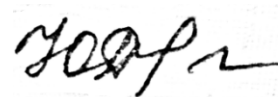


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи



Пупкова Юлия Олеговна

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТААРИЛСУРЬМЫ И
ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

Специальность: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

доктор химических наук,

профессор

Шарутина Ольга Константиновна

Челябинск 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Особенности взаимодействия триарилсурьмы и пентаарилсурьмы с полифункциональными соединениями	8
1.1.1 Взаимодействие триарилсурьмы с полифункциональными соединениями	8
1.1.2 Реакции дигалогенидов триарилсурьмы с полифункциональными соединениями	13
1.1.3 Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы с полифункциональными соединениями	17
1.2 Области применения арильных производных сурьмы(V).....	22
1.2.1 Арильные соединения сурьмы(V) в синтезе высокомолекулярных соединений	22
1.2.2 Каталитическая активность арильных соединений сурьмы(V)	24
1.2.3 Фотокаталитическая активность дикарбоксилатов триарилсурьмы	26
1.2.4 Противомикробная активность арильных соединений сурьмы(V)	27
1.2.5 Цитотоксичность и противоопухолевая активность сурьмаорганических соединений	29
1.2.6 Арильные соединения сурьмы как анион-связующие агенты и сенсоры	33
ГЛАВА 2 ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТААРИЛСУРЬМЫ И ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ).....	36
2.1 Реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами	36
2.2 Реакции пентафенилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами.....	46
2.2.1 Реакции с гидроксibenзойными кислотами.....	46
2.2.2 Реакции с дикарбоновыми кислотами	63
2.2.3 Реакция пентафенилсурьмы с бензолтетракарбоновой кислотой.....	77
2.2.4 Реакции пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами	80
3.1 Фотокаталитическая активность синтезированных соединений	88
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	93
3.1 Синтез исходных соединений	93
3.2 Идентификация, установление структуры и оценка фотокаталитической активности синтезированных соединений	93
3.3 Реакции окислительного присоединения триарилсурьмы дигидроксibenзойными кислотами	94
3.4 Реакции дефенилирования пентафенилсурьмы дикарбоновыми и гидроксibenзойными кислотами	95

3.4.1 Реакции пентафенилсурьмы с моно-и дигидроксибензойными кислотами	95
3.4.2 Реакции пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами и 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой	98
3.4.3 Реакции пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Интерес к органическим соединениям сурьмы(V) в последние годы неуклонно возрастает в связи с расширением областей их практического использования. Наиболее распространенными сурьмаорганическими соединениями являются карбоксилаты тетра- и триарилсурьмы, с большинством из которых удобно работать, поскольку они устойчивы на воздухе, не гидролизуются, хорошо растворяются в распространенных органических растворителях, методики их синтеза доступны и эффективны. Известно, что сурьмаорганические производные непредельных карбоновых кислот могут быть использованы в синтезе высокомолекулярных соединений в качестве компонентов иницирующей системы и сомономеров. Показано, что карбоксилаты тетра- и триарилсурьмы проявляют себя как селективные катализаторы в синтезе различных классов органических соединений, в частности для создания связей O–C, N–C, P–C. Кроме того, дикарбоксилаты триарилсурьмы проявляют фотокаталитическую активность и могут быть использованы в решении проблемы загрязнения окружающей среды органическими соединениями. Также они перспективны для применения в медицине и фармакологии благодаря антилейшманиозной и противоопухолевой активности, установленной на различных клеточных линиях.

В данной работе впервые обсуждаются особенности взаимодействия пента- и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами. Данные реакции представляют интерес, поскольку могут приводить к образованию продуктов различного строения в зависимости от подвижности атомов водорода в функциональных группах, что позволит расширить спектр практически значимых свойств сурьмаорганических соединений.

Цель работы – исследование реакций пента- и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами и установление строения синтезированных соединений.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- изучение реакций триарилсурьмы с дигидроксибензойными кислотами;
- исследование взаимодействия пентафенилсурьмы с дикарбоновыми и гидроксibenзойными кислотами;
- изучение реакций дефенилирования пентафенилсурьмы полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами;
- идентификация полученных соединений (температура плавления, ИК-, ЯМР-спектр) и установление структуры методом рентгеноструктурного анализа (РСА);
- оценка фотокаталитической активности некоторых соединений по отношению к красителю метиленовому синему (МС).

Научная новизна работы и практическая ценность заключается в следующем:

- впервые изучены реакции трифенил-, три-*пара*-толил, три-*мета*-толил-, *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с дигидроксibenзойными кислотами в присутствии пероксида водорода и обнаружено, что строение продуктов реакций окислительного присоединения зависит как от природы арильного радикала при атоме сурьмы, так и от строения кислоты;
- впервые исследованы реакции пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной и 3,5-динитросалициловой кислотами и показано, что в зависимости от ряда факторов могут быть получены моно-и биядерные производные сурьмы;
- обнаружено, что строение продукта реакции пентафенилсурьмы и 2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-дигидроксibenзойными кислотами зависит от расположения гидроксильных групп в бензольном кольце относительно друг друга;
- установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с рядом дикарбоновых кислот в ароматических растворителях приводит к образованию карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) вне зависимости от мольного соотношения реагентов;
- найдено, что в результате реакций пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой и 1,2-карборанилдикарбоновой кислотами происходит декарбоксилирование одной из карбоксильных групп с образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы;
- впервые синтезированы два соединения, содержащих четыре фрагмента Ph_4Sb , по реакциям сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с йодом и пентафенилсурьмы с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой;
- показано, что в продуктах реакций пентафенилсурьмы с карбоновыми кислотами, содержащими пиридиновый или пиримидиновый цикл, имеется дополнительная координация атома сурьмы с атомом азота гетероцикла, в результате чего координационное число атома сурьмы повышается до 6;
- найдено, что продукты реакций окислительного присоединения триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами и реакций дефенилирования пентафенилсурьмы полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами проявляют фотокаталитическую активность по отношению к разложению красителя метиленового синего; большинство исследуемых соединений пригодны для повторного использования в течение нескольких циклов фотодеструкции;
- синтезированы 36 неизвестных ранее сурьмаорганических соединения, структура которых установлена методами ИК, ЯМР H^1 и C^{13} и РСА.

На защиту выносятся следующие положения

- реакции дигидроксibenзойных кислот с триарилсурьмой в присутствии пероксида водорода;

- особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с дикарбоновыми, гидроксibenзойными и гетероциклическими кислотами;
- строение сурьмаорганических производных полифункциональных карбоновых кислот;
- фотокаталитическая активность сурьмаорганических соединений по отношению к разложению метиленового синего.

Личный вклад автора

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы (синтез соединений, ИК-спектры, УФ-спектроскопия, фотокатализ) выполнены лично автором. Постановка задач, интерпретация полученных данных, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Экспериментальная часть – РСА проведен д.х.н. В.В. Шарутиным (Челябинск), ЯМР-исследования выполнены к.х.н. Ельцовым О.С. (Екатеринбург), DFT-расчеты выполнены д.х.н. Пискуновым А.В. (Нижний Новгород).

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на 8 российских и международных конференций:

- Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург 26–30 сентября 2016;
- XIV международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 25–28 апреля 2017 г, г. Томск (диплом I степени);
- 8-я Международная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения 2018», 10–13 апреля 2018 г, г. Минск, Беларусь;
- IX Национальная кристаллохимическая конференция, 3–8 июня 2018 г, г. Суздаль;
- Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», 6–9 ноября 2018 г, г. Казань;
- XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 9–13 сентября 2019 г, г. Санкт-Петербург;
- Международная научная конференция «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019», 18–22 ноября 2019 г, г. Москва;
- Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», 11–13 ноября 2020 г, г. Казань.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 19 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах, из них 17 – в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, и 9 – в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of science.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 193 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста и включает 4 таблицы и 43 рисунка.

Соответствие паспорту специальности

Выполненное исследование и полученные результаты соответствуют пунктам:

1. Синтез, выделение и очистка новых соединений.
 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений.
 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».
- паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90061).

Благодарности автор выражает глубочайшую признательность научному руководителю д.х.н., профессору **О.К. Шарутиной** за помощь при планировании исследований, подготовке публикаций и темы диссертации, **В.В. Шарутину** за проведение рентгеноструктурных исследований, **Е.И. Данилиной** за консультации при подготовке публикаций на английском языке, **А.В. Булановой** за помощь в выполнении фотокаталитических исследований, **О.С. Ельцову** за выполнение ЯМР-исследований, **А.В. Пискунову** за проведение квантово-химических расчетов.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Настоящая диссертационная работа посвящена особенностям взаимодействия три- и пентаарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами, поэтому в литературном обзоре проанализированы публикации, связанные с описанием реакций три- и пентаарилсурьмы (галогенидов и дигалогенидов тетра- и триарилсурьмы) с полифункциональными соединениями и особенностей строения образующихся продуктов.

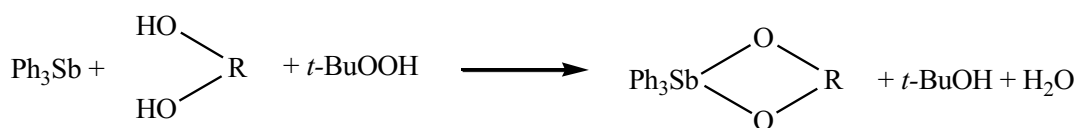
Во второй части литературного обзора рассмотрены области применения арильных соединений сурьмы(V), определяющие их практическую значимость.

1.1 Особенности взаимодействия триарилсурьмы и пентаарилсурьмы с полифункциональными соединениями

1.1.1 Взаимодействие триарилсурьмы с полифункциональными соединениями

Окислительный синтез, основанный на реакциях окислительного присоединения, впервые предложенный в работе [1], в настоящее время хорошо изучен для широкого спектра органических соединений сурьмы (дикарбоксилаты, дисульфонаты, диароксиды, диоксиматы и др. [2–7]). Его достоинством является одностадийность, мягкие условия проведения реакций и высокий выход единственного продукта. Реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с органическими Н-кислотами в присутствии пероксида водорода или третбутилгидропероксида (могут использоваться другие органические окислители), как правило, дают производные Ar_3SbX_2 (при мольном соотношении триарилсурьмы и кислоты 1:2) [2, 5–7] либо $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$ (при соотношении 1:1) [8], где X – остаток кислоты. Однако окислительный синтез соединений сурьмы недостаточно исследован при использовании в качестве Н-кислот би- и полифункциональных соединений, результатом которого могут быть продукты разнообразного строения.

Трифенилсурьма взаимодействует с вицинальными диолами в присутствии третбутилгидропероксида с образованием соединений, содержащих металлоцикл с атомом сурьмы, с высоким выходом (схема 1.1) [9].



$\text{R} = \text{CHMeCHMe}, \text{CPh}_2\text{CPh}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CMe}_2\text{CMe}_2, \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH}), 1,2\text{-C}_6\text{H}_4$

Схема 1.1

Строение продукта реакции трифенилсурьмы с дигидроксibenзолами определяется расположением гидроксильных групп в ароматическом кольце (схема 1.2). В случае пирокатехина образуется 5-членный *орто*-фенилендиоксид трифенилсурьмы, резорцина – макроциклическое соединение, при взаимодействии с гидрохиноном получается полимерный гидрохинолят трифенилсурьмы [10].

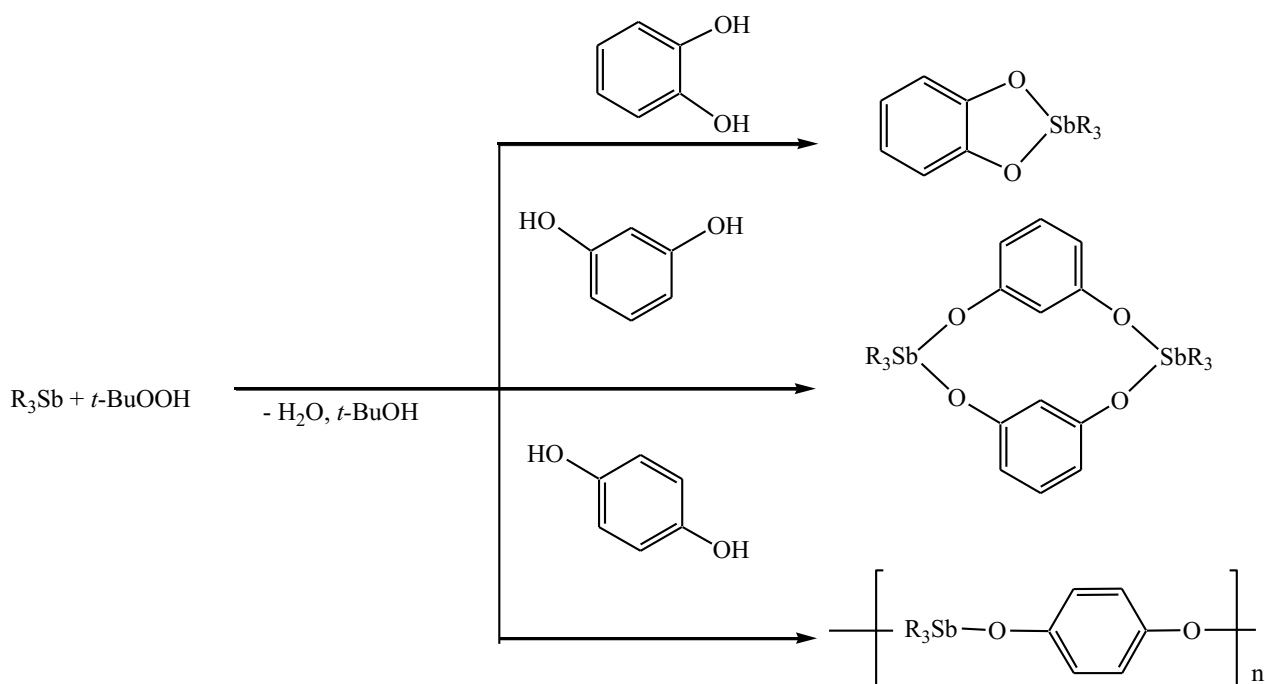


Схема 1.2

Однако при взаимодействии трифенилсурьмы с фталевой кислотой вместо ожидаемого продукта, содержащего пятичленный цикл, был получен дифталат трифенилсурьмы со свободными карбоксильными группами (схема 1.3) [11].

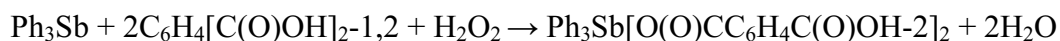


Схема 1.3

В реакции дихлорида трифенилсурьмы с салицилатом серебра принимает участие только карбоксильная группа, но не гидроксильная. Продуктом реакции при мольном соотношении 1:2 является *бис*(2-гидроксibenзоат) трифенилсурьмы (схема 1.4) [12].

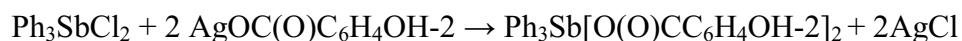


Схема 1.4

При взаимодействии трифенилсурьмы с салициловой кислотой в присутствии окислителя образуется μ_2 -оксо-бис[(2-гидроксibenзоато)фенилсурьма]. Реакция протекает по схеме 1.5 [13]:

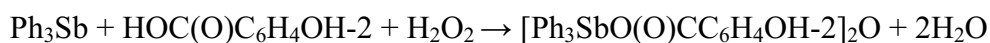


Схема 1.5

Взаимодействием трифенилсурьмы с диоксимом 2,2'-метилendi(циклопентан-1-она) в присутствии пероксида водорода синтезирован биядерный макроциклический комплекс бис- μ_2 -[(метилendiциклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] (схема 1.6), молекула которого является центросимметричной [14].

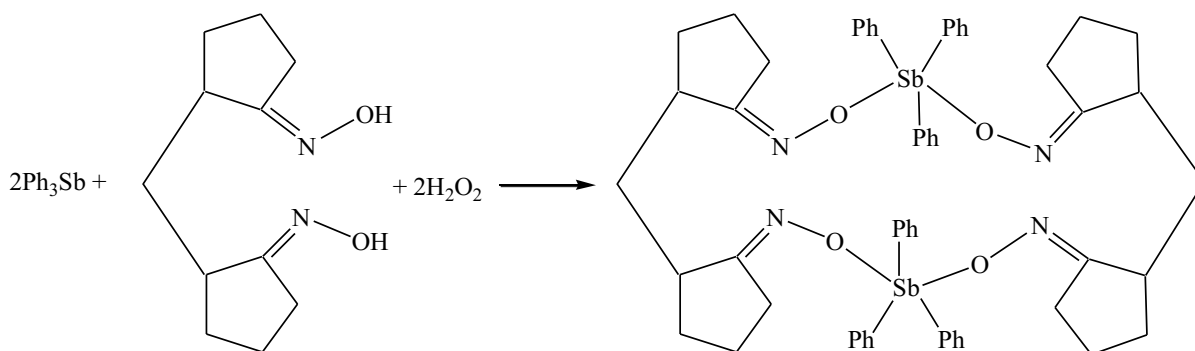


Схема 1.6

Следует отметить, что этот же продукт был выделен из реакции пентафенилсурьмы с диоксимом при нагревании (90 °C) в течение 5 часов [15].

Реакция трифенилсурьмы с 6,6,6-трифтор-2,2-диметилгександионом-3,5 в присутствии пероксида водорода в эфире протекает с образованием 6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолатотрифенилсурьмы с выходом 59 %, где атом сурьмы гексакоординирован (схема 1.7) [16].

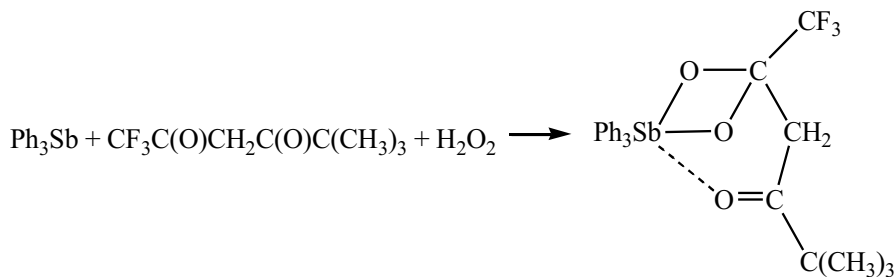


Схема 1.7

При использовании в аналогичной реакции с трифторацетилацетоном в качестве окислителя *трет*-бутилгидропероксида выход целевого продукта увеличивается до 93 % [17].

Взаимодействие три(*мета*-толил)сурьмы с 2-гидроксibenзальдоксимом в присутствии пероксида водорода сопровождается образованием макроциклического соединения – бис(μ_3 -2-гидроксibenзальдоксимато-О,О',N)-(μ_2 -оксо)-бис[ди(*мета*-толил)сурьмы] (схема 1.8) [18]. Аналогичные структуры получены при взаимодействии *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, три(*п*-толил)сурьмы, *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 2-гидроксibenзальдоксимом [19, 20].

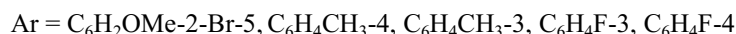
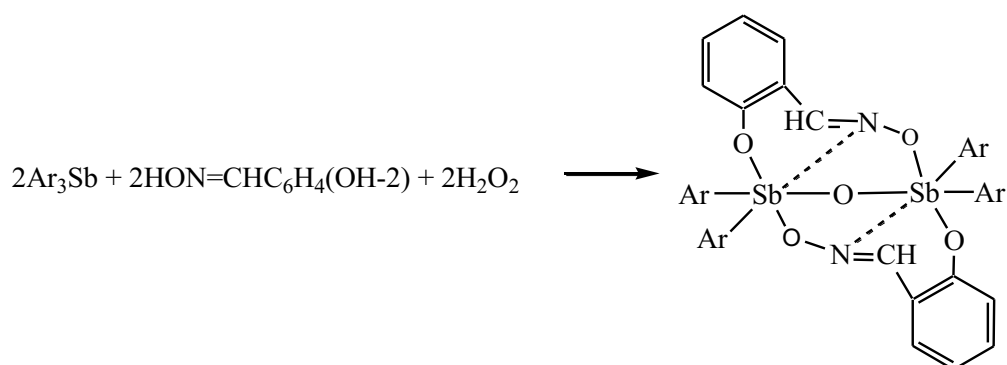


Схема 1.8

Очевидно, что реакции сопровождаются не только окислением сурьмы, но и разрывом связи Sb–C, в реакции принимает участие и гидроксильная, и оксиматная группы.

Интересно отметить, что при взаимодействии три(*орто*-толил)сурьмы с 2-гидроксibenзальдоксимом получен 2-гидроксibenзальдоксимат три(*орто*-толил)сурьмы [18].

Иногда реакции окислительного присоединения не требуют дополнительного введения окислителя. Например, трифенилсурьма окисляется хлоридом хлоротиодиазила в дихлорметане с образованием 1,1,1-трифенил-цикло-1 λ^5 -стибио-1,3-дитио-2,4-диазина (схема 1.9) [21]:

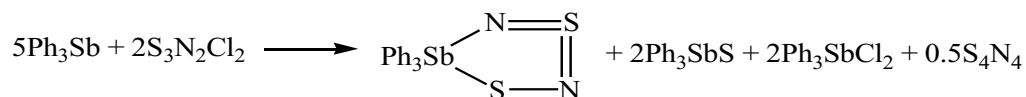


Схема 1.9

В качестве побочного продукта был выделен аддукт димера дихлорида трифенилсурьмы с тетранитридом тетрасеры $[(\text{Ph}_3\text{SbCl}_2)_2 \cdot \text{S}_4\text{N}_4]$,

Реакции окислительного присоединения с участием *орто*-хинонов являются эффективным методом синтеза катехолатов трифенилсурьмы (схема 1.10). В данных реакциях сами хиноны выступают в качестве окислителей [22].

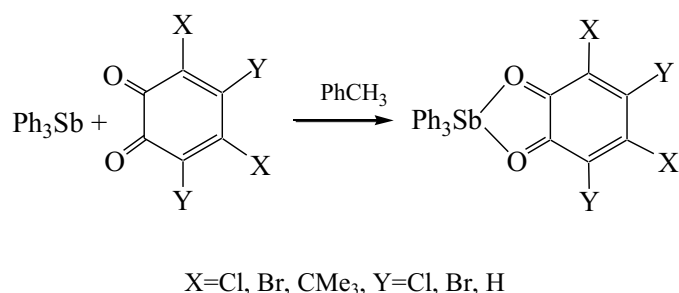


Схема 1.10

Позже по этой схеме было синтезировано большое количество катехолатов трифенилсурьмы с различными заместителями в катехолатном цикле [23–30]. В большинстве случаев реакции протекают в мягких условиях без побочных продуктов.

Однако при взаимодействии трифенилсурьмы и фенантренхинона-9,10 была получена (фенантрен-9,10-диолато)трифенилсурьма(V). Молекулярный комплекс находится в равновесии с ионным комплексом в дегазированном растворе толуола, образующимся в результате диспропорционирования (схема 1.11) [31].

