

УДК 546.865+547.53.024+548.312.5+547.475

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2023 г. В. В. Шарутин¹*, О. К. Шарутина¹, В. В. Белов¹

¹Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 17.05.2022 г.

Трис(2-метоксифенил)сурьма и *трис*(3-фторфенил)сурьма взаимодействуют с 2,3-дигидроксибензойной и 3,4-дигидроксибензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида с образованием карбоксикатехолато-О,О'-триарилсурьмы. В аналогичных условиях *трис*(4-фторфенил)сурьма реагирует с 2,3-дигидроксибензойной кислотой с образованием дикарбоксилата *трис*(4-фторфенил)сурьмы. Особенности строения продуктов реакций установлены методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2126358 (I), 2124252 (II · H₂O · Et₂O), 2121839 (III · 0.5C₆H₆), 2131083 (IV · 2.5C₆H₆)).

Ключевые слова: *трис*(2-метоксифенил)сурьма, *трис*(3-фторфенил)сурьма, *трис*(4-фторфенил)сурьма, 2,3-дигидроксибензойная кислота, 3,4-дигидроксибензойная кислота, *трет*-бутилгидропероксид, окислительное присоединение, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22700116, **EDN:** BNTAKB

Окислительный метод синтеза арильных производных сурьмы(V) изучен достаточно хорошо и известен как результативный и простой в исполнении подход к получению соединений составов Ar₃SbX₂ и (Ar₃SbX)₂O, где X — остаток спирта [1], фенола [2, 3], оксима [4, 5], карбоновой [6–9] и сульфоновой [10, 11] кислот.

Несмотря на широкое распространение окислительного метода синтеза, систематического исследования реакций с органическими соединениями, содержащими несколько функциональных групп, не проводилось. Так, несколько работ посвящено реакциям окислительного присоединения триарилсурьмы с бифункциональными соединениями. Установлено, что при использовании двухатомных спиртов [12] и дигидроксибензолов [13] строение продукта зависит от расположения функциональных групп относительно друг друга. Фталевая кислота в реакции с трифенилсурьмой (окислитель — пероксид водорода) реагирует как моноосновная кислота с образованием дикарбоксилата трифенилсурьмы [14], однако бифункциональный оксим — диоксим 2,2'-метиленди(циклопентан-1-она) — с трифенилсурьмой в аналогичных условиях дает макроциклический биядерный комплекс, в котором остаток диоксима является мостиковым лигандом [15]. Известен также пример синтеза координационных полимеров из дибромидов трифенилсурьмы и 3-формилзамещенных катехолов в присутствии триэтиламина [16].

Еще меньше публикаций, где описаны реакции, в которых в качестве реагентов использованы соединения, содержащие функциональные группы с различной подвижностью атомов водорода. Имеющиеся к настоящему времени публикации свидетельствуют о том, что дигидроксибензойные кислоты, например, в реакциях окислительного присоединения могут вести себя и как кислоты [17], и как дигидроксибензолы [18].

В продолжение исследования сурьмаорганических производных дигидроксибензойных кислот мы провели реакции *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 2,3-дигидроксибензойной, 3,4-дигидроксибензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида и установили особенности строения продуктов реакций: 3-карбоксикатехолато-О,О'-*трис*(2-метоксифенил)сурьмы (I), сольват 3-карбоксикатехолато-О,О'-*трис*(3-фторфенил)сурьмы (II · H₂O · Et₂O), сольват 4-карбоксикатехолато-О,О'-*трис*(2-метоксифенил)сурьмы (III · 0.5C₆H₆) и сольват *трис*(2,3-дигидроксибензоато)*трис*(4-фторфенил)сурьмы (IV · 2.5C₆H₆).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дигидроксибензойные кислоты (Alfa Aesar). Триарильные соединения сурьмы получали по методике, описанной в [19].

Растворители квалификации “х. ч.” перед проведением синтеза высушивали над хлоридом кальция и перегоняли.

Синтез 3-карбоксикатехолато-О,О'-трис(2-метоксифенил)сурьмы (I). К раствору 0.10 г (0.22 ммоль) сольвата трис(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом [20] и 0.034 г (0.22 ммоль) 2,3-дигидроксибензойной кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0.028 г 70%-ного водного раствора трет-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при 20°C, наблюдали образование бесцветных кристаллов. Выход 0.112 г (86%). $T_{пл} = 155^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3528 сл, 3009 сл, 2968 сл, 2943 сл, 2839 сл, 2795 сл, 1726 о.с, 1576 с, 1474 с, 1271 с, 1238 о.с, 1221 о.с, 1163 с, 1123 ср, 1055 ср, 1016 с, 970 ср, 897 сл, 849 ср, 787 ср, 754 о.с, 699 сл, 633 ср, 569 сл, 478 ср, 436 ср.

Найдено, %: C 56.39; H 4.31.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{Sb}$
вычислено, %: C 56.45; H 4.20.

