

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.865+547.1-32+547.304.6+547.53.024+548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{ONCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2)_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$,
 $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{ONCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2$
(Ar = $\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe}-2-\text{Br}-5$)

© 2019 г. Е. В. Артемьева¹*, В. В. Шарутин¹, О. К. Шарутина¹

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

*E-mail: katriona-art@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.11.2018 г.

После доработки 17.12.2018 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Изучены реакции *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2-, 3-нитробензальдоксимами и 3-фторфенилуксусной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида, продуктами которых являются соединения общей формулы $(2-\text{MeO}-5-\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{SbX}_2$, X = $\text{ONCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$ (I), $\text{ONCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-3$ (II), $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3$ (III). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, I и II кристаллизуются в форме сольватов (с $0.5\text{C}_6\text{H}_6$ и $2\text{C}_6\text{H}_6$ соответственно). Атомы Sb в молекулах I–III имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами углерода арильных радикалов в экваториальной плоскости и атомами кислорода оксиматных и карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Аксиальные углы OSbO составляют $173.47(18)^\circ$ (1), $170.71(9)^\circ$ (2), $173.96(10)^\circ$ (3), углы OSbC варьируют в пределах $86.2(2)^\circ$ – $95.1(2)^\circ$ (1), $81.31(13)^\circ$ – $94.35(12)^\circ$ (2), $83.12(12)^\circ$ – $96.50(13)^\circ$ (3). Интервалы длины связей Sb–C составляют $2.097(6)$ – $2.109(6)$ Å (1), $2.115(4)$ – $2.137(4)$ Å (2) и $2.119(4)$ – $2.122(3)$ Å (3), расстояния Sb–O равны $2.050(5)$, $2.055(5)$ Å (1), $2.058(3)$, $2.093(3)$ Å (2), $2.111(3)$, $2.110(3)$ Å (3).

Ключевые слова: *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма, диоксиматы, дикарбоксилаты триарилсурьмы, молекулярная структура

DOI: 10.1134/S0044457X19110035

ВВЕДЕНИЕ

Арильные комплексы сурьмы с диоксиматными и дикарбоксилатными лигандами являются биологически активными соединениями. Было доказано их противоопухолевое, антилейшманиозное и антибактериальное действие [1–11]. В литературе описано использование таких соединений в качестве фотокатализаторов или реагентов в органическом синтезе [12].

Известно, что соединения общей формулы Ar_3SbX_2 можно получить по реакциям дигалогенидов или диалкоксидов триарилсурьмы с натриевыми или калиевыми производными карбоновых кислот и оксимов [4, 13–16]; при использовании карбоновых кислот и оксимов в присутствии триэтиламина [8, 13, 14, 17, 18]. Показано, что взаимодействие пентаарилсурьмы с некоторыми кетоксимами также приводит к образованию диоксиматов триарилсурьмы [19]. Кроме того, диоксиматы и дикарбоксилаты триарилсурьмы получают по реакциям окислительного присоединения, которые представляют собой удобный одностадийный метод синтеза. Так, например, были получены фенильные [9, 20] и толильные [20–22] производные сурьмы.

В настоящей работе мы продолжили изучение окислительного метода синтеза арильных соединений сурьмы(V), выбрав в качестве объекта исследо-

вания *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьму, производные которой недостаточно хорошо исследованы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сольвата *бис*(2-нитробензальдоксимато)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с бензолом $(2-\text{MeO}-5-\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}(\text{ONCHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2)_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ (I). К раствору 0.10 г (0.14 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и 0.049 г (0.28 ммоль) 2-нитробензальдоксима в 30 мл бензола с добавлением 5 мл гептана прибавляли 0.019 г (0.14 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при 20°C. После испарения растворителя получили желтые кристаллы массой 0.140 г (96%), т. пл. 119°C.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1608, 1574, 1524, 1472, 1342, 1283, 254, 1180, 1146, 1092, 1049, 1016, 966, 883, 849, 806, 743, 696, 621, 551, 519, 442, 407.

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ: 3.80 (с, OCH₃, 9H), 6.92 (с, CH, 2H), 7.41–8.34 (протоны Ph).

ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ: 56.14 (OCH₃), 113.10–138.41 (C Ph), 145.22 (CHNO).

Найдено, %: C 43.46, H 3.01. Для C₃₈H₃₁Br₃N₄O₉Sb вычислено, %: C 43.50, H 2.98.