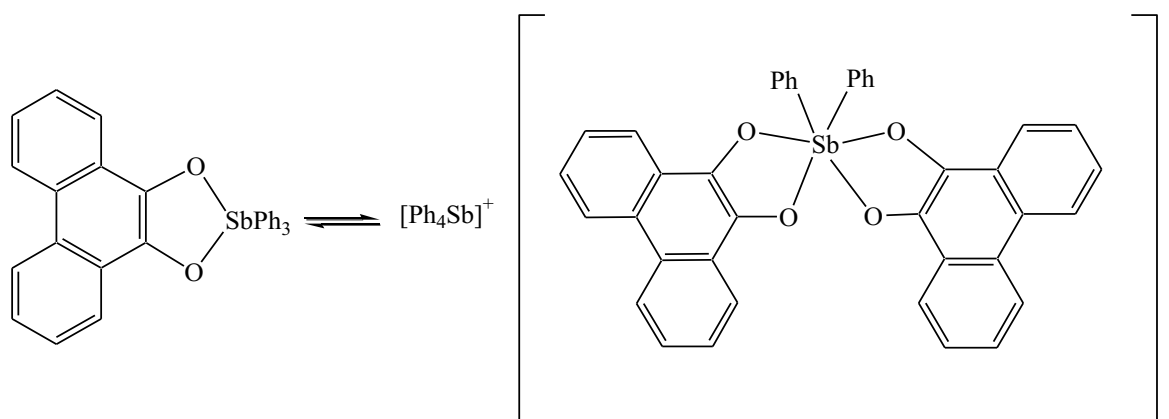


Схема 1.11

Аналогично синтезирована [4,5-(1,1,4,4-тетраметилбутан-1,4-диил)катехолато]-трифенилсурьма(V), но в отличие от предыдущего случая превращение в ионный комплекс не является обратимым и протекает только в полярных растворителях, таких как хлороформ и ацетон [32].

Описаны реакции трифенилсурьмы с дибензохинонами, в результате которых выделены биядерные катехолатные комплексы сурьмы. Так, первый дикатехолат трифенилсурьмы полу-

чен по реакции окислительного присоединения с 4,4'-ди-(3-метил-6-трет-бутил-*о*-бензохиноном) при мольном соотношении 2:1. Реакция протекает по схеме 1.12 [23]:

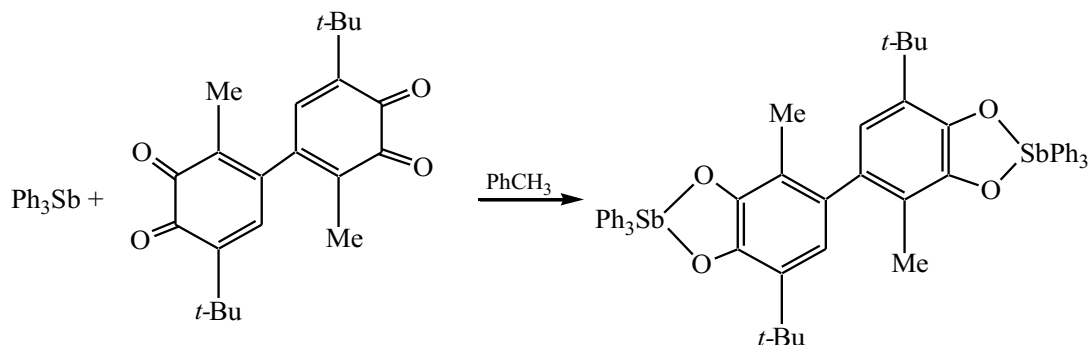


Схема 1.12

При мольном соотношении 1:1 получен монокатехолат трифенилсурьмы. Однако известны реакции трифенилсурьмы с ди-*орто*-хинонами, продуктами которых являются дикатехолаты вне зависимости от мольного соотношения реагентов. Например, реакции трифенилсурьмы с ди-*орто*-хиноном, в состав которого входит этиленовый мостик, протекают с образованием дикатехолатов трифенилсурьмы (схема 1.13) [33].

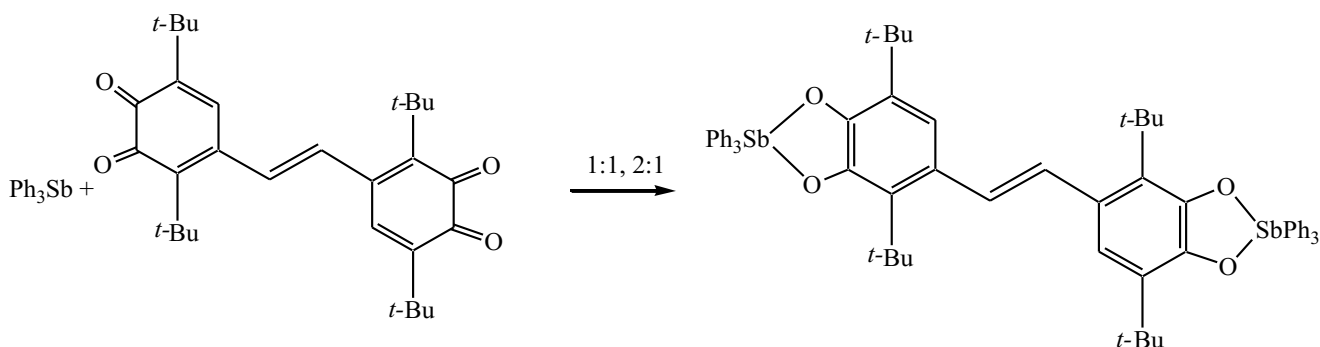


Схема 1.13

1.1.2 Реакции дигалогенидов триарилсурьмы с полифункциональными соединениями

Помимо реакций окислительного присоединения ввести в соединения сурьмы бидентатный лиганд можно с помощью реакций замещения дигалогенидов триарилсурьмы.

Литийорганические производные аминов, пролученные по реакции амина с бутиллити-ем, при взаимодействии с дихлоридом трифенилсурьмы образуют циклодистиб(V)азаны, в которых атомы сурьмы связаны между собой посредством мостиковых атомов азота (схема 1.14) [34].

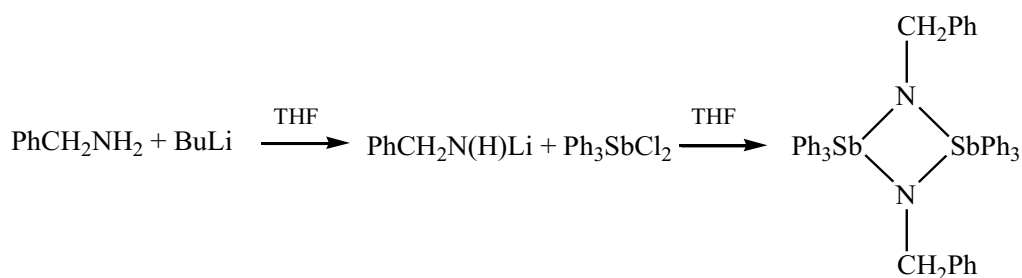


Схема 1.14

Взаимодействие дихлорида трифенилсурьмы с литийорганическим производным ароматического имина приводит к *орто*-металлированию фенильного кольца, связанного с иминогруппой (схема 1.15) [35].

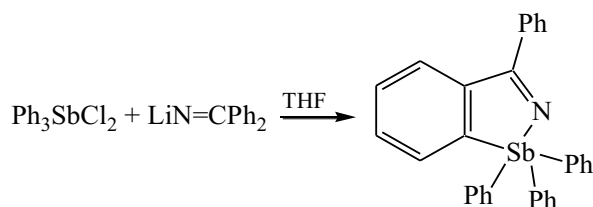


Схема 1.15

Взаимодействием гидратированного дихлорида трифенилсурьмы с 1,1,2,3,3-пентаметилтриметиленфосфиновой кислотой в бензоле получен биядерный продукт $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-сисPO}_2)_2]$, в котором кислотный остаток является мостиковым бидентатным (схема 1.16) [36].

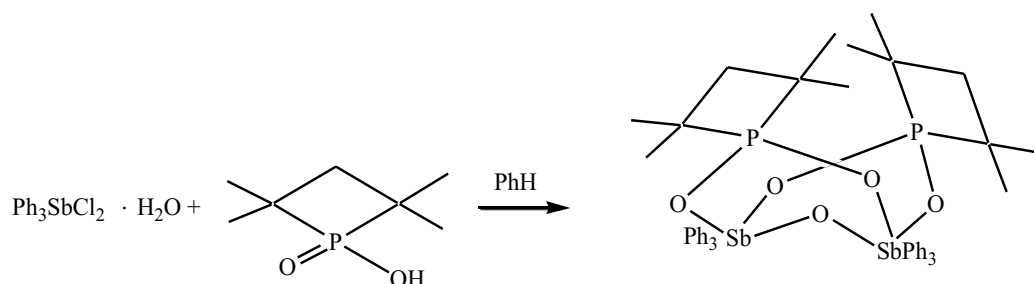


Схема 1.16

Перекристаллизация продукта из смеси вода-ацетонитрил при 50 °С приводит к усложнению структуры до девятиядерного комплекса с формулой $[(\text{Ph}_2\text{Sb})_2(\text{PhSb})_7(\mu_2\text{-O})_{11}(\mu_3\text{-O})_3(\mu\text{-OH})_2(\mu_2\text{-cycPO}_2)_2(\text{cycPO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

По реакции дигалогенида трифенилсурьмы с натриевой солью дикарбоновой кислоты в метаноле при нагревании с обратным холодильником в течение 8–12 часов получена (μ -2,3-

дибромсукциinato- $\kappa^2 O^1:O^4$)бис[(метокси- κO)трифенилсурьма]. Реакция протекает по схеме 1.17 [37]:

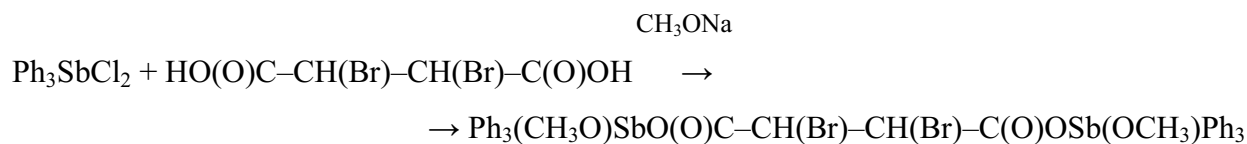


Схема 1.17

Взаимодействием дихлорида трифенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами, структура которых включает основание Шиффа, в присутствии метилата натрия при нагревании с обратным холодильником в течение 12 часов при мольном соотношении 1:1 были получены два 24-членных макроцикла симметричного строения общей формулы $[\text{Ph}_3\text{SbL}]_2$, где H_2L – 5-{[(2-карбоксифенил)метилден]амино}-4-хлорбензойная кислота и 5-{[(2-карбоксифенил)метилден]амино}-2-хлорбензойная кислота. В состав циклов входит два атома сурьмы, связанных между собой остатками дикарбоновых кислот, выполняющих мостиковую функцию (схемы 1.18, 1.19) [38].

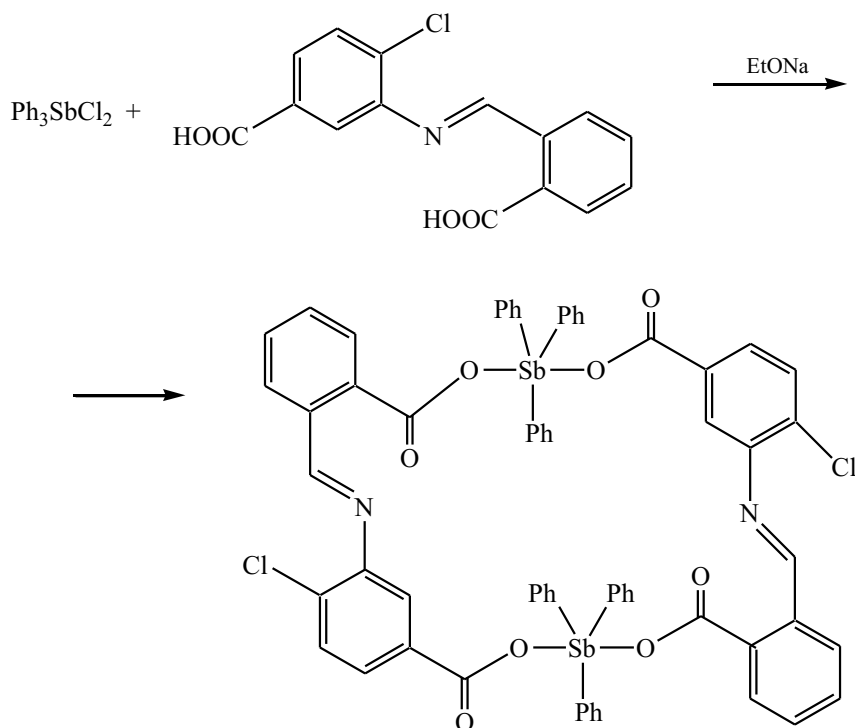


Схема 1.18

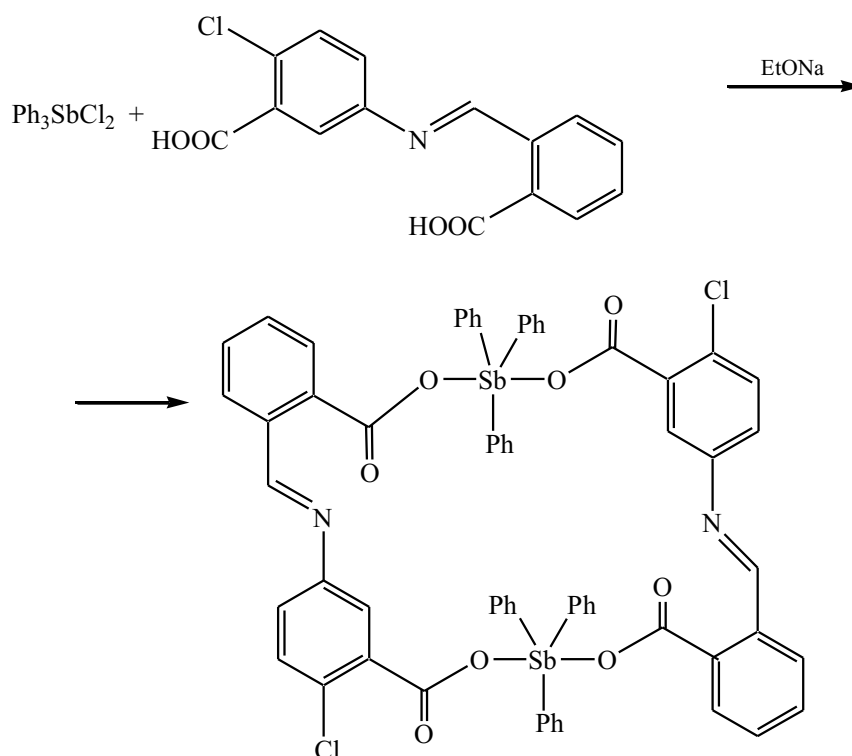


Схема 1.19

В реакции дихлорида триарилсурьмы с ($\pm$)манделиновой кислотой принимает участие гидроксильная и карбоксильная группы с образованием тетраядерных макроциклических соединений общей формулы $[R_3SbL]_4$, где $L = (\pm)$ манделиновая кислота, $R = Ph, C_6H_4F-4, C_6H_4F-3, C_6H_2F-3,4,5$ (схема 1.20) [39].

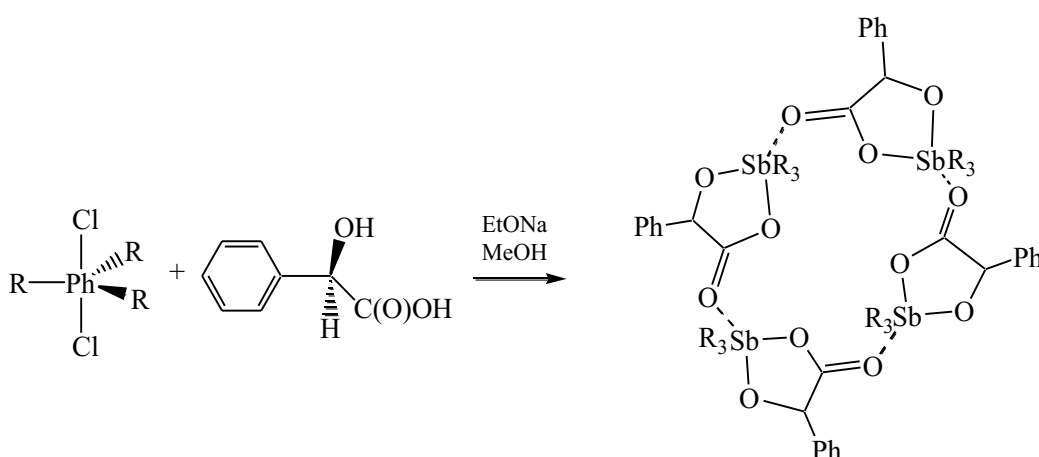


Схема 1.20

Атомы сурьмы гексакоординированы, расстояния $Sb-O$ составляют 1.99(1) и 2.18(8) Å для гидроксильного и карбоксильного атомов кислорода соответственно. Макроцикл образуется посредством межмолекулярной координации карбонильного атома кислорода на соседний атом сурьмы (расстояние $Sb \cdots O$ равно 2.37(1) Å). Помимо необычного строения синтезирован-

ные соединения интересны тем, что они проявляют ДНК-связующие свойства, которые позволяют рассматривать их в качестве перспективных противоопухолевых препаратов.

1.1.3 Особенности взаимодействия пентаарилсурьмы с полифункциональными соединениями

μ -Оксо-бис[тетрафенилсурьма(V)] является простейшим биядерным соединением, содержащим две группировки Ph_4Sb . Соединение было получено тремя способами [40]:

- 1) хранение в течение нескольких суток при комнатной температуре толуольного раствора пентафенилсурьмы в стеклянной запаянной ампуле, содержащей кислород воздуха;
- 2) нагревание ($100\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 6 часов толуольного раствора пентафенилсурьмы в стеклянной ампуле, содержащей кислород воздуха;
- 3) нагревание раствора пентафенилсурьмы при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в высококипящем бензине в течение 12 часов.

Во всех перечисленных случаях реакция протекала по схеме 1.21:

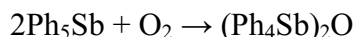


Схема 1.21

При взаимодействии с углекислым газом при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов μ -оксо-бис[тетрафенилсурьма(V)] образует карбонат бис(тетрафенилсурьмы) (схема 1.22).

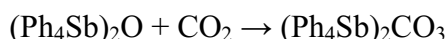


Схема 1.22

Следует отметить, что карбонат бис(тетрафенилсурьмы) также можно получить реакцией пентафенилсурьмы с карбонатом трифенилсурьмы по реакции диспропорционирования (схема 1.23) [41]:



Схема 1.23

В данном случае для завершения реакции требовалось нагревание до $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Особенностью строения карбоната бис(тетрафенилсурьмы) является различная координация атомов сурьмы: тригонально-бипирамидальная и октаэдрическая.

Сульфат *бис*(тетрафенилсурьмы) синтезирован взаимодействием пентафенилсурьмы с сульфатом трифенилсурьмы кипячением в толуоле в течение 4 часов. Выход продукта составляет 53 % (схема 1.24) [42].



Схема 1.24

С большим выходом (79 %) данное соединение можно синтезировать из кислого сульфата тетрафенилсурьмы в аналогичных условиях (схема 1.25).

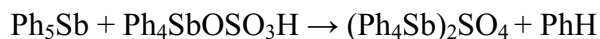


Схема 1.25

Первым структурно охарактеризованным сурьмаорганическим производным дикарбоновой кислоты был оксалат *бис*(тетрафенилсурьмы), полученный по реакции бромида тетрафенилсурьмы с оксалатом серебра в толуоле (схема 1.26) [43].

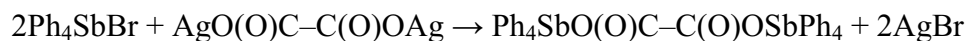


Схема 1.26

Другой метод синтеза сурьмаорганических производных дикарбоновых кислот основан на реакции пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами в растворе ароматического углеводорода. Взаимодействие реагентов протекает при комнатной температуре, для завершения которого иногда требуется непродолжительное нагревание реакционной смеси до 80–100 °С. Пентафенилсурьма реагирует с малоновой [44], фталевой [45] и малеиновой [46] кислотами в соотношении 1:1 в бензоле по одной карбоксильной группе. Реакция протекает по схеме 1.27:

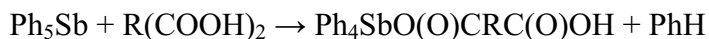


Схема 1.27

Следует отметить, что кислый малеинат тетрафенилсурьмы также был получен реакцией хлорида тетрафенилсурьмы с малеиновой кислотой и триэтиламином в воде (схема 1.28) [47].

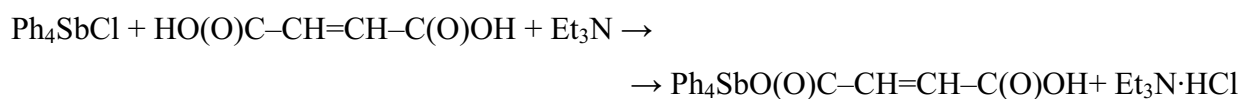


Схема 1.28

Кислый малеинат тетрафенилсурьмы выпадал в осадок в водном растворе.

При соотношении исходных компонентов 2:1 атом водорода замещался и во второй карбоксильной группе. В этом случае реакционную смесь нагревали до 60 °С (схема 1.29) [48–50].



Схема 1.29

Тетрафторфталат *бис*(тетрафенилсурьмы) также был синтезирован взаимодействием μ -оксобис[тетрафенилсурьмы(V)] и тетрафторфталевого ангидрида (схема 1.30) [50].

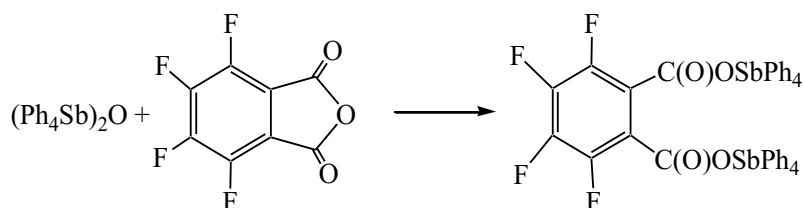


Схема 1.30

Взаимодействием пентафенилсурьмы с салициловой кислотой получен салицилат тетрафенилсурьмы. Установлено, что реакция протекает только по карбоксильной группе вне зависимости от соотношения реагентов: гидроксильная группа в реакции не участвует (схема 1.31) [48].

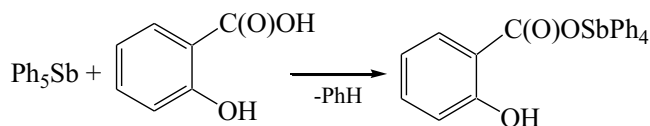


Схема 1.31

5-Бромсалицилат тетрафенилсурьмы был синтезирован взаимодействием бромида тетрафенилсурьмы с 5-бромсалициловой кислотой в толуоле в присутствии метоксида натрия при мольном соотношении 1:1 (схема 1.32). Заместить атом водорода гидроксильной группы на фрагмент Ph_4Sb также не удалось [51].