Аналогично синтезировали соединения II · H_2O · Et_2O , III · $0.5\text{C}_6\text{H}_6$, IV · $2.5\text{C}_6\text{H}_6$.

Сольват 3-карбоксикатехолато-О,О'-трис(3-фторфенил)сурьмы с водой и эфиром (II · H_2O · Et_2O): бесцветные кристаллы, выход 0.148 г (93%), $T_{пл} = 94^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3566 сл, 3499 сл, 2978 сл, 2881 сл, 1699 о.с, 1576 ср, 1506 сл, 1474 о.с, 1452 ср, 1412 ср, 1296 ср, 1256 с, 1213 о.с, 1161 сл, 1086 сл, 999 сл, 974 сл, 849 ср, 787 с, 748 с, 685 ср, 654 сл, 631 сл, 550 сл, 442 ср.

Найдено, %: C 53.36; H 4.42.
Для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{O}_6\text{Sb}$
вычислено, %: C 53.48; H 4.34.

Сольват 4-карбоксикатехолато-О,О'-трис(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (III · $0.5\text{C}_6\text{H}_6$): бесцветные кристаллы, выход после перекристаллизации из бензола 0.135 г (96%). $T_{пл} = 164^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3566 сл, 3061 сл, 2967 сл, 2938 сл, 2833 сл, 1668 о.с, 1578 о.с, 1497 с, 1472 с, 1431 с, 1347 ср, 1273 о.с, 1240 о.с, 1179 сл, 1161 сл, 1117 ср, 1055 ср, 1015 с, 943 ср, 882 сл, 820 с, 789 сл, 754 с, 684 сл, 637 ср, 569 сл, 482 сл, 438 ср.

Найдено, %: C 54.78; H 4.69.
Для $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{Sb}$
вычислено, %: C 54.91; H 4.61.

Сольват бис(2,3-дигидроксибензоато)трис(4-фторфенил)сурьмы с бензолом (IV · $2.5\text{C}_6\text{H}_6$): бесцветные кристаллы, выход после перекри-

сталлизации из бензола 0.172 г (78%). $T_{пл} = 92^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3545 сл, 3496 сл, 3418 сл, 3088 сл, 3071 сл, 3034 сл, 1634 с, 1584 о.с, 1491 о.с, 1460 с, 1395 ср, 1323 с, 1267 о.с, 1234 о.с, 1165 о.с, 1059 с, 1011 ср, 961 ср, 823 о.с, 791 с, 758 с, 725 сл, 677 с, 640 ср, 584 сл, 507 с, 474 ср, 417 ср.

Найдено, %: C 61.99; H 4.19.
Для $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{O}_8\text{Sb}$
вычислено, %: C 62.13; H 4.11.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu в таблетках KBr. Температуры плавления измеряли на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ, PCA – на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker при 293 К. Сбор, редактирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проводили по известным программам [21–23]. Структуры I, II · H_2O · Et_2O , III · $0.5\text{C}_6\text{H}_6$, IV · $2.5\text{C}_6\text{H}_6$ (далее I–IV) определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. 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 (CCDC 2126358 (I), 2124252 (II), 2121839 (III), 2131083 (IV); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

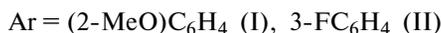
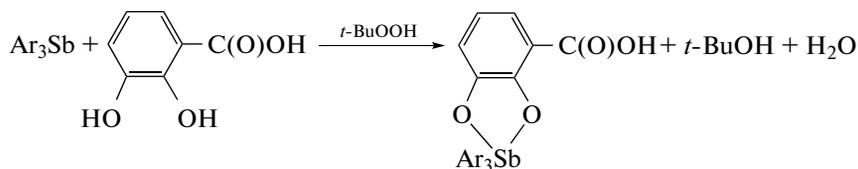
Установлено, что 2,3- и 3,4-дигидроксибензойная кислоты при взаимодействии с трис(2-метоксифенил)сурьмой и трис(3-фторфенил)сурьмой в присутствии трет-бутилгидропероксида в растворе диэтилового эфира реагируют как 1,2-дигидроксибензолы, при этом карбоксильная группа в молекуле остается инертной. Продуктами реакций являются соединения с сурьмасодержащими циклами, в которых лиганды – бидентатные хелатирующие: (2- MeOC_6H_4)₃Sb[O, O'C₆H₃(COOH-3)] (I), (3- FC_6H_4)₃Sb[O, O'C₆H₃(COOH-3)] (II), (2- MeOC_6H_4)₃Sb[O, O'C₆H₃(COOH-4)] (III).