Синтез сольвата бис(3-нитробензальдоксима-то)трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (2-МеО-5-Br-C₆H₃)₃Sb(ONCHC₆H₄NO₂-3)₂ · 2C₆H₆ (II). К раствору 0.2 г (0.28 ммоль) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и 0.098 г (0.56 ммоль) 3-нитробензальдоксима в 30 мл бензола с добавлением 5 мл гептана прибавляли 0.038 г (0.28 ммоль) 70%-ного водного раствора трет-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при 20°C. После испарения растворителя получили желтые кристаллы массой 0.28 г (84%), т. пл. 120°C.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3080, 2932, 2843, 2359, 1574, 1530, 1474, 1375, 1352, 1281, 1254, 1180, 1148, 1094, 1076, 1049, 1016, 966, 837, 806, 735, 704, 677, 650, 621, 563, 540, 445, 403.

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ: 3.83 (с, OCH₃, 9H), 6.96 (с, CH, 2H), 7.36–8.05 (протоны Ph).

ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ: 56.05 (OCH₃), 112.96–146.61 (C Ph), 148.46 (CHNO).

Найдено, %: С 48.35, Н 3.49. Для C₄₇H₄₀Br₃N₄O₉Sb вычислено, %: С 48.40, Н 3.46.

Синтез бис(3-фторфенилацетато)трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (2-МеО-5-Br-C₆H₃)₃Sb(OC(O)CH₂C₆H₄F-3)₂ (III). К раствору 0.1 г (0.14 ммоль) трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и 0.045 г (0.28 ммоль) 3-фторфенилуксусной кислоты в 30 мл диэтилового эфира прибавляли 0.019 г (0.14 ммоль) 70%-ного водного раствора трет-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при 20°C. Образовавшийся осадок перекристаллизовали из дихлорметана с добавлением изооктана. После испарения растворителя получили бесцветные кристаллы массой 0.143 г (97%), т. пл. 180°C.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3098, 3063, 3007, 2980, 2940, 2841, 1657, 1614, 1589, 1572, 1473, 1439, 1377, 1294, 1269, 1254, 1180, 1142, 1093, 1047, 1016, 962, 937, 922, 908, 889, 871, 823, 810, 781, 768, 752, 726, 683, 650, 623, 538, 523, 440, 403.

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ: 3.28 (с, CH₂, 4H), 3.71 (с, OCH₃, 9H), 6.86–7.91 (протоны Ph).

ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ: 42.93 (OCH₃), 55.79 (CH₂), 113.64–163.78 (C Ph), 173.45 (COO).

Найдено, %: С 45.03, Н 3.10. Для C₃₇H₃₀Br₃F₂O₇Sb вычислено, %: С 45.07, Н 3.07.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединений I–III проведен на автоматиче-

ском четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор).

Сбор, первичная обработка данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [24]. Структуры соединений I–III определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение по модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур представлены в табл. 1.

Основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1822064, 1822069, 1828141 для соединений I, II, III; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в реакциях окислительного присоединения в качестве окислителя можно использовать как пероксид водорода, так и органические пероксиды [25]. Преимуществом органических пероксидов, в частности трет-бутилгидропероксида, является их хорошая растворимость в органических растворителях.

Установлено, что трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьма реагирует с 2- и 3-нитробензальдоксимами в присутствии трет-бутилгидропероксида при мольном соотношении реагентов 1 : 2 : 1 в бензольно-гептановом растворе с образованием диоксиматов трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, которые были выделены в форме сольватов (2-МеО-5-Br-C₆H₃)₃Sb(ONCHC₆H₄NO₂-2)₂ · 0.5C₆H₆ (I), (2-МеО-5-Br-C₆H₃)₃Sb(ONCHC₆H₄NO₂-3)₂ · 2C₆H₆ (II). Аналогично протекает реакция с 3-фторфенилуксусной кислотой в диэтиловом эфире, продуктом которой является дикарбоксилат трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (2-МеО-5-Br-C₆H₃)₃Sb(OC(O)CH₂C₆H₄F-3)₂ (III).

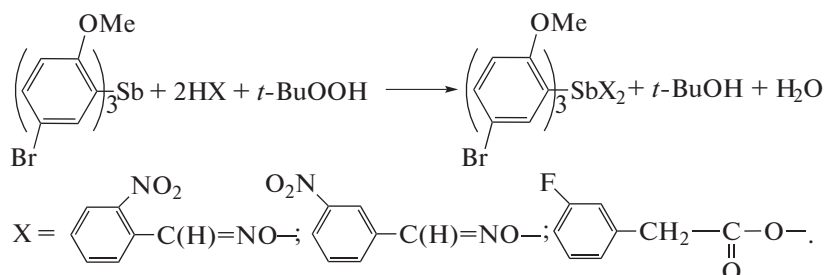


Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнение структур соединений I–III

