]\text{Hlg}$. Поэтому для получения стибиониевых соединений $[\text{Ar}_3\text{MeSb}]\text{X}$, $\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Tol}, \text{Mes}, (3,4\text{-Me})_2\text{C}_6\text{H}_3, (2,4\text{-Me})_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{X} = \text{BF}_4$, в качестве алкилирующего агента использовали борфториды триметил оксония [29–31]. Синтез стибиониевых соединений общей формулы $[\text{Ar}_3\text{AlkSb}]\text{Hlg}$ [$\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{Hlg} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] описан в работе [32].

Ранее алкилированием трис(2,6-диметоксифенил)стибина этиловым эфиром иодусной кислоты и 1,4-диiodбутаном нами получены $[\text{Ar}_3\text{RSb}]^{n+}\text{I}_n^-$ [$\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $n = 1, \text{R} = \text{Me}, (\text{CH}_2)_4\text{I}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$; $n = 2, \text{R} = (\text{CH}_2)_4\text{SbAr}_3$] и $[\text{Ar}_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$, $[\text{Ar}_3\text{MeSb}]_2[\text{HgI}_4] \cdot \text{DMSO}$ [33]. Границы применимости алкилгалогенидов для алкилирования триарилстибина нами успешно расширены на примере трис(*N,N*-диметиламинофенил)стибина [34]. Строение $[(4\text{-N,N-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{MeSb}]\text{I}$ и $[(4\text{-N,N-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{MeSb}]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6] \cdot 2\text{DMSO}$ установлено методами PCA и спектроскопии ЯМР.

Подавляющее большинство соединений сурьмы общей формулы Ar_4SbX , строение которых установлено методом PCA, является производными тетрафенилстибония. Соединения, содержащие при атоме сурьмы три арильных и алкильный заместители, исследованы крайне недостаточно: в Кембриджском центре кристаллографических данных они представлены менее, чем 5% от общего числа Ar_4SbX . Сравнение между собой соединений тетраорганилстибония позволит определить влияние природы Ar -, Alk -заместителей, аниона X^- и растворителя на пространственное строение Ar_3AlkSbX и их свойства. Основой для выявления закономерностей изменения прочности связей Sb-C в соединениях Ar_3AlkSbX является надежное установление их строения. В связи с этим представляет интерес получение и исследование строения иодида и нитрата тетраорганилстибония, в которых структурообразующий фрагмент

$[\text{Ar}_3\text{AlkSb}]$ содержит 2,6-заместители $(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3$ и Et . Присутствие в заместителях ароматического лиганда *n*-доноров (атомов кислорода) способно приводить к гипервалентному взаимодействию, и, как следствие, увеличению координационного числа центрального атома, а также оказывать влияние на пространственную упаковку молекул в кристалле.

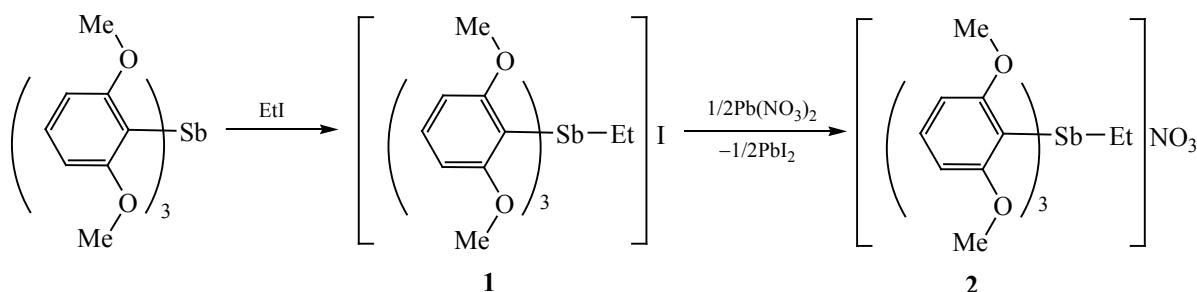
Целью данных исследований является разработка удобного метода синтеза солей тетраорганилстибония, содержащих в ароматических заместителях катиона $[\text{Ar}_3\text{AlkSb}]^+$ потенциальные координирующие центры (атомы кислорода метоксигрупп), установление их строения и свойств.

Трифенилстибин не вступает в реакцию с галогеналканами. Возможность алкилирования галоидными алкилами трис(2,6-диметоксифенил)стибина обусловлена его большей нуклеофильностью, связанной с присутствием в фенильных заместителях сильных электронодонорных MeO -групп.

Алкилирование трис(2,6-диметоксифенил)стибина иодистым этилом (1:1.3 мол.) проводили в хлороформе при комнатной температуре в течение 48 ч (схема 1). Данная реакция в бензоле протекает более чем с трехкратным избытком алкилирующего агента [32]. Нами показано, что уменьшение количества этилиодида (~ в 2 раза), по отношению к указанному в работе [32], не снижает выход продукта реакции. Бесцветные кристаллы иодида трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония $\{[2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{EtSb}]\text{I}$ **1** выделены с выходом 94%. Синтез нуклеофила – трис(2,6-диметоксифенил)стибина – основан на взаимодействии хлорида сурьмы(III) с 2,6-диметоксифениллитием, полученным из 1,3-диметоксибензола и менее пирофорного (по сравнению с использованным в работе [32] бутиллитием) фениллития.