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

Параметр	Значение			
	I	II · H ₂ O · Et ₂ O	III · 0.5C ₆ H ₆	IV · 2.5C ₆ H ₆
<i>M</i>	595.23	651.26	634.28	908.51
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	11.750(4)	10.086(18)	8.759(6)	12.952(13)
<i>b</i> , Å	13.167(5)	23.56(3)	22.700(12)	12.999(16)
<i>c</i> , Å	16.946(8)	11.94(2)	14.899(10)	14.994(14)
α , град	90.00	90.00	90.00	73.01(4)
β , град	92.415(19)	95.60(9)	100.78(4)	71.47(3)
γ , град	90.00	90.00	90.00	65.26(4)
<i>V</i> , Å ³	2619.3(18)	2823(9)	2910(3)	2136(4)
<i>Z</i>	4	4	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1.509	1.532	1.448	1.412
μ , мм ³	1.097	1.037	0.993	0.711
<i>F</i> (000)	1200.0	1312.0	1284.0	922.0
Размер кристалла, мм	0.41 × 0.32 × 0.18	0.26 × 0.19 × 0.08	0.5 × 0.22 × 0.1	0.29 × 0.16 × 0.14
Область сбора данных по 2 θ , град	5.72–63.04	6.12–56.52	5.85–54.294	5.754–57.732
Интервалы индексов отражений	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Измерено отражений	57535	64637	42609	69526
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	8801 (0.0298)	6956 (0.0874)	6409 (0.0331)	10519 (0.0471)
Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	5987	4983	5599	8269
Переменных уточнения	322	360	372	552
GOOF	1.074	1.067	1.149	1.049
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0335, <i>wR</i> ₂ = 0.0659	<i>R</i> ₁ = 0.0465, <i>wR</i> ₂ = 0.0942	<i>R</i> ₁ = 0.0335, <i>wR</i> ₂ = 0.0907	<i>R</i> ₁ = 0.0401, <i>wR</i> ₂ = 0.1071
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0588, <i>wR</i> ₂ = 0.0751	<i>R</i> ₁ = 0.0791, <i>wR</i> ₂ = 0.1047	<i>R</i> ₁ = 0.0409, <i>wR</i> ₂ = 0.0944	<i>R</i> ₁ = 0.0599, <i>wR</i> ₂ = 0.1190
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å	0.91/–1.05	0.64/–0.82	0.79/–0.56	1.20/–0.66

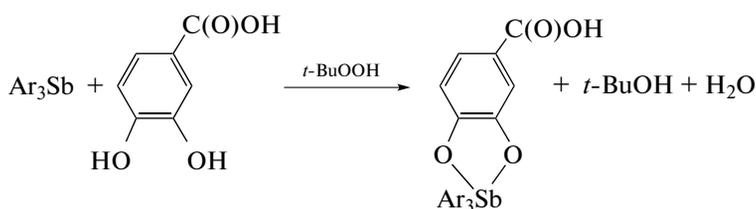
Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структурах I–IV

I					
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(1)–O(4)	2.0101(18)	O(5)Sb(1)C(1)	158.06(8)	O(4)Sb(1)C(21)	103.93(9)
Sb(1)–O(5)	2.1161(18)	O(5)Sb(1)C(11)	83.94(8)	C(1)Sb(1)C(11)	98.21(9)
Sb(1)–C(1)	2.131(2)	O(5)Sb(1)C(21)	94.57(8)	C(1)Sb(1)C(21)	102.80(9)
Sb(1)–C(11)	2.118(3)	O(4)Sb(1)C(1)	85.00(8)	C(11)Sb(1)C(21)	120.82(10)
Sb(1)–C(21)	2.103(2)	O(4)Sb(1)C(11)	132.75(9)	O(4)Sb(1)O(5)	77.82(7)
II · H ₂ O · Et ₂ O					
Sb(1)–O(1)	2.031(3)	O(2)Sb(1)C(11)	163.82(13)	C(21)Sb(1)C(1)	102.49(16)
Sb(1)–O(2)	2.119(4)	O(5)Sb(1)C(1)	169.68(13)	O(1)Sb(1)O(2)	78.84(16)
Sb(1)–C(1)	2.153(6)	O(1)Sb(1)C(21)	158.28(14)	O(2)Sb(1)O(5)	81.54(16)
Sb(1)–C(11)	2.146(4)	O(1)Sb(1)C(1)	94.62(16)	O(2)Sb(1)C(1)	89.56(17)
Sb(1)–C(21)	2.139(4)	O(1)Sb(1)C(11)	87.52(17)	O(2)Sb(1)C(21)	87.91(16)
Sb(1)–O(5)	2.283(5)	C(1)Sb(1)C(11)	100.27(18)	O(5)Sb(1)C(11)	87.31(18)
O(3)–C(37)	1.224(5)	C(21)Sb(1)C(11)	102.28(18)	O(5)Sb(1)C(21)	82.50(14)
III · 0.5C ₆ H ₆					
Sb(1)–O(4)	2.096(2)	O(4)Sb(1)C(21)	158.44(11)	O(4)Sb(1)C(11)	83.17(11)
Sb(1)–O(5)	2.030(3)	O(5)Sb(1)C(1)	111.67(13)	C(1)Sb(1)C(11)	107.63(13)
Sb(1)–C(1)	2.099(3)	O(5)Sb(1)C(11)	136.54(12)	C(1)Sb(1)C(21)	107.38(14)
Sb(1)–C(11)	2.123(3)	O(5)Sb(1)C(21)	85.94(11)	C(11)Sb(1)C(21)	99.57(14)
Sb(1)–C(21)	2.139(3)	O(4)Sb(1)C(1)	91.89(12)	O(4)Sb(1)O(5)	77.80(8)
IV · 2.5C ₆ H ₆					
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(1)–O(1)	2.104(3)	O(1)Sb(1)O(5)	170.28(8)	O(1)Sb(1)C(11)	89.94(13)
Sb(1)–O(5)	2.096(3)	C(1)Sb(1)C(11)	113.85(14)	O(1)Sb(1)C(21)	96.07(12)
Sb(1)–C(1)	2.158(3)	C(1)Sb(1)C(21)	111.19(14)	C(1)Sb(1)O(5)	87.66(11)
Sb(1)–C(11)	2.118(4)	C(21)Sb(1)C(11)	134.95(12)	C(11)Sb(1)O(5)	90.42(13)
Sb(1)–C(21)	2.131(3)	O(1)Sb(1)C(1)	83.32(11)	C(21)Sb(1)O(5)	90.55(12)
Sb(1)⋯O(2)	2.997(5)	C(37)O(1)Sb(1)	114.58(19)	C(22)C(21)Sb(1)	125.0(2)
Sb(1)⋯O(6)	2.314(6)	C(47)O(5)Sb(1)	118.21(18)	C(26)C(21)Sb(1)	115.1(3)



