

УДК 546.865+547.564.32+547.53.024+548.312.5

## $\mu_2$ -ОКСО-бис[(2,5-ДИНИТРОФЕНОКСО)ТРИАРИЛСУРЬМА]. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИИ С ПЕНТААРИЛСУРЬМОЙ

© 2020 г. В. В. Шарутин<sup>1</sup>, \*, О. К. Шарутина<sup>1</sup>, А. Н. Ефремов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

\*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 03.04.2019 г.

После доработки 18.07.2019 г.

Принята к публикации 22.07.2019 г.

Окислением триарилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 2,5-динитрофенола получены ароксиды сурьмы  $[\text{Ph}_3\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-}2,5]_2\text{O}$  (I) и  $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-}2,5]_2\text{O}$  (II). Фрагменты SbOSb в I и II изогнуты (соответствующие углы составляют  $139.70(10)^\circ$  и  $142.32(12)^\circ$ ). Длины связей Sb–O<sub>мост</sub> (1.973(3), 1.980(3) Å в I; 1.975(2), 1.977(2) Å в II) существенно короче, чем Sb–O<sub>терм</sub> (2.211(3), 2.213(3) и 2.191(2), 2.191(2) Å в I и II соответственно). Из Ar<sub>3</sub>Sb и I, II в присутствии кислорода и углекислого газа воздуха образуются ароксиды Ar<sub>4</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,5, Ar = Ph (III), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (IV) и карбонаты (Ar<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ar = Ph (V), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (VI). В тригонально-бипирамидальных молекулах III и IV аксиальные углы CSbO составляют  $175.80(7)^\circ$  и  $176.86(10)^\circ$  (Sb–O 2.290(2) и 2.342(2) Å соответственно). Один из атомов сурьмы в V и двух типах кристаллографически независимых молекул VI пентакоординирован (связи Sb–O<sub>акс</sub> 2.245(6) Å в V и 2.263(3), 2.263(3) Å в VIa, VIb), а второй атом сурьмы – гексакоординирован (Sb–O 2.249(6), 2.273(5) Å в V и 2.216(2), 2.251(2) Å; 2.217(2), 2.251(2) Å в VIa, VIb). CIF files CCDC № 1890704 (I), 1890706 (II), 1890713 (III), 1890714 (IV), 994519 (V), 994177 (VI).

**Ключевые слова:** 2,5-динитрофеноксиды три- и тетраарилсурьмы, синтез, дифракционные исследования

**DOI:** 10.31857/S0132344X19120065

В настоящее время интерес исследователей вызывают арильные соединения сурьмы из-за их биологической [1, 2] и фотокаталитической активности [3], а также эффективного использования в тонком органическом синтезе [4]. Наиболее известные сурьмаорганические соединения – производные сурьмы Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub> и (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O, получаемые, в основном окислением триарилсурьмы. Известно, что синтез соединений Ar<sub>3</sub>Sb(OAr)<sub>2</sub> или (Ar<sub>3</sub>SbOAr)<sub>2</sub>O имеет место при добавлении пероксида к смеси триарилсурьмы, кислоты НХ и диэтилового эфира [5, 6], однако в некоторых случаях образуются только мостиковые соединения. Так, трифенилсурьма реагирует с пикриновой кислотой и пероксидом водорода до соединения сурьмы с фрагментом SbOSb [7]. Невозможность синтеза Ph<sub>3</sub>Sb(OAr)<sub>2</sub> обусловлена, по-видимому, стерическими затруднениями, вызываемыми присутствием при центральном атоме двух больших по объему ароксильных заместителей. В этой связи исследование синтеза производных сурьмы, содержащих группировку Sb–O–Sb, весьма актуально.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез  $\mu_2$ -оксо-бис[(2,5-динитрофеноксо)трифенилсурьмы] (I) проводили по методике, опи-

санной в [5]. Выход красно-коричневых кристаллов 92%,  $T_{\text{пл}} = 172^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3072, 3055 (Ar), 1533, 1346 (NO<sub>2</sub>), 1280 (C–O), 734, 690 (Ph), 463 (Sb–C).

Найдено, %:	C 52.67;	H 3.54.
Для C <sub>48</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> Sb <sub>2</sub>		
вычислено, %:	C 52.94;	H 3.31.

Аналогично получали соединение  $\mu_2$ -оксо-бис[(2,5-динитрофеноксо)три-*пара*-толилсурьмы] (II). Выход красно-коричневых кристаллов 89%,  $T_{\text{разл}} = 217^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3107, 3018 (Ar), 2922 (Me), 1533, 1346 (NO<sub>2</sub>), 1298 (C–O), 734, 698 (Ph), 486 (Sb–C).

Найдено, %:	C 55.02;	H 4.13.
Для C <sub>54</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> Sb <sub>2</sub>		
вычислено, %:	C 55.29;	H 4.09.

Синтез Ar<sub>4</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,5 (III) и (Ar<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (V) проводили из реакционной смеси, содержащей пентафенилсурьму (101 мг, 0.2 ммоль), соединение I (109 мг, 0.2 ммоль) и 10 мл бензола, дробной кристаллизацией из раствора бензол–

октан (2 : 1 объемн.). Выход красно-коричневых кристаллов 88 мг (72%),  $T_{пл} = 199^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3078, 3066 (Ar), 1530, 1346( $\text{NO}_2$ ), 1288 (C–O), 733, 690 (Ph), 457 (Sb–C).

Найдено, %: C 58.66; H 3.82.  
Для  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Sb}_2$   
вычислено, %: C 58.73; H 3.75.