Параметр	I	II	III
Эмпирическая формула	C ₃₈ H ₃₁ Br ₃ N ₄ O ₉ Sb	C ₄₇ H ₄₀ Br ₃ N ₄ O ₉ Sb	C ₃₇ H ₃₀ Br ₃ F ₂ O ₇ Sb
F_w	1049.15	1166.31	986.09
T, K	293.15	293.15	293.15
Сингония, пр. гр.	Триклинная, $P\bar{1}$	Триклинная, $P\bar{1}$	Триклинная, $P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	12.639(15)	13.080(18)	10.718(6)
$b, \text{Å}$	13.59(2)	13.720(11)	12.539(7)
$c, \text{Å}$	14.655(17)	15.449(14)	14.479(9)
$\alpha, \text{град}$	92.03(6)	76.20(3)	106.10(2)
$\beta, \text{град}$	106.01(3)	65.54(5)	97.50(4)
$\gamma, \text{град}$	111.29(5)	71.46(6)	95.73(3)
$V, \text{Å}^3$	2229(5)	2374(4)	1834.6(17)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.563	1.631	1.785
$\mu_{\text{Mo}}, \text{мм}^{-1}$	3.360	3.164	4.077
$F(000)$	1030.0	1156.0	964.0
Размер кристалла, мм	0.61 × 0.53 × 0.11	0.46 × 0.23 × 0.22	0.62 × 0.25 × 0.04
$2\theta, \text{град}$	6.1–49.24	5.84–48.32	5.94–51
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15,$ $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	44507	41643	35591
Независимых отражений	7414 ($R_{\text{int}} = 0.0464$)	7534 ($R_{\text{int}} = 0.0330$)	6730 ($R_{\text{int}} = 0.0538$)
Число уточняемых параметров	499	580	455
$GOOF$	1.033	1.027	1.017
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0587, wR_2 = 0.1768$	$R_1 = 0.0294, wR_2 = 0.0673$	$R_1 = 0.0319, wR_2 = 0.0736$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0710, wR_2 = 0.1926$	$R_1 = 0.0377, wR_2 = 0.0719$	$R_1 = 0.0448, wR_2 = 0.0808$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	1.75/–1.24	0.92/–1.09	0.55/–0.66

Отметим, что диоксиматы *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы в настоящей работе синтезированы впервые.

Соединения I–III охарактеризованы методами ИК, ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C спектроскопии и РСА.

В ИК-спектрах исследуемых комплексов присутствуют полосы поглощения при 442 (I), 445 (II) и 440 см⁻¹ (III), относящиеся к колебаниям фрагмента SbC₃ [26]. При 407 (I), 403 см⁻¹ (II, III) имеют место полосы, отвечающие колебаниям связи Sb–O [27]. Полосы в областях 1016–1049 и 1254–1283 см⁻¹ характеризуют связи C_{Ar}–Br и C_{Ar}–OCH₃ соответственно.

В спектрах I и II найдены характеристические полосы в областях 1574 см⁻¹ (связи C=N), 966 см⁻¹ (связи N–O) в оксиматных группах. Наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характеризующие асимметричные колебания (1524, 1530 см⁻¹) и симметричные колебания (1342, 1352 см⁻¹) связи C–NO₂, деформационные колебания NO₂-групп (696, 704 см⁻¹). В спектрах 2- и 3-нитробензальдоксимов аналогичные полосы расположены при 1572, 1618 см⁻¹ (C=N), 978, 982 см⁻¹ (N–O); 1522, 1537 см⁻¹ (NO₂ *as*), 1346, 1350 (NO₂ *sy*) и 694, 708 см⁻¹ (NO₂ δ).

В ИК-спектре III имеют место полосы поглощения валентных колебаний связей C=O при 1657 см⁻¹ и C–F при 1254 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H присутствует синглет групп OCH₃ при δ : 3.80 м.д. (I), δ 3.83 м.д. (II) и δ 3.71 м.д. (III), а также сигналы ароматических протонов в областях 7.41–8.34 м.д. (I), 7.36–8.05 м.д. (II) и 6.86–7.91 м.д. (III). При δ 6.92 м.д. и δ 6.96 м.д. наблюдается синглет протонов групп CHN (I, II), при δ 3.28 м.д. – синглет протонов CH₂ (III). В спектрах ЯМР ¹³C сигнал групп OCH₃ наблюдается при δ 56.14 м.д. (I), δ 56.05 м.д. (II) и δ 42.93 м.д. (III), сигналы атомов углерода арильных радикалов – в областях 113.10–138.41 м.д. (I), 112.96–146.61 м.д. (II) и 113.64–163.78 м.д. (III). В спектрах I, II присутствуют сигналы CHN при δ 145.22 м.д. и δ 148.46 м.д., в спектре III – сигналы CH₂ – при δ 55.79 м.д., COO – при δ 173.45 м.д.