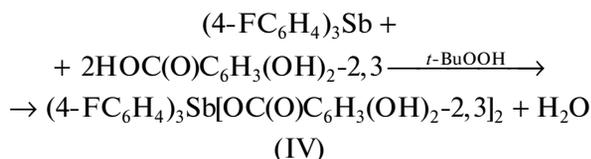
Соединение II кристаллизовалось из реакционной смеси в форме сольвата $\text{II} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_2\text{O}$. С целью получения монокристаллов, пригодных для прове-

дения рентгеноструктурных исследований, комплекс III перекристаллизовывали из бензола, выделяя из раствора кристаллы сольвата $\text{III} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$.



Соединения I–III, выделенные с высоким выходом (86–96%), представляют собой бесцветные кристаллы с четкой температурой плавления.

В аналогичных условиях 2,3-дигидроксибензойная кислота реагирует с *трис*(4-фторфенил)сурьмой по карбоксильной группе с образованием 2,3-дигидроксибензоата *трис*(4-фторфенил)сурьмы $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-2,3}]_2$ (IV), который при перекристаллизации из бензола образует сольват $\text{IV} \cdot 2.5\text{C}_6\text{H}_6$.



Отметим, что, как было установлено ранее, 3,4-дигидроксибензойная кислота в реакции с трифенилсурьмой также проявляет себя как дигидроксibenзол [18]. При этом взаимодействие 2,3-дигидроксибензойной кислоты с трифенил- и три(*пара*-толил)сурьмой в присутствии пероксида водорода приводит к дикарбоксилатам триарилсурьмы [17].

В ИК-спектрах соединений I–IV наблюдаются полосы при ~ 450 (Sb–C), ~ 1250 (O–C), ~ 1470 (Ar) и ~ 3050 (H–C_{Ar}) cm^{-1} , наряду с полосами поглощения карбонильных групп (1720, 1700, 1668 и 1634 cm^{-1} соответственно), причем в последнем случае указанная полоса наиболее смещена в низкочастот-

ную область относительно ИК-спектра исходной кислоты, что объясняется удлинением связей C=O в дикарбоксилатах триарилсурьмы [24].

Колебаниям свободного гидроксила карбоксильной группы отвечают полосы при 3528, 3566, и 3566 cm^{-1} в ИК-спектрах I, II и III соответственно, широкая полоса при 3499 cm^{-1} в ИК-спектре II подтверждает присутствие сольватной молекулы воды [25, 26]. О наличии свободных гидроксильных групп в IV свидетельствуют полосы при ~ 3500 cm^{-1} в его ИК-спектре.

По данным РСА, в молекулах соединений I и III, содержащих пятичленные металлоциклы, атомы сурьмы имеют координацию сильно искаженной тригональной бипирамиды с большим вкладом координации квадратной пирамиды (рис. 1, 2).