Вторым продуктом реакции являлись бесцветные кристаллы V (60 мг, 65%),  $T_{пл} = 227^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3433, 3138, 3062, 3049, 2987, 2951, 2902, 2837, 2640, 2596, 2519, 1953, 1886, 1815, 1631, 1577, 1479, 1471, 1433, 1429, 1382, 1332, 1305, 1263, 1186, 1157, 1099, 1066, 1022, 997, 972, 918, 850, 831, 729, 692, 663, 653, 464, 457, 449.

Найдено, %: C 63.85; H 4.46.  
Для  $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Sb}_2$   
вычислено, %: C 63.91; H 4.35.

Аналогично получали соединения IV и VI: IV (68%), красно-коричневые кристаллы,  $T_{пл} = 185^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3078, 3066 (Ar), 1530, 1346 ( $\text{NO}_2$ ), 1302 (C–O), 733, 691 (Ph), 486 (Sb–C).

Найдено, %: C 60.81; H 4.74.  
Для  $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Sb}_2$   
вычислено, %: C 60.99; H 4.63.

VI (65%),  $T_{пл} = 236^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3431, 3064, 3028, 3008, 2962, 2918, 2864, 2729, 2605, 2524, 2077, 1909, 1809, 1743, 1641, 1593, 1562, 1492, 1473, 1394, 1311, 1261, 1211, 1188, 1143, 1114, 1099, 1058, 1039, 1016, 989, 966, 947, 831, 796, 750, 702, 684, 636, 582, 572, 487, 408.

Найдено, %: C 66.13; H 5.52.  
Для  $\text{C}_{57}\text{H}_{56}\text{O}_3\text{Sb}_2$   
вычислено, %: C 66.28; H 5.43.

ИК-спектры комплексов I–VI записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ .

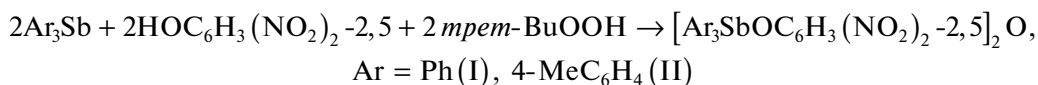
РСА кристаллов I–VI проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 293 K. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [8]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [9] и OLEX2 [10]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–VI 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 № 1890704 (I), 1890706 (II), 1890713 (III), 1890714 (IV), 994519 (V), 994177 (VI); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе описан ряд соединений сурьмы, содержащих группировку Sb–O–Sb, в которых концевые лиганды – органосульфонатные [11–14], диметилфосфинатные [15], нитро- [16], карбоксилатные [17, 18] и другие органические группы [19–21].

В настоящей работе продолжено изучение окислительного синтеза оксо-ароксидов триарилсурьмы. Установлено, что независимо от соотношения исходных реагентов, продуктами реакции трифенил- и три-(*пара*-толил)сурьмы с 2,5-динитрофенолом в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире являются биядерные соединения сурьмы  $[\text{Ar}_3\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-}2,5]_2\text{O}$ , Ar = Ph (I), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (II).



После перекристаллизации продуктов реакции из смеси бензол–октан получали устойчивые на воздухе красно-коричневые кристаллы.

Пентакоординированные атомы сурьмы в I и II связаны между собой через атомы кислорода (рис. 1). Углы  $\text{O}_{\text{акс}}\text{SbO}_{\text{акс}}$  ( $175.31(8)^\circ$ ,  $176.80(8)^\circ$  в I и  $178.17(9)^\circ$ ,  $177.51(10)^\circ$  в II) мало различаются. Выходы атомов сурьмы из плоскостей  $[\text{C}_3]$  к центральным атомам кислорода составляют 0.136,

0.155  $\text{ \AA}$  в I и 0.171, 0.176  $\text{ \AA}$  в II. Фрагменты Sb–O–Sb молекул I и II изогнуты (углы SbOSb  $139.70(10)^\circ$  и  $142.32(12)^\circ$ ), что близко к величине аналогичного угла в  $\mu_2$ -оксо-*бис*[(2,4,6-тринитрофенолято)трифенилсурьме] ( $142.5(8)^\circ$ ) [7]. Расстояния Sb–C изменяются в интервалах 2.093(3)–2.109(3) и 2.104(3)–2.115(4)  $\text{ \AA}$  в I и II соответственно, при этом их средние значения в фенильных производных меньше, чем в толил-

