

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.865 + 547.1'13 + 548.735

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $n\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CPh}]_2$ © 2020 г. А. Л. Мургин¹, Т. И. Овсечина^{1,*}, А. И. Малеева¹, П. В. Андреев¹,
Н. В. Сомов¹, А. В. Гушин¹¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: ovsetsina@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.

После доработки 11.03.2019 г.

Принята к публикации 09.10.2019 г.

Взаимодействием три-*n*-толилсурьмы, пероксида водорода и коричной кислоты получен комплекс бис[(2*E*)-3-фенилпроп-2-еноат]-трис(*n*-толил)сурьмы $n\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CPh}]_2$. Методами рентгеноструктурного анализа определена его атомная структура. Исследованные кристаллы моноклинной сингонии имеют пр. гр. $P2_1/n$, $Z=4$, $a = 13.0480(2)$, $b = 12.3431(2)$, $c = 20.9868(3)$ Å, $\beta = 97.322(2)^\circ$; координата атома сурьмы соответствует искаженной тригональной бипирамиде. Состав и строение титльного соединения подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

DOI: 10.31857/S0023476120030224

ВВЕДЕНИЕ

Органические производные пентавалентной сурьмы, синтез и исследование их свойств представляют значительный интерес в связи с тем, что они находят широкое применение в разных областях, например в качестве реагентов и катализаторов в органическом синтезе, биоцидах и фунгицидах. Некоторые комплексы Sb(V) проявляют противоопухолевую активность [1–3] и могут быть использованы для лечения лейшманиоза [4–6]. Ненасыщенные органические соединения сурьмы могут быть использованы в синтезе органических полимеров с атомом сурьмы в качестве заместителя [7, 8]. Органические соединения сурьмы также интересны с точки зрения природы химической связи, поскольку они демонстрируют необычные структурные возможности и способны образовывать соединения различной сложности: от мономерных структур до надмолекулярных сборок [1].

В настоящей работе синтезирован комплекс бис[(2*E*)-3-фенилпроп-2-еноат]-трис(*n*-толил)сурьмы $n\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CPh}]_2$ (**I**) и исследована его молекулярная и кристаллическая структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $n\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CPh}]_2$. К смеси 1 г (2.5 ммоль) три-*n*-толилсурьмы и 0.9 г (6.25 ммоль) коричной кислоты в 12 мл диэтилового эфира добавляли 0.18 мл 41%-ного раствора пероксида водорода в 40 мл изопропилового

спирта. Полученную смесь оставляли на сутки при 5°C. Масса выпавших кристаллов составила 1.2 г (65%). Температура плавления дважды перекристаллизованного продукта 192°C.

¹H-ЯМР (CDCl₃): 8.02 (*dd*, $J = 21.0, 8.1$ Гц, 6H), 7.50 (*s*, 2H), 7.45 (*d*, $J = 7.1$ Гц, 4H), 7.38–7.30 (*m*, 12H), 6.36 (*d*, $J = 15.9$ Гц, 2H), 2.40 (*s*, 9H). ¹H-ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре “Agilent DD2 400”. Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNowa 9.0.2 (демонстрационная версия).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3056 (Ph–H), 2920 (CH₃), 1646 (C=C), 1611 (COO), 1493, 1448, 1327 (COO), 973, 770, 589 (Sb–O), 487 (Sb–C). ИК-спектры записывали на приборе “IR Prestige-21”, Shimadzu, Япония, в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Исследуемые образцы монокристаллов **I** были выращены методом замены растворителя из бензола и петролейного эфира.

Рентгеноструктурный анализ. Параметры эксперимента, кристаллографические данные и результаты уточнения параметров атомной структуры приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Первичный фрагмент атомной структуры найден прямыми методами, положения неводородных атомов определены из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в анизотропном приближении методом наименьших квадратов по $|F|^2$ в программных комплексах SHELX97 и

Таблица 1. Кристаллографические данные и результаты уточнения параметров атомной структуры **I**