Об искажении координации свидетельствуют значения аксиальных углов C(1)SbO(5) 158.06(8) $^\circ$ (I) и C(21)SbO(4) 158.44(11) $^\circ$ (III), которые сильно отличаются от теоретического значения, как и значения экваториальных углов: C(11)SbC(21) 120.82(10) $^\circ$, C(11)SbO(4) 132.75(9) $^\circ$, C(21)SbO(4) 103.93(9) $^\circ$ (сумма 357.5(9) $^\circ$) в I, C(1)SbC(11) 107.63(13) $^\circ$, C(11)SbO(5) 136.54(12) $^\circ$, C(1)SbO(5) 111.67(13) $^\circ$ (сумма 355.84(13) $^\circ$) в II. Пятичленные металлоциклы [SbO₂C₂] имеют небольшой перегиб по диагонали O–O (двугранные углы между соответствующими плоскостями составляют 2.80 $^\circ$ и 0.61 $^\circ$ в I и III соответственно). Связи Sb–C изменяются в близких интервалах (2.103(2)–2.131(2) Å

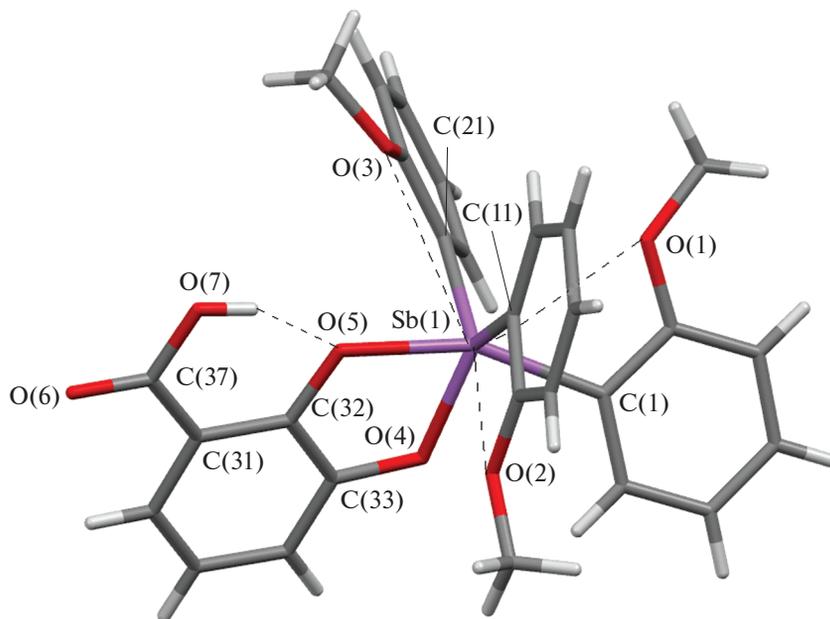


Рис. 1. Строение соединения I.

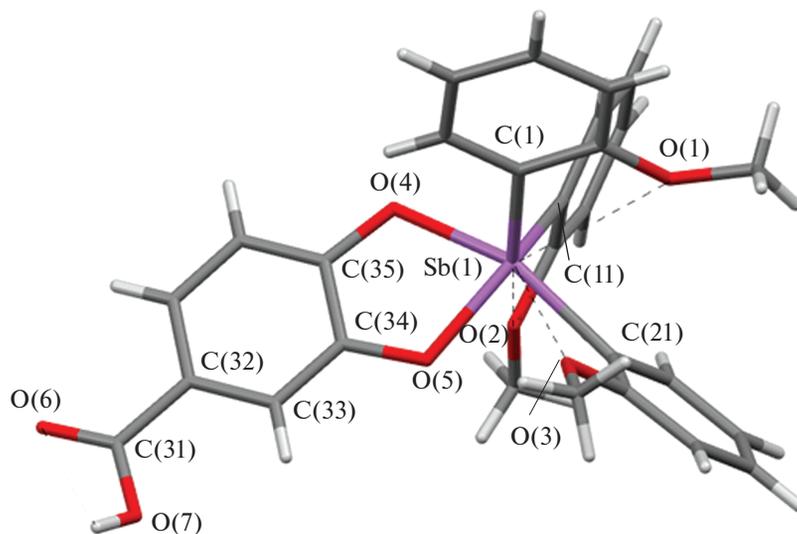


Рис. 2. Строение сольвата III с бензолом (молекула сольватного бензола не показана).

в I и 2.099(3)–2.139(3) Å в III), при этом максимальные значения имеют аксиальные связи (Sb–C(1) и Sb–C(21) в I, III соответственно). Длины связей Sb–O в металлоциклах несколько отличаются друг от друга (2.0101(18), 2.1161(18) Å в I и (2.030(3)–2.096(2) Å в III) и соизмеримы с аналогичными значениями в катехолатных комплексах сурьмы(V) [27–33].

Молекула II отличается от молекул I и III окружением центрального атома, в координационную сферу которого входит молекула воды, достраивая координационный полиэдр до октаэдра (рис. 3).