Реакцией обмена между соединением **1** и нитратом свинца(II) (схема 1) в этиловом спирте впервые получен нитрат трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Отделение осадка иодида свинца(II) проводили его фильтрованием после созревания в течение двух часов в маточном растворе. После испарения этанола наблюдали образование бледно-желтых кристал-

Схема 1.



лов, которые перекристаллизовывали из смеси ацетон–ДМФА (1:1) и выделяли в виде гидрата $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ **2** с выходом 87%.

Полосы поглощения в ИК спектрах соединений **1**, **2** относили в соответствии с данными работ [33, 35, 36]. Свободное состояние нитратной группы в соединении **2** подтверждается положением полосы поглощения при 831.5 см^{-1} , относящейся к внеплоскостному деформационному колебанию нитратной группы, и полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$, расщепляющейся на две близкие компоненты 1384.2 , 1344.3 см^{-1} . Расщепление полосы поглощения можно объяснить асимметричной сольватацией нитратных групп, приводящей к искажению симметрии $D3h$, характерной для свободной NO_3 -группы. Присутствие кристаллизационной воды подтверждают широкая полоса поглощения с максимумом при 3435 см^{-1} ($\nu(\text{OH})$) и полоса поглощения при 1622.5 см^{-1} [$\delta(\text{HOH})$]. Значение расщепления $\nu_{\text{as}} \sim 40\text{ см}^{-1}$ предполагает координацию двух молекул воды [37].

Нагревание водных или спиртовых растворов галогенидов тетраалкилстибония иногда сопровождается частичным разложением с выделением галоидного алкила и триалкилстибина. Соли тетраарилстибония устойчивы при хранении, нелетучи, хорошо растворимы и устойчивы в воде [13]. Поскольку в комплексах **1**, **2** присутствуют этильный и арильные заместители при атоме сурьмы, представляет интерес изучение их стабильности и возможности разложения до триарилстибина. Установлено, что комплексы **1**, **2**, могут быть очищены перекристаллизацией из кипящего этанола. В то же время в кипящем водном раство-

ре соединения **1**, **2** количественно разлагаются до трис(2,6-диметоксифенил)стибина.

Согласно данным Кембриджского центра кристаллографических данных, иодиды тетраорганилстибония $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}$, $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}_3$, $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}_8$, $[\text{Me}_3\text{EtSb}]\text{I}_3$, $[(\text{PhCH}_2)_3\text{MeSb}]\text{I}$, $[(4\text{-N,N-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{MeSb}]\text{I}$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}]\text{I}_3$ имеют ионное строение. Наименьшее расстояние между атомами сурьмы и иода $3.3413(7)\text{ Å}$ (сумма ковалентных радиусов данных атомов 2.78 Å [38]) наблюдается в искаженной тригонально-бипирамидальной структуре Ph_4SbI (угол $\text{C}_{\text{ax}}\text{SbI}$ 173.78°). Структуры нитратов тетраорганилстибония представлены лишь фенильным производным Ph_4SbNO_3 и его сольватом с азотной кислотой [39].

Для установления пространственного строения соединений медленной кристаллизацией из хлороформа и смеси ацетон–ДМФА были получены монокристаллы соединений **1** и **2**, пригодные для рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Соединение $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}\text{I}$ **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии, $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ **2** – триклинной сингонии. Согласно данным РСА, основу кристаллической структуры комплексов **1** и **2** составляют катионы $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}^+$ и анионы I^- , NO_3^- соответственно (рис. 1–3). В элементарной ячейке комплекса **2** присутствуют две пары структурно неэквивалентных ионов.

В катионах $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}^+$ межатомные расстояния $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Et}}$ составляют $2.121(3)$ (**1**), $2.117(3)$ (**2a**), $2.123(3)\text{ Å}$ (**2b**), $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Ar}}$ $2.090(3)$ – $2.094(3)$ (**1**), $2.084(3)$ – $2.092(3)$ (**2a**), $2.094(3)$ – $2.101(3)\text{ Å}$ (**2b**) (сумма ковалентных радиусов атомов Sb и C_{sp^3} , C_{sp^2} 2.15 , 2.12 Å [38]). Длины связей

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента для соединений **1** и **2**