Химическая формула	C ₃₉ H ₃₅ O ₄ Sb
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	13.0480(2), 12.3431(2), 20.9869(3)
β, град	97.322(2)
<i>V</i> , Å ³	3352.42(7)
ρ, г/см ³	1.366
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073
μ, мм ⁻¹	0.864
<i>T</i> , К	293(2)
Размер образца, мм	0.17 × 0.14 × 0.11
Дифрактометр	Gemini S, Sapphire III
Тип сканирования	ω
Учет поглощения, <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	Multi-scan [10], 0.9782, 1.000
θ _{max} , град	26.37
Область <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} /с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	48836/42363, 0.0378/6853
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число уточняемых параметров	505
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.0255 <i>P</i>) ² + 0.4637 <i>P</i>], где <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>N</i> ₁)	0.0375/0.0722
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>N</i> ₂)	0.0300/0.0682
<i>S</i>	1.018
Δρ _{max} /Δρ _{min} э Å ⁻³	0.425/-0.324
Программы	SHELX97 [9], CrysAlis Pro [10], WinGX [11], Mercury [12], PLATON/TwinRotMat [13]

WinGX [9, 11]. Положения атомов водорода метильных групп определены геометрически и уточнены по модели “наездника” (*d* (C–H) = 0.93 Å, *U*_{изо} = 1.5 *U*_{экр}). Координаты и изотропные тепловые параметры остальных атомов водорода в структуре уточнены без ограничений. В ходе уточнения параметров атомной структуры **I** установлено, что монокристалл был двойником с объемными долями 82 и 18%, обработка массива дифракционных данных с учетом двойникования выполнена в программе PLATON/TwinRotMat [13].

Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 1827712).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Симметрично-независимый фрагмент атомной структуры **I** и ее молекулярная упаковка представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Атом сурьмы координирован тремя толильными группами, атомы углерода которых образуют основание искаженной тригональной бипирамиды. Вершинами бипирамиды являются атомы кислорода карбоксилатных лигандов. Координационный полиэдр сурьмы в структуре **I** подобен тригональной бипирамиде со степенью подобия Φ_Δ = 0.5473(4), в то время как степень подобия полиэдра тетрагональной пирамиде составляет Φ_□ = 0.3134(2) [14].

Карбоксилатные лиганды в данной структуре находятся в *цис*-конфигурации. Углы C–Sb–C в бипирамиде равны 109.9°, 111.0° и 139.1°; значения с искажением одного из углов характерны для структур данного типа [15–21]. Плоскости фенильных колец толильных групп располагаются под углами 26.7°, 54.5° и 51.9° по отношению друг к другу, при этом в соединениях три(*n*-толил)сурьмы [15–21] два из трех арильных колец находятся практически в одной плоскости (угол между ними лежит в пределах от 1° до 16°), повернутой относительно плоскости третьего кольца на угол 58°–87°; в данном случае этот угол составляет порядка 50°.

В структуре имеются укороченные внутримолекулярные контакты Sb⋯O(=C), их длина со-

Таблица 2. Длины связей (Å) и валентные углы (град) для координационного окружения атома сурьмы в кристалле **I**

Связь	Длина	Угол	Величина	Угол	Величина
Sb–C1	2.100(3)	C1–Sb–C8	139.06(11)	C8–Sb–O1	90.40(10)
Sb–C8	2.096(3)	C1–Sb–C15	109.90(11)	C10–Sb–O3	92.44(10)
Sb–C15	2.099(2)	C1–Sb–O1	92.25(10)	C15–Sb–O1	86.54(10)
Sb–O1	2.118(2)	C1–Sb–O3	89.57(10)	C15–Sb–O3	86.79(10)
Sb–O3	2.121(2)	C8–Sb–C15	111.04(12)	O1–Sb–O3	173.32(7)