По данным РСА, атомы сурьмы в молекулах соединений I–III имеют тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода оксиматных и карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях и с атомами углерода арильных радикалов в экваториальной плоскости (рис. 1–3). Соединения I и II кристаллизуются в форме солятов с бензолом.

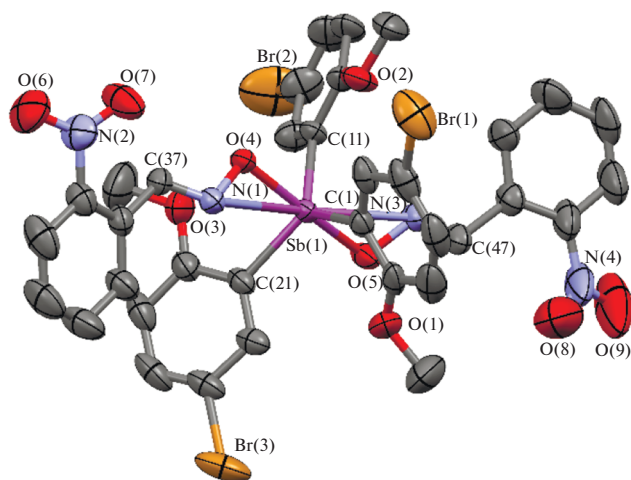


Рис. 1. Структура соединения I, атомы показаны в виде термальных эллипсоидов для вероятности 40%. Атомы водорода и сольватные молекулы бензола не приведены.

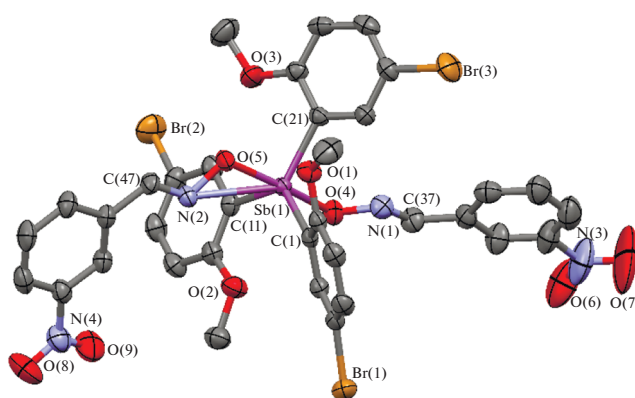


Рис. 2. Структура соединения II, атомы показаны в виде термальных эллипсоидов для вероятности 40%. Атомы водорода и сольватные молекулы бензола не приведены.

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в молекулах соединений I–III

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
I			
Sb(1)–C(1)	2.109(6)	O(5)Sb(1)O(4)	173.47(18)
Sb(1)–C(11)	2.106(6)	C(1)Sb(1)C(21)	116.2(3)
Sb(1)–C(21)	2.097(6)	C(11)Sb(1)C(21)	121.4(3)
Sb(1)–O(4)	2.050(5)	C(1)Sb(1)C(11)	122.4(2)
Sb(1)–O(5)	2.055(5)	N(1)O(4)Sb(1)	108.4(3)
O(4)–N(1)	1.374(7)	O(4)N(1)C(37)	113.0(5)
O(5)–N(3)	1.366(7)	N(3)O(5)Sb(1)	104.9(3)
N(1)–C(37)	1.244(8)	O(5)N(3)C(47)	113.3(5)
N(3)–C(47)	1.241(9)		
II			
Sb(1)–C(1)	2.119(3)	O(5)Sb(1)O(4)	170.71(9)
Sb(1)–C(11)	2.137(4)	C(1)Sb(1)C(21)	109.43(16)
Sb(1)–C(21)	2.115(4)	C(11)Sb(1)C(21)	125.09(14)
Sb(1)–O(4)	2.093(3)	C(1)Sb(1)C(11)	125.41(14)
Sb(1)–O(5)	2.058(3)	N(1)O(4)Sb(1)	112.8(2)
O(4)–N(1)	1.355(4)	O(4)N(1)C(37)	112.3(3)
O(5)–N(2)	1.387(4)	N(2)O(5)Sb(1)	108.23(18)
N(1)–C(37)	1.293(5)	O(5)N(2)C(47)	112.8(3)
N(2)–C(47)	1.269(4)		
III			
Sb(1)–C(1)	2.122(3)	O(6)Sb(1)O(4)	173.96(10)
Sb(1)–C(11)	2.119(4)	C(1)Sb(1)C(11)	115.2(2)
Sb(1)–C(21)	2.121(4)	C(1)Sb(1)C(21)	123.4(1)
Sb(1)–O(4)	2.111(3)	C(11)Sb(1)C(21)	121.3(2)
Sb(1)–O(6)	2.110(3)	C(1)Sb(1)C(11)	115.17(14)
O(4)–C(38)	1.321(5)	C(38)O(4)Sb(1)	116.1(2)
O(6)–C(48)	1.266(5)	C(48)O(6)Sb(1)	120.8(3)
O(5)–C(38)	1.206(5)		
O(7)–C(48)	1.217(5)		