Параметр	Значение	
	1	2
Брутто формула	C ₂₆ H ₃₂ IO ₆ Sb	C ₂₆ H ₃₂ NO ₉ Sb·0.75H ₂ O
<i>M</i>	689.16	637.79
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>Cc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	15.1842(4)	10.8288(3)
<i>b</i> , Å	15.5024(5)	14.4773(3)
<i>c</i> , Å	13.1592(4)	19.4688(4)
α , град		76.733(1)
β , град	116.131(1)	80.796(1)
γ , град		72.540(1)
<i>V</i> , Å ³	2780.96(14)	2820.16(12)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1.646	1.502
μ (MoK α), мм ⁻¹	2.138	1.032
<i>F</i> (000)	1360	1302
Размеры кристалла, мм	0.38×0.28×0.23	0.50×0.25×0.12
Диапазон углов 2 θ , град	2.628–27.596	1.080–26.435
Число измеренных отражений	10442	22445
Число независимых отражений	5031 (<i>R</i> _{int} 0.0248)	11474 (<i>R</i> _{int} 0.0303)
Полнота сбора данных по θ 25.00°, %	99.6	98.8
<i>S</i> -Фактор по <i>F</i> ²	1.061	1.031
<i>R</i> -Фактор по <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ 0.0147, <i>wR</i> ₂ 0.0366	<i>R</i> ₁ 0.0373, <i>wR</i> ₂ 0.0823
<i>R</i> -Фактор по всем отражениям	<i>R</i> ₁ 0.0148, <i>wR</i> ₂ 0.0367	<i>R</i> ₁ 0.0542, <i>wR</i> ₂ 0.0881
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.504/–0.311	1.306/–0.763

Sb–C_{Ar} сокращены, по сравнению с расстояниями Sb–C_{Ph} в иодиде и нитрате тетрафенилсурьмы (*d*_{ср} Sb–C_{Ph} 2.116 Å) [39]. Это связано с присутствием в арильном заместителе метоксильных групп, неподеленные электронные пары атомов кислорода которых, π -электроны арильных колец, вакантные *d*-орбитали атома сурьмы вовлечены в *p*– π –*d*-сопряжение. Расстояния Sb–C_{Ar} в комплексах **1** и **2** сравнимы с аналогичными расстояниями в [(4-*N,N*-Me₂C₆H₄)₃MeSb]I [2.078(2)–2.087(3) Å], [(4-*N,N*-Me₂C₆H₄)₃MeSb]₂[Hg₂I₆]·2DMSO [2.087(4)–2.091(4) Å], что также обусловлено участием атома азота аминогруппы фенильного заместителя в *p*– π –*d*-сопряжении [34]. Длины связей Sb–C_{Et} в соединениях **1**, **2** меньше расстояния Sb–C_{Alk} (2.140(4) Å) в катионе {[2,6-(MeO)₂C₆H₃]₃SbCH₂C(O)OEt}⁺, где алкиль-

ный заместитель содержит электроноакцепторную этоксикарбонильную группу [33].

В соединениях **1**, **2** наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия атомов кислорода метокси-групп с атомом сурьмы. Расстояния Sb···O составляют 2.923(3)–3.224(2) (**1**), 2.914(2)–3.231(2) Å (**2**), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов данных атомов (3.58 Å [40]). Отметим, что значения ван-дер-ваальсова радиуса атома сурьмы, приводимые в различных литературных источниках, существенно варьируются: 2.06 [40], 2.2 [41], 2.24 [42], 2.47 [43] и 2.52 Å [44]. Атомы сурьмы имеют искаженную тетраэдрическую координацию, о чем свидетельствуют значения углов CSbC, находящиеся в интервалах 106.80(12)–115.22(12)° (**1**), 105.70(14)–114.39(14)° (**2a**) и 105.33(14)–115.33(14)° (**2b**). Искажение об-

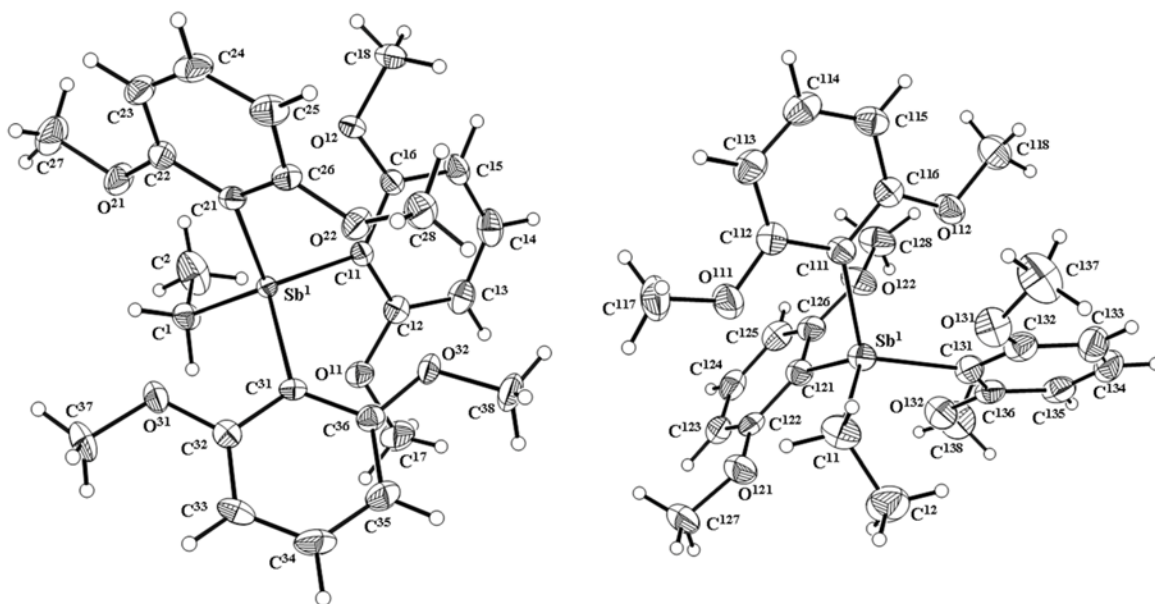


Рис. 1. Общий вид катионов соединений **1** и **2a**.