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

Параметр	I	II	III	IV	V	VI
<i>M</i>	1088.31	1172.46	613.25	669.36	920.31	1032.54
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Ромбическая	Моноклиная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	<i>Pbca</i>	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	12.675(10)	15.005(8)	10.858(4)	10.090(8)	20.5819(16)	11.2249(4)
<i>b</i> , Å	13.436(16)	14.320(6)	14.490(6)	18.101(11)	11.4595(8)	16.5244(7)
<i>c</i> , Å	15.462(12)	25.684(13)	17.086(8)	18.204(12)	34.417(3)	27.6426(11)
α, град	105.92(4)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
β, град	98.65(4)	102.66(3)	95.78(2)	103.90(3)	90.00	96.1559(13)
γ, град	112.57(4)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2239(4)	5385(5)	2674.5(19)	3228(4)	8117.6(11)	5097.7(3)
<i>Z</i>	2	4	4	4	8	4
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.614	1.446	1.523	1.378	1.506	1.345
μ <sub>Mo</sub> , мм <sup>-1</sup>	1.273	1.064	1.074	0.896	1.372	1.101
<i>F</i> (000)	1084.0	2360.0	1232.0	1360.0	3680.0	2096.0
Размер кристалла, мм	0.22 × 0.19 × 0.07	0.52 × 0.51 × 0.31	0.44 × 0.2 × 0.12	1 × 0.51 × 0.32	0.47 × 0.26 × 0.11	0.59 × 0.29 × 0.16
2θ, град	6.28–65.34	5.8–65.22	6.4–56.68	5.68–71.38	3.12–26.4	2.99–26.07
Интервалы индексов отражений	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, –38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, –29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –43 ≤ <i>l</i> ≤ 42	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Всего отражений	112727	247088	43963	133239	86607	148451
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	16320 (0.0540)	19466 (0.0459)	6642 (0.0250)	14847 (0.0491)	8258 (0.0834)	20073 (0.0267)
Число отражений с <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	16320	19466	6642	14847	5198	16608
Число уточняемых параметров	586	646	343	383	487	1133
<i>GOOF</i>	1.018	1.163	1.108	1.114	1.087	1.184
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0387, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0855	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0494, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0848	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0256, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0604	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0649, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1325	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0642, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1557	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0373, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0782
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0732, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1016	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0886, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1036	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0338, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0655	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1222, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1587	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1147, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1803	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0494, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0883
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	1.84/–1.41	2.01/–1.10	0.42/–0.85	0.83/–0.87	1.80/–0.67	1.04/–0.54

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структурах I–VI

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I			
Sb(1)–O(1)	1.973(3)	O(1)Sb(1)O(2)	175.31(8)
Sb(1)–O(2)	2.211(3)	O(1)Sb(1)C(1)	93.67(11)
Sb(1)–C(1)	2.109(3)	O(1)Sb(1)C(11)	94.58(12)
Sb(1)–C(11)	2.093(3)	O(1)Sb(1)C(21)	92.90(12)
Sb(1)–C(21)	2.097(3)	C(1)Sb(1)O(2)	90.36(11)
Sb(2)–O(1)	1.980(2)	C(11)Sb(1)O(2)	81.63(12)
Sb(2)–O(7)	2.213(3)	C(11)Sb(1)C(1)	112.87(11)
Sb(2)–C(51)	2.107(3)	C(11)Sb(1)C(21)	129.87(12)
Sb(2)–C(61)	2.102(3)	C(21)Sb(1)O(2)	87.48(12)
Sb(2)–C(41)	2.101(3)	C(21)Sb(1)C(1)	115.99(12)
O(7)–C(71)	1.312(4)	O(1)Sb(2)O(7)	176.80(8)
O(2)–C(31)	1.307(3)	O(1)Sb(2)C(51)	92.54(12)
C(75)–N(4)	1.475(5)	O(1)Sb(2)C(61)	92.52(11)
C(72)–N(3)	1.453(4)	O(1)Sb(2)C(41)	97.31(12)
C(35)–N(2)	1.475(5)	C(51)Sb(2)O(7)	90.59(12)
C(32)–N(1)	1.459(4)	C(61)Sb(2)O(7)	85.61(11)
N(3)–O(8)	1.219(5)	C(61)Sb(2)C(51)	113.59(12)
O(9)–N(3)	1.205(4)	C(41)Sb(2)O(7)	82.04(12)
O(10)–N(4)	1.206(5)	C(41)Sb(2)C(51)	113.47(13)
O(6)–N(2)	1.205(4)	C(41)Sb(2)C(61)	131.28(12)
O(3)–N(1)	1.215(4)	Sb(1)O(1)Sb(2)	139.70(10)
II			
Sb(1)–O(2)	2.191(2)	O(1)Sb(1)O(2)	178.17(9)
Sb(1)–O(1)	1.975(2)	O(1)Sb(1)C(1)	96.15(11)
Sb(1)–C(1)	2.112(3)	O(1)Sb(1)C(21)	96.46(11)
Sb(1)–C(21)	2.105(3)	O(1)Sb(1)C(11)	90.97(11)
Sb(1)–C(11)	2.113(3)	C(1)Sb(1)O(2)	85.68(11)
Sb(2)–O(1)	1.977(2)	C(1)Sb(1)C(11)	118.10(12)
Sb(2)–O(7)	2.191(2)	C(21)Sb(1)O(2)	82.41(10)
Sb(2)–C(61)	2.111(3)	C(21)Sb(1)C(1)	126.00(13)
Sb(2)–C(41)	2.104(3)	C(21)Sb(1)C(11)	113.92(12)
Sb(2)–C(51)	2.115(4)	C(11)Sb(1)O(2)	88.17(10)
O(2)–C(31)	1.303(4)	O(1)Sb(2)O(7)	177.51(10)
O(7)–C(71)	1.317(4)	O(1)Sb(2)C(61)	92.94(11)
C(75)–N(4)	1.495(5)	O(1)Sb(2)C(41)	98.93(11)
C(72)–N(3)	1.477(5)	O(1)Sb(2)C(51)	92.34(12)
C(32)–N(1)	1.460(5)	C(61)Sb(2)O(7)	88.46(11)
C(35)–N(2)	1.481(5)	C(61)Sb(2)C(51)	116.60(14)
O(3)–N(2)	1.204(4)	C(41)Sb(2)O(7)	82.27(10)
O(5)–N(1)	1.236(4)	C(41)Sb(2)C(61)	116.09(13)
O(10)–N(4)	1.206(5)	C(41)Sb(2)C(51)	125.23(14)
O(8)–N(3)	1.231(5)	C(51)Sb(2)O(7)	85.19(12)
O(4)–N(2)	1.220(4)	Sb(1)O(1)Sb(2)	142.32(12)