Углы C(1)SbO(5), C(11)SbO(2) и C(21)SbO(1) равны 169.68(13)°, 163.82(13)°, 158.28(14)°; остальные углы при атоме сурьмы изменяются в интер-

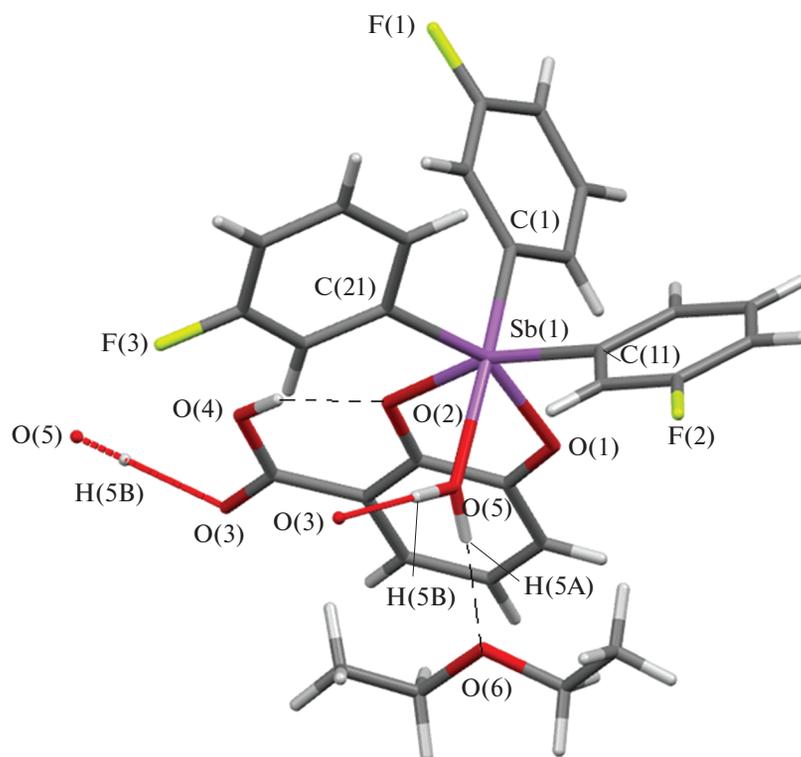


Рис. 3. Строение сольвата II с эфиром и водой.

вале 78.60° – $102.49(16)^{\circ}$. Связи Sb–C (2.139(4)–2.153(6) Å) заметно длиннее, чем в I и III, что можно объяснить наличием электроотрицательного атома фтора в ароматическом кольце и увеличени-

ем координационного числа центрального атома. Связи Sb–O(1,2) в металлоцикле равны 2.031(3) и 2.119(4) Å, тогда как координационная связь с молекулой воды Sb–O(5) составляет 2.283(5) Å. Следует

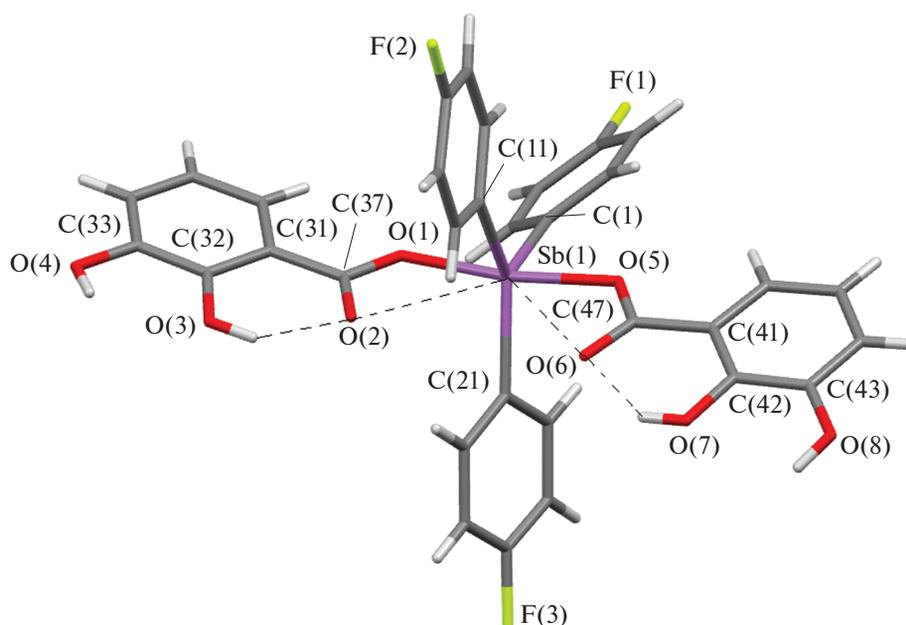


Рис. 4. Строение сольвата IV с бензолом (молекулы сольватного бензола не показаны).

отметить, что в работе [34] описан катехолатный комплекс с молекулой воды в координационной сфере сурьмы, в котором координационная связь $\text{Sb}\cdots\text{O}$ существенно длиннее, чем в II, и составляет 2.593(2) Å.