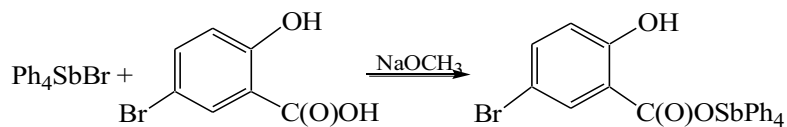


Схема 1.32

Однако при взаимодействии бромида тетрафенилсурьмы с 4-гидроксibenзойной кислотой в толуоле в присутствии метилата натрия образуется биядерное соединение – (μ_2 -4-оксибензоато-О,О',О'')-бис(тетрафенилсурьма) (схема 1.33) [52].

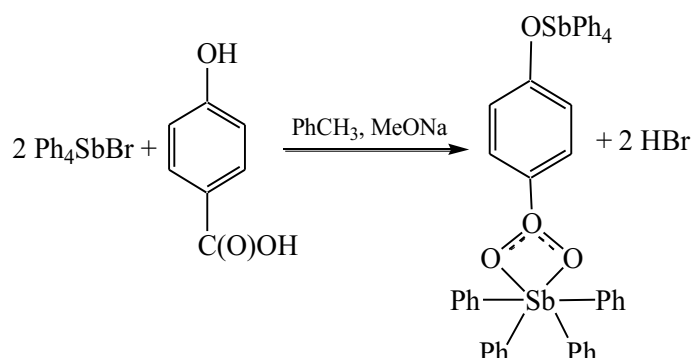


Схема 1.33

В молекуле один из атомов сурьмы пента-, а другой гексакоординирован.

Реакция пентафенилсурьмы с гидрохиноном при мольном соотношении 2:1 в толуоле при нагревании при 100 °С в течение часа сопровождается образованием сольвата 1,4-бис(тетрафенилстибокситетрафенилсурьма)бензола с гидрохиноном (схема 1.34) [53].

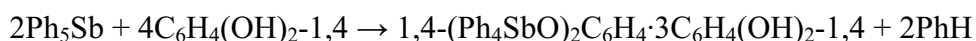


Схема 1.34

При взаимодействии пентафенилсурьмы с резорцином при комнатной температуре (мольное соотношение 1:1, толуол) в течение 12 часов образуется 3-гидроксифенокситетрафенилсурьма (схема 1.35) [53].

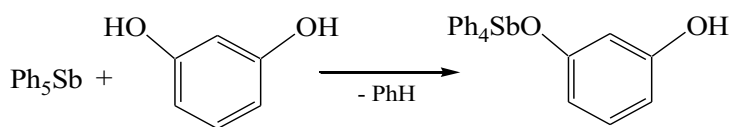


Схема 1.35

При изменении мольного соотношения пентафенилсурьмы и резорцина на 2:1 атом водорода замещается и во второй гидроксильной группе (схема 1.36).

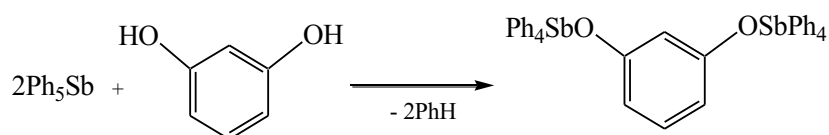


Схема 1.36

В этом случае реакция протекает в более жестких условиях, поскольку атом водорода в свободной гидроксильной группе становится менее подвижным при введении в исходное соединение фрагмента Ph_4Sb .

При взаимодействии пентафенилсурьмы с 1,3-дигидрокси-4-ацетилфеноксibenзолом происходит замещение наиболее подвижного атома водорода, находящегося в *para*-положении по отношению к ацетильной группе, продуктом реакции является 3-гидрокси-4-ацетилфенокситетрафенилсурьма. Реакция протекает в толуоле при нагревании до 100 °С в течение одного часа (схема 1.37) [54].

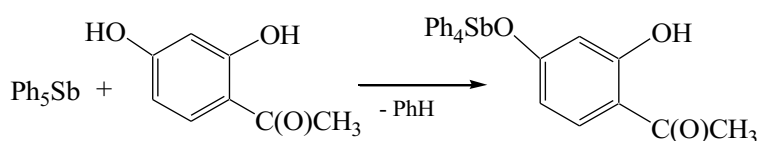


Схема 1.37

При взаимодействии пентафенилсурьмы с 2,4-дисульфофенолом образуется 4-оксibenзол-1,3-дисульфонат бис(тетрафенилсурьмы) (схема 1.38) [55]:

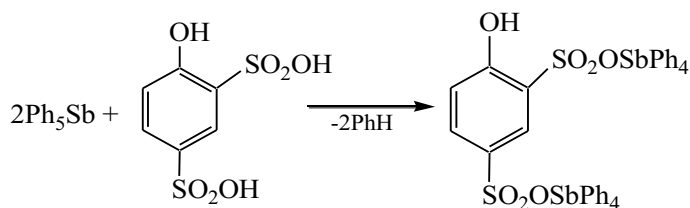


Схема 1.38

Атомы водорода в молекуле сульфосалициловой кислоты имеют различную подвижность. Это подтверждается реакцией с пентафенилсурьмой: при мольном соотношении 1:1 замещается атом водорода только в сульфогруппе (схема 1.39).

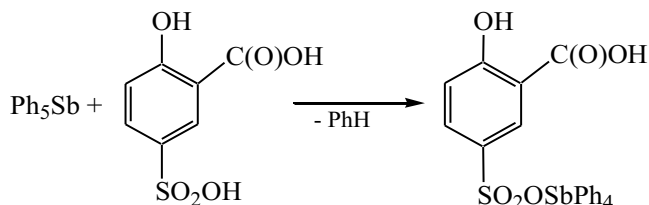


Схема 1.39

При мольном соотношении 2:1 возможно замещение атома водорода также в карбоксильной группе, при этом заместить атом водорода гидроксильной группы не удалось. Реакционную смесь нагревали до 60 °С [56]. Реакция протекает согласно схеме 1.40:

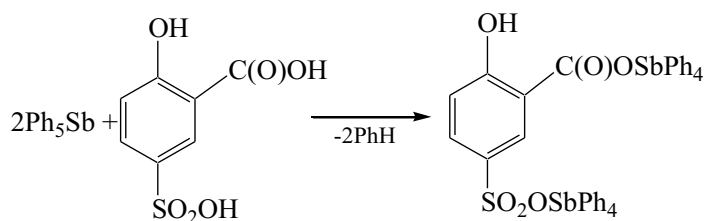


Схема 1.40

В реальности структура построена более сложным образом. Истинный состав описывается как $[\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{SO}_2\text{OSbPh}_4] + [\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{SO}_3]^- + [\text{Ph}_4\text{SbOC}_2\text{H}_5]^+ + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$.

Взаимодействием этоксида тетрафенилсурьмы с нафтазином (5,8-дигидрокси-1,4-нафтохинон) при мольном соотношении 2:1 в диоксане был получен $[\mu\text{-}5,8\text{-диоксидо-}1,4\text{-нафтохинон}(2\text{-})\text{-O}, \text{O}'''; \text{O}', \text{O}'']\text{бис[тетрафенилсурьмы]}$ (схема 1.41) [57].

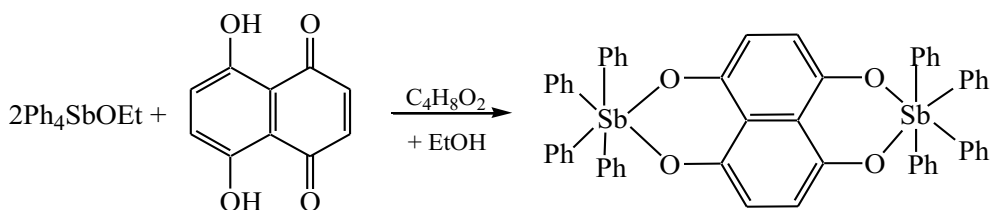


Схема 1.41

1.2 Области применения арильных производных сурьмы(V)

1.2.1 Арильные соединения сурьмы(V) в синтезе высокомолекулярных соединений

Сурьмаорганические пероксиды успешно были использованы при синтезе высокомолекулярных соединений в качестве компонента иницирующей системы, что позволило получить поливинилхлорид и полиметилметакрилат с уникальными свойствами [58]. Далее арильные соединения сурьмы с неперекрывающимися группами использовали как сомомеры при получении сурьмасодержащих полимеров (полиметилметакрилата, полистирола, поливинилацетата) [59, 60].

Было исследовано термоокислительное разложение сурьмасодержащего полиметилметакрилата, для получения которого применяли диакрилат трифенилсурьмы [3]. Данный мономер наряду с диакрилатом трифенилвисмута, по мнению авторов, является перспективным по двум причинам: во-первых, в его структуре имеются не только акрилатные, но и фенильные лиганды, которые могут замещаться на другие функциональные группы; во-вторых, атом сурьмы

находится в высшей степени окисления и при определенных условиях может восстанавливаться до Sb^{+3} и Sb^0 . Установлено, что добавление малого количества (0.2–0.5 мол. %) диакрилата трифенилсурьмы в метилметакрилат значительно замедляет термоокислительную деструкцию полимера. Авторы предполагают, что ключевую роль при разложении полиакрилата играют соединения Sb(III) , полученные в результате разложения полимеров согласно схеме 1.42:

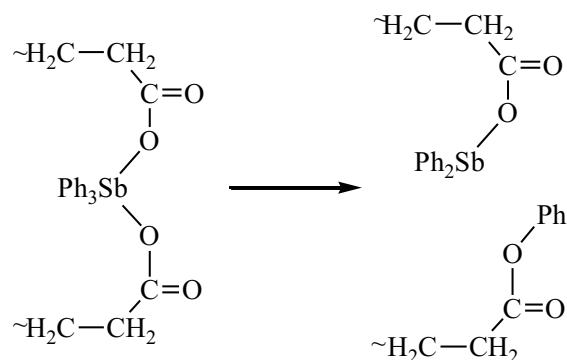


Схема 1.42

С помощью метода дилатометрии было установлено, что скорость полимеризации метилметакрилата, инициированной ЦПК (дициклогексипероксидикарбонат), в присутствии диакрилата трифенилсурьмы несколько снижается. Аналогичные результаты получены при добавлении в качестве инициатора ДАК (динитрил азоизомасляной кислоты). Как оказалось, при увеличении концентрации сурьмаорганического мономера молекулярная масса полимера, измеренная методом вискозиметрии, уменьшается. Авторы связывают понижение молекулярной массы полимера с участием диакрилата трифенилсурьмы в реакциях передачи цепи.

Акрилат тетрафенилсурьмы, полученный взаимодействием пентафенилсурьмы с акриловой кислотой в толуоле при комнатной температуре в атмосфере аргона, также нашел практическое применение: его сополимеризацией с метилметакрилатом в присутствии ЦПК было получено сурьмасодержащее органическое стекло. Реакция проводилась в стеклянной ампуле, реакционную смесь размораживали и замораживали в вакууме 3 раза, затем ампулы были разморожены при комнатной температуре, заполнены аргоном и перепаяны. Через 12 часов сополимеры начали отслаиваться от стекла. Были получены прозрачные сополимерные блоки, растворимые в хлороформе, с различным содержанием металлоорганического соединения. Подобные стекла представляют большой интерес для развития современной оптики и фотолитографии [61].

1.2.2 Каталитическая активность арильных соединений сурьмы(V)

Взаимодействием дихлорида трифенилсурьмы с аренсульфонатами серебра были получены ионные соединения $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{O}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_5]_2^-$ и $[(\text{Ph}_3\text{SbOH}_2)_2\text{O}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]_2^-$. Исследована их каталитическая активность в реакциях присоединения по Михаэлю к индолам α -, β -ненасыщенных карбонильных соединений и *транс*- β -нитростирола в растворе ацетонитрила при комнатной температуре (схема 1.43) [62].

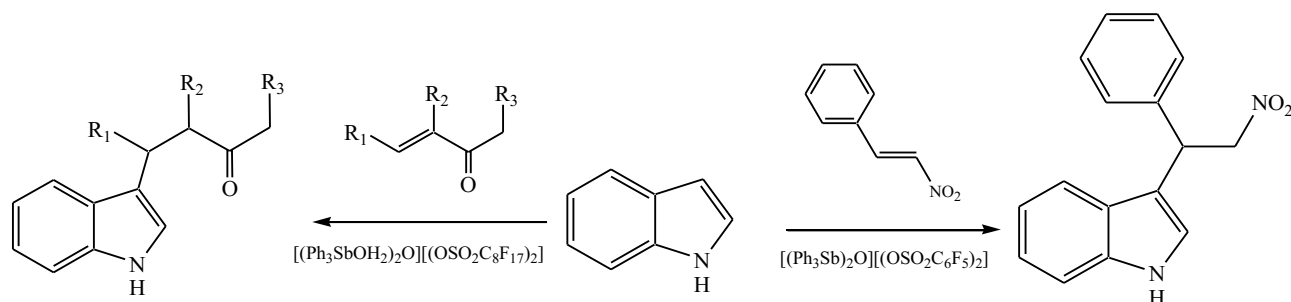


Схема 1.43

Выход целевых продуктов составлял от 75 до 81 % при количестве используемого катализатора от 0.05 до 1 ммоль.

Соединение $[(\text{Ph}_3\text{SbOH}_2)_2\text{O}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]_2^-$ также показало высокую каталитическую активность в реакции аллилирования тетрааллилоловом ряду ароматических альдегидов (схема 1.44).

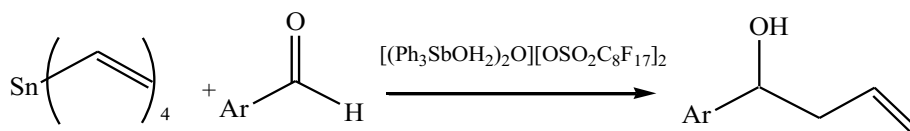


Схема 1.44

Установлено, что из реакционной смеси выделяется более 90 % исходного количества соединений сурьмы, что позволяет использовать их в качестве катализаторов многократно.

Авторами [63] синтезированы дисульфонаты триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ по реакции дигалогенидов триарилсурьмы с солями серебра, а также гексахлорантимонаты триарилхлорстибония в растворе дихлорметана по схеме 1.45:

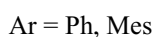
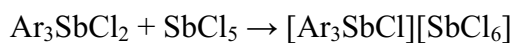


Схема 1.45

Была проведена оценка каталитической активности полученных соединений в реакции полимеризации тетрагидрофурана (схема 1.46).

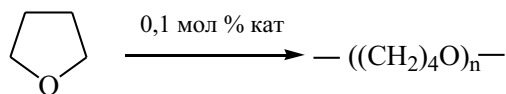


Схема 1.46

Установлено, что трифлатные производные сурьмы проявляют меньшую каталитическую активность по сравнению с ионными комплексами. Авторы объясняют полученные результаты тем, что трифлат-анион координирует на атом сурьмы, ингибируя реакцию полимеризации. Анион $[\text{SbCl}_6]^-$ обладает слабой координационной способностью, в связи с чем каталитическая активность гексахлорантимонатов триарилхлорстибония увеличивается. Следует отметить, что гексахлороантимонат трифенилхлорстибония обладает более высокой каталитической активностью по сравнению с мезитильным производным, что объясняется отсутствием стерических препятствий у фенильного лиганда по сравнению с мезитильным.

Каталитическая активность этих соединений также была исследована в реакции димеризации дифенилэтилена по Фриделю-Крафтсу (схема 1.47).

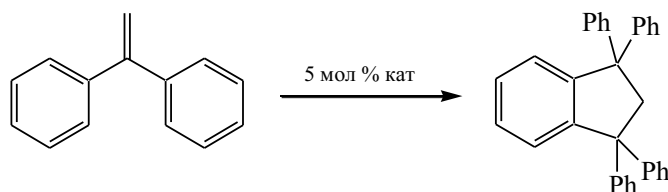


Схема 1.47

Установлено, что только использование гексахлорантимоната трифенилхлорстибония является эффективным, выход продукта в этом случае составляет 99 %. Остальные соединения не проявляли активности даже спустя 24 часа.

Авторами [64] была исследована каталитическая активность соединений общей формулы $[\text{ArSbPh}_3][\text{SbCl}_6]$ где Ar – Mes, *o*-(Me₂N)C₆H₄, *o*-(Me₂NCH₂)C₆H₄ в реакциях циклоприсоединения между оксираном и фенилизоцианатом, продуктами которой являются два изомера с преобладанием первого (схема 1.48).

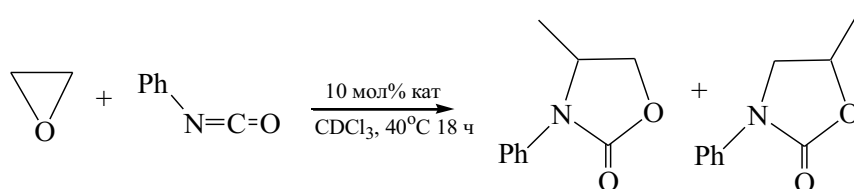


Схема 1.48

Наиболее эффективным катализатором является соединение состава $[\text{MesSbPh}_3][\text{SbCl}_6]$. В остальных арильных радикалах исследуемых соединений присутствует атом азота с неподеленной электронной парой, что понижает кислотность Льюиса. Это свойство способствует раскрытию оксиранового цикла в реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения ($\text{S}_{\text{N}}1$), приводящей к образованию конечного продукта.

Изучена способность соединений с сурьмасодержащими катионами $[\text{o}-(\text{MePPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbPh}_2][\text{BF}_4]$, $[\text{o}-(\text{PPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbPh}_3][\text{BF}_4]$, $[\text{o}-(\text{MePPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbPh}_3][\text{BF}_4]_2$ и $[\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{SbMePh}_2)_2][\text{BF}_4]_2$ катализировать реакции гидрирования хинолинов с переносом водорода, протекающих по схеме 1.49 [65]:

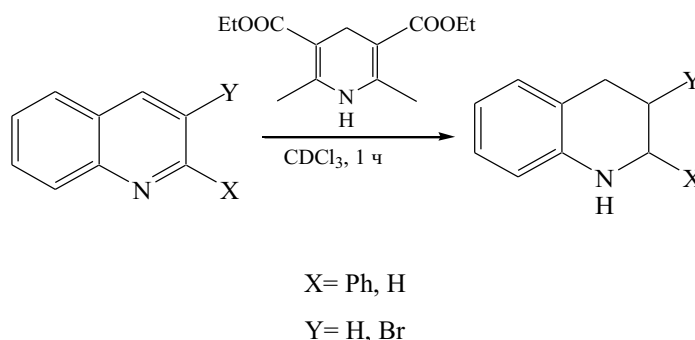


Схема 1.49

Наибольшие выходы были получены в случае дикатионов. По мнению авторов, причиной является наличие двух атомов сурьмы, которые совместно активируют субстрат.

1.2.3 Фотокаталитическая активность дикарбоксилатов триарилсурьмы

В последнее время много работ посвящено разработке новых материалов на основе металлоорганических соединений, обладающих фотокаталитической активностью. Целью таких исследований является попытка решить проблему загрязнения окружающей среды трудноразлагаемыми органическими соединениями.

В работе [66] изучены фотокаталитические способности дикарбоксилатов трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-2]_2$ и $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-3]_2$ на примере фоторазложения водных растворов красителей МС (метиленовый синий) и МФ (метиловый фиолетовый) в их при-

сутствии. Растворы облучали под УФ-лампой в течение 90 минут. Обнаружено, что сурьмаорганические соединения проявляют фотокаталитические свойства, но их активность по отношению к разложению различных красителей отличается. Так, при разложении МС активность оказалась ниже. Чтобы оценить устойчивость сурьмаорганических комплексов и возможность их регенерации для повторного использования в качестве катализаторов, после каждого цикла исследуемые соединения отделяли центрифугированием, промывали, сушили. Установлено, что фотокаталитическая активность соединений изменялась незначительно после трех циклов. Методом порошковой рентгеновской дифракции была подтверждена неизменность их структуры, что подтверждает устойчивость фотокатализатора в условиях эксперимента.

1.2.4 Противомикробная активность арильных соединений сурьмы(V)

Известно, что соединения сурьмы(V) проявляют противомикробную активность, в частности, являются эффективными при лечении лейшманиоза. Это общее название инфекций, вызываемых внутриклеточно паразитирующими жгутиковыми простейшими рода *Leishmania*, переносчиками которых являются самки moskitov. Известны эффективные сурьмасодержащие препараты, такие как стибоглюконат натрия и меглумин антимонат. Однако лечение данными препаратами подразумевает внутримышечные инъекции в течение 28 дней под строгим медицинским контролем, который необходим в связи с токсичностью соединений сурьмы(III). Механизм действия таких препаратов до сих пор точно не установлен. Предполагается, что внутри клеток паразита происходит восстановление $Sb(V)$ до $Sb(III)$ под действием трипанотиона совместно с его редуктазой.

Изучение противомикробной активности производных $Sb(V)$, содержащих различные лиганды, позволило получить некоторые представления о механизме их действия, а также о влиянии лигандов на биологическую активность. Производные общей формулы $R_3Sb[OC(O)R']_2$ ($R = p\text{-Tol}, Ph, m\text{-Tol}, R' = C_6H_5CH_2, m\text{-MeOC}_6H_4, 3,4,5\text{-(MeO)}_3C_6H_2, o\text{-BrC}_6H_4, n\text{-NH}_2C_3H_6, o\text{-MeOC}_6H_4, m\text{-MeC}_6H_4, CH=CHC_6H_5$) были синтезированы по реакции дигалогенида триарилсурьмы с солью карбоновой кислоты в растворе толуола в атмосфере сухого азота [67].

Соединения были протестированы на активность против *Leishmania major*, также была оценена их токсичность против фибропластов человека, исследовано влияние на выживание и распространение паразитов. Все соединения продемонстрировали высокую биологическую активность, однако большинство из них оказалось токсичными для фибропластов человека при количестве свыше 25 мкм. Лишь 11 соединений показали высокую эффективность, низкую токсичность и широкое терапевтическое окно (диапазон доз между эффективностью и токсичностью). Следует отметить практически полное отсутствие токсичности (*m*-

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OMe})_3$)-3,4,5]2, которое лишь незначительно влияет на фибропласты человека при количестве 100 мкм, в то же время при 0.8 мкм за 48 часов уничтожается до 40 % паразитов.

Интересно, что *пара*-толильные производные сурьмы проявили сильный цитотоксический эффект на фибропласты человека при низких концентрациях. Тем не менее, в диапазоне концентраций 0.048–1.6 мкм они имеют сравнительно высокую цитотоксичность по отношению к лейшмании. Наименее перспективным оказалось соединение (*p*-Tol)₃Sb[OC(O)C₆H₄Br-2]₂.

Далее была изучена активность дикарбоксилатов триарилсурьмы против основных аматиготов Лейшмании (клинически значимая форма паразита) при направленном инфицировании ими макрофагов. Выявлено, что активность зависит как от природы арильного радикала при атоме сурьмы, так и от природы остатка кислоты.

Позже авторами [68] было синтезировано 9 дикарбоксилатов триарилсурьмы и проверена их антилейшманиозная активность и цитотоксичность в отношении фибропластов человека по аналогичной методике. Установлено, что наибольшей активностью обладают производные глицина и дифениламинкарбоновой кислоты. Авторы связывают данное явление с наличием меж- и внутримолекулярных взаимодействий, которые повышают реакционную способность карбоксилатного лиганда и, соответственно, биодоступность (способность препарата усваиваться).