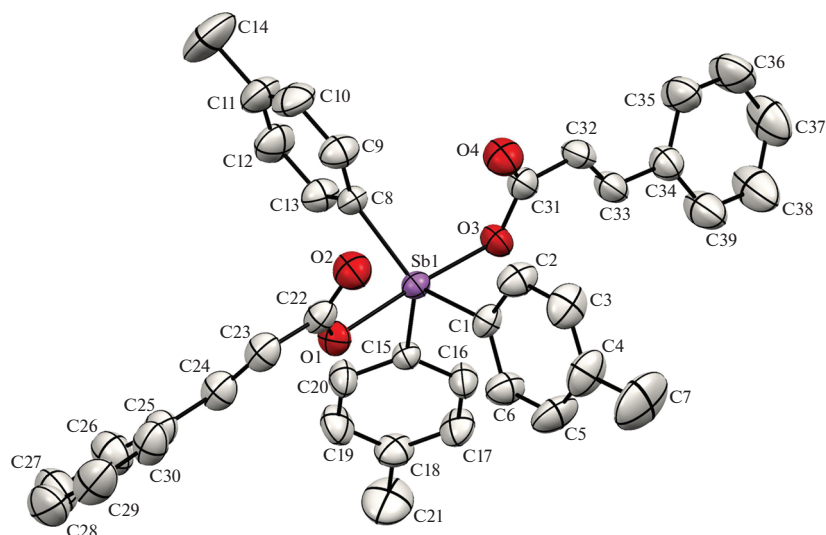


Рис. 1. Фрагмент атомной структуры I. Атомы водорода на рисунке не показаны.

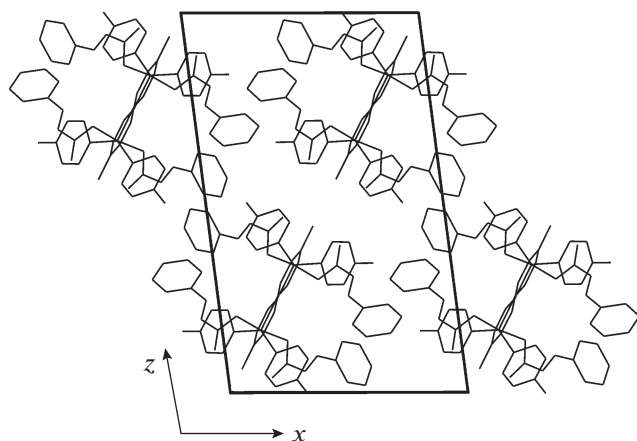


Рис. 2. Упаковка молекул в атомной структуре I.

ставляет 2.97 и 3.06 Å, что характерно для соединений дикарбоксилатов три-*пара*-толилсурьмы [15–21], и не превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов (3.6 Å) [22].

Молекулы в кристалле I связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и образуют каналную структуру. Каналы расположены вдоль направления [010].

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект № 3.6502.2017/БЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silvestru C., Haiduc I., Tiekink R.T. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 1995. V. 9. № 7. P. 597.
2. *Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2003. V. 17. № 9. P. 662.

3. *Wang G.C., Xiao J., Yu L. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. № 9. P. 1631.
4. *Mishra J., Saxena A., Singh S.* // *Curr. Med. Chem.* 2007. V. 14. № 10. P. 1153.
5. *Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al.* // *Molecules.* 2014. V. 19. № 5. P. 6009.
6. *Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 48. P. 16733.
7. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2003. V. 29. № 11. P. 780.
8. *Додонов В.А., Гуцин А.В., Кузнецова Ю.Л., Морюгова В.А.* // *Вестн. ННГУ.* 2004. № 1(4). С. 86.
9. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* 2008. V. 64. P. 112.
10. *CrysAlis CCD and CrysAlis RED.* Rigaku Oxford Diffraction. 2015.
11. *Farrugia L.J.* // *J. Appl. Cryst.* 1999. V. 32. P. 837.
12. *Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2006. V. 39. P. 453.
13. *Spek A.L.* // *Acta Cryst. D.* 2009. V. 65. P. 148.
14. *Somov N.V., Andreev P.V.* // *Crystallography Reports.* 2018. V. 63. № 1. P. 32.
15. *Saleem L., Ali A., Badshah A., Khawar M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 474. P. 148.
16. *Asghar F., Badshah A., Shah A. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2012. V. 717. P. 1.
17. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2016. V. 30. № 6. P. 465.
18. *Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 851. P. 89.
19. *Sarwar S., Iftikhar T., Rauf M.K. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 476. P. 12.
20. *Qin W., Yasuike S., Kakusawa N., Kurita J.* // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. P. 2949.
21. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2003. V. 29. № 10. P. 694.
22. *Batsanov S.S.* // *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. № 9. P. 871.