Таблица 2. Продолжение

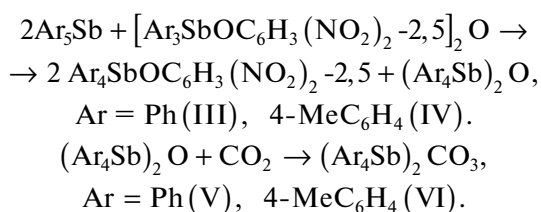
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
III			
Sb(1)–O(1)	2.2902(16)	C(21)Sb(1)O(1)	81.62(6)
Sb(1)–C(21)	2.118(2)	C(21)Sb(1)C(31)	98.21(8)
Sb(1)–C(11)	2.111(2)	C(11)Sb(1)O(1)	80.16(7)
Sb(1)–C(1)	2.109(2)	C(11)Sb(1)C(21)	123.56(8)
Sb(1)–C(31)	2.157(2)	C(11)Sb(1)C(31)	96.54(8)
O(1)–C(41)	1.300(2)	C(1)Sb(1)O(1)	85.16(7)
C(45)–N(2)	1.475(3)	C(1)Sb(1)C(21)	111.91(9)
C(42)–N(1)	1.467(3)	C(1)Sb(1)C(11)	119.07(8)
O(3)–N(1)	1.223(3)	C(1)Sb(1)C(31)	98.76(8)
O(2)–N(1)	1.212(3)	C(31)Sb(1)O(1)	175.80(7)
IV			
Sb(1)–O(1)	2.342(2)	C(1)Sb(1)O(1)	83.67(12)
Sb(1)–C(1)	2.120(3)	C(1)Sb(1)C(31)	99.37(14)
Sb(1)–C(11)	2.115(3)	C(11)Sb(1)O(1)	79.33(11)
Sb(1)–C(21)	2.106(3)	C(11)Sb(1)C(1)	113.03(13)
Sb(1)–C(31)	2.159(3)	C(11)Sb(1)C(31)	98.68(12)
O(1)–C(41)	1.299(4)	C(21)Sb(1)O(1)	81.38(9)
C(45)–N(2)	1.476(6)	C(21)Sb(1)C(1)	114.71(11)
C(42)–N(1)	1.460(5)	C(21)Sb(1)C(11)	125.55(12)
O(4)–N(2)	1.187(6)	C(21)Sb(1)C(31)	97.96(11)
N(2)–O(5)	1.213(5)	C(31)Sb(1)O(1)	176.86(10)
V			
Sb(1)–O(1)	2.245(6)	C(21)Sb(1)C(1)	118.4(3)
Sb(1)–C(1)	2.126(8)	C(31)Sb(1)C(1)	113.6(3)
Sb(1)–C(21)	2.112(10)	C(31)Sb(1)C(21)	124.7(4)
Sb(1)–C(11)	2.181(9)	C(51)Sb(2)O(2)	163.1(3)
Sb(1)–C(31)	2.103(9)	C(51)Sb(2)O(3)	105.2(3)
Sb(2)–O(2)	2.273(5)	C(51)Sb(2)C(8)	133.9(3)
Sb(2)–O(3)	2.249(6)	C(61)Sb(2)C(8)	79.2(3)
Sb(2)–C(8)	2.656(9)	C(61)Sb(2)C(41)	161.6(3)
Sb(2)–C(41)	2.179(9)	C(71)Sb(2)O(3)	152.8(3)
Sb(2)–C(51)	2.177(9)	C(71)Sb(2)C(8)	124.2(3)
Sb(2)–C(61)	2.169(9)	C(71)Sb(2)C(51)	101.9(4)
Sb(2)–C(71)	2.152(9)	C(71)Sb(2)C(61)	95.6(3)
O(1)–C(8)	1.260(10)	C(8)O(1)Sb(1)	124.1(6)
O(2)–C(8)	1.302(10)	C(8)O(2)Sb(2)	91.9(5)
O(3)–C(8)	1.278(10)	C(8)O(3)Sb(2)	93.6(5)
VI			
Sb(1)–C(21)	2.159(4)	C(21)Sb(1)C(1)	96.17(15)
Sb(1)–C(1)	2.166(4)	C(21)Sb(1)C(11)	95.32(15)
Sb(1)–C(11)	2.165(4)	C(21)Sb(1)O(2)	151.82(11)
Sb(1)–O(2)	2.216(2)	C(21)Sb(1)O(3)	92.88(11)
Sb(1)–O(3)	2.251(2)	C(21)Sb(1)C(8)	122.16(12)
Sb(1)–C(8)	2.611(3)	C(21)Sb(1)C(31)	104.22(14)