Была изучена фармакодинамика исследуемых соединений, которая заключается во взаимодействии с двумя цистеиновыми, треониновым и гистидиновым фрагментами белка. Однако не ясно до конца, почему одни соединения проявляют лучшую биологическую активность, чем другие и какие структурные особенности обуславливают эффективность того или иного соединения. Очевидно, что полученные результаты закладывают основу для дальнейшего более детального изучения преимущественно производных *мета*- и *пара*-толилсурьмы с варьированием карбоксилатных лигандов с различными заместителями. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение влияния липофильности на биологическую активность противомикробных препаратов путем введения алифатических групп с длинными цепями.

Производные биологически активных кислот (манделиновой, бензиловой, аминоксусной) Ph₃Sb[O(O)CCH(Ph)(OH)]₂ (*R*-,*S*-форма), Ph₃Sb[O(O)CC(Ph)₂(OH)]₂ и Ph₃Sb[O(O)CCH(OH)]₂ были синтезированы авторами [69]. Все четыре комплекса проявили высокую активность при низкой токсичности. Следует отметить, что комплексы висмута аналогичного строения оказались менее перспективными по причине высокой токсичности.

1.2.5 Цитотоксичность и противоопухолевая активность сурьмаорганических соединений

В XX веке проводилось несколько исследований противоопухолевой активности арильных соединений сурьмы(V). Испытывали девять комплексов с аминами общей формулы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{RNH}_2]$, полученных конденсацией дигалогенида трифенилсурьмы с аминами (рисунок 1.1) [70]. Атом сурьмы связан с амином через атом азота аминогруппы.

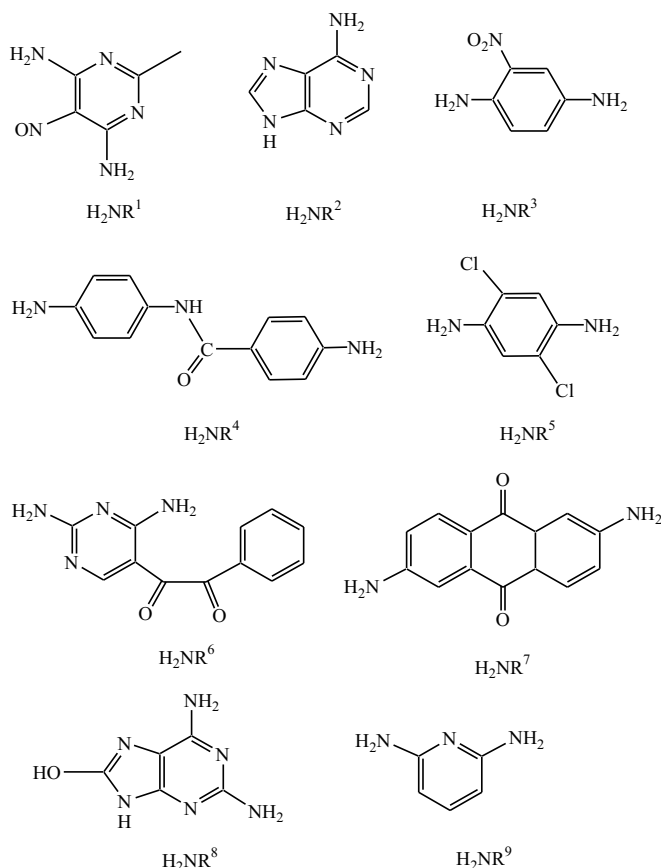


Рисунок 1.1 – Структурные формулы аминов общей формулы H_2NR

Испытания проводились на трех объектах: сублиния почки детеныша сирийского хомяка (ВНК-21), клетки фибропластов мыши (L929) и «бессмертные» клетки HeLa человека. Наибольшую активность показали соединения с лигандами аденина H_2NR^2 и диаминоантрахинона H_2NR^7 . Производное 2,4-диамино-5(3,4-диметоксибензил)пиримидина H_2NR^6 оказалось более эффективным против ВНК-21 по сравнению с другими объектами.

В 1995 году исследована цитотоксичность дикарбоксилатов триарилсурьмы общей формулы $\text{R}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_3\text{OH}-2-\text{Y}-2]_2$, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$, $\text{Y} = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}$. Испытания на нескольких объектах не показали значительных результатов, в связи с чем их дальнейшее изучение не проводилось.

Соединения, содержащие циклическую имидогруппу, имеют очень широкое применение в химии, биохимии и медицине. Помимо использования для защиты аминогруппы в органическом синтезе, известно, что имидогруппа обладает регуляторной, противомикробной и защитной функцией. Производные фталимида используются в качестве антисептиков и противоопухолевых препаратов.

Взаимодействием *N*-гидроксифталимида и *N*-гидроксисукцинимид с дихлоридом трифенилсурьмы в мольном соотношении 2:1 получены ди-*N*-оксифталиимид и ди-*N*-оксисукцинимид трифенилсурьмы (рисунок 1.2) [71].

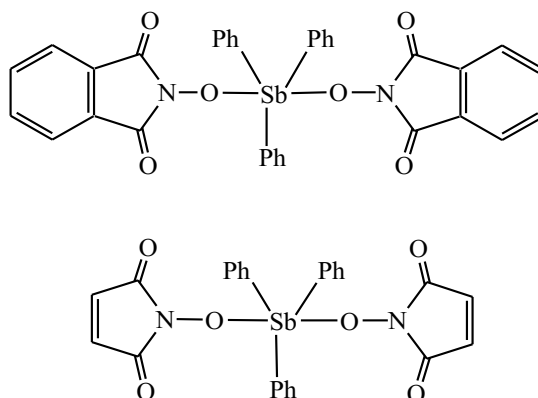


Рисунок 1.2 – Структурные формулы ди-*N*-оксифталимида и ди-*N*-оксисукцинимид трифенилсурьмы

Цитотоксичность производных трифенилсурьмы была исследована на четырех резистентных к цисплатину (известное противоопухолевое средство с формулой *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]) раковых клетках человека: A549 (легочная карцинома), HT-29 (аденокарцинома эпителия толстого кишечника), HT-116 (карцинома прямой кишки человека), HL-60 (острый миелоидный лейкоз). Методом МТТ (колориметрический тест для метаболической активности клеток) обнаружено, что оба соединения проявляют более высокую цитотоксичность *in vitro* по сравнению с цисплатином ко всем клеточным линиям, что, несомненно, делает их перспективными противоопухолевыми препаратами. Также методом флуориметрии были исследованы ДНК-связывающие свойства указанных производных с ДНК тимуса телят. Обнаружено, что эмиссия спектра ДНК уменьшается при увеличении концентрации соединений. При этом производное *N*-гидроксифталимида показало более высокую ДНК-связывающую способность, чем производное *N*-гидроксисукцинимид.

В работе [72] была изучена противоопухолевая активность дихлорида трифенилсурьмы и двух дикарбоксилатов трифенилсурьмы Ph₃Sb[Sal]₂ (Sal – салицил), Ph₃Sb[Asp]₂ (Asp – ацетилсалицил) на раковых клеточных линиях: K562 (хронический миелоидный лейкоз), B16-F10 (клетки высокометастатичной меланомы мыши), а также на здоровых клеточных линиях: L929

(нераковые клетки фибропластов мыши), Melan-A (нераковые меланоциты мышей). Цисплатин был использован в качестве эталона. Оба дикарбоксилата трифенилсурьмы проявили высокую активность в случае всех клеточных линий в течение 72 часов, при этом, в случае B16-F10 их эффективность оказалась наиболее высокой. Следует отметить, что дихлорид трифенилсурьмы также показал эффективность против раковых клеток.

Взаимодействием трифенилсурьмы с салициловой кислотой в эфире в присутствии пероксида водорода получен дисалицилат трифенилсурьмы [73]. Проведена оценка цитотоксичности против раковых клеток MCF-7 и MDA-MB-231 (рак молочной железы) дисалицилата трифенилсурьмы. Также была исследована его токсичность против здоровых фибропластов эмбриона человека MRC-5. Установлено, что дисалицилат трифенилсурьмы проявляет высокую противоопухолевую активность по отношению к каждой из клеточных линий (в 4 раза выше, чем активность цисплатина), при этом эффективность в случае MDA-MB-231 оказалась выше, чем у MCF-7. Кроме того, токсичность по отношению к MRC-5 оказалась в 7 раз ниже, чем у цисплатина. Известно, что одним из показателей эффективности препарата является его возможность связывания с ДНК. Установлено, что остаток карбоновой кислоты образует водородную связь с азотом в составе пурина ДНК, поэтому эффективность данного соединения не вызывает сомнений.

Изучена цитотоксичность комплексов со связью Ag(I)–Sb(III) с салициловой и ацетилсалициловой кислотами $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{R}$ *in vitro* в отношении раковых клеток человека [74]. Комплексы были синтезированы взаимодействием нитрата серебра с трифенилсурьмой и последующим прибавлением органической кислоты в присутствии избытка триэтиламина. Полученные комплексы были предварительно обработаны бромидом цетилтриметиламмония (поверхностно-активным веществом). Полученные мицеллы были исследованы с помощью колориметрического анализа на следующих клетках: MCF-7, MDA-MB-231 (рак молочной железы), MRC-5 (здоровые фибробласты легочной ткани). Исследования показали высокую активность по отношению к раковым клеткам и низкую токсичность по отношению к здоровым. Более того, установлено их сродство по отношению к ДНК тимуса теленка, глутатиону и ферменту липоксигеназе.

Авторами [75] синтезированы ферроценильные производные сурьмы общей формулы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CCHC}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)]_2$ и $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4)]_2$, где $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ реакцией дибромид триарилсурьмы с кислотой при добавлении триэтиламина. С помощью МТТ-метода (колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток), где в качестве индикатора был использован 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид, была оценена цитотоксическая активность соединений по стандартной методике [76]. Испытания были проведены на следующих клеточных линиях: карци-

нома носоглотки человека (KB), гепатоцеллюлярная карцинома человека (Bel-7402), карцинома толстой кишки человека (HCT-8). Противоопухолевая активность оказалась выше у всех восьми соединений по сравнению с активностью дибромид трифенилсурьмы и ранее исследованных соединений, не содержащих ферроценильный фрагмент. Установлена зависимость противоопухолевой активности от природы арильного радикала: соединения, где $Ar = 4-ClC_6H_4$, $4-FC_6H_4$, проявляли более высокую активность, чем остальные. Следует также отметить, что соединение $(4-ClC_6H_4)_3Sb[O(O)CCHC_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)]_2$ более эффективно против клеточной линии HCT-8, чем цисплатин.

В работе [77] описывается синтез и исследование биологической активности сурьмоорганических производных деметилированного *N*-гидроксидегидроксикантаридина и *N*-гидроксикантаридина. Соединения общей формулы Ar_3SbX_2 и Ar_4SbX , где $Ar = C_6H_5$, $4-CH_3C_6H_4$, $3-CH_3C_6H_4$, $2-CH_3C_6H_4$, $4-ClC_6H_4$, $4-FC_6H_4$, были синтезированы по реакции между дибромидом/бромидом три/тетраарилсурьмы соответственно и производными кантаридина, которые реагируют по оксиматной группе. Противоопухолевая активность соединений была исследована на шести клеточных линиях: HL-60 (острый миелоидный лейкоз), PC-3MIE8 (карцинома простаты), BGC-823 (желудочная карцинома), MDA-MB-435 (карцинома молочной железы), Bel-7402 (печеночно-клеточная карцинома), «бессмертные» клетки HeLa человека. В результате исследований установлено, что тетраарильные производные более эффективны против всех клеточных линий по сравнению с триарильными. Также установлено, что соединения с $Ar = 4-ClC_6H_4$ обладают большей активностью по сравнению с остальными исследуемыми соединениями.

Такая же закономерность была обнаружена авторами [78], которые синтезировали соединения состава $Ar_4Sb[O(O)CCHR^2CHR^1GePh_3]$ и $Ar_3Sb[O(O)CCH(CH_3)CH_2GePh_3]_2$, где $Ar = 4-ClC_6H_4$, $3-CH_3C_6H_4$, Ph и исследовали их противораковую активность на HL-60 (острый миелоидный лейкоз), EJ (карцинома мочевого пузыря), Skov3 (аденокарцинома яичника), Hela («бессмертные» клетки), BGC-823 (рак желудка). Наибольшую активность проявили соединения, в составе которых был $4-ClC_6H_4$ радикал при атоме сурьмы.

В работе [79] описывается синтез и исследование противоопухолевой активности ряда производных арилгидроксамовых кислот (LH) общей формулы $[Ar_3SbL_2]^- [HNEt_3]^+$, где $Ar = C_6H_5$, $4-CH_3C_6H_4$, $3-CH_3C_6H_4$, $4-ClC_6H_4$, $4-FC_6H_4$. Противораковая активность была исследована на клеточных линиях HL-60 и BGC-823. Установлена взаимосвязь между эффективностью соединения и природой кислоты (производные кислоты, содержащей в фенильном кольце аминогруппу, оказались более эффективными по сравнению с производными незамещенной кислоты), а также природой радикала, связанного с атомом сурьмы (соединения с радикалом $4-ClC_6H_4$ оказались наиболее эффективными против BGC-823).

Авторы [80] синтезировали ряд дикарбоксилатов триарилсурьмы общей формулы $R^2_3Sb[O(O)CR^1]_2$, где R^1 – ($\pm$) 2-феноксипропиоловая кислота, R^2 – Ph, 4-FC₆H₄, 3-FC₆H₄, 3,4,5-F₃C₆H₄. Биологическая активность соединений была исследована на клеточных линиях A549, HCT-116, Caco-2 (рак толстой кишки) и HL-60 и установлено, что все они биологически активны, но наилучшие результаты получены для 3- и 4-фторфенильных производных сурьмы.

1.2.6 Арильные соединения сурьмы как анион-связующие агенты и сенсоры

Соединения, содержащие катионы $[Ph_4Sb]^+$ с 1954 года известны как связующие агенты при захвате фторид-аниона в двухфазной системе H₂O/CCl₄, способные извлечь его из водной фазы [81–83]. Однако исследования по установлению возможности применения сурьмаорганических соединений для обнаружения фтора возобновлены лишь в последнем десятилетии. В 2011 году Gabbaï и его коллеги синтезировали боранстибониевые соединения, являющиеся бидентатными кислотам Льюиса и обнаружили, что они имеют более высокое сродство к ионам фтора, чем боранфосфониевые (схема 1.50) [84].

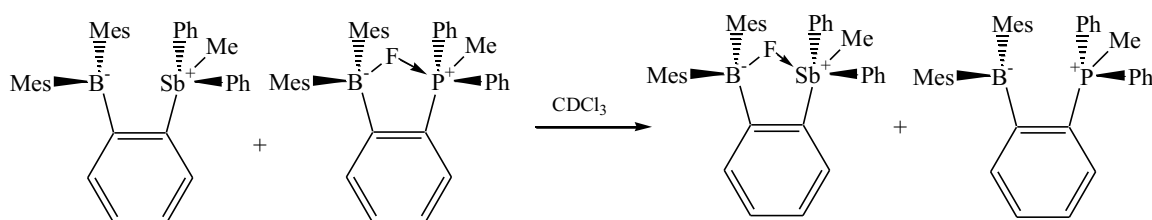


Схема 1.50 Конкурирующее анионное связывание между боранстибониевым и боранфосфониевым соединениями

В более позднем исследовании также показана связывающая способность боранстибониевых соединений с цианид- и азид-ионами. Взаимодействие ционагреппы с атомом сурьмы ограничено в связи с ее слабыми координационными свойствами [85]. Азид-анион связан с атомом сурьмы через терминальный азот в B–N–Sb-мотиве (рисунок 1.3). Эти предварительные результаты продемонстрировали возможность применения сурьмаорганических соединений в качестве связующих материалов для фторид-, цианид- и азид-анионов.

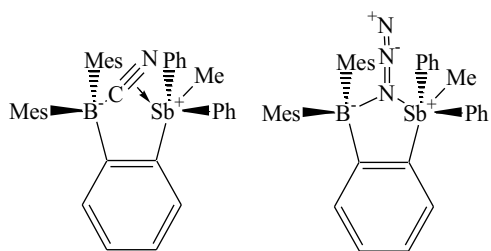


Рисунок 1.3 – Связывание боранстибониевого иона с цианид- и азид-анионом

Gabbaï и его коллеги занимались дальнейшим изучением связующей способности атома сурьмы с фторид-анионами в гетерометаллической системе M–Sb(V), где M – металл [86]. В T-образном комплексе сурьмы с золотом связь Sb–Au сильно поляризована по отношению к золоту, что может быть связано с электроноизбыточностью последнего в противоположность к электронодефицитности сурьмы. Этот комплекс инертен по отношению к анионам I^- , Br^- , Cl^- , но добавление F^- в составе третбутиламмонийфторида (TBAF) приводит к образованию нового комплекса [87]. Эта структура может быть охарактеризована как аурированный антимолат-анион или фторстиботат, стабилизированный ауриат-анионом (схема 1.51).

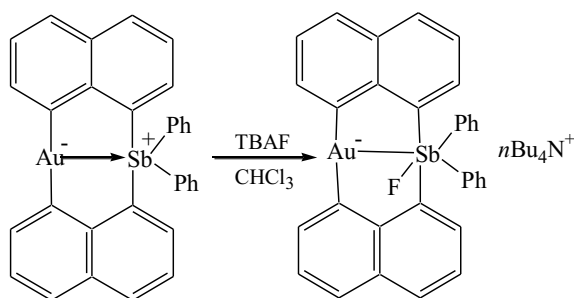


Схема 1.51

В аналогичном ртуть-стиборанильном комплексе более «тяжелые» галогениды (хлор, бром, йод) координируются на атом ртути, в то время как фторид-анион связывается преимущественно с атомом сурьмы. Таким образом, оба комплекса иллюстрируют преимущественное связывание фторид-анионов с атомом сурьмы.

Свойство кислот Льюиса сурьмаорганических лигандов в координационной сфере было дополнительно изучено на комплексах переходных металлов, в состав которых входят мультидентатные фосфин-стибиновые лиганды [88]. Было обнаружено, что сурьмасодержащий фрагмент, координированный атомом металла, может иметь двойственные свойства, то есть быть как окислителем, так и восстановителем [89]. Более того, лиганды, в состав которых входит Sb(III), также могут участвовать в координации путем вторичного анионного связывания через низшие занятые σ^* -орбитали Sb–X или Sb–M (схема 1.52) [88].

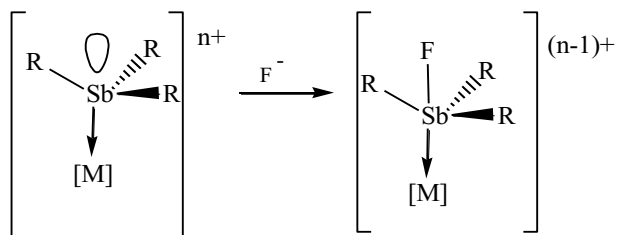


Схема 1.52

В стибин-палладиевом комплексе связывание фтора в растворе сопровождается отчетливым изменением окраски от светло-желтой до темно-оранжевой (схема 1.53) [90].

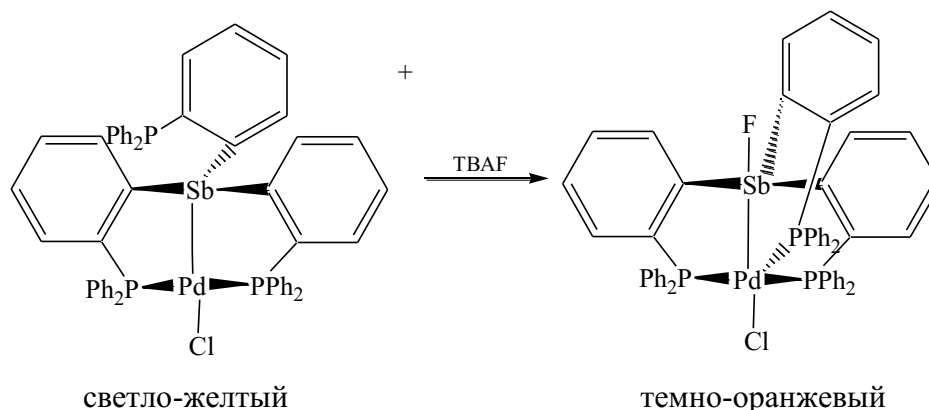


Схема 1.53

Кристаллографические исследования выявили колориметрическую природу данного явления: в комплексе стибинный фрагмент и два фосфиновых координируют на атом платины, который имеет координацию плоского квадрата, в то время как третья фосфиновая группа не координирована. Однако связь фторид-иона с сурьмой вызывает координацию третьей фосфиновой группы с образованием нового окрашенного комплекса, а также изменение геометрии атома сурьмы с плоского квадрата на тригональную бипирамиду, что сопровождается появлением новых полос поглощения в УФ спектре от 400 до 650 нм. Таким образом, полученный комплекс может служить колориметрическим детектором при обнаружении фторид-ионов в водном растворе двухфазной системы. Например, при концентрации фторид-ионов 4 м.д. в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ появляется видимое изменение цвета. Более того, данный комплекс подходит также и для обнаружения анионов Cl^- , Br^- , CH_3COO^- , NO_3^- , H_2PO_4^- .

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что систематического изучения реакций триарилсурьмы и пентаарилсурьмы с полифункциональными соединениями не проводилось. Опубликованные единичные примеры свидетельствуют о том, что реакции могут протекать как по одной (наиболее активной) функциональной группе, так и по двум группам одновременно, при этом образуются биядерные, полиядерные, циклические продукты, в которых лиганды выполняют различные структурные функции, что, безусловно, представляет интерес с фундаментальной точки зрения.

Обращают на себя внимание работы, посвященные сурьмаорганическим производным с биологически активными органическими лигандами, которые демонстрируют новый спектр практически значимых свойств.

ГЛАВА 2

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТААРИЛСУРЬМЫ И ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

2.1 Реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами

Несмотря на то, что реакции окислительного присоединения триарилных соединений сурьмы изучены достаточно хорошо, существуют отдельные реагенты, поведение которых в таких реакциях практически не исследовано. К ним относятся органические соединения с функциональными группами, содержащими атомы водорода с различной подвижностью.

Нами изучены реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами. Исходными соединениями являлись трифенил-, три(*мета*-толил)-, три(*пара*-толил)- и *трис*(5-бром-2-метокси)фенилсурьма и 2,3-, 2,6- и 3,4-дигидроксibenзойные кислоты.

Установлено, что 2,3- и 2,6- дигидроксibenзойные кислоты в реакциях с трифенил-, три(*мета*-толил)- и три(*пара*-толил)сурьмой в диэтиловом эфире в присутствии пероксида водорода проявляют себя как монофункциональные соединения: в реакции участвует только карбоксильная группа, при этом гидроксильные группы остаются инертными (схема 2.1) [91]. Продуктами реакции являются дикарбоксилаты триарилсурьмы.