условлено различным объемом органических заместителей $[2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{Et}]$ и присутствием контактов $\text{Sb} \cdots \text{O}$.

В структуре **1** катионы образуют искаженные гофрированные гексагональные псевдослои в плоскости (110). Анионы I^- располагаются в пустотах гексагональной упаковки. Имеют место межмолекулярные контакты с участием иодид-анионов и атомов водорода метокси-групп арильных заместителей или фенильных колец (рис. 2).

В соединении **2** отсутствует координация между атомами сурьмы и кислорода нитратного аниона, кратчайшее расстояние составляет $5.880(3) \text{ \AA}$. Аналогичное расстояние в кристаллографически независимых молекулах нитрата тетрафенилсурьмы, где атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, составляет $2.432(3)–2.600(4) \text{ \AA}$ [39], сумма ковалентных радиусов данных атомов $2.05 \text{ \AA}$ [38]. Атом азота нитратной группы имеет sp^2 -гибридизацию [углы ONO находятся в интервале $119.2(4)–120.8(4)^\circ$ (**2a**), $118.4(4)–122.2(4)^\circ$ (**2b**)]. В структуре четко наблюдается слоистое упорядочение катионной и анионной части с чередованием слоев вдоль направления a . Структура дополнительно стабилизирована водородными связями, образованными NO_3^- -анионами и кристаллизационными молекулами воды $[\text{O}^{1\text{W}} \cdots \text{O}^{11} 2.909(5) \text{ \AA}, \text{O}^{11} \cdots \text{H}^{12\text{W}} 2.03(3) \text{ \AA}$, угол $\text{O}^{1\text{W}}-\text{H}^{12\text{W}} \cdots \text{O}^{11} 153(4)^\circ$; $\text{O}^{1\text{W}} \cdots \text{O}^{22'} 2.772(4) \text{ \AA}$, $\text{O}^{22'} \cdots \text{H}^{11\text{W}} 1.86(2) \text{ \AA}$, угол $\text{O}^{1\text{W}}-\text{H}^{11\text{W}} \cdots \text{O}^{22'}$

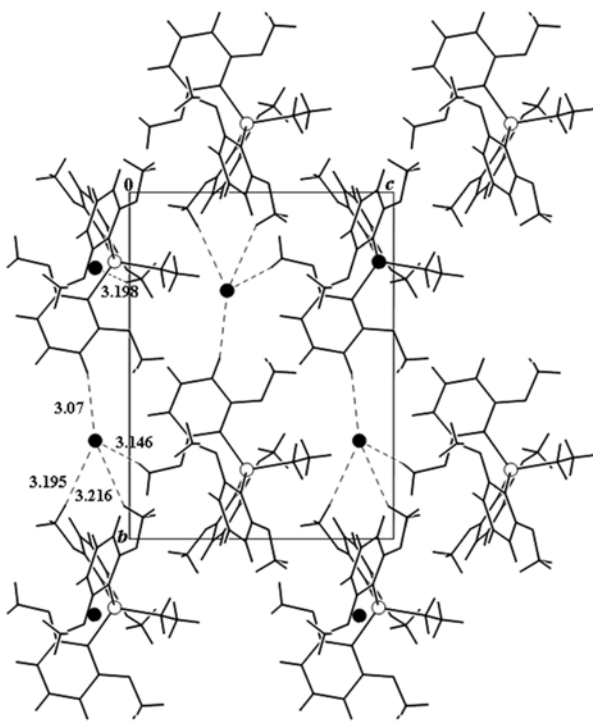


Рис. 2. Слой структуры соединения **1**, проекция на плоскость (100).