В карбоксильных группах молекул I–III одинарные C–O и двойные связи C=O существенно различаются по длине (1.210(4) и 1.338(4) Å, 1.224(5) и 1.324(6) Å, 1.234(5) и 1.302(5) Å), как это наблюдается в карбоновых кислотах.

В молекулах I и II, как и следовало ожидать, имеют место внутримолекулярные водородные связи между свободной гидроксигруппой кислоты и атомом кислорода хелатного цикла: $\text{O}(7)\text{—H}(7)\cdots\text{O}(5)$ и $\text{O}(4)\text{—H}(4)\cdots\text{O}(2)$ соответственно (расстояния $\text{O}(7)\cdots\text{O}(5)$ и $\text{O}(4)\cdots\text{O}(2)$ равны 2.570(3) и 2.588(5) Å). Кроме того, в II координированная молекула воды образует водородные связи с соседней молекулой через карбонильный атом кислорода (расстояние $\text{O}(5)\cdots\text{O}(3)$ 2.683(5) Å) и молекулой сольватного диэтилового эфира (расстояние $\text{O}(5)\cdots\text{O}(6)$ 2.645(7) Å). В кристалле III посредством межмолекулярных водородных связей $\text{O}(7)\text{—H}(7)\cdots\text{O}(6)$ между свободными карбоксильными группами образуются димеры, расстояние $\text{O}(7)\cdots\text{O}(6)$ составляет 2.639(5) Å.

Отметим также наличие в молекулах I и III коротких расстояний $\text{Sb}\cdots\text{O}_{\text{Me}}$ (2.808(2)–3.152(2) и 2.933(3)–3.082(3) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов 3.58 Å [35]) между атомом металла и атомами кислорода метоксигрупп в орто-положениях арильных колец.

В молекуле IV атом сурьмы имеют малоискаженную тригонально-бипирамидальную координацию, о чем свидетельствует небольшой выход атома сурьмы из экваториальной плоскости (0.011 Å) и сумма углов в экваториальной плоскости, близкая к 360° (359.04(14)°) (рис. 4).

Аксиальный угол OSbO составляет 170.28(8)°. Связи Sb–C(1,11,21) (2.118(4), 2.131(3), 2.158(3) Å) длиннее, чем Sb–O(1, 5) (2.104(3), 2.096(3) Å), что, как правило, не характерно для дикарбоксилатов триарилсурьмы [36–41] и, вероятно, связано с наличием электроотрицательного атома фтора в пара-положении арильных колец, как в [42]. Для сравнения отметим, что в синтезированных ранее бис(2,3-дигидроксибензоатах) трифенил- и три(пара-толил)сурьмы расстояния Sb–C и Sb–O лежат в диапазонах 2.097(6)–2.107(4) и 2.108(3)–2.145(4) Å соответственно [17].

Как и в молекулах других дикарбоксилатов триарилсурьмы, в IV наблюдаются короткие контакты центрального атома с карбонильными атомами кислорода ($\text{Sb}\cdots\text{O}(2,6)$ 2.997(3), 3.140(4) Å),

приводящие к раскрытию экваториального угла C(11)Sb(21) со стороны контактов до 134.95(12)°, что сопровождается уменьшением двух других углов (111.19(14)°, 113.85(14)°).

Одинарные C–O и двойные C=O связи в карбоксильных группах отличаются значениями. Так, в одной из карбоксильных групп связь в карбонильной группе (C(47)–O(6) 1.253(4) Å) значительно короче связи C(47)–O(5) 1.332(4) Å. В другой карбоксильной группе связи C(37)–O(1) и C(37)–O(2) практически выравнены: 1.297(4) и 1.287(4) Å соответственно, что коррелирует с более коротким внутримолекулярным расстоянием $\text{Sb}\cdots\text{O}$. Удлинению связи C(37)–O(2) способствует также наличие внутримолекулярной водородной связи с гидроксильной группой $\text{O}(3)\text{—H}(3)\cdots\text{O}(2)$ с параметрами: расстояния $\text{O}(3)\text{—H}(3)$ 0.82, $\text{O}(3)\cdots\text{O}(2)$ 2.536(3), $\text{H}(3)\cdots\text{O}(2)$ 1.83 Å, угол $\text{O}(3)\text{H}(3)\text{O}(2)$ 143°. Вторая внутримолекулярная водородная связь $\text{O}(7)\text{—H}(7)\cdots\text{O}(6)$ более слабая (расстояния $\text{O}(7)\text{—H}(7)$ 0.82, $\text{O}(7)\cdots\text{O}(6)$ 2.610(4), $\text{H}(7)\cdots\text{O}(6)$ 1.92 Å, угол $\text{O}(7)\text{H}(7)\text{O}(6)$ 141°).