Таблица 2. Окончание

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(1)–C(31)	2.178(3)	C(1)Sb(1)O(2)	82.35(13)
Sb(4)–O(4)	2.263(2)	C(1)Sb(1)O(3)	85.63(12)
Sb(4)–C(121)	2.119(4)	C(1)Sb(1)C(8)	83.64(13)
Sb(4)–C(151)	2.170(3)	C(1)Sb(1)C(31)	93.15(15)
Sb(4)–C(141)	2.117(4)	C(11)Sb(1)C(1)	165.55(15)
Sb(4)–C(131)	2.127(3)	C(11)Sb(1)O(2)	83.39(14)
Sb(3)–O(5)	2.217(2)	C(11)Sb(1)O(3)	85.08(12)
Sb(3)–C(101)	2.157(4)	C(11)Sb(1)C(8)	82.84(13)
Sb(3)–C(8)	2.166(4)	C(11)Sb(1)C(31)	92.48(15)
Sb(3)–O(6)	2.251(2)	O(2)Sb(1)O(3)	58.94(8)
Sb(3)–C(9)	2.609(3)	O(2)Sb(1)C(8)	29.67(9)
Sb(3)–C(111)	2.177(3)	O(3)Sb(1)C(8)	29.28(9)
Sb(3)–C(91)	2.165(4)	C(31)Sb(1)O(2)	103.97(12)
Sb(2)–C(41)	2.120(4)	C(31)Sb(1)O(3)	162.89(12)
Sb(2)–C(71)	2.172(3)	C(31)Sb(1)C(8)	133.61(13)
Sb(2)–O(1)	2.263(2)	C(121)Sb(4)O(4)	86.32(11)
Sb(2)–C(51)	2.114(4)	C(121)Sb(4)C(151)	97.00(14)
Sb(2)–C(61)	2.125(3)	C(121)Sb(4)C(131)	116.86(14)

ных. Расстояния Sb–O<sub>мост</sub> (1.973(3), 1.980(2) Å в I и 1.975(2), 1.977(2) Å в II) меньше, чем Sb–O<sub>конц</sub> (2.211(3), 2.213(3) Å в I и 2.191(2), 2.191(2) Å в II). Отметим, что расстояния Sb–O<sub>мост</sub> практически совпадают, в то время как расстояния Sb–O<sub>конц</sub> в I длиннее, чем в II. Связи С–О в фенолятных лигандах (1.307(3), 1.312(4) Å в I и 1.303(4), 1.317(4) Å в II) сопоставимы по длине, но больше, чем в изолированных 2,5-динитрофенолятных анионах (1.268(6) Å [22]). В кристалле I межмолекулярные водородные связи O(3)⋯H(64) 2.42 Å сшивают структурные единицы в единое целое. В кристалле комплекса II структурирование осуществляется за счет водородных связей между атомом кислорода орто-нитрогруппы фенолятного лиганда одной молекулы с мета-Н фенолятной группы другой молекулы.

Мы показали, что продуктами реакций пентаарилсурьмы с I и II являются ароксиды тетраарилсурьмы Ar<sub>4</sub>SbOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,5, Ar = Ph (III), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (IV) и карбонаты тетраарилсурьмы, образующиеся при контакте реакционной смеси с углекислым газом воздуха [23].



Соединения III и IV также синтезировали из пентаарилсурьмы и 2,5-динитрофенола.

По данным РСА, в тригонально-бипирамидальных молекулах III и IV атомы кислорода занимают аксиальные положения (рис. 2). Аксиальные углы в III (175.80(7)°) и IV (176.86(10)°) близки к идеальному значению, как и суммы углов в экваториальной плоскости 354.54(9)° в III и 353.29(12)° в IV. Значения углов OSbC<sub>экр</sub> меньше 90° (80.16(7)–85.16(7)°, 79.33(11)–83.67(12)°), поскольку отклонения атомов сурьмы от экваториальных плоскостей к аксиальным атомам углерода (0.286 и 0.317 Å) весьма существенны. Связи Sb–C<sub>экр</sub> (2.109(2)–2.118(2) Å в III и 2.106(3)–2.120(3) Å в IV) больше суммы ковалентных радиусов атомов Sb и C ( $sp^2$ ) (2.07 Å [24]). Аксиальные связи Sb–C (2.157(2), 2.159(3) Å) значительно длиннее и тоже равны в пределах погрешности эксперимента. Связь Sb–O в IV (2.342(2) Å) заметно длиннее, чем в III (2.290(2) Å), и значительно длиннее аналогичных расстояний в I, II. Удлинение связи Sb–O в молекуле IV коррелирует с большим искажением тригонально-бипирамидального полиэдра атома сурьмы в ней, что следует из сравнения валентных углов между аксиальными и экваториальными связями и отклонений атома сурьмы от экваториальных плоскостей в соединениях III и IV. Слабые водородные связи O⋯H–C (O⋯H 2.52–2.98 Å) объединяют структурные блоки в кристалле III в отличие от IV.