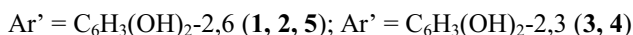
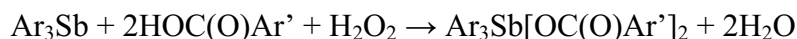


Схема 2.1

Полученные соединения представляли собой бесцветные (**1–3**), коричневые (**4**) и красные (**5**) кристаллы, устойчивые на воздухе, растворимые в бензоле, толуоле, этиловом и изопропиловом спирте. Выходы полученных соединений составляли больше 70 %. Соединения **1–3** кристаллизовались непосредственно из диэтилового эфира. Соединение **4** при перекристаллизации из ацетонитрила было выделено в форме сольвата, соединение **5** перекристаллизовывали из смеси толуол-ацетонитрил. Температуры плавления и выходы синтезированных соединений приведены в экспериментальной части.

Следует отметить, что строение продуктов реакций 2.1 не зависело от мольного соотношения реагентов (1:2:1 или 1:1:1).

Теоретически реакция трифенилсурьмы с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой может протекать с образованием замещенного пирокатехолата по схеме 2.2:

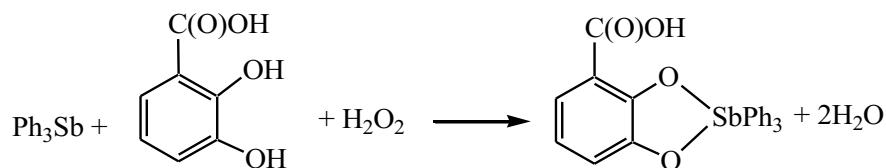


Схема 2.2

Однако, согласно расчетам методом DFT (теория функционала плотности), энергия образования *бис*(2,3-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы составляет -70.2 ккал/моль, в то время как аналогичное значение для пирокатехолата равно -51.1 ккал/моль. Можно предположить, что образование 2,3-дигидроксibenзоата трифенилсурьмы термодинамически более выгодно по причине сохранения в его молекуле системы водородных связей $\text{C}=\text{O} \cdots \text{O}-\text{H}$, как и в структуре 2,3-дигидроксibenзойной кислоты, которая разрушилась бы при образовании пирокатехолата и сохраняется в 2,3-дигидроксibenзоате трифенилсурьмы.

Инертность *орто*-гидроксильных групп также наблюдается при образовании *бис*(2-гидроксibenзоата) и *бис*(5-бром-2-гидроксibenзоата) трифенилсурьмы [12, 51].

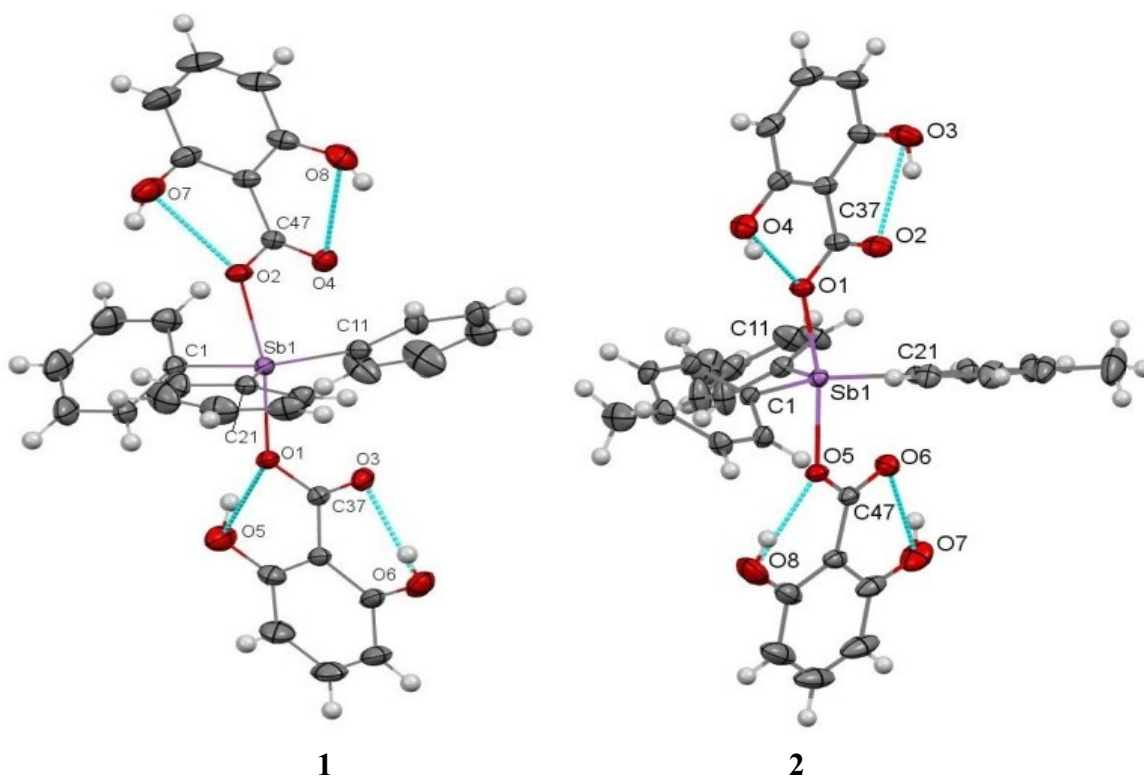
В ИК-спектрах соединений **1–5** полосы поглощения карбонильных групп (1636 , 1643 , 1659 , 1655 , 1646 cm^{-1} соответственно) смещены в более низкочастотную область по сравнению с ИК-спектрами исходных кислот (1674 и 1682 cm^{-1} в 2,6- и 2,3-дигидроксibenзойной кислоте соответственно). Кроме того, в спектрах исследуемых соединений присутствует интенсивная полоса поглощения при 479 , 482 , 480 , 482 и 484 cm^{-1} (в **1–5** соответственно), которая относится к колебаниям связей $\text{Sb}-\text{C}$ [92]. Полосы поглощения при 419 , 422 , 430 , 417 и 428 cm^{-1} соответственно характеризуют колебания связей $\text{Sb}-\text{O}$ [93].

Согласно данным РСА, атомы сурьмы в соединениях **1–5** (в кристалле **4** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул *a* и *b*, геометрические параметры которых мало различаются, поэтому в тексте будут приведены характеристики только молекулы *a*) имеют тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях и арильными кольцами в экваториальных (рисунки 2.1, 2.2, 2.3). О малом искажении координационного полиэдра сурьмы можно судить по незначительному выходу атома сурьмы из экваториальной плоскости [C_3] (0.022 в **1**, 0.01 в **2**, 0.018 в **3**, 0.021 в **4a** и 0.005 Å в **5**) и суммам углов в экваториальных плоскостях, которые близки к 360° . Основные геометрические параметры соединений **1–5** приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные геометрические параметры молекул соединений **1–5**

№	угол OSbO, град	сумма углов CSbC, град	d(Sb–C), Å	d(Sb–O), Å
1	165.97(11)	359.97(2)	2.092(4)–2.106(4)	2.141(3), 2.120(3)
2	166.07(6)	360	2.086(1)–2.094(2)	2.137(9), 2.141(2)
3	170.96(11)	359.98(2)	2.102(4)–2.107(4)	2.119(3), 2.108(3)
4	170.14(13)	360	2.097(6)–2.099(5)	2.145(4), 2.115(4)
5	170.6(2)	360	2.082(8)–2.122(8)	2.137(5), 2.143(6)

Аксиальные углы OSbO в **1–5** отличны от 180°. При сравнении длин связей Sb–C не наблюдается какой-либо закономерности между их длиной и природой арильного радикала или карбоксилатного лиганда. Однако, можно отметить некоторое увеличение среднего значения связи Sb–O в толильных производных (**2**, **4**, **5**) по сравнению с фенильными аналогами (**1**, **3**). Аналогичное удлинение связей Sb–O в дикарбоксилатах три(*пара*-толил)сурьмы по сравнению с фенильными производными наблюдается в диацетатах [94], дифураинатах [95], бис(метилкарборанилкарбоксилатах) [96] триарилсурьмы.

Рисунок 2.1 – Молекулярные структуры соединений **1** и **2**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **1**: Sb(1)–O(1) 2.141(3), Sb(1)–O(2) 2.120(3), Sb(1)–C(1) 2.106(4), Sb(1)–C(21) 2.092(4), Sb(1)–C(11) 2.099(4); O(1)Sb(1)O(2) 165.97(11), C(21)Sb(1)C(1) 115.63(16), C(21)Sb(1)C(11) 129.45(16), C(11)Sb(1)C(1) 114.89(17); в **2**: Sb(1)–O(1) 2.1379(15), Sb(1)–O(5) 2.1412(15), Sb(1)–C(1) 2.0905(18), Sb(1)–C(21) 2.0940(19), Sb(1)–C(11) 2.086(2); O(1)Sb(1)O(5) 166.07(6), C(21)Sb(1)C(1) 116.11(8), C(21)Sb(1)C(11) 128.01(8), C(11)Sb(1)C(1) 115.88(7).

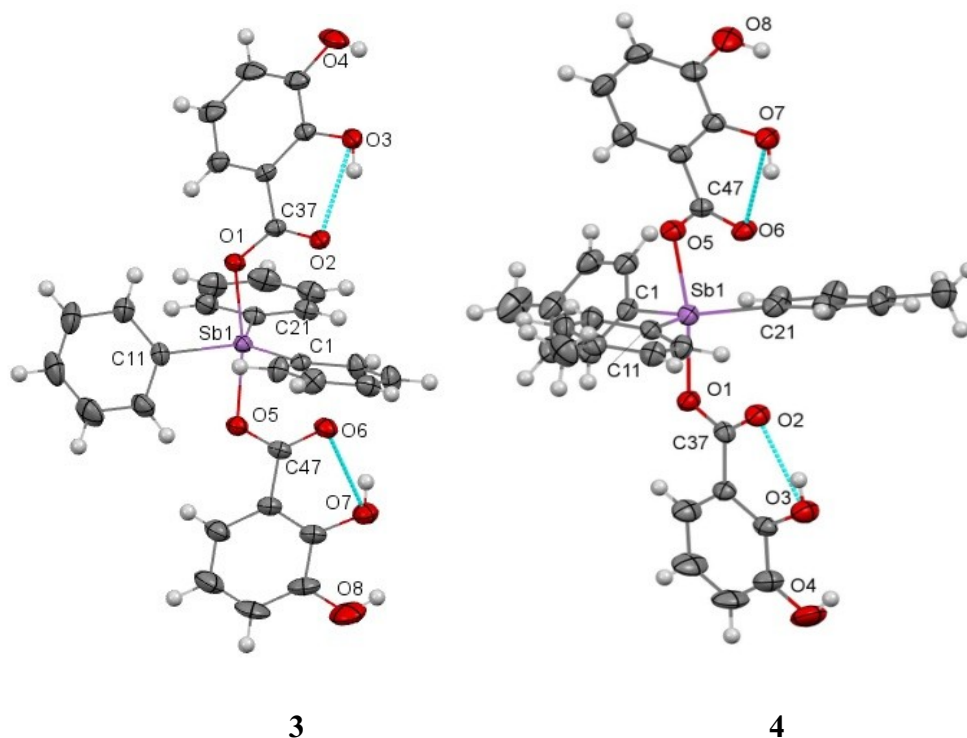


Рисунок 2.2 – Молекулярные структуры соединений **3** и **4** (в **4** молекула **б** и сольватная молекула ацетонитрила не показаны).

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **3**: Sb(1)–O(1) 2.119(3), Sb(1)–O(5) 2.108(3), Sb(1)–C(1) 2.102(4), Sb(1)–C(21) 2.107(4), Sb(1)–C(11) 2.105(4); O(1)Sb(1)O(5) 170.96(11), C(21)Sb(1)C(1) 131.20(15), C(21)Sb(1)C(11) 117.49(16), C(11)Sb(1)C(1) 111.29(16); в **4**: Sb(1)–O(1) 2.145(4), Sb(1)–O(5) 2.115(4), Sb(1)–C(1) 2.099(5), Sb(1)–C(21) 2.097(6), Sb(1)–C(11) 2.098(6); O(1)Sb(1)O(5) 170.14(13), C(21)Sb(1)C(1) 110.5(2), C(21)Sb(1)C(11) 135.4(2), C(11)Sb(1)C(1) 114.1(2).

Внутримолекулярные расстояния Sb...O с карбонильным атомом кислорода равны 3.116(4), 3.187(3) Å (**1**), 3.255(2), 3.090(2) Å (**2**) 3.129(4), 3.137(4) Å (**3**), 3.040(3), 3.101(4) Å (**4a**), 2.900(3), 3.017(4) Å (**5**), что свидетельствует о выраженной асимметрии координации карбоксилатных лигандов. Асимметрия координации лигандов согласуется с наличием в карбоксильных группах одинарных (C–O) и двойных (C=O) связей (1.314(4), 1.316(4) и 1.229(4), 1.234(5) Å (**1**), 1.308(2), 1.316(2) и 1.229(3), 1.230(3) Å (**2**), 1.294(5), 1.287(5) и 1.231(5), 1.234(5) Å (**3**), 1.276(6), 1.303(6) и 1.239(6), 1.243(6) Å (**4a**), 1.306(9), 1.318(8) и 1.234(8) и 1.227(8) Å (**5**)), которые значительно различаются. Отметим, что в некоторых дикарбоксилатах триарилсурьмы расстояния Sb...O=C существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (3.58 Å [97]) и не превышают 2.90 Å, например, в хлорфенилацетатах [98], дифторметилбензоатах [99, 100] и германилпропионатах триарилсурьмы [78].

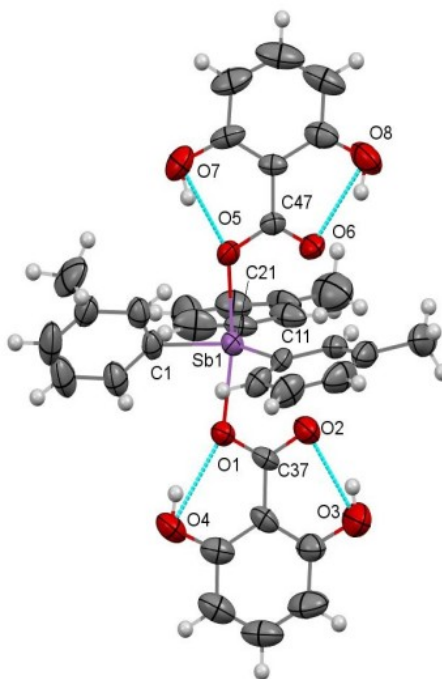


Рисунок 2.3 – Молекулярная структура соединения **5**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **5**: Sb(1)–O(1) 2.137(5), Sb(1)–O(5) 2.143(6), Sb(1)–C(1) 2.122(8), Sb(1)–C(21) 2.094(9), Sb(1)–C(11) 2.082(8); O(1)Sb(1)O(5) 170.6(2), C(21)Sb(1)C(1) 112.5(4), C(21)Sb(1)C(11) 137.5(4), C(11)Sb(1)C(1) 110.1(3).

В молекулах **1**, **2** и **5** имеются по две внутримолекулярные водородные связи между гидроксильными группами и атомами кислорода карбоксильной группы с параметрами: связи O–H 0.82–0.88 (**1**), 0.71–0.82 (**2**), 0.82–0.91 (**5**) Å, расстояния O···H 1.89–2.32 (**1**), 1.83–1.92 Å (**2**), 1.72–1.85 (**5**) Å, O···O 2.54(8)–2.58(9) Å (**1**), 2.54(9)–2.59(3) Å (**2**), 2.54(1)–2.58(2) (**5**). В молекулах **2** и **4a** присутствует по одной внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной группой и карбонильным атомом кислорода с параметрами: O–H 0.82 Å (**3** и **4a**) расстояния O···H 1.82–1.95 и 1.88, 1.82 Å, O···O 2.54(1)–2.63(4) Å (**3**, **4a**) углы O–H–O 147°, 146° (**3**) 140°, 146° (**4a**).

Посредством межмолекулярных водородных связей в кристаллах **1**, **3**, **4** формируются димеры (рисунок 2.4). В молекулах **2** и **5** образование подобных димеров не наблюдается.

Сольватная молекула ацетонитрила в структуре **4** не принимает участия в формировании внутри- и межмолекулярных водородных связей.

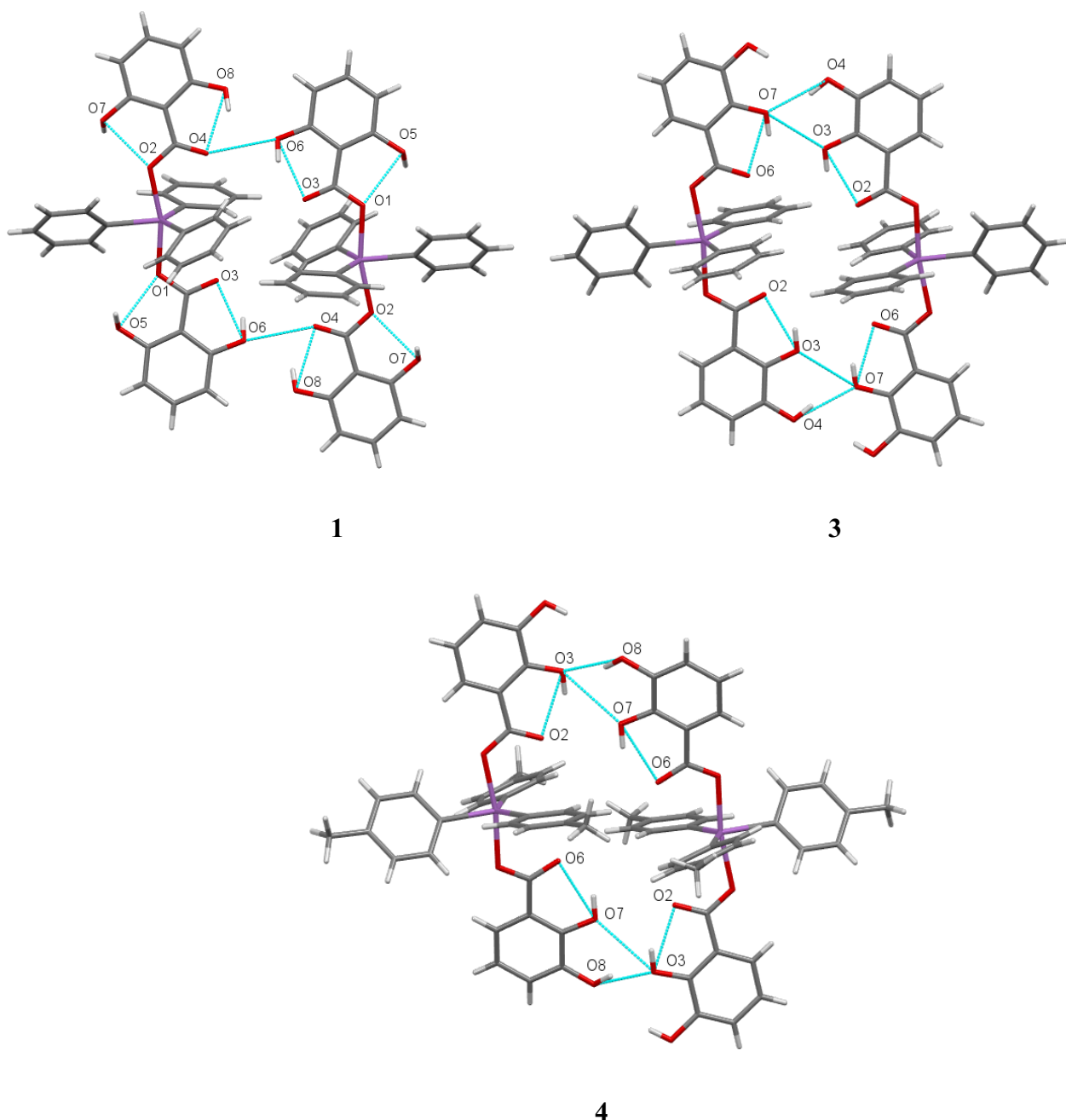


Рисунок 2.4 – Внутри- и межмолекулярные водородные связи в соединениях **1**, **3** и **4**

При взаимодействии *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,6-дигидроксibenзойной кислотой вместо ожидаемого дикарбоксилата триарилсурьмы было получено биядерное сурьмаорганическое соединение – μ_2 -оксо-бис[(2,6-дигидроксibenзоато)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма] (**6**) – с мостиковым атомом кислорода, выделенное из реакционной смеси после перекристаллизации из ацетонитрила в форме сольвата. Возможная причина образования продукта иного строения – стерические затруднения, создаваемые заместителями в арильных радикалах. Реакция протекает по схеме 2.3:

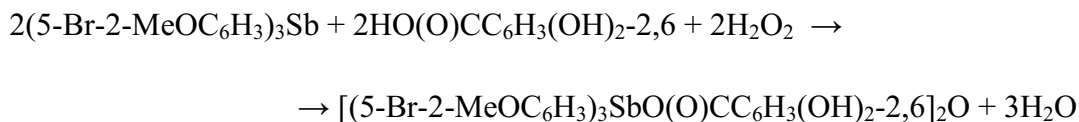
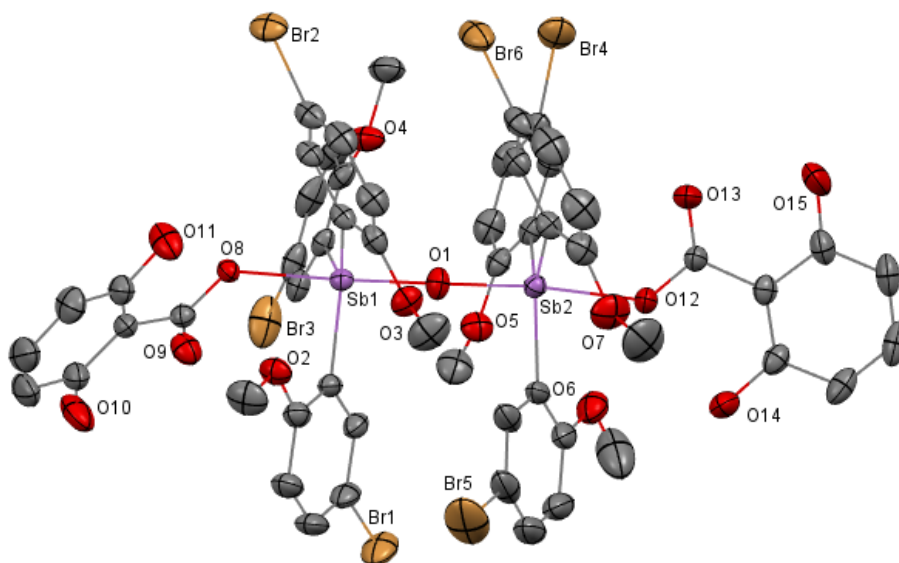


Схема 2.3

В ИК-спектре соединения **6** имеется интенсивная полоса поглощения связей Sb–O (471 см^{-1}) и полоса поглощения связей Sb–C (488 см^{-1}). Полоса, характеризующая колебания карбонильной группы C=O (1644 см^{-1}), смещена в область низких частот по сравнению с аналогичной полосой, наблюдаемой в спектре 2,6-дигидроксibenзойной кислоты (1674 см^{-1}).