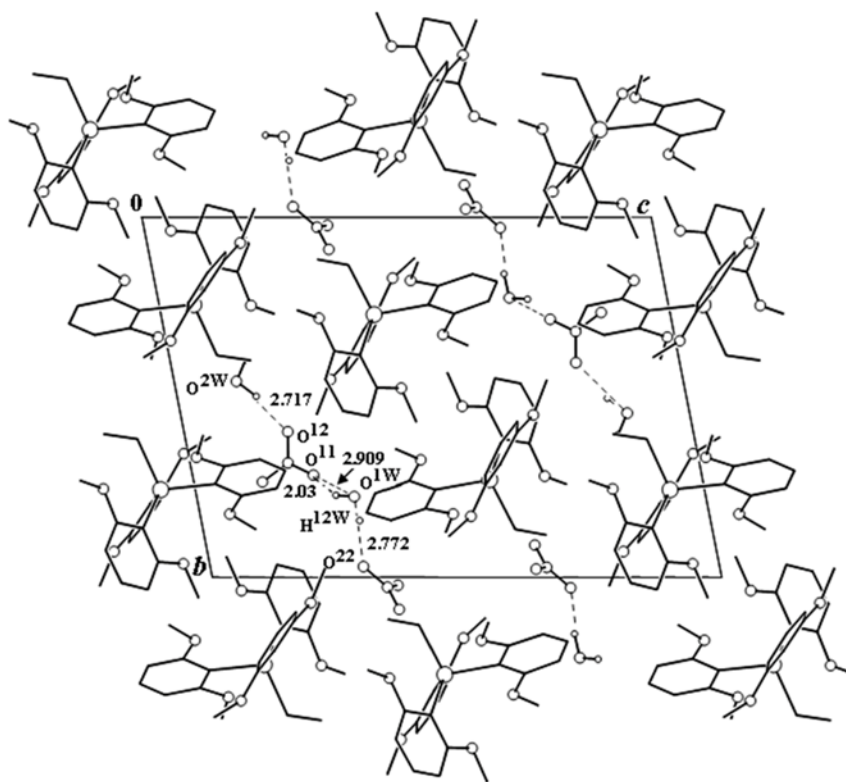


Рис. 3. Проекция структуры соединения **2** на плоскость (100).

166(4)°; $O^{2W} \cdots O^{12}$ 2.717(9) Å, $O^{12} \cdots H^{22W}$ 1.83(5) Å, угол $O^{2W} - H^{22W} \cdots O^{12}$ 153(8)°] (рис. 3).

Термическое поведение соединений **1**, **2** изучено в воздушной атмосфере методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДТА. Для более четкого выявления характеристических точек было выполнено дифференцирование ТГ-кривой. Термолиз соединения **1** в интервале температур 117.0–212.0°C сопровождается потерей массы в 21.03%, что указывает на отщепление этильного и иодидного фрагментов (расч. 22.64%) (рис. 4). Следующий этап дефрагментации комплекса по арильным заместителям отражает основную потерю массы (46.60%) и включает финальный участок плавной десорбции летучих продуктов термолиза (7.10%) с формированием оксида сурьмы(III) (остаточная масса 25.42%, расч. 21.15%).

Профиль ТГ-кривой соединения **2** свидетельствует о дегидратации в 4.94% (расч. 4.24%) при 70–120°C (рис. 5). Соединение устойчиво до 175°C. Процесс разложения начинается непосред-

ственно при начале плавления, об этом свидетельствует экзотермический пик на кривой ДТА. На кривой ТГ в интервале 175.0–200.0°C наблюдается потеря массы 13.71%. Можно предположить, что термическая деструкция соединения на данном этапе протекает с участием нитрат-иона и этильного заместителя (расч. 14.28%). На следующем участке термолиз комплекса **2** проходит по арильным заместителям с участием кислорода воздуха (потеря массы составляет 48.92%) и формированием оксида сурьмы(III) (остаточная масса 29.18%, расч. 22.85%).

Увеличение масс остатков объясняется адсорбцией газов, окислением и карбонизацией исследуемых веществ. В ИК спектрах продуктов термолиза соединений **1** и **2**, охлажденных до комнатной температуры, появляется интенсивная полоса при $\sim 2360 \text{ см}^{-1}$, которая относится к $\nu_{as}(C=O)$ в диоксиде углерода. Кроме того, присутствуют в небольшом количестве неопределенные фрагменты, полосы поглощения которых находятся в области

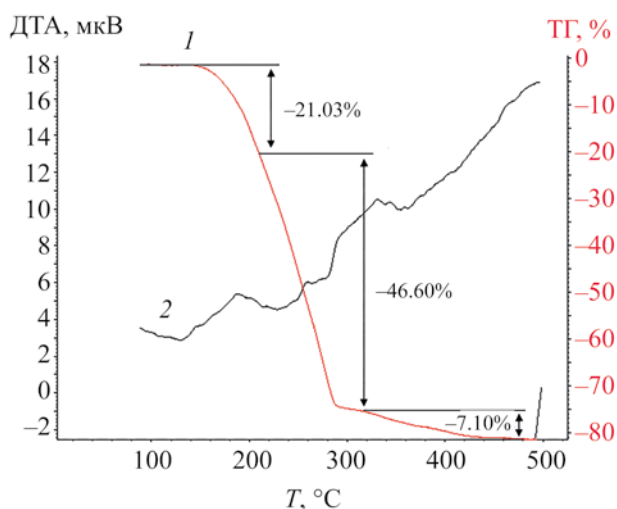


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДТА (2) комплекса 1.