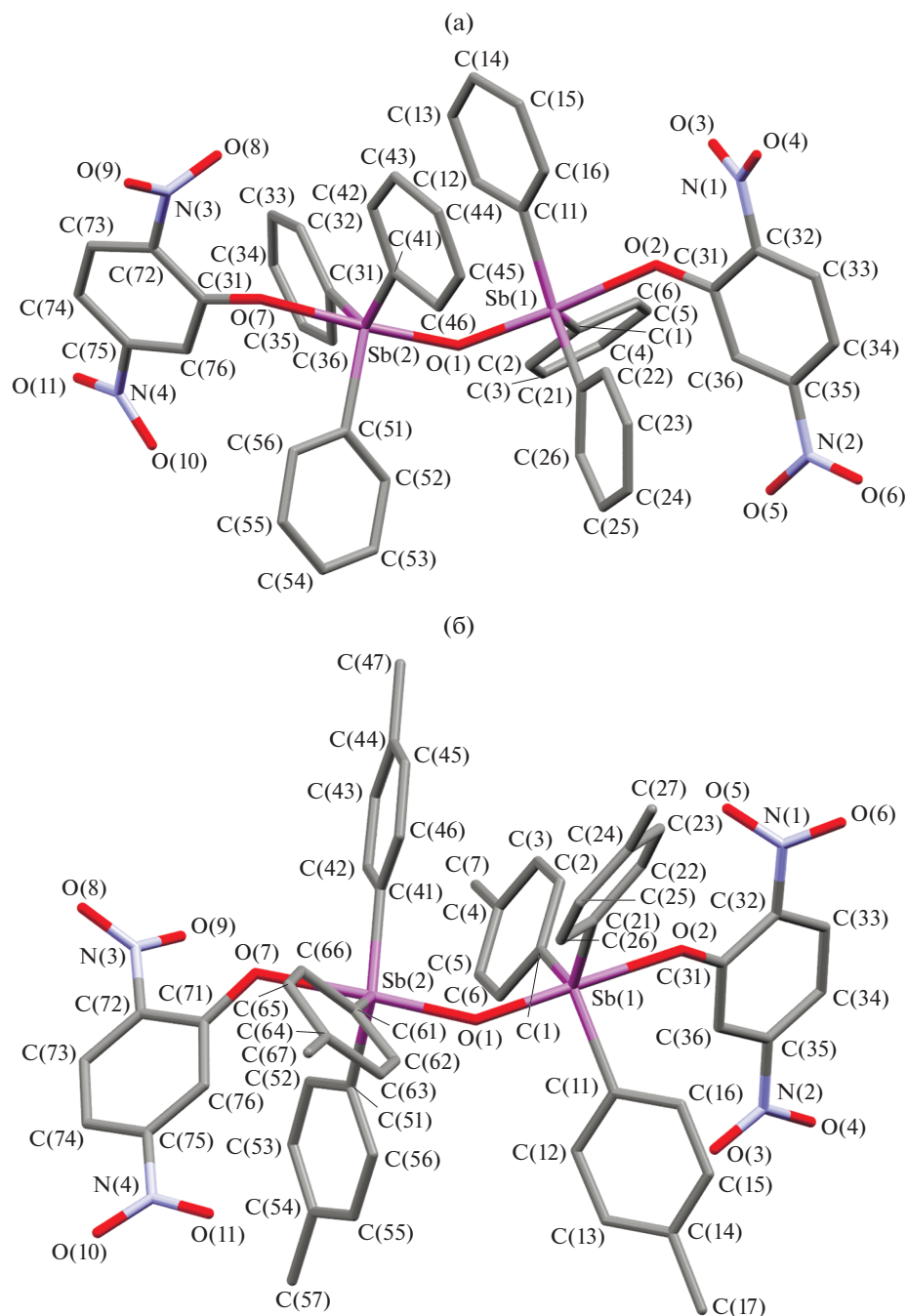


Рис. 1. Строение молекул I (а) и II (б).

Структура выделенных карбонатов тетраарилсурьмы V и VI доказана методом РСА. Для соединения V известны триклинная [25] и моноклинная [26] модификации. Мы впервые расшифровали строение ромбической модификации. Соединение VI мы структурно охарактеризовали впервые (моноклинная модификация, два типа

кристаллографически независимых молекул **a**, **b**). В молекулах V и VI атомы сурьмы имеют разные КЧ, равные 5, 6) (рис. 3). Тригонально-бипирамидальная координация атомов сурьмы практически не искажена, аксиальные углы OSbC составляют  $178.7(3)^\circ$  в V и  $175.2(1)^\circ$ ,  $175.1(1)^\circ$  в VIa, VIb. Суммы углов в экваториальной плоскости равны