Таким образом, строение продуктов реакции окислительного присоединения триарильных соединений сурьмы с 2,3- и 3,4-дигидроксибензойной кислотами определяется как расположением гидроксильных групп в бензольном кольце кислоты, так и природой арильных групп при атоме сурьмы. В присутствии окислителя 2,3- и 3,4-дигидроксибензойная кислоты реагируют с *трис*(2-метоксифенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмой по гидроксильным группам как 1,2-дигидроксибензол, образуя продукт циклического строения со свободной карбоксильной группой в бензольном кольце. В то же время при взаимодействии в аналогичных условиях с *трис*(4-фторфенил)сурьмой гидроксильные группы 2,3-дигидроксибензойной кислоты остаются инертными, а реакция протекает по карбоксильной группе с образованием 2,3-дигидроксибензоата *трис*(4-фторфенил)сурьмы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ladilina E. Yu., Semenov V.V., Fukin G.K. et al. // J. Organometal. Chem. 2007. V. 692. P. 5701. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.09.019>
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. коорд. химии. 2017. Т. 43. № 9. С. 521 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 9. P. 565). <https://doi.org/10.7868/S0132344X17090092>

3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 327 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 343). <https://doi.org/10.1134/S0036023618030208>
4. Додонов В.А., Гуцин А.В., Горькаев Д.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 6. С. 965 (*Dodonov V.A., Gushchin A.V., Gorkaev D.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2002. № 6. P. 1051). <https://doi.org/10.1023/A:1019634307064>
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 8. С. 496 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 8. P. 526). <https://doi.org/10.1134/S1070328417080073>
6. *Thepe T.C., Garascia R.I., Selvoski M.A. et al.* // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. № 3. P. 134.
7. Гуцин А.В., Шашкин Д.В., Пруткова Л.К. и др. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 397 (*Gushchin A.V., Shashkin D.V., Prtykova L.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. № 3. P. 493). <https://doi.org/10.1134/S107036321103008X>
8. Малеева А.И., Гуцин А.В., Калистратова О.С. и др. // Вестник ЮурГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 3. С. 66. <https://doi.org/10.14529/chem190308>
9. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 3. P. 971. <https://doi.org/10.1039/C7DT04171C>
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 823 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 867). <https://doi.org/10.1134/S0036023618070185>
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Вестник ЮурГУ. Сер. Химия. 2017. Т. 9. № 3. С. 71). <https://doi.org/10.14529/chem170309>
12. Додонов В.А., Забурдяева С.Н., Додонов В.А. и др. // Металлоорган. хим. 1989. Т. 2. № 6. С. 1296.
13. Додонов В.А., Федоров А.Ю., Усятинский Р.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 4. С. 748 (*Dodonov V.A., Fedorov A.Yu., Usyatinsky R.I. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1995. № 4. P. 730). <https://doi.org/10.1007/BF00698512>
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1178 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 9. P. 947). <https://doi.org/10.1134/S0036023614090162>
15. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 8. С. 1297 (*Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 8. P. 1656). <https://doi.org/10.1134/S107036320908012X>
16. *Astaf'eva T.V., Romyantsev R.V., Arsenyev M.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2022. V. 958. P. 122190. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122190>
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 1. С. 136 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 1. P. 105). <https://doi.org/10.1134/S1070363220010168>
18. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 6. P. 97. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.032>
19. Кочешков К.А., Сколдинов А.Р., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976.
20. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Adonin S.A.* // Mendeleev. Commun. 2022. V. 32. № 1. P. 109. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.035>
21. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
22. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
23. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
24. Cambridge Crystallographic Data Center. 2021. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
25. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.
26. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федулina Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
27. *Cherkasov V.K., Grunova E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. 5. P. 1273. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.11.049>
28. *Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 3916. <https://doi.org/10.1002/chem.200501534>
29. *Poddel'sky A.I., Somov N.V., Druzhkov N.O. et al.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 2. P. 517. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.09.008>
30. *Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 824. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.09.021>
31. *Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867. № 15. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.12.006>
32. *Hall M., Sowerby D.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 2. P. 628. <https://doi.org/10.1021/ja00522a031>
33. *Poddel'sky A.I., Somov N.V., Kurskii Yu.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 21–22. P. 3451. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.08.002>
34. *Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V., Astaf'eva T.V.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 835. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.035>

35. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>
36. *Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 48. P. 16733.
<https://doi.org/10.1039/c3dt51382c>
37. *Mushtaq R., Raufa M.K., Bond M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. P. 465.
<https://doi.org/10.1002/aoc.3456>
38. *Zhang X.J., Cui L.S., Zhang X. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039>
39. *Qin W., Yasuike S., Kakusawa N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 1. P. 109.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.10.030>
40. *Quan L., Yin H., Cui L. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. № 6. P. m656.
<https://doi.org/10.1107/S1600536809017449>
41. *Wen L., Yin H., Wang D.* // Chin. J. Inorg. Chem. 2009. V. 25. P. 1470.
42. *Yu L., Ma Y.Q., Liu R.C. et al.* // Polyhedron. 2004. V. 23. № 5. P. 823.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.12.002>