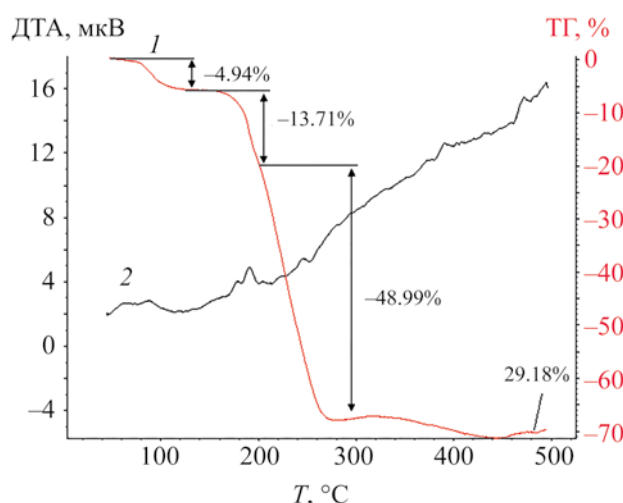


Рис. 5. Кривые ТГ (1) и ДТА (2) комплекса 2.

1740–1590 cm^{-1} , алифатические группы CH_2 , CH_3 (2851–2966 cm^{-1}). Широкая полоса с максимумом при 3435 cm^{-1} , вероятно, связана с адсорбированной на поверхности водой. Очень слабые полосы поглощения при 1347.4 и 1395.5 cm^{-1} в продукте разложения комплекса **2** относятся к $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$. Интенсивная полоса в ИК спектре при 741 cm^{-1} отвечает за $\nu_{\text{as}}(\text{SbO})$ колебания в Sb_2O_3 [45].

Таким образом, синтезированы нитрат и иодид трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония. Строение соединений установлено методом РСА. Катионы $\{[2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}^+$ имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Метоксигруппы участвуют в нековалентных взаимодействиях с центральным атомом стибиониевого катиона и иодид-ионами. Структура нитратного комплекса стабилизирована водородными связями, в которые вовлечены молекулы воды и нитрат-ионы. Полученные соединения устойчивы в горячем спирте; при кипячении в водном растворе разлагаются с образованием трис(2,6-диметоксифенил)стибина. Изучен термолиз полученных соединений в окислительной (воздух) среде в области температур 25–500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры (KBr) регистрировали на интерференционном ИК спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-2202 в диапазоне 400–4000 cm^{-1} .

Управление прибором и обработку спектров осуществляли по программе FSpec (версия 4.0.0.2 для Windows, ООО «Мониторинг», Россия). Элементный анализ выполняли на CHN-анализаторе Carlo Erba (модель 1106). Содержание иода определяли гравиметрическим методом в форме PbI_2 . Термоанализ образцов производили в термогравиметрическом анализаторе Linseis STA PT 1000 (TG-DSC/DTA). Скорость нагрева составляла 3 град/мин до 500°C в атмосфере воздуха, скорость потока воздуха – 20 мл/мин.

Рентгеноструктурный эксперимент для соединений **1** и **2** выполнен на дифрактометре Bruker Nonius X8Apeх с 4K CCD детектором с использованием φ - и ω -сканирования. Поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [46], которая использует многократные измерения одних и тех же отражений при разных ориентациях кристалла. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX2014 [47]. Атомы водорода органических лигандов расставлены геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных [CCDC 2277202 (**1**), 2277203 (**2**)].

Иодид трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония (1). К 2.00 г (3.75 ммоль) трис(2,6-диметоксифенил)стибина [33] в 50 мл хлороформа при перемешивании по каплям прибавляли раствор этилиодида, взятого в сверхстехиометрическом (~30%) соотношении в 30 мл хлороформа. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 48 ч. Растворитель испаряли. Кристаллы промывали диэтиловым эфиром (3×15 мл) и сушили. Выход 2.43 г (94%), т. пл. 207°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3063.6 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 2940.7 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$], 2927.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$], 2872.6 [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$], 2839.4 [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1587.7 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1472.9 [$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1256.8 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Me}}-\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1105.5 [$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}_{\text{Me}})$], 781.0 [$\rho(\text{CH}_2)$]. Найдено, %: С 45.18; Н 4.77. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{O}_6\text{Sb}$. Вычислено, %: С 45.31; Н 4.68.

Гидрат нитрата трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония (2). К 1.00 г (1.450 ммоль) соединения **1** в 30 мл этанола при перемешивании (1 ч) приливали 30 мл этанола, содержащего 0.24 г (0.725 ммоль) нитрата свинца(II). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч. Осадок иодида свинца(II) отделяли и промывали на фильтре этанолом (2×15 мл). При испарении растворителя получали бледно-желтые кристаллы, которые перекристаллизовывали из смеси ацетон–ДМФА. Выход 0.78 г (87%), т. пл. 175°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3078.0 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 2940.7 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$], 2927.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$], 2872.6 [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$], 2839.4 [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1587.7 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1472.9 [$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1384.2, 1344.3 $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$, 1257.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Me}}-\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1100.0 [$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}_{\text{Me}})$], 831.5 [$\gamma(\text{NO}_2^-)$], 783.4 [$\rho(\text{CH}_2)$]. Найдено, %: С 48.83; Н 5.20; N 2.09. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{NO}_9\text{Sb} \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 48.96; Н 5.29; N 2.20.