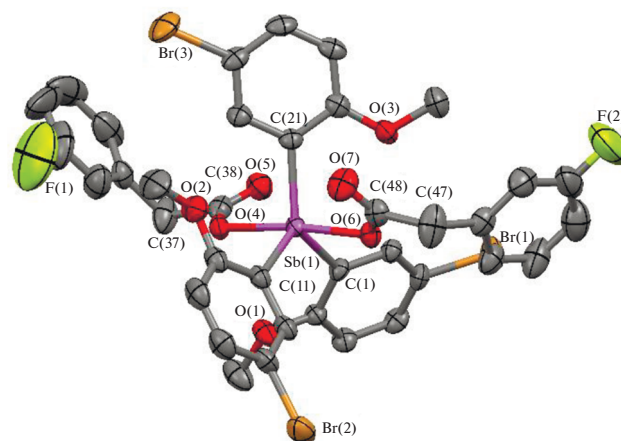


Рис. 3. Структура соединения III, атомы показаны в виде термальных эллипсоидов для вероятности 40%. Атомы водорода не приведены.

Аксиальные углы OSbO составляют 173.47(18)° (I), 170.71(9)° (II), 173.96(10)° (III). Углы OSbC варьируют в пределах 86.2(2)°–95.1(2)° (I), 81.31(13)°–94.35(12)° (II), 83.12(12)°–96.50(13)° (III). Суммы валентных углов CSbC в экваториальной плоскости практически равны 360°, при этом значения отдельных углов отличаются от теоретического 120° на ≈4° (I), ≈11° (II) и ≈7° (III). В молекуле II экваториальные углы лежат в пределах 109.43(16)°–125.41(14)°. Отметим, что такой большой интервал значений углов не является типичным для молекул диоксиматов триарилсурьмы [4, 12, 19] и не наблюдается в молекуле I. Однако в молекуле (*o*-Tol)₃Sb(ONCHC₆H₄NO₂-2)₂, имеющей схожее строение, интервал значений углов CSbC составляет 12° [28].

Атомы сурьмы отклоняются от экваториальной плоскости на 0.014(6) Å (I), 0.034(4) Å (II) и 0.041(3) Å (III). Интервалы длин связей Sb–C со-

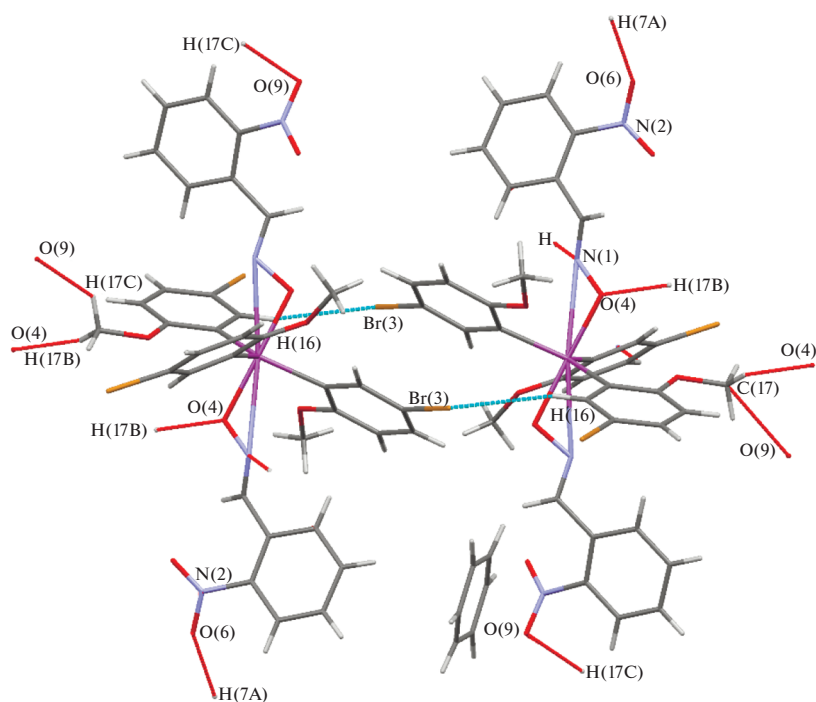


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле I.