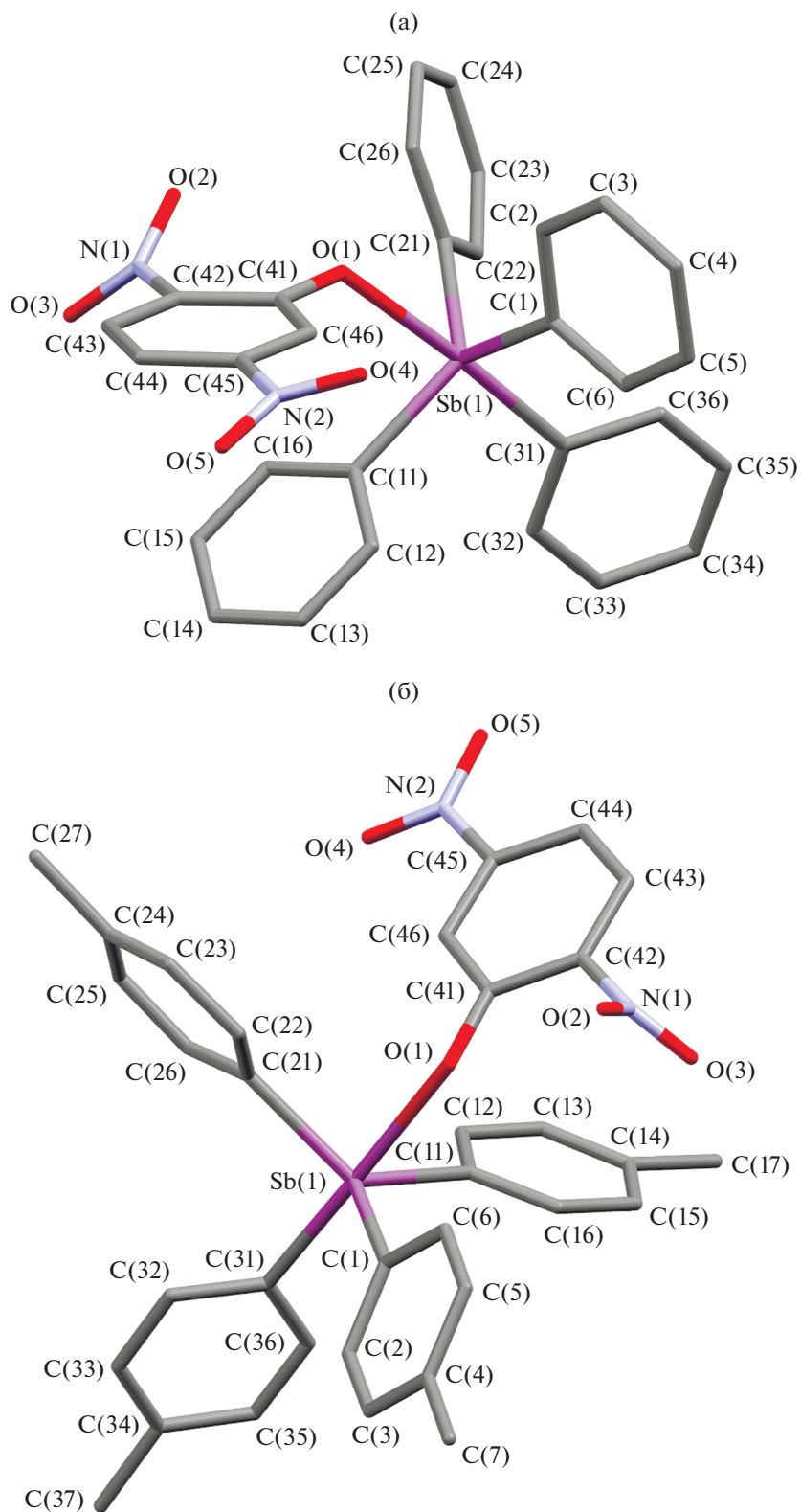
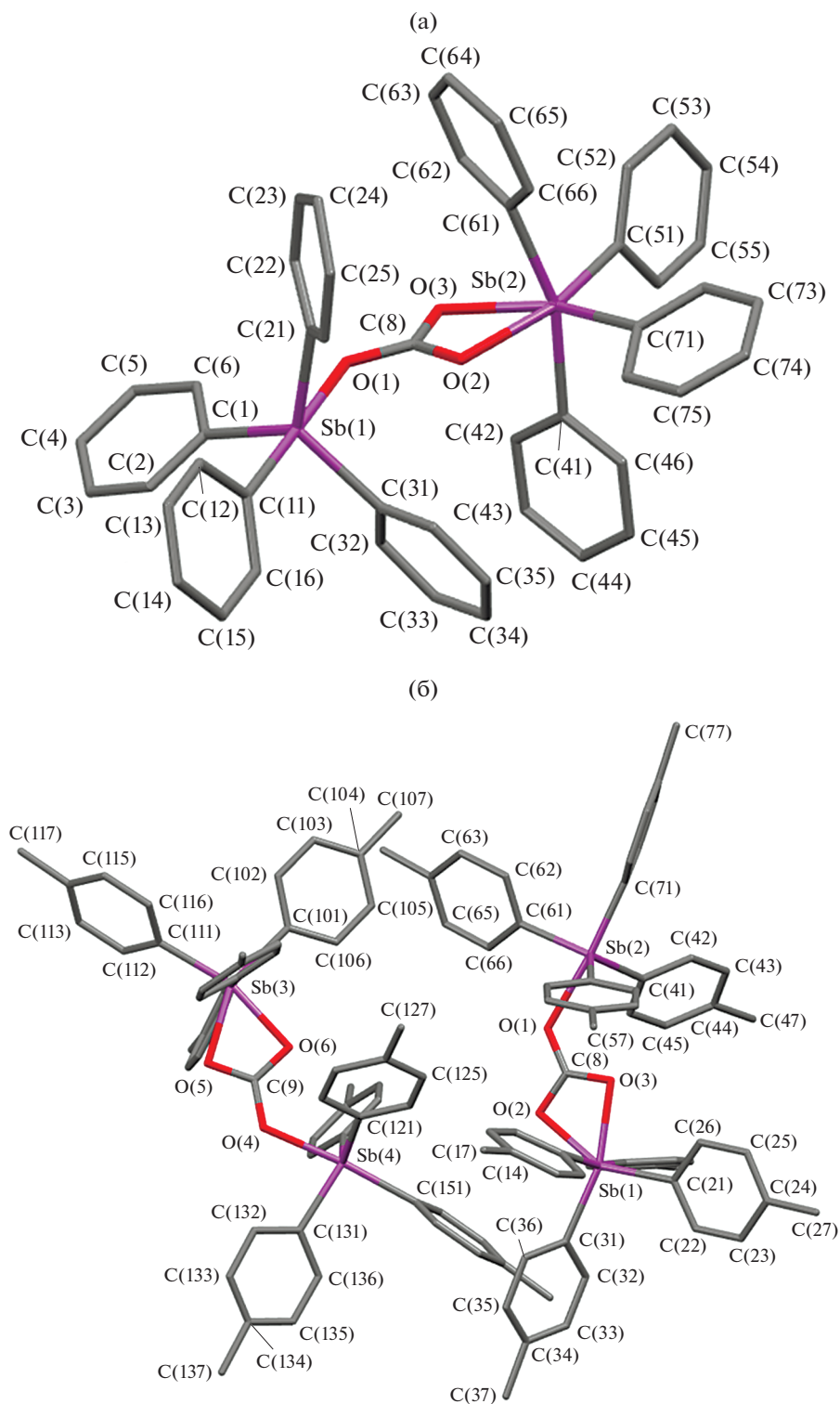


Рис. 2. Строение молекулы III (а) и IV (б).