Разложение иодида трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония. 0.50 г соединения **1** в 30 мл воды кипятили в течение 1 ч. Раствор выливали в чашки Петри. Растворитель испаряли, твердый остаток сушили, перекристаллизовывали (хлороформ–спирт, 1:1). Выделено 0.36 г (93%) трис(2,6-диметоксифенил)стибина, т. пл. (162°C) и параметры ИК спектра идентичны характеристикам соединения, полученного в работе [33].

Разложение гидрата нитрата трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония проводили аналогично. Выход трис(2,6-диметоксифенил)стибина составляет 0.40 г (96%), т. пл. 162°C.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Егорова Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8799-608X>

Родионова Наталья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8682-2675>

Куратьева Наталья Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5993-2900>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yadav R.N.P.* // Academic Voices. 2013. Vol. 3. N 1. P. 40. doi 10.3126/av.v3i1.9983
2. *Ma Y.-Q., Yu L., Li J.-S.* // Heteroatom Chem. 2002. Vol. 13. N 4. P. 299. doi 10.1002/hc.10033
3. *Khosa M., Mazhar M., Ali S., Shahid K., Malik F.* // Turk. J. Chem. 2006. Vol. 30. P. 345. doi 10.1002/(SICI)1099-0739(199801)12:1<31::AID-AOC665>3.3.CO;2-6
4. *Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S., Efremov A.N., Andrews P.C., Sharutina O.K., Sharutin V.V.* // J. Inorg. Biochem. 2022. Vol. 234. P. 111864. doi 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
5. *Gupta R., Mathur M., Swami A.K., Sharma J., Singh Y.* // J. Saudi Chem. Soc. 2017. Vol. 21. P. 67. doi 10.1016/j.jscs.2014.09.003
6. *Geng H., Hong M., Yang Y., Li D., Li X., Liu F., Niu M.* // J. Coord. Chem. 2015. Vol. 68. P. 2938. doi 10.1080/00958972.2015.1060322
7. *Wang G.-C., Xiao J., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X.* // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. P. 1631. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015
8. *Lei J., Liu Y., Ou Y., Au C.-T., Chen Y., Yin S.-F.* // Eur. J. Med. Chem. 2019. Vol. 177. P. 350. doi 10.1016/j.ejmech.2019.05.054
9. *Tiekink E.R.T.* // Crit. Rev. Oncol. Hematol. 2002. Vol. 42. P. 217. doi 10.1016/S1040-8428(01)00217-7
10. *Duffin R.N., Werrett M.V., Andrews P.C.* // Adv. Inorg. Chem. 2020. Vol. 75. P. 207. doi 10.1016/bs.adioch.2019.10.001
11. *Potratz H.A., Rosen J.M.* // Anal. Chem. 1949. Vol. 21. N 10. P. 1276. doi 10.1021/ac60034a037