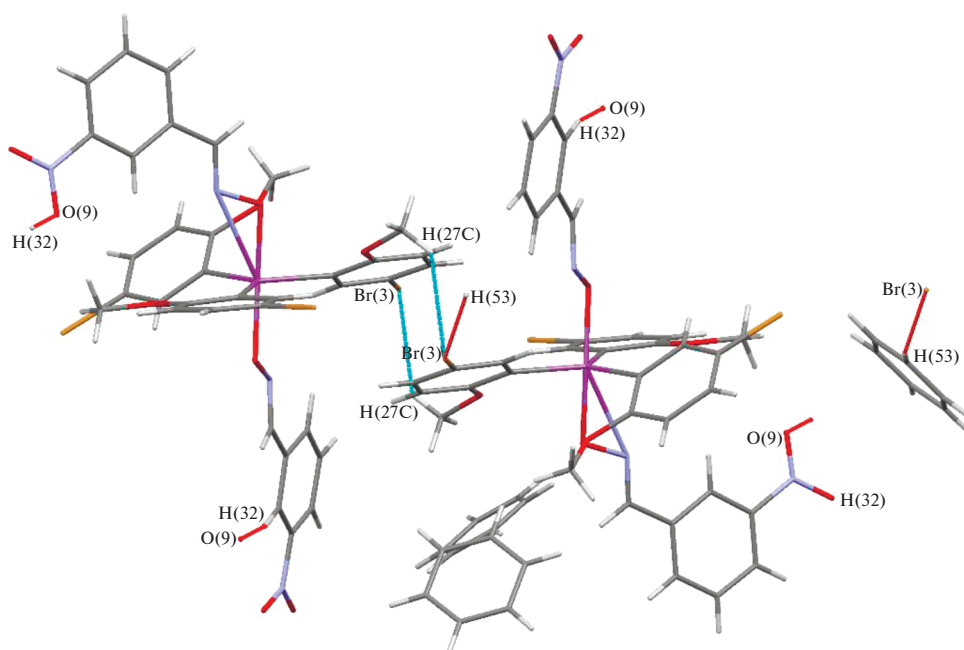


Рис. 5. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле II.

ставляют 2.097(6)–2.109(6) Å (I), 2.115(4)–2.137(4) Å (II) и 2.119(4)–2.122(3) Å (III). Расстояния Sb–O (2.050(5), 2.055(5) Å (I), 2.058(3), 2.093(3) Å (II), 2.110(3), 2.111(3) Å (III)) близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2.07 Å [29]) и меньше, чем средние значения экваториальных связей. Отметим, что диоксиматы триарилсурьмы относятся к немногим соединениям с

тригонально-бипирамидальной координацией центрального атома, в молекулах которых аксиальные связи короче экваториальных. Для дикарбоксилатов триарилсурьмы такое отклонение от правил Гиллеспи [30] не характерно.

Как и в других диоксиматах триарилсурьмы [19–24, 28], в молекулах I, II наблюдаются очень короткие расстояния Sb···N (атом азота иминок-

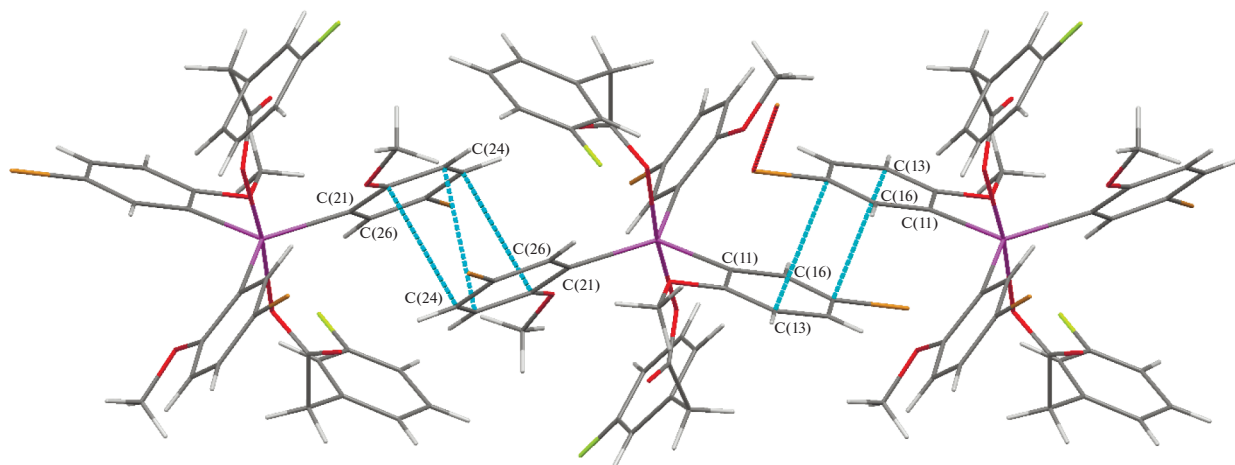


Рис. 6. Межмолекулярные π - π -взаимодействия в кристалле III.