В молекуле **6** (рисунок 2.5) угол Sb(1)O(1)Sb(2) составляет $178.1(2)^\circ$, экваториальные углы CSb(1,2)C лежат в диапазонах $113.4(2)^\circ$ – $122.8(2)^\circ$, $113.7(2)^\circ$ – $126.0(2)^\circ$, при этом их суммы незначительно отличаются от теоретического значения ($357.7(2)^\circ$, $359.6(2)^\circ$). Аксиальные углы O_TSb(1,2)O_M составляют $177.27(15)^\circ$ и $173.77(16)^\circ$. Валентные углы O_TSb(1,2)C незначительно отличаются от 90° ($81.31(16)^\circ$ – $87.69(18)^\circ$ и $81.81(19)^\circ$ – $91.51(18)^\circ$). Расстояния Sb(1,2)–C варьируют в интервалах $2.101(5)$ – $2.106(5)$, $2.100(5)$ – $2.104(5)$ Å. Длины связей Sb(1,2)–O(1) ($1.925(4)$ и $1.936(4)$ Å) значительно короче связей Sb(1,2)–O_T, которые составляют $2.263(4)$ и $2.214(4)$ Å.

Рисунок 2.5 – Молекулярная структура соединения **6** (атомы водорода не показаны)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **6**: Sb(1)–O(1) $1.925(4)$, Sb(2)–O(1) $1.936(4)$, Sb(1)–O(8) $2.263(4)$, Sb(2)–O(12) $2.214(4)$, Sb(1)–C(1) $2.101(5)$, Sb(1)–C(11) $2.106(5)$, Sb(1)–C(21) $2.102(5)$, Sb(2)–C(41) $2.104(5)$, Sb(2)–C(51) $2.103(5)$, Sb(2)–C(61) $2.100(5)$; Sb(1)O(1)Sb(2) $178.1(2)$, O(1)Sb(1)O(8) $177.27(15)$, C(21)Sb(1)C(11) $122.8(2)$, C(1)Sb(1)C(21) $113.4(2)$, C(1)Sb(1)C(11) $121.5(2)$, O(1)Sb(2)O(12) $173.77(16)$, C(61)Sb(2)C(41) $113.7(2)$, C(61)Sb(2)C(51) $119.9(2)$, C(51)Sb(2)C(41) $126.0(2)$.

Отметим, что в ранее синтезированном соединении μ_2 -оксобис[(трифторацетато)трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы]) длины связей Sb–O_M составляют 1.919(10), 1.932(10) Å, Sb(1,2)–O_T – 2.135(12), 2.234(12) Å [101], что сопоставимо с аналогичными связями в **6**.

В молекуле **6** имеются внутримолекулярные водородные связи между свободными гидроксильными группами и атомами кислорода карбоксильных групп с параметрами: расстояния O–H 0.82 Å, O $\cdots$ H 1.82–1.89 Å, O $\cdots$ O 2.54(9)–2.57(5) Å, углы ОНО 138°–147°.

3,4-Дигидроксibenзойная кислота в реакции с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода независимо от мольного соотношения (1:1:1 или 1:2:1) в растворе диэтилового эфира реагирует как дигидроксibenзол. Продуктом реакции является тетраядерный макроцикл *тетракис*(μ_2 -4-карбоксипирокатехолато-О,О'О'')-*тетракис*[трифенилсурьмы(V)] (**7**) [102] (схема 2.4).

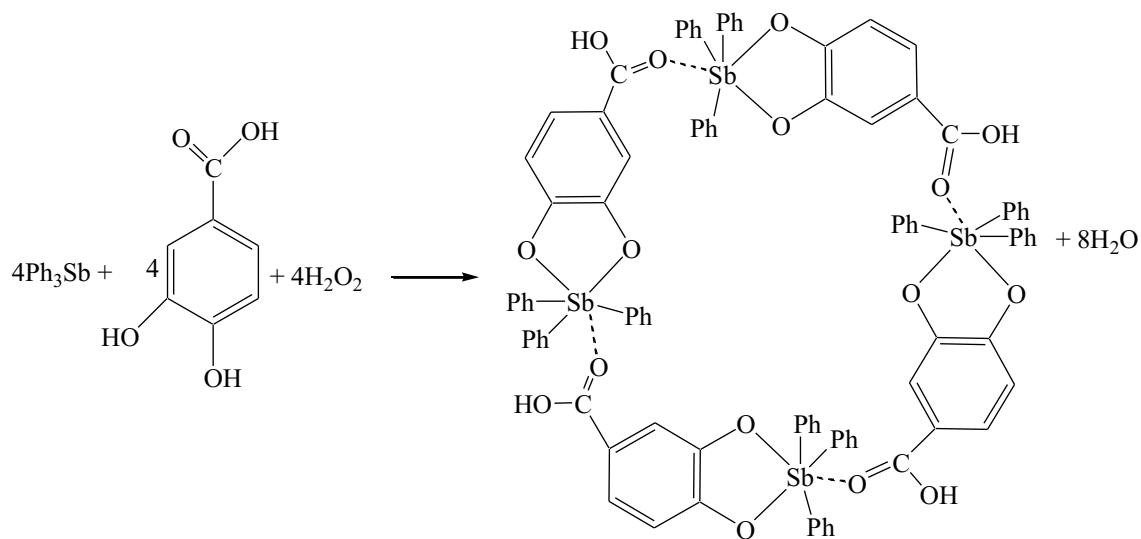


Схема 2.4

В макроцикле **7** лиганд связан с атомом сурьмы двумя гидроксильными атомами кислорода, образуя хелатный цикл, а на соседний атом сурьмы координируют атомом кислорода карбоксильной группы.

Можно предположить возможность образования других продуктов взаимодействия трифенилсурьмы с 3,4-дигидроксibenзойной кислотой, например, мономерного соединения 4-карбоксипирокатехолато-О,О'-трифенилсурьмы(V) по схеме 2.5:

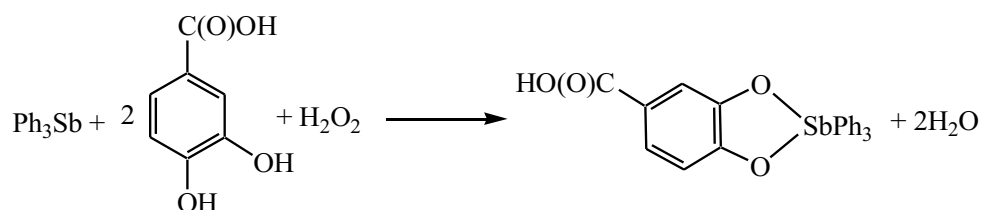


Схема 2.5

или *бис*(3,4-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы по схеме 2.6:

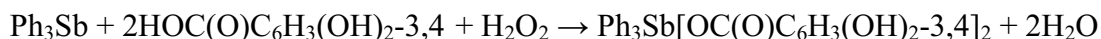


Схема 2.6

Согласно DFT-расчетам, энергии образования мономера (схема 2.5) и *бис*(3,4-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы очень близки (–58.6 и –56.8 ккал/моль соответственно). При этом образование макроцикла **7** является более энергетически выгодным (–71.8 ккал/моль), поскольку при тетрамеризации 4-карбоксипирокатехолата-О,О'-трифенилсурьмы(V) формируются сразу две связи – водородная и координационная $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$, что обеспечивает существенное понижение энергии ($\Delta E=13$ ккал/моль).

Следует отметить, что с соединениями других металлов (семихинонные комплексы свинца(II), оксид молибдена(II), бипиридиламиновые и фенольные комплексы никеля(II), цинка и кадмия(II)) 3,4-дигидроксibenзойная кислота также реагирует как дигидроксibenзол [103–105].

В ИК-спектре соединения **7** присутствуют интенсивная полоса поглощения связей $\text{Sb}-\text{O}$ (457 см^{-1}) и полоса поглощения средней интенсивности связей $\text{Sb}-\text{C}$ (481 см^{-1}). Интенсивная полоса, характеризующая колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ (1641 см^{-1}), смещена в область низких частот по сравнению с аналогичной полосой, наблюдаемой в спектре 3,4-дигидроксibenзойной кислоты (1670 см^{-1}).

По данным PCA, атомы $\text{Sb}(1-4)$ имеют искаженную октаэдрическую координацию с окружением $[\text{O}_3\text{C}_3]$ (рисунок 2.6). *Транс*-углы $\text{O}(1)\text{Sb}(1)\text{C}(11)$, $\text{O}(5)\text{Sb}(2)\text{C}(61)$, $\text{O}(9)\text{Sb}(3)\text{C}(81)$, $\text{O}(13)\text{Sb}(4)\text{C}(131)$ ($174.41(11)^\circ$, $171.78(12)^\circ$, $174.38(11)^\circ$, $171.72(12)^\circ$ соответственно) немногим меньше теоретического значения, в то время, как *транс*-углы OSbC , где O – атом кислорода гидроксильной группы, составляют $154.87(12)^\circ$ – $159.94(13)^\circ$. Мостиковые лиганды имеют практически плоское строение (выходы атомов кислорода и углерода из средней плоскости $[\text{O}_4\text{C}_7]$ не превышают $0.100 \text{ \AA}$). Пятичленные металлоциклы $[\text{SbO}_2\text{C}_2]$ имеют небольшой перегиб по диагонали $\text{O}-\text{O}$. Связи $\text{Sb}-\text{C}$ ($2.125(4)$ – $2.143(4) \text{ \AA}$) длинее, чем обычно наблюдаемые в карбоксилатах трифенилсурьмы [106], что можно объяснить повышением координационного числа

атома металла до 6. Длины связей Sb–O в металлоциклах отличаются друг от друга (2.023(2)–2.117(2) Å) и соизмеримы с аналогичными значениями в катехолатных комплексах сурьмы [23, 31, 107].

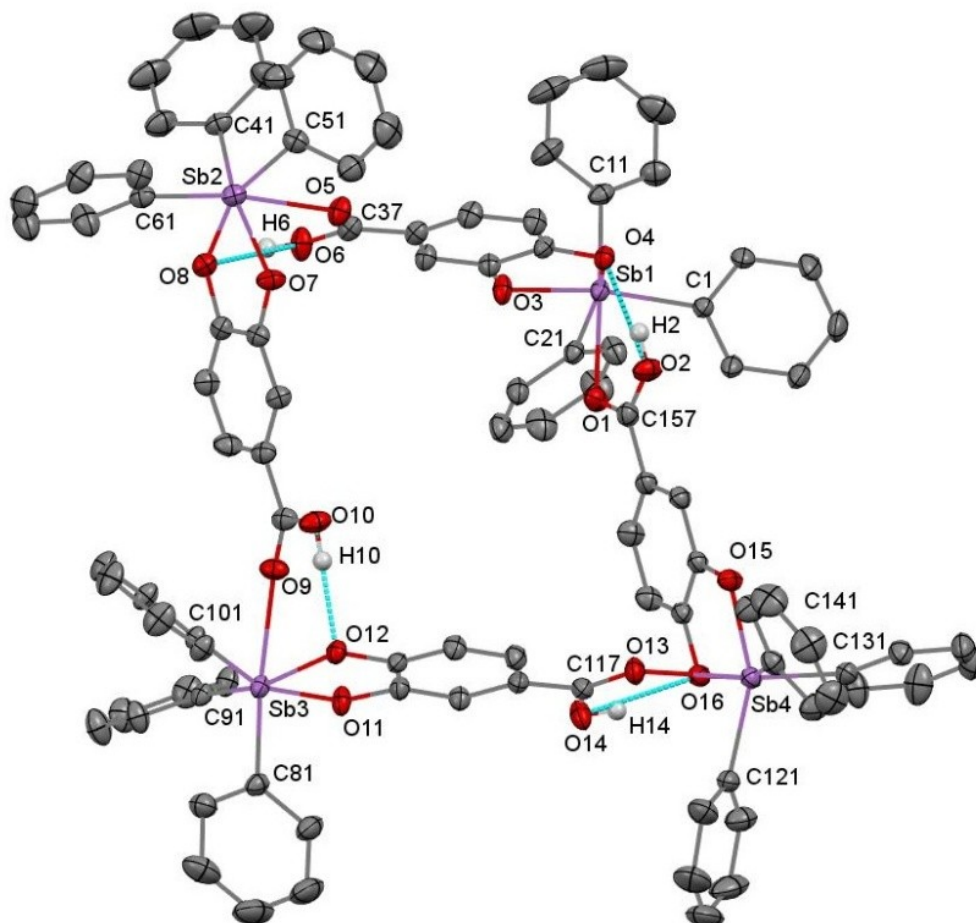


Рисунок 2.6 – Молекулярная структура соединения **7** (атомы водорода не показаны)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **7**: Sb(1)–O(3) 2.033(2), Sb(1)–O(1) 2.536(3), Sb(1)–O(4) 2.117(2), Sb(1)–C(21) 2.126(3), Sb(1)–C(1) 2.128(3), Sb(1)–C(11) 2.132(4), Sb(2)–O(5) 2.488(3), Sb(2)–O(7) 2.024(2), Sb(2)–O(8) 2.108(2), Sb(2)–C(51) 2.127(4), Sb(2)–C(61) 2.128(4), Sb(2)–C(41) 2.143(4), Sb(3)–O(9) 2.533(3), Sb(3)–O(11) 2.031(2), Sb(3)–O(12) 2.115(2), Sb(3)–C(91) 2.127(3), Sb(3)–C(81) 2.132(4), Sb(3)–C(101) 2.131(3), Sb(4)–O(13) 2.487(3), Sb(4)–O(16) 2.111(2), Sb(4)–O(15) 2.023(2), Sb(4)–C(131) 2.125(4), Sb(4)–C(141) 2.129(4), Sb(4)–C(121) 2.136(4); C(11)Sb(1)O(1) 174.41(11), C(61)Sb(2)O(5) 171.78(12), C(81)Sb(3)O(9) 174.38(11), C(131)Sb(4)O(13) 171.72(12), O(3)Sb(1)C(1) 157.77(12), O(4)Sb(1)C(21) 157.63(12), O(7)Sb(2)C(41) 154.92(12), O(8)Sb(2)C(51) 159.92(12), O(11)Sb(3)C(101) 157.68(12), O(12)Sb(3)C(91) 157.58(12), O(16)Sb(4)C(141) 159.96(12), O(15)Sb(4)C(121) 154.87(12).

Расстояния между атомами сурьмы и карбонильными атомами кислорода Sb(1)⋯O(1), Sb(2)⋯O(5), Sb(3)⋯O(9), Sb(4)⋯O(13), равные 2.536(3), 2.490(3), 2.533(3), 2.489(3) Å соответственно, значительно превышают сумму ковалентных радиусов сурьмы и кислорода (2.05 Å

[108]), что позволяет рассматривать данную связь как координационную. В макроциклах, описанных в работе [38], расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ составляет 2.37(1) Å.

Двойные связи в карбонильной группе $\text{O}(1)-\text{C}(157)$, $\text{O}(5)-\text{C}(37)$, $\text{O}(9)-\text{C}(77)$, $\text{O}(13)-\text{C}(117)$ (1.234(6)–1.239(3) Å) значительно короче одинарных связей $\text{O}(2)-\text{C}(157)$, $\text{O}(6)-\text{C}(37)$, $\text{O}(10)-\text{C}(77)$, $\text{O}(14)-\text{C}(117)$ (1.319(5)–1.328(5) Å).

В макроцикле **7** наблюдаются водородные связи $\text{O}(2)-\text{H}(2)\cdots\text{O}(4)$, $\text{O}(6)-\text{H}(6)\cdots\text{O}(8)$, $\text{O}(10)-\text{H}(10)\cdots\text{O}(12)$, $\text{O}(14)-\text{H}(14)\cdots\text{O}(16)$, образованные соседними мостиковыми лигандами, за счёт атомов водорода карбоксильных групп и гидроксильных атомов кислорода. Расстояния $\text{O}-\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$ составляют 0.82 Å, 1.87–1.89 Å и 2.67(2)–2.88(1) Å соответственно, углы $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ – 163°–168°.

Таким образом, строение продукта реакции триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами обуславливается как строением кислоты (расположение гидроксильных групп в бензольном кольце), так и природой арильного радикала:

- 2,3- и 2,6-дигидроксibenзойные кислоты при взаимодействии с трифенил- и тритолилсурьмой проявляют себя как монофункциональные соединения, образуя дикарбоксилаты триарилсурьмы;
- *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма реагирует с 2,6-дигидроксibenзойной кислотой с образованием биядерного сурьмаорганического продукта с мостиковым атомом кислорода;
- 3,4-дигидроксibenзойная кислота в реакции с трифенилсурьмой выступает в качестве дигидроксibenзола с образованием тетраядерного макроцикла, сформированного за счёт координационных связей $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$.

2.2 Реакции пентафенилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами

2.2.1 Реакции с гидроксibenзойными кислотами

Как следует из литературного обзора, реакции пентафенилсурьмы с соединениями, содержащими различные функциональные группы, служат своеобразным показателем подвижности атомов водорода в этих группах.

Нами установлено, что строение продукта реакции пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой зависит от условий её проведения.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой (2:1 мольн., толуол, 100 °C, 1 ч.) протекает с образованием двух продуктов: 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы и 3-тетрафенилстибоксибензоата тетрафенилсурьмы (схема 2.7) [109].

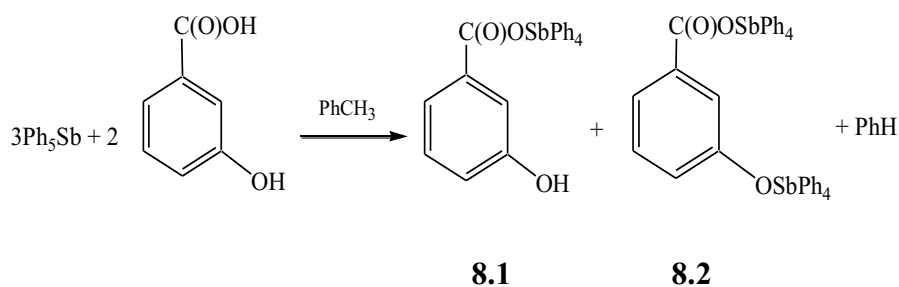


Схема 2.7

По данным PCA, продукты реакции кристаллизуются совместно в форме аддукта с сольватным толуолом $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot 3 \cdot \text{Ph}_4\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_4\text{OSbPh}_4 \cdot 3 \cdot \text{PhCH}_3$ (**8**).

При проведении реакции при комнатной температуре в диоксане (1:1 мольн.) замещается атом водорода только в карбоксильной группе с образованием 3-гидроксibenzoата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot 3$ (сольват с диоксаном) (**9**). При продолжительном нагревании реакционной смеси (2:1 мол.) удалось выделить 3-тетрафенилстибоксibenзоат тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_4(\text{OSbPh}_4) \cdot 3$ (**10**) [110]. Получение аддукта **8** свидетельствует о ступенчатом характере замещения атомов водорода в 3-гидроксibenзойной кислоте.

В ИК-спектре соединений **8–10** полосы поглощения карбонильных групп ($1690, 1699 \text{ см}^{-1}$ (**8**), 1688 см^{-1} (**9**), 1632 см^{-1} (**10**)) смещены в более низкочастотную область по сравнению с аналогичным значением в исходной кислоте 1709 см^{-1} .

В кристаллической ячейке аддукта **8** присутствуют по два типа кристаллографически независимых молекул каждого вида ($\text{Ph}_4\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot 3$ – **8.1a, б** и $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)C}_6\text{H}_4\text{OSbPh}_4 \cdot 3$ – **8.2a, б**) и две молекулы сольватного толуола.

Геометрические параметры молекул **8.1a, б**, и **9** несколько отличаются между собой. Пентакоординированные атомы Sb(1) в **8.1a** и **9** выходят из экваториальных плоскостей в сторону аксиально расположенных атомов углерода на 0.200 (геометрические параметры молекул **б** не обсуждаются) и 0.271 Å (рисунки 2.7, 2.8). Суммы углов в экваториальных плоскостях составляют $357.1(4)^\circ$ и $355.0(4)^\circ$, аксиальные углы $\text{OSbC}_{\text{акс}} = 176.1(4)^\circ$ и $175.26(19)^\circ$, углы между аксиальными и экваториальными связями – $94.1(4)^\circ$ – $98.0(4)^\circ$ и $95.3(3)^\circ$ – $98.8(3)^\circ$ в **8.1a** и **9** соответственно. Аксиальные связи, составляющие 2.177(12) и 2.184(7) Å, длиннее экваториальных связей (2.108(11)–2.136(10) и 2.126(7)–2.128(7) Å). Связи Sb–O равны 2.208(7) и 2.276(6) Å. Внутримолекулярные расстояния $\text{Sb}(1) \cdots \text{O}(2)$ составляют 3.011(1) и 3.052(2) Å.

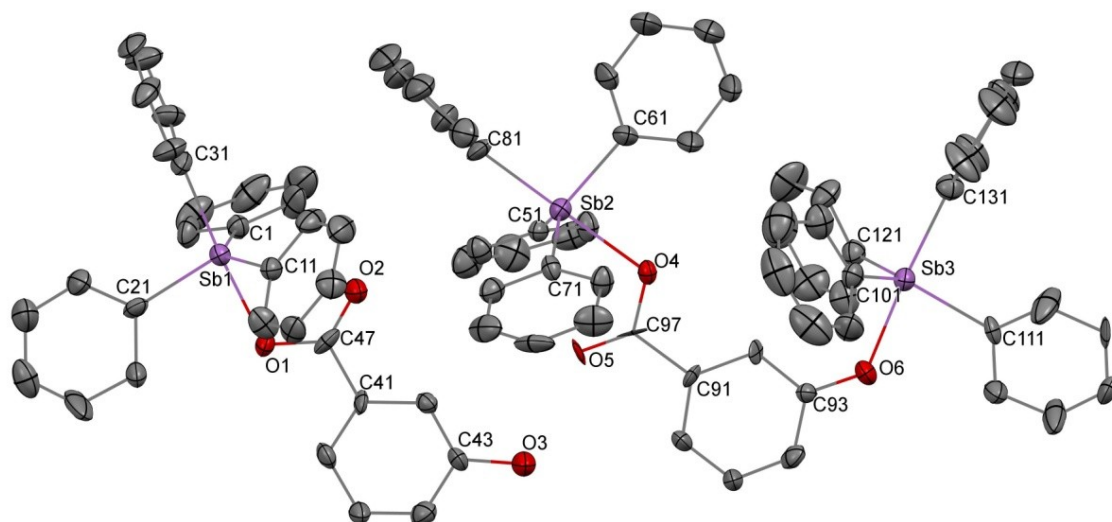


Рисунок 2.7 – Молекулярная структура аддукта **8** (атомы водорода, молекулы **1б**, **2б** и сольватная молекула растворителя не показаны)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **8**: Sb(1)–O(1) 2.208(7), Sb(2)–O(4) 2.287(7), Sb(3)–O(6) 2.144(8), Sb(1)–C(11) 2.136(10), Sb(1)–C(21) 2.108(11), Sb(1)–C(1) 2.117(12), Sb(1)–C(31) 2.177(12), Sb(2)–C(61) 2.083(11), Sb(2)–C(81) 2.168(11), Sb(2)–C(71) 2.145(10), Sb(2)–C(51) 2.139(10), Sb(3)–C(121) 2.153(11), Sb(3)–C(111) 2.158(9), Sb(3)–C(101) 2.146(10), Sb(3)–C(131) 2.179(11); C(31)Sb(1)O(1) 176.1(4), C(81)Sb(2)O(4) 177.5(4), C(131)Sb(3)O(6) 176.3(3), C(21)Sb(1)C(11) 107.2(4), C(1)Sb(1)C(11) 138.5(4), C(1)Sb(1)C(21) 111.4(4), C(71)Sb(2)C(61) 115.5(4), C(51)Sb(2)C(61) 111.9(4), C(51)Sb(2)C(71) 129.4(4), C(111)Sb(3)C(121) 118.2(4), C(101)Sb(3)C(121) 116.7(4), C(101)Sb(3)C(111) 123.0(4).