12. Willard H.H., Perkins L.R. // *Anal. Chem.* 1953. Vol. 25. N 11. P. 1634. doi 10.1021/ac60083a016
13. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. С. 184.
14. Столярова Т.Е., Шавырин А.С., Фине Ж.П., Федоров А.Ю. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. № 8. С. 1647; *Stolyarova T.E., Shavyrin A.S., Finet J.-P., Fedorov A.Yu.* // *Russ. Chem. Bull.* 2003. Vol. 52. P. 1736. doi 10.1023/A:1026044302134
15. Qin W., Kakusawa N., Wu Y., Yasuike S., Kurita J. // *Chem. Pharm. Bull.* 2009. Vol. 57. N 4. P. 436. doi 10.1248/cpb.57.436
16. Matsumura M., Nojima H., Kitamura Y., Murata Y., Yasuike S. // *J. Organometal. Chem.* 2023. Vol. 989. P. 122639. doi 10.1016/j.jorganchem.2023.122639
17. Kitamura Y., Murata Y., Iwai M., Matsumura M., Yasuike S. // *Molecules.* 2021. Vol. 26. P. 97. doi 10.3390/molecules26010097
18. Kitamura Y., Murata Y., Oguri A., Matsumura M., Kakusawa N., Naka H., Yasuike S. // *Asian J. Org. Chem.* 2019. Vol. 8. P. 138. doi 10.1002/ajoc.201800654
19. Nomura R., Wada T., Yamada Y., Matsuda H. // *Chem. Lett.* 1986. Vol. 15. N 11. P. 1901. doi 10.1246/cl.1986.1901
20. Kang S.-K., Ryu H.-C., Lee S.-W. // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 610. P. 38. doi 10.1016/S0022-328X(00)00386-7
21. Qin W., Yasuike S., Kakusawa N., Kurita J. // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693. P. 2949. doi 10.1016/j.jorganchem.2008.05.039
22. Akiba K., Ohnari H., Ohkata K. // *Chem. Lett.* 1985. Vol. 14. N 10. P. 1577. doi 10.1246/cl.1985.1577
23. Huang Y.-Z., Liao Y. // *J. Org. Chem.* 1991. Vol. 56. P. 1381. doi 10.1021/jo00004a010
24. Huang Y.-Z., Zhang L.-J., Chen C., Guo G.-Z. // *J. Organomet. Chem.* 1991. Vol. 412. P. 47. doi 10.1016/0022-328X(91)86040-W
25. Zhang L.-J., Huang Y.-Z., Huang Z.-H. // *Tetrahedron Lett.* 1991. Vol. 32. N 45. P. 6579. doi 10.1016/0040-4039(91)80226-V
26. Гуцин А.В., Малеева А.И., Кипелкин Е.В., Туманян А.С., Андреев П.В., Овсечина Т.И., Сомов Н.В. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 2. С. 274; *Gushchin A.V., Maleeva A.I., Kipelkin E.V., Tumanyan A.S., Andreev P.V., Ovsetsina T.I., Somov N.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 2. P. 227. doi 10.1134/S1070363221020110
27. Fujiwara M., Imada M., Baba A., Matsuda H. // *Tetrahedron Lett.* 1989. Vol. 30. P. 739.
28. Fujiwara M., Baba A., Matsuda H. // *J. Heterocycl. Chem.* 1989. Vol. 26. P. 1659. doi 10.1002/jhet.5570260628
29. Henry M.C., Wittig G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. N 3. P. 563. doi 10.1021/ja01488a017
30. Henning D., Kempter G., Ahrens E., Benecke K.D., Paul P. // *Z. Chem.* 1967. Vol. 7. N 12. P. 463. doi 10.1002/zfch.19670071213
31. Henning D., Kempter G., Worlitzer K.-D. // *Z. Chem.* 1969. Vol. 9. N 8. P. 306. doi 10.1002/zfch.19690090813
32. Wada M., Miyake S., Hayashi S., Ohba H., Nobuki S., Hayase S., Erabi T. // *J. Organomet. Chem.* 1996. Vol. 507. P. 53. doi 10.1016/0022-328X(95)05716-3
33. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Багрянская И.Ю., Первухина Н.В., Ельцов И.В., Курат'ева Н.В. // *ЖНХ.* 2019. Т. 64. № 1. С. 15; *Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Bagryanskaya I.Yu., Pervukhina N.V., El'tsov I.V., Kurat'eva N.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. N 1. P. 28. doi 10.1134/S0036023619010078
34. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Родионова Н.А., Багрянская И.Ю., Первухина Н.В. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 7. С. 1100; *Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Rodionova N.A., Bagryanskaya I.Yu., Pervukhina N.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 7. P. 1361. doi 10.1134/S1070363221070148
35. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New York: J. Wiley & Sons, 1986. 484 pp.
36. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.М. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, 2013. 438 с.
37. Goebbert D.J., Garand E., Wende T., Bergmann R., Meijer G., Asmis K.R., Neumark D.M. // *J. Phys. Chem. A.* 2009. Vol. 113. P. 7584. doi 10.1021/jp9017103
38. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E., Reyes M., Echeverria J., Cremades E., Barragan F., Alvarez S. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2008. Vol. 21. P. 2832. doi 10.1039/B801115J
39. Cambridge Structural Database System, Version 5.43, 2021.
40. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 113. P. 5806. doi 10.1021/jp8111556
41. Бацанов С.С. // Неорг. материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031; *Batsanov S.S.* // *Inorg. Mater.* 2001. Vol. 37. N 9. P. 871. doi 10.1023/A:1011625728803
42. Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E. // *Z. Kristallogr.* 2009. Vol. 224. N 8. P. 375. doi 10.1524/zkri.2009.1158
43. Alvarez S. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 24. P. 8617. doi 10.1039/C3DT50599E
44. Allinger N.L., Zhou X., Bergsma J. // *J. Mol. Struct. (Theochem.).* 1994. Vol. 312. P. 69. doi 10.1016/S0166-1280(94)00008-0
45. Войт Е.И., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. // *ЖСХ.* 2009. Т. 50. № 1. С. 66; *Voit E.I., Panasencko A.E., Zemnukhova L.A.* // *J. Struct. Chem.* 2009. Vol. 50. N 1. P. 60. doi 10.1007/s10947-009-0008-0
46. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
47. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Tris(2,6-dimethoxyphenyl)ethylstibonium Iodide and Nitrate: Synthesis, Structure, and Some Properties

I. V. Egorova^{a,*}, V. V. Zhidkov^a, I. N. Zubakina^a, N. A. Rodionova^a,
N. V. Kuratieva^b, and N. V. Pervukhina^b

^a Blagoveschensk State Pedagogical University, Blagoveschensk, 675000 Russia

^b Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Received July 5, 2023; revised August 14, 2023; accepted August 14, 2023

Alkylation of tris(2,6-dimethoxyphenyl)stibine Ar_3Sb , where $\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, with iodoethane in chloroform resulted in $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{I}$, which further reacted with lead(II) nitrate to form $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. The comparative characterization of the complexes was carried out by X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy, and simultaneous thermal analysis. Antimony atoms in stibonium cations have a distorted tetrahedral coordination [CSbC 106.80(12)–115.22(12)° and 105.33(14)–115.33(14)°]. In a boiling aqueous solution, $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{I}$, $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ decompose to tris(2,6-dimethoxyphenyl)stibine.

Keywords: organic antimony compounds, triarylstibin, ethyliodide, lead(II) nitrate, thermogravimetry