**Рис. 3.** Строение молекулы V (а) и VI (б).

356.7(3)° и 356.9(1)°, 356.9(1)°. Связи Sb—C<sub>экв</sub> (2.114(9) и 2.120(4), 2.121(4) Å) в среднем короче, чем Sb—C<sub>акс</sub> (2.181(9) и 2.170(3), 2.172(3) Å). Связи Sb—O (2.245(6) и 2.263(3), 2.263(3) Å) в V и VI короче, чем в III и IV.

Суммы валентных углов между связями в экваториальной плоскости [O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>] при октаэдрических атомах сурьмы равны 359.9(4)° в V и 360° в VIa, VIb. Однако индивидуальные значения углов сильно различаются: OSbO не превышают 60°, CSbC ~105°. Транс-углы в экваториальной плоскости CSbO равны 163.1(3)°, 152.8(3)° и 162.9(1)°, 151.8(1)°; 163.0(1)°, 151.8(1)°. Углы между аксиальными связями CSbC тоже меньше теоретического значения (161.6(3)° и 165.6(2)°, 165.8(2)°). Расстояния Sb—C изменяются в интервалах 2.152(9)–2.179(9) и 2.159(4)–2.178(3), 2.157(4)–2.177(3) Å. Карбонатный лиганд координируется с атомом сурьмы несимметрично: расстояния Sb—O равны 2.249(6), 2.273(5) и 2.216(2), 2.251(2); 2.217(2), 2.251(2) Å; при этом толильные лиганды связаны с центральным атомом прочнее, чем фенильные. Длины связей C—O в карбонатной группе различаются: 1.260(10), 1.302(10), 1.278(10) Å в V, 1.284(4), 1.293(4), 1.277(4) Å в VIa, 1.285(4), 1.293(4), 1.274(4) Å в VIb. При этом наблюдается закономерность: более короткой связи Sb—O соответствует более длинная C—O. Отметим, что значения валентных углов в триклинной, моноклинной и ромбической модификациях соединения V имеют близкие значения. Некоторые отличия наблюдаются в значениях длин связей Sb—O; например, в молекулах триклинной модификации эти расстояния равны 2.258, 2.185, 2.325 Å [25], а в молекулах моноклинной модификации 2.273, 2.239, 2.262 Å [26].

Таким образом, синтезированы и структурно охарактеризованы новые фенильные и пара-толильные производные сурьмы(V). Установлено, что прочность связывания атома сурьмы с лигандами зависит как от природы арильных заместителей, так и от типа сурьмаорганического соединения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C. N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 153. P. 293. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.06.006>
2. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16733. <https://doi.org/10.1039/C3DT51382C>
3. Zhang X.-Y., Cui L., Zhang X. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039>
4. Гуцин А.В., Грунова Е.В., Мусеев Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 6. С. 1302.
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 164 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 174). <https://doi.org/10.1134/S0036023618020195>
6. 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>
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. хим. 2014. Т. 6. № 4. С. 14.
8. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
9. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison: (WI, USA), 1998.
10. 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>
11. Li N., Qiu R., Zhang X. et al. // Tetrahedron. 2015. V. 71. P. 4275. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.05.013>
12. Gibbons M.N., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 555. P. 271. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(97\)00759-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(97)00759-6)
13. Ruther R., Huber F., Preut H. // Angew. Chem. Int. Ed. 1987. V. 26. P. 906. <https://doi.org/10.1002/anie.198709061>
14. Preut H., Ruther R., Huber F. // Acta Crystallogr. C. 1986. V. 42. P. 1154. <https://doi.org/10.1107/S010827018609306X>
15. Gibbons M.N., Sowerby D.B. // Dalton Trans. 1997. P. 2785.
16. Effendy, Grigsby W.J., Hart R.D. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50. P. 675. <https://doi.org/10.1071/C96042>
17. Quan L., Yin H., Wang D. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. P. m99. <https://doi.org/10.1107/S1600536808042335>
18. Quan L., Yin H., Wang D. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m349. <https://doi.org/10.1107/S1600536808000676>
19. Ebina F., Ouchi A., Yoshino Y. et al. // Acta Crystallogr. B. Chem. 1978. V. 34. P. 2134. <https://doi.org/10.1107/S0567740878007578>

20. Mahon M.F., Molloy K.C., Omatowa B.A. et al. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 560. P. 95.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)00488-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)00488-4)
21. Abakumov G.A., Vavilina N.N., Kursky Yu.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 9. P. 1813.
22. Perpetuo G.J., Janczak J. // Acta Crystallogr. C. 2005. V. 61. P. o165.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270105001253>
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурич В.С. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 9. С. 710 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. № 9. P. 669).  
<https://doi.org/10.1023/A:1017909824029>
24. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015 (Batsanov S.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. № 12. P. 3015).
25. Ferguson G., Hawley D.M. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. № 1. P. 103.  
<https://doi.org/10.1107/S0567740874002299>
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 10. С. 1637 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Platonova T.P. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2001. V. 71. № 10. P. 1550).  
<https://doi.org/10.1023/A:1013938600798>