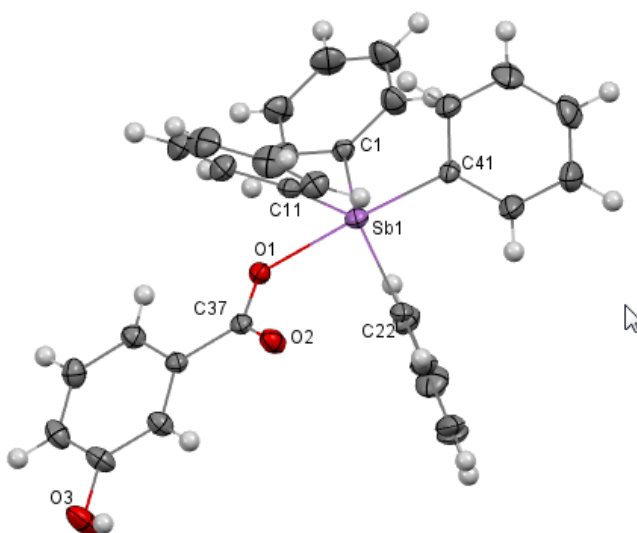


Рисунок 2.8 – Молекулярная структура соединения **9** (сольватная молекула диоксана не показана)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **9**: Sb(1)–O(1) 2.276(6), Sb(1)–C(41) 2.184(7), Sb(1)–C(11) 2.126(7), Sb(1)–C(1) 2.127(8), Sb(1)–C(21) 2.128(7); C(41)Sb(1)O(1) 175.26(19), C(11)Sb(1)C(1) 110.0(3), C(11)Sb(1)C(21) 136.8(2), C(1)Sb(1)C(21) 108.2(3).

Геометрические характеристики молекул **8.2a,b** и **10** (рисунок 2.9) также различаются между собой. Тригонально-бипирамидальная координация атомов сурьмы Sb(2,3) (**8.2a**) и Sb(1,2) (**10**) искажена в различной степени. Суммы углов в экваториальной плоскости равны $356.8(4)^\circ$ и $357.9(4)^\circ$, $358.3(10)^\circ$ и $357.87(17)^\circ$ соответственно. Расстояния Sb(2)–O(4) и Sb(1)–O(1), равные 2.287(7) Å (**8.2a**) и 2.216(2) Å (**10**), значительно больше расстояний Sb(3)–O(6) и Sb(2)–O(3) – 2.144(8) и 2.169(2) Å в структурах **8.2a** и **10** соответственно. Внутримолекулярные расстояния Sb(2)⋯O(5) и Sb(1)⋯O(2) значительно различаются между собой и составляют 3.083(3) и 3.189(9) Å. В карбоксильных группах практически не наблюдается выравнивания одинарной и двойной связей.

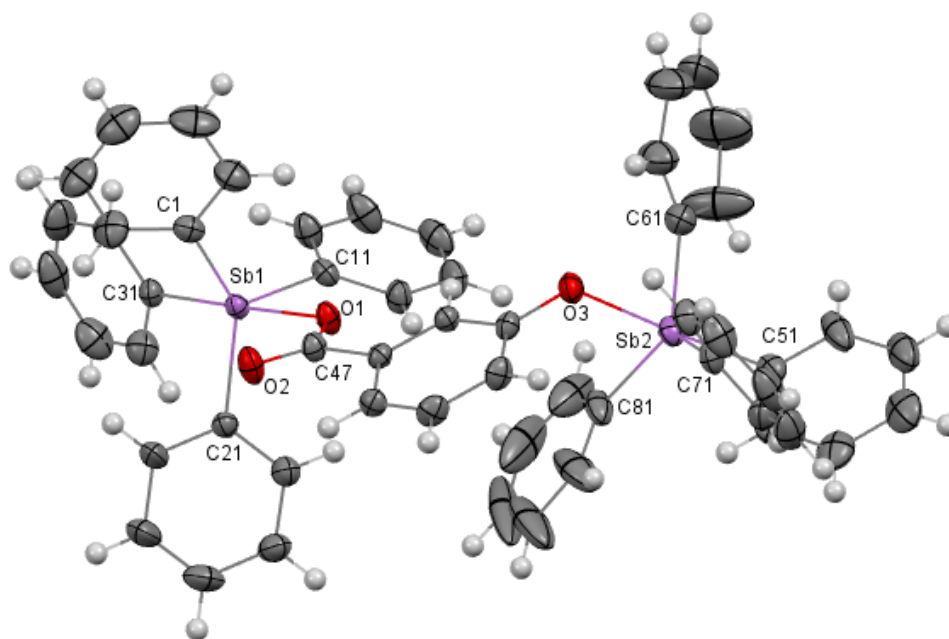


Рисунок 2.9 – Молекулярная структура соединения **10**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **10**: Sb(1)–O(1) 2.216(2), Sb(2)–O(3) 2.169(2), Sb(1)–C(31) 2.182(3), Sb(1)–C(1) 2.126(3), Sb(1)–C(11) 2.132(3), Sb(1)–C(21) 2.126(3), Sb(2)–C(71) 2.123(3), Sb(2)–C(61) 2.108(4), Sb(2)–C(51) 2.171(3), Sb(2)–C(81) 2.118(3); C(31)Sb(1)O(1) 177.14(8), O(3)Sb(2)C(51) 176.28(11), C(1)Sb(1)C(11) 120.21(10), C(21)Sb(1)C(1) 125.60(10), C(21)Sb(1)C(11) 112.49(11), C(61)Sb(2)C(71) 118.02(14), C(61)Sb(2)C(81) 120.92(18), C(81)Sb(2)C(71) 118.93(17).

В аддукте **8** присутствует межмолекулярные водородные связи (рисунок 2.10) между карбонильным атомом кислорода молекулы **8.2** и свободной гидроксильной группой молекулы **8.1** с параметрами: O(3)–H(3) 0.82 Å, O(5)⋯H(3)–O(3) 1.89 Å, O(5)⋯O(3) 2.68(1) Å; угол O(3)H(3)O(5) 161°.

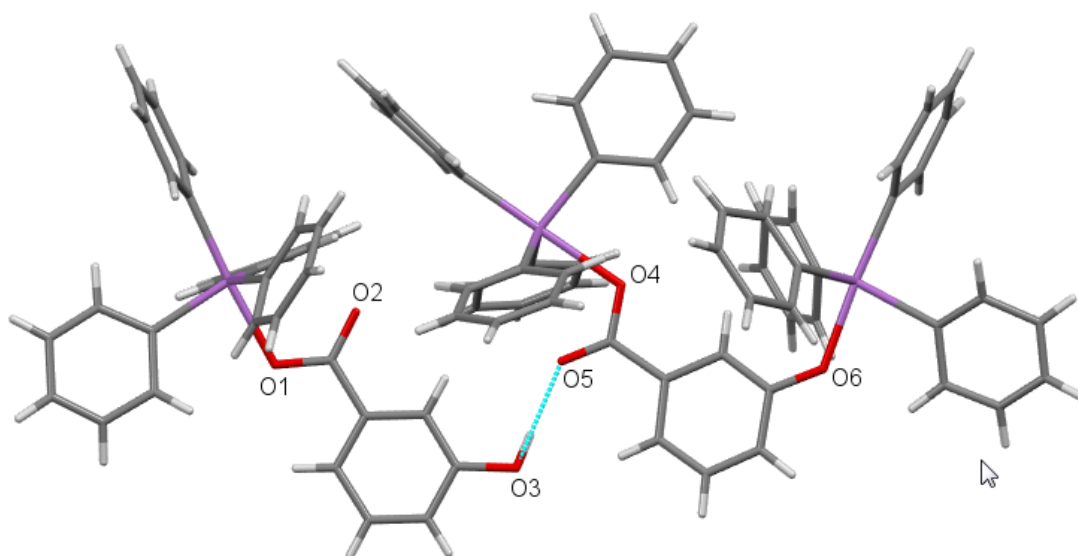


Рисунок 2.10 – Межмолекулярные водородные связи в аддукте **8**

Молекулы **9** образуют димеры (рисунок 2.11) посредством водородных связей O(3)–H(3)···O(2) с параметрами: расстояния O(3)–H(3) 0.82 Å, H(3)···O(2) 1.91 Å, O(3)···O(2) 2.73(1) Å, угол O(3)H(3)O(2) 172°. Сольватная молекула диоксана не принимает участия в образовании межмолекулярных связей.

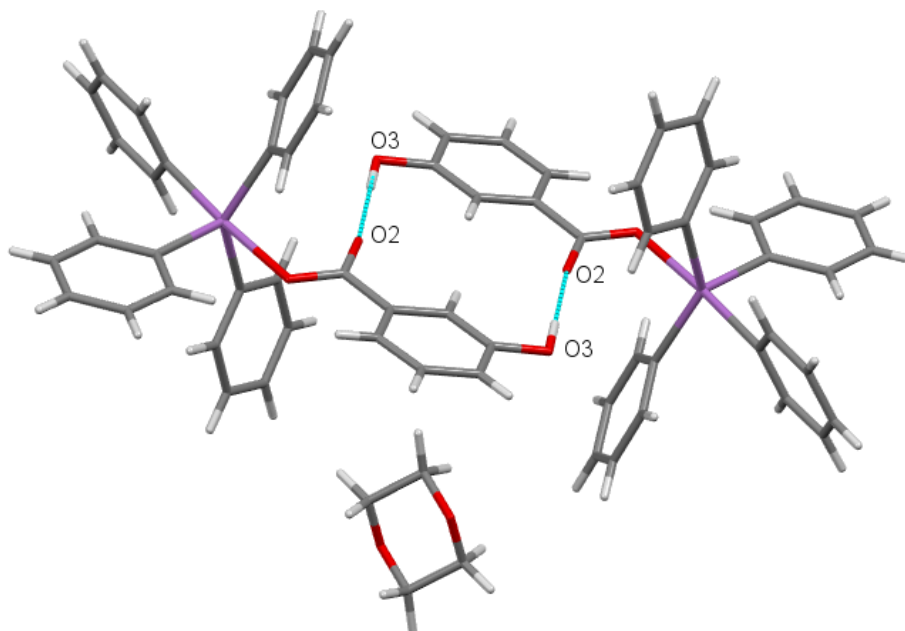


Рисунок 2.11 – Межмолекулярные водородные связи в молекуле **9**

Нами установлено, что в отличие от салициловой кислоты, которая реагирует с пентафенилсурьмой только по карбоксильной группе [48], 3,5-динитросалициловая кислота взаимодействует с пентафенилсурьмой с участием гидроксильной и карбоксильной групп с образованием

ионного комплекса – 3,5-динитросалицилато-О,О'-тетрафенилстиботат тетрафенилстибония (**11**) (сольват с двумя молекулами толуола), в анионе которого присутствует шестичленный металлоцикл. Реакция протекает согласно схеме 2.8:

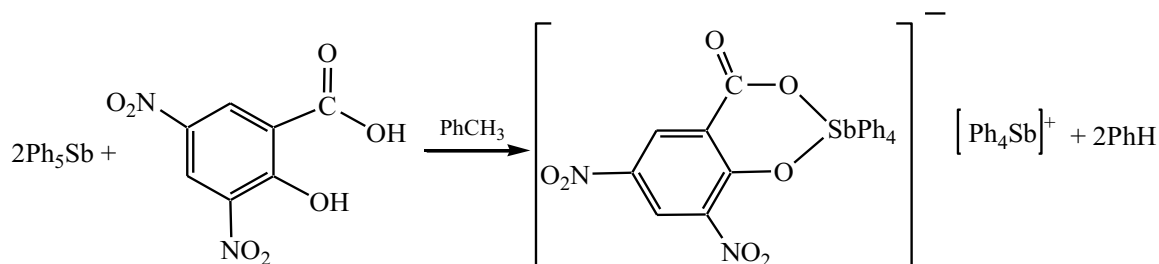


Схема 2.8

Как было упомянуто ранее, при синтезе салицилата и 5-бромсалицилата тетрафенилсурьмы не удалось активировать гидроксильную группу даже при избытке пентафенилсурьмы (галогенида тетрафенилсурьмы) [48, 51].

В ИК-спектре соединения **11** полоса поглощения карбонильной группы (1604 см^{-1}) смещается в область низкочастотных колебаний по сравнению с ИК-спектром исходной кислоты (1680 см^{-1}).

Атомы сурьмы Sb(1) и Sb(2) в молекуле **11** имеют различную координацию: атом Sb(1) имеет искаженную октаэдрическую координацию, в то время как координация атома Sb(2) может быть рассмотрена как искаженная тетраэдрическая (рисунок 2.12).

В экваториальной плоскости Sb(1) находятся два атома кислорода и два атома углерода фенильных лигандов, другие два атома углерода фенильных лигандов расположены в аксиальных позициях.

Аксиальный угол C(1)Sb(1)C(21) составляет $163.33(16)^\circ$, при этом *транс*-углы C(11)Sb(1)O(1) и C(31)Sb(1)O(3) в экваториальной плоскости равны $169.69(15)^\circ$ и $165.23(14)^\circ$. Сумма углов в экваториальной плоскости составляет 360° . Атом Sb(1) отклоняется от плоскости [O(1)O(3)C(11)C(31)] на 0.010 Å . Шестичленный цикл [CCCCOOSb] не является плоским и имеет перегиб по диагонали O(1)⋯O(3).

Аксиальные связи Sb(1)–C(1), Sb(1)–C(21) составляют $2.181(6)$, $2.174(6)\text{ Å}$; экваториальные Sb(1)–C(11), Sb(1)–C(31) – $2.173(5)$, $2.186(4)\text{ Å}$. Интересно, что лиганд координирует на атом сурьмы практически симметрично, несмотря на различную природу функциональных групп (расстояния Sb(1)–O(1), Sb(1)–O(2) равны $2.240(4)$, $2.200(4)\text{ Å}$).

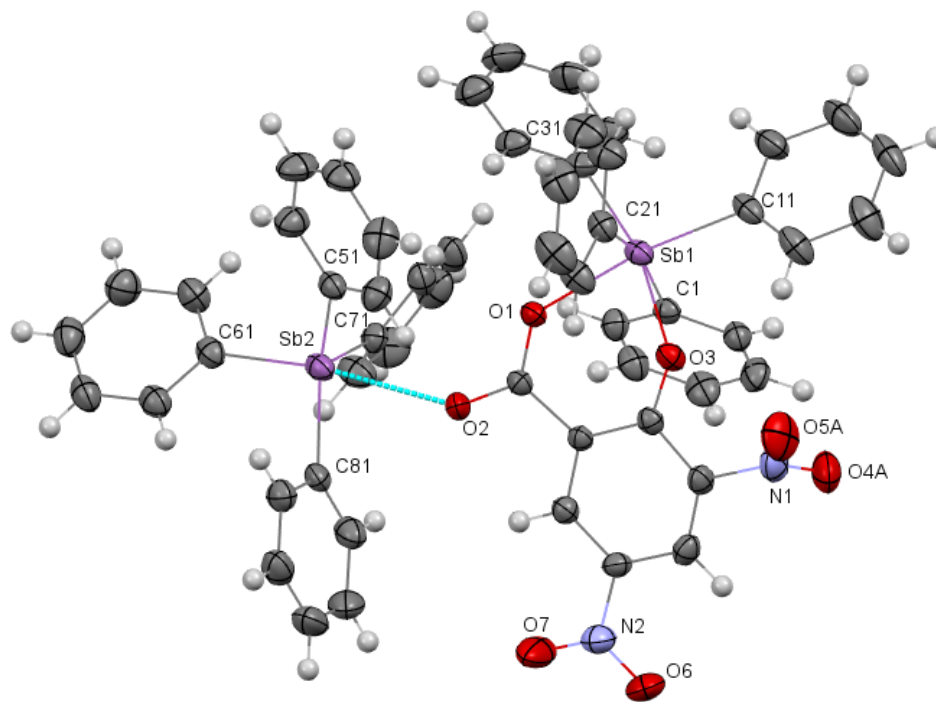


Рисунок 2.12 – Молекулярная структура комплекса **11** (молекулы сольватного толуола не показаны)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **11**: Sb(1)–O(1) 2.240(4), Sb(1)–O(3) 2.200(4), Sb(1)–C(1) 2.181(6), Sb(1)–C(11) 2.173(5), Sb(1)–C(21) 2.174(6), Sb(1)–C(31) 2.163(6), O(1)–C(47) 1.282(5), O(2)–C(47) 1.244(5), Sb(2)–C(51) 2.122(6), Sb(2)–C(61) 2.135(5), Sb(2)–C(71) 2.111(5), Sb(2)–C(81) 2.113(5); C(11)Sb(1)O(1) 169.69(15), C(31)Sb(1)O(3) 165.23(14), C(21)Sb(1)C(1) 163.33(16), C(51)Sb(2)C(61) 103.72(19), C(71)Sb(2)C(51) 111.4(2), C(71)Sb(2)C(61) 98.1(2), C(71)Sb(2)C(81) 120.0(2), C(81)Sb(2)C(51) 117.8(2), C(81)Sb(2)C(61) 101.3(2).

Координация атома сурьмы Sb(2) может быть рассмотрена как искаженная тетраэдрическая: углы CSb(2)C равны $98.1(2)^\circ$ – $120.0(2)^\circ$, расстояния Sb(2)–C лежат в диапазоне 2.111(5)–2.135(5) Å. Искажение тетраэдра обусловлено наличием контакта Sb(2)⋯O=C (2.691(5) Å).

Нами впервые изучено взаимодействие пентафенилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами и установлено преимущественное влияние положения гидроксильных групп в ароматическом кольце на строение продуктов реакций.

Так, взаимодействие пентафенилсурьмы с 2,5- и 2,6-дигидроксibenзойной кислотами протекает с участием только карбоксильной группы, гидроксильные группы в реакции не участвуют (схемы 2.9, 2.10). Продуктами реакции являются 2,5- и 2,6-дигидроксibenзоат тетрафенилсурьмы (**12** и **13** соответственно) [111].

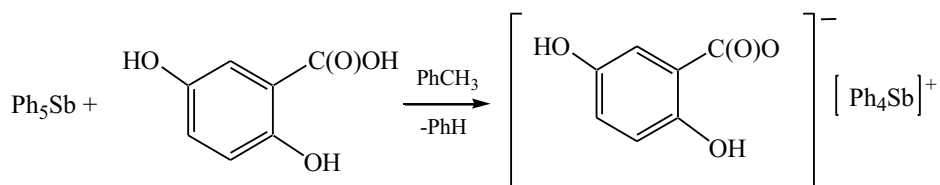


Схема 2.9

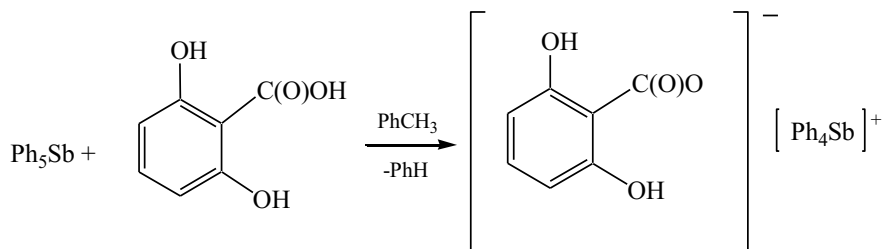


Схема 2.10

Соединение **13** также было синтезировано нами взаимодействием бис(2,6-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы (**1**), полученного взаимодействием трифенилсурьмы с 2,6-дигидроксibenзойной кислотой в присутствии окислителя, с пентафенилсурьмой при мольном соотношении 1:1 в бензоле при комнатной температуре с выходом 85 % (схема 2.11) [112].

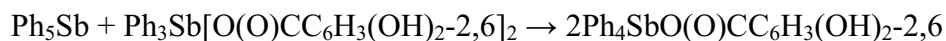


Схема 2.11

Перераспределение радикалов является эффективным методом синтеза соединений общей формулы Ph_4SbX , поскольку выход продукта приближается к количественному. Данная реакция с участием органических производных пятивалентной сурьмы была открыта впервые в 1996 году на примере галогенидов трифенилсурьмы [113]. По аналогичной реакции получен ряд различных производных сурьмы (V): неорганических кислот [114–117], карбоновых кислот [118–124], фенолов [125–127], сульфокислот [42, 55, 128–130] и оксимов [7, 48, 131–134].

В ИК-спектре соединений **12** и **13** наиболее информативными являются полосы поглощения карбонильной группы с частотами 1652 (**12**), 1616 (**13**) см^{-1} , которые смещены в область низкочастотных колебаний по сравнению со спектрами соответствующих кислот (1721, 1726 см^{-1} соответственно).

Согласно данным РСА, кристаллы **12** и **13** сформированы из катионов $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ и карбоксилат-анионов, образующих тесные ионные пары (рисунок 2.13). Тетраэдрическая координация атомов сурьмы сильно искажена ввиду контакта с атомом кислорода и может быть рассмотрена как промежуточная между тригонально-бипирамидальной и тетраэдрической. Углы CSbC в

псевдо-экваториальной плоскости составляют $113.10(9)^\circ$, $113.75(9)^\circ$, $126.68(9)^\circ$ (**12**), $112.58(14)^\circ$, $115.05(14)^\circ$, $122.70(14)^\circ$ (**13**), и их суммы $(353.53(9)^\circ$ и $350.33(14)^\circ$ соответственно) меньше теоретического значения, равного 360° . Значения валентных углов $C_{акс}SbC_{эkv}$ между аксиальными и экваториальными связями близки к 100° : $96.23(12)^\circ$ – $102.40(13)^\circ$ (**12**), $98.48(14)^\circ$ – $101.96(14)^\circ$ (**13**). Псевдо-аксиальные углы $CSbO$ составляют $168.66(6)^\circ$ (**12**) и $170.2(1)^\circ$ (**13**).