си-группы) (2.744(6), 2.805(6) Å (I) и 2.820(4), 2.901(4) Å (II)), что составляет 72–76% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов (3.8 Å [29]) и может свидетельствовать о наличии внутримолекулярной координации атома сурьмы с атомом азота. Возможность дополнительной координации атома металла с гетероатомами, присутствующими в лигандах, в молекулах арильных производных сурьмы была доказана методами РСА, ЯМР, а также с помощью теоретических расчетов [30–33].

В молекуле III карбоксилатные лиганды проявляют анизобидентатные свойства, координируясь к атому сурьмы карбонильным атомом кислорода; расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(5)$ и $\text{Sb}\cdots\text{O}(7)$ равны 3.085(4) и 3.169(4) Å. Кроме того, в молекулах I–III присутствуют короткие контакты $\text{MeO}\cdots\text{Sb}$: 3.053(8)–3.166(8) Å (I), 3.078(4)–3.152(4) Å (II), 3.178(3)–3.185(3) Å (III).

Для дикарбоксилатов триарилсурьмы характерна, как правило, *цис*-ориентация карбоксилатных лигандов относительно фрагмента SbC_3 , когда угол между плоскостями карбоксильных групп не превышает 15° [9]. При наличии внутримолекулярных взаимодействий $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ такая ориентация приводит к существенному увеличению одного из экваториальных углов со стороны контактов, например, до 150.25° – 161.47° [16, 34–36]. Особенностью строения молекулы III является нарушение типичной ориентации карбоксилатных групп, поскольку угол между соответствующими плоскостями составляет $62.08(3)^\circ$. Внутримолекулярные контакты осуществляются со стороны разных экваториальных углов: $\text{Sb}\cdots\text{O}(5)$ со стороны угла $\text{C}(1)\text{SbC}(21)$, $\text{Sb}\cdots\text{O}(7)$ – со стороны $\text{C}(11)\text{SbC}(21)$. Следствием этого является небольшой интервал значений экваториальных углов ($115.2(2)^\circ$ – $123.4(1)^\circ$). Отметим, что в других ранее описанных дикарбоксилатах *трис*(5-бром-2-ме-

токсифенил)сурьмы наблюдаются такие же структурные особенности [37].

Структурная организация кристалла I обусловлена системой слабых межмолекулярных водородных связей типа $\text{H}_{\text{Me}}\cdots\text{O}(\text{NO}_2)$ (2.50, 2.52 Å), $\text{H}_{\text{Me}}\cdots\text{O}(\text{N}=\text{C})$ (2.39 Å), $\text{H}_{\text{Ar}}\cdots\text{Br}$ (3.00 Å), $\text{H}_{\text{Ar}}\cdots\text{N}(\text{C}=\text{O})$ (2.66 Å) (рис. 4). Аналогичные контакты наблюдаются в кристалле II: $\text{H}_{\text{Ar}}\cdots\text{O}(\text{NO}_2)$ (2.68 Å), $\text{H}_{\text{Me}}\cdots\text{Br}$ (3.00, 2.98 Å), $\text{Br}\cdots\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (2.98 Å) (рис. 5).

В кристалле III наряду с межмолекулярными водородными связями $\text{H}_{\text{Ar}}\cdots\text{O}(\text{C}=\text{O})$ (2.53 Å), $\text{Br}\cdots\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$ (2.94 Å), наблюдаются π - π -взаимодействия между параллельными плоскостями арильных колец соседних молекул (рис. 6), расстояния между плоскостями $[\text{C}(21)\text{--}\text{C}(26)]$ – 3.299(6), $[\text{C}(11)\text{--}\text{C}(16)]$ – 3.344(6) Å. Коротких контактов с атомами фтора в структуре не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы диоксиматы *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и структурно охарактеризованы *бис*(2-нитробензальдоксимато)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма, *бис*(3-нитробензальдоксимато)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма и *бис*(3-фторфенилацетато)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма. Особенностью молекул полученных диоксиматов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы является сокращение расстояний $\text{Sb}\cdots\text{N}$. В молекуле дикарбоксилата *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы не соблюдается типичная для дикарбоксилатов триарилсурьмы *цис*-ориентация карбоксилатных лигандов относительно экваториальной плоскости. Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями, в основном с участием атомов брома и атомов кислорода функциональных групп.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (грант № 4.6151.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 851. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.002>
2. *Yu L., Ma Y.Q., Wang G.C., Li J.S.* // *Heteroat. Chem.* 2004. V. 15. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1002/hc.10208>
3. *Sharma P., Perez D., Cabrera A. et al.* // *Acta Pharm. Sinica.* 2008. V. 29. № 8. P. 881.
<https://doi.org/10.1111/j.1745-7254.2008.00818.x>
4. *Yin H., Quan L., Li L.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2008. V. 11. № 10. P. 1121.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.06.017>
5. *Saleem L., Altaf A.A., Badshah A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 474. P. 148.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.036>
6. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2017. V. 31. № 5. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/aoc.3606>
7. *Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M.* // *Molecules.* 2014. V. 19. № 5. P. 6009.
<https://doi.org/10.3390/molecules19056009>
8. *Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 48. P. 16733.
<https://doi.org/10.1039/c3dt51382c>
9. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 3. P. 971.
<https://doi.org/10.1039/C7DT01471C>
10. *Sun R.-Z., Guo Y.-C., Liu W.-M. et al.* // *Chinese J. Struct. Chem.* 2012. V. 31. № 5. P. 655.
11. *Ma Y.Q., Yu L., Li J.S.* // *Heteroat. Chem.* 2002. V. 13. № 4. P. 299.
<https://doi.org/10.1002/hc.10033>
12. *Zhang X.Y., 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>
13. *Agnihotri S., Raj P., Singhal K.* // *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2002. V. 32. № 3. P. 449.
<https://doi.org/10.1081/SIM-120003788>
14. *Bajpai K., Srivastava R.C.* // *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1981. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.1080/00945718108059270>
15. *Geng H., Hong M., Yang Y. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 16. P. 2938.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1060322>
16. *Wen L., Yin H., Li W., Wang D.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. V. 363. № 4. P. 676.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.11.022>
17. *Chaudhari K., Jain V., Sagoria V., Tiekink E.* // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692. № 22. P. 4928.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.07.033>
18. *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>
19. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2002. V. 28. № 8. P. 544. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др.* // *Коорд. химия.* 2002. Т. 28. № 8. С. 581.]
<https://doi.org/10.1023/A:1019701511840>
20. *Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2004. V. 74. P. 1485. [*Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2004. Т. 74. № 10. С. 1600.]
<https://doi.org/10.1007/s11176-005-0041-4>
21. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V., Makerova M.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. № 12. P. 2671. doi 10.1134/S1070363216120161 [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., Макарова М.С.* // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 12. С. 2039.]
22. *Artem'eva E.V., Makerova M.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // *Bull. SUSU. Ser. Chem.* 2017. V. 9. № 2. P. 50.
<https://doi.org/10.14529/chem170207>
23. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
24. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
25. *Гущин А.В.* Получение органических производных сурьмы(V), висмута(V) и применение их в органическом синтезе. Дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород, 1998. 282 с.
26. *Doak G.O., Long G.G., Freedman L.D.* // *J. Organomet. Chem.* 1965. V. 4. № 1. P. 82.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82370-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82370-0)
27. *Gupta A., Sharma R.K., Bohra R. et al.* // *Polyhedron.* 2002. V. 21. № 23. P. 2387.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(02\)01155-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(02)01155-5)
28. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artemeva E.V., Makerova M.S.* // *Bull. SUSU. S. Chem.* 2016. V. 8. № 2. P. 61.
<https://doi.org/10.14529/chem160207>
29. *Бацанов С.С.* // *Журн. неорган. химии.* 1991. Т. 36. № 12. С. 3015. [*Batsanov S.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. V. 36. № 12. P. 1681.]
30. *Gillespie R.J., Hargittai I.* The VSEPR Model of Molecular Geometry. Boston—London: Allyn and Bacon, 1991.
31. *Tokunaga T., Seki H., Yasuike S. et al.* // *Tetrahedron.* 2000. V. 56. № 45. P. 8833.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00813-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00813-9)
32. *Tokunaga T., Seki H., Yasuike S. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. № 7. P. 1031.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)02189-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)02189-9)
33. *Minkin V.I., Mityaev R.M., Milov A.A., Gribanova T.N.* // *Russ. Chem. Bull.* 2001. V. 50. № 11. P. 2028. [*Минкин В.И., Милов Р.М., Милов А.А., Грибанова Т.Н.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. Т. 50. № 11. С. 1938.]
<https://doi.org/10.1023/A:1015072528309>
34. *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>
35. *Yin H.D., Wen L.Y., Cui J.C., Li W.K.* // *Polyhedron.* 2009. V. 28. № 14. P. 2919.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.065>
36. *Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. № 10. P. 2131. [*Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2009. Т. 79. № 10. С. 1636.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363209100107>
37. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. V. 84. № 9. P. 1754. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К., Толстогузов Д.С.* // *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84. № 9. С. 1516.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363214090199>