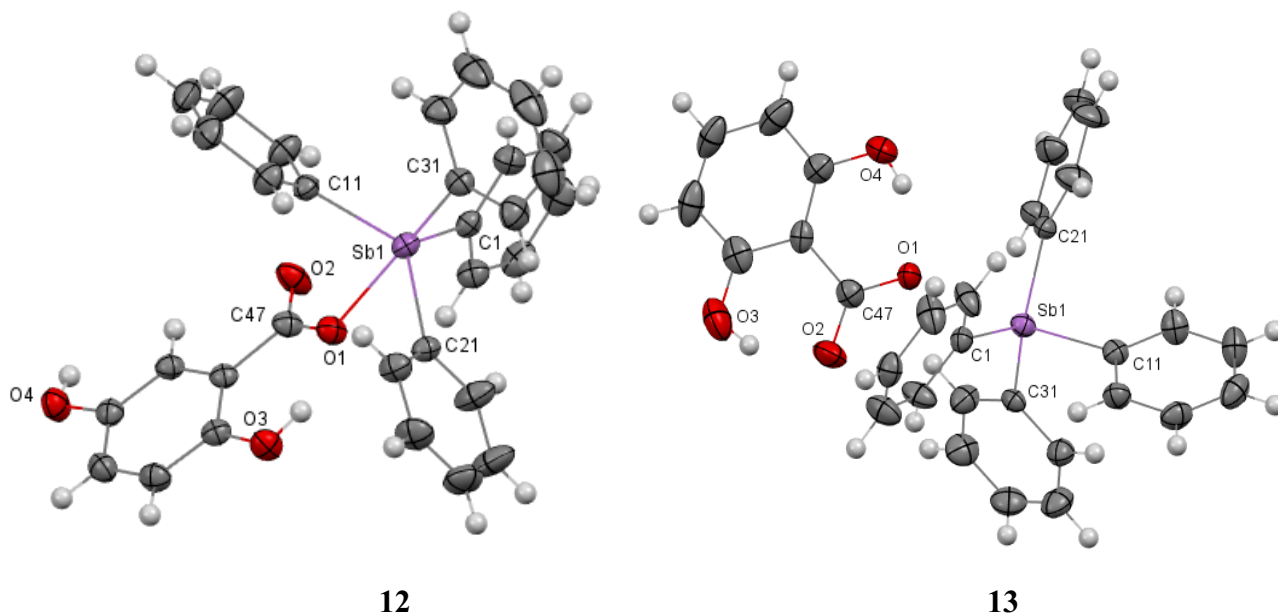


Рисунок 2.13 – Молекулярные структуры соединений **12** и **13**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **12**: $Sb(1)-O(1)$ 2.455(4), $Sb(1)-C(1)$ 2.099(3), $Sb(1)-C(31)$ 2.136(3), $Sb(1)-C(11)$ 2.096(3), $Sb(1)-C(21)$ 2.100(3); $C(1)Sb(1)C(21)$ $113.10(9)^\circ$, $C(31)Sb(1)O(1)$ $168.66(6)^\circ$, $C(11)Sb(1)C(1)$ $113.75(9)^\circ$, $C(11)Sb(1)C(21)$ $126.68(9)^\circ$; в **13**: $Sb(1)-C(1)$ 2.103(4), $Sb(1)-C(11)$ 2.126(4), $Sb(1)-C(21)$ 2.099(3), $Sb(1)-C(31)$ 2.106(4); $C(1)Sb(1)C(31)$ $115.05(14)^\circ$, $C(21)Sb(1)C(1)$ $122.70(14)^\circ$, $C(21)Sb(1)C(31)$ $112.58(14)^\circ$.

Аксиальные связи $Sb(1)-C(31)$ и $Sb(1)-C(11)$ (2.136(3) Å в **12**, 2.126(4) Å в **13**) больше экваториальных связей, длины которых лежат в диапазонах 2.096(3)–2.100(3) Å в **12**, 2.099(3)–2.106(4) Å в **13**. Расстояния $Sb(1)\cdots O(1)$ составляют 2.455(4) (**12**), 2.601(3) Å (**13**). Следует отметить, что аналогичное расстояние в 2-гидроксibenzoате тетрафенилсурьмы равно 2.323(2) Å [48].

Связи C–O в карбоксилат-анионе **12** не выровнены: расстояния $C(47)-O(1)$ и $C(47)-O(2)$ равны 1.283(3) и 1.228(2) Å, в **13** различие значительно меньше ($C(47)-O(1)$ 1.258(5) Å, $C(47)-O(2)$ 1.248(5) Å). Углы $O(1)C(47)O(2)$ в карбоксильных группах составляют $115.7(2)^\circ$ (**12**), $124.7(4)^\circ$ (**13**). Это можно объяснить меньшей прочностью связывания между катионом и анионом в **13** по сравнению с **12**.

В 2,5-дигидроксibenзоат-анионе присутствует водородная связь, образованная *орто*-гидроксильной группой и атомом кислорода, связанным с атомом сурьмы (расстояния $\text{H}(3)\cdots\text{O}(1)$ 1.75 Å, $\text{O}(3)\cdots\text{O}(1)$ 2.57(1) Å, $\text{H}(3)-\text{O}(3)$ 0.89 Å, угол $\text{O}(3)\text{H}(3)\text{O}(1)$ 152°). Помимо этого, в структуре **12** реализуется межмолекулярная водородная связь между гидроксильной группой, находящейся в *мета*-положении и карбонильным атомом кислорода (рисунок 2.14) с параметрами: $\text{H}(4)\cdots\text{O}(2)$ 1.94 Å, $\text{O}(4)\cdots\text{O}(2)$ 2.75(6) Å, $\text{H}(4)-\text{O}(4)$ 0.82 Å, угол $\text{O}(4)\text{H}(4)\text{O}(2)$ 173°.

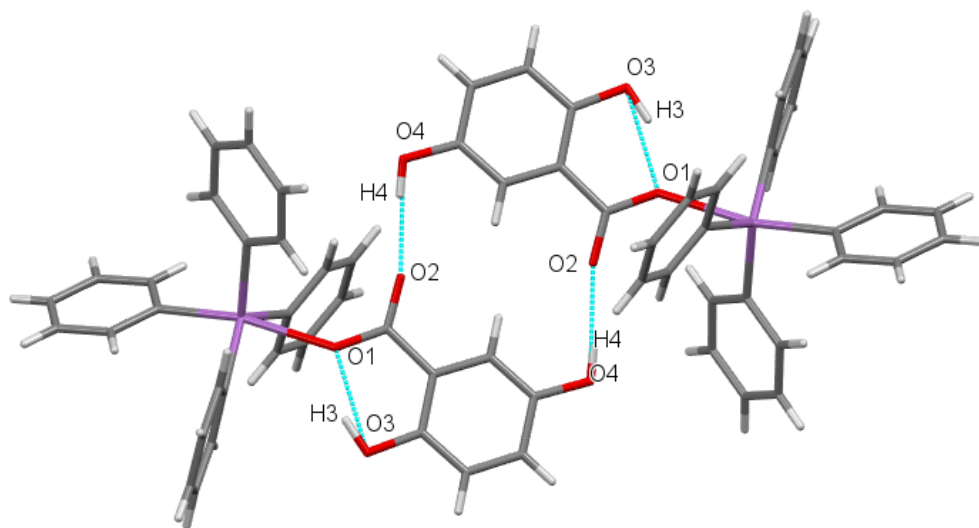


Рисунок 2.14 – Внутри- и межмолекулярные водородные связи в структуре **12**

Искажение тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в структуре **13** проявляется сильнее, чем в **12**, о чем свидетельствуют значения валентных углов. Тенденция фрагмента Ph_4Sb к переходу в тетраэдрическую координацию позволяет рассматривать структуру соединений с общей формулой Ph_4SbX в виде резонансного гибрида солеподобной (*a*) и ковалентной (*b*) форм [117, 135] (схема 2.12).

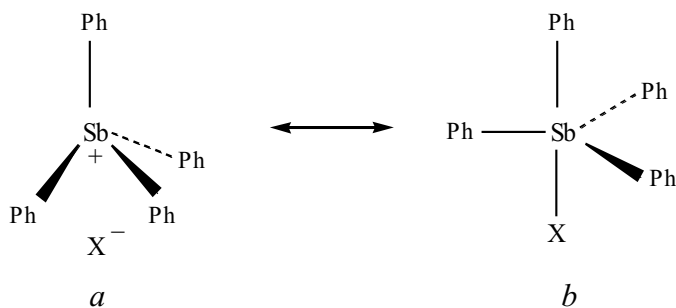


Схема 2.12

Причиной образования солеподобной формы, главным образом, является низкая основность аниона X^- , сопряженного сильной кислотой HX , например [117].

Устойчивость 2,6-дигидроксibenзоат-аниона обусловлена образованием двух внутримолекулярных водородных связей с участием гидроксильных групп (расстояния $\text{H}(4)\cdots\text{O}(1)$ 1.81 Å, $\text{O}(4)\cdots\text{O}(1)$ 2.51(4) Å, $\text{H}(4)-\text{O}(4)$ 0.82 Å, угол $\text{O}(4)-\text{H}(4)-\text{O}(1)$ 144°; $\text{H}(3)\cdots\text{O}(2)$ 1.78 Å, $\text{O}(2)\cdots\text{O}(3)$ 2.49(3) Å, $\text{H}(3)-\text{O}(3)$ 0.82 Å, углы $\text{O}(3)-\text{H}(3)-\text{O}(2)$ 145°), наличие которых способствует делокализации отрицательного заряда. Наибольший вклад формы *a* в структуру **13** по сравнению со структурой **12** и увеличение расстояния $\text{Sb}-\text{O}$ можно объяснить именно этой причиной.

Нами установлено, что реакция между пентафенилфосфором и 2,6-дигидроксibenзойной кислотой протекает аналогичным образом с образованием 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония (**14**), выделенного в форме сольвата с бензолом [136, 137]. В катионе тетрафенилфосфония атом фосфора имеет тетраэдрическую координацию, 2,6-дигидроксibenзоат-анион имеет строение аналогичное аниону в **13** (рисунок 2.15).

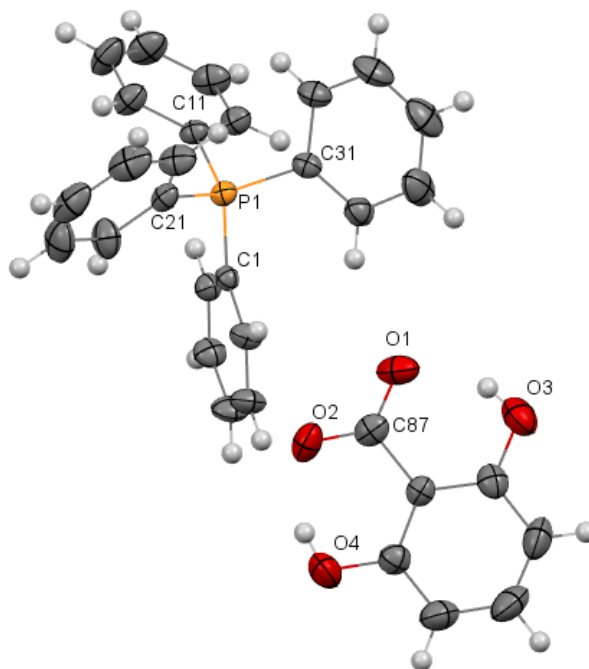


Рисунок 2.15 – Молекулярная структура соединения **14** (молекула сольватного растворителя не показана)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в молекуле: $\text{P}(1)-\text{C}(1)$ 1.794(2), $\text{P}(1)-\text{C}(11)$ 1.789(2), $\text{P}(1)-\text{C}(31)$ 1.787(2), $\text{P}(1)-\text{C}(21)$ 1.795(2), $\text{O}(1)-\text{C}(87)$ 1.251(3), $\text{O}(2)-\text{C}(87)$ 1.253(3); $\text{C}(1)\text{P}(1)\text{C}(21)$ 108.56(9), $\text{C}(11)\text{P}(1)\text{C}(1)$ 107.97(9), $\text{C}(11)\text{P}(1)\text{C}(21)$ 111.30(10), $\text{C}(31)\text{P}(1)\text{C}(1)$ 112.88(10), $\text{C}(31)\text{P}(1)\text{C}(11)$ 108.41(10), $\text{C}(31)\text{P}(1)\text{C}(21)$ 107.75(10).

2,4-Дигидроксibenзойная кислота в реакции с пентафенилсурьмой в толуоле проявляет себя как бифункциональное соединение: атомы водорода замещаются на фрагменты Ph_4Sb в карбоксильной группе и гидроксильной группе, находящейся в *пара*-положении (схема 2.15).

Продуктом реакции является 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксибензоат тетрафенилсурьмы **15** [138].

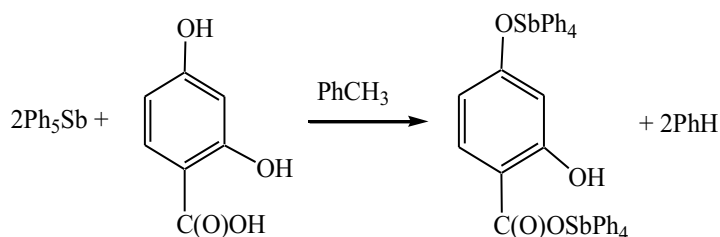


Схема 2.13

Следует отметить, что строение продукта не зависело от мольного соотношения реагентов, и даже при избытке пентафенилсурьмы (3:1 мольн.) не происходило замещения атома водорода на фрагмент Ph_4Sb в гидроксильной группе, находящейся в *орто*-положении. Вероятно, это обусловлено наличием внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной группой и карбонильным атомом кислорода, а так же стерическими затруднениями. Нам не удалось выделить и 2,4-дигидроксibenзоат тетрафенилсурьмы, т.е. заместить атом водорода на фрагмент Ph_4Sb только в карбоксильной группе даже при избытке кислоты, вероятно, это связано с высокой подвижностью атома водорода в *пара*-гидроксильной группе.

По данным PCA, в **15** атомы сурьмы Sb(1) и Sb(2) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (рисунок 2.16). В экваториальных положениях находятся три фенильных лиганда, в аксиальных – четвертый фенильный и мостиковый карбоксилатный лиганд, координированный через гидроксильный (на Sb(1)) или карбоксильный (на Sb(2)) атомы кислорода. Атомы Sb(1) и Sb(2) выходят из соответствующих экваториальных плоскостей в сторону аксиально расположенных фенильных лигандов на 0.224 и 0.227 Å. Аксиальные углы O(1)Sb(1)C(31) и O(2)Sb(2)C(81) равны 169.28(16)° и 166.45(15)°. Суммы углов в экваториальных плоскостях Sb(1) и Sb(2) составляют 356.3(3)° (116.6(3)°–120.1(3)° и 356.6(3)° (117.6(3)°–120,5(3)°). Углы $\text{C}_{\text{акс}}\text{Sb}(1,2)\text{C}_{\text{экв}}$ изменяются в интервалах 92.5(2)°–98.5(3)° и 91.5(2)°–98.4(2)° соответственно. Аксиальная связь Sb(1)– $\text{C}_{\text{акс}}$, равная 2.150(7) Å, короче соответствующей связи Sb(2)– $\text{C}_{\text{акс}}$ со значением 2.193(5) Å. Длины экваториальных связей Sb(1,2)– $\text{C}_{\text{экв}}$ также существенно различаются и составляют 2.091(7)–2.120(7) Å и 2.108(8)–2.139(8) Å. Связи Sb(1,2)–O(1,2) несмотря на различную природу функциональных групп, в которые входят атомы кислорода, имеют близкие значения (2.245(3) и 2.254(3) Å).

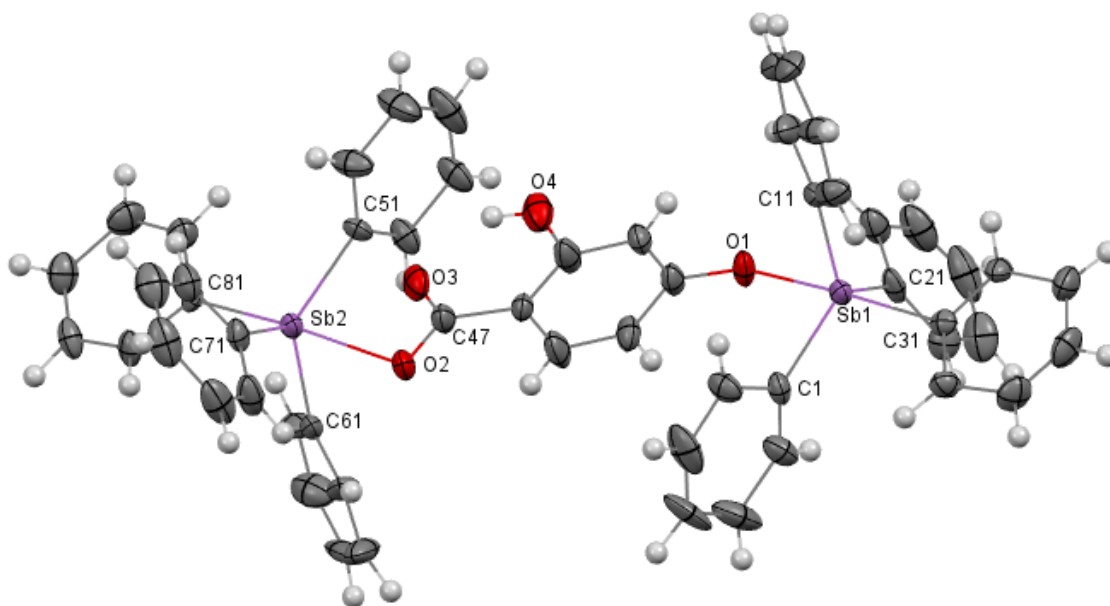


Рисунок 2.16 – Молекулярная структура соединения **15**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **15**: Sb(1)–O(1) 2.245(3), Sb(2)–O(2) 2.254(3), Sb(1)–C(1) 2.091(7), Sb(1)–C(11) 2.101(7), Sb(1)–C(21) 2.120(7), Sb(1)–C(31) 2.150(7), Sb(2)–C(51) 2.135(6), Sb(2)–C(61) 2.139(8), Sb(2)–C(71) 2.108(7), Sb(2)–C(81) 2.193(5); C(31)Sb(1)O(1) 169.28(16), C(81)Sb(2)O(2) 166.45(15), C(1)Sb(1)C(11) 116.6(3), C(71)Sb(2)C(61) 118.5(3), C(1)Sb(1)C(21) 120.1(3), C(71)Sb(2)C(51) 120.5(3), C(11)Sb(1)C(21) 119.9(3), C(61)Sb(2)C(51) 117.6(3).

Отметим, что в молекуле салицилата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ -2 расстояние Sb–O составляет 2.329(2) Å [48] и больше, чем в **15**, а в 3-гидроксифенокиде тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}_6\text{H}_4\text{OH}$ -3 – 2.205(1) Å [53], напротив, меньше, чем в **15**. В молекуле (μ_2 -4-оксибензоато-О,О',О'')-бис(тетрафенилсурьме) расстояние между атомом сурьмы и атомом кислорода гидроксильной группы равно 2.185(4) Å [52]. Молекула этого соединения отличается также от соединения **15** координацией карбоксилатного лиганда на атом сурьмы, который проявляет выраженные бидентатные свойства: длина связи Sb–O составляет 2.277(4) Å, а расстояние между атомом сурьмы и атомом кислорода карбонильной группы $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ – 2.574(3) Å. Отношение расстояний $\text{Sb}\cdots\text{O}/\text{Sb}-\text{O}$, которое характеризует асимметрию координации лиганда [139], равно 1.13, т.е. близко к 1, что приводит к переходу тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в октаэдрическую. В **15** внутримолекулярный контакт атома сурьмы с карбонильной группой проявляется слабо (соответствующее расстояние 3.373(4) Å), асимметрия координации лиганда характеризуется значением 1.50.

В молекуле **15** наблюдается некоторое выравнивание одинарной C(47)–O(2) и двойной C(47)–O(3) связей в карбоксильной группе (1.273(5) и 1.254(6) Å соответственно), чему способствует, очевидно, наличие внутримолекулярной водородной связи O(3) $\cdots$ H(4A)–O(4) с парамет-

рами: O(4)–H(4A) 0.82 Å, H(4A)⋯O(3) 1.81 Å O(4)⋯O(3) 2.52(2) Å, угол O(4)H(4A)O(3) составляет 144°.

2,3-Дигидроксibenзойная кислота в реакции с пентафенилсурьмой проявляет свойства дигидроксibenзола, карбоксильная группа не принимает участия в реакции даже при избытке пентафенилсурьмы и длительном кипячении в толуоле [111]. Реакция протекает согласно схеме 2.14:

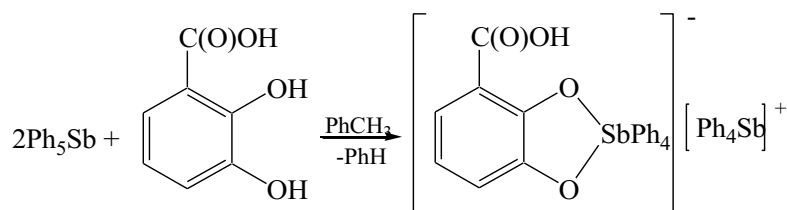


Схема 2.14

В результате реакции образуется ионный комплекс – 3-карбоксипирокатехолато-О,О'-тетрафенилстиботат тетрафенилстибония (**16**) с выходом 89 %. В анионе присутствует пятичленный металлоцикл. Интересно отметить, что в реакции между триарилсурьмой и 2,3-дигидроксibenзойной кислотой в присутствии окислителя участвует только карбоксильная группа, без участия гидроксильной [91].

При взаимодействии пентафенилсурьмы с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой можно было ожидать образование других продуктов: 3-карбоксипирокатехолато-О,О'-трифенилсурьмы (схема 2.15), бис(2,3-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы (схема 2.16) и 2,3-дигидроксibenзоата тетрафенилсурьмы (схема 2.17).

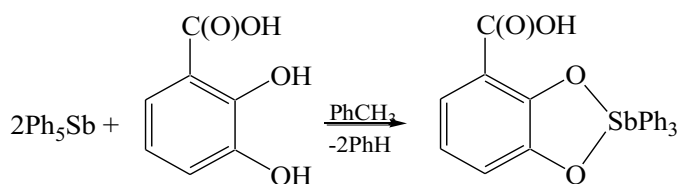


Схема 2.15

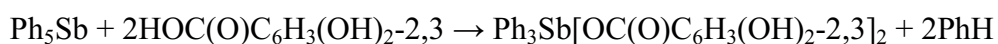


Схема 2.16

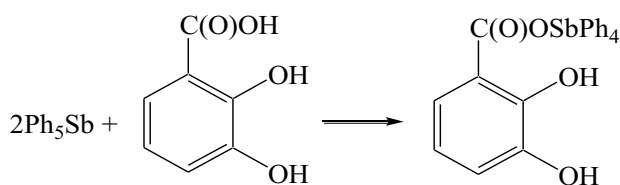


Схема 2.17

Согласно DFT-расчетам, получение продукта **16** является термодинамически выгодным ($\Delta E = -61$ ккал/моль), ввиду координации атома сурьмы в катионе $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ карбонильным кислородом. Расчеты также показывают, что энергия образования бис(2,3-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы (схема 2.16) составляет -61.5 ккал/моль, однако он не был выделен нами из реакционной смеси. Причину этого, вероятно, можно объяснить кинетическим контролем образования продукта **16**, поскольку дефенилирование первой фенильной группы от пентафенилсурьмы происходит гораздо легче, чем второй и требует более жестких условий проведения реакции. Отметим, что разрыв двух связей $\text{Sb}-\text{C}$ в молекуле пентафенилсурьмы при взаимодействии с Н-кислотами встречается крайне редко и в литературе описан на единичных реакциях, например [15].

Образование пирокатехолата согласно схеме 2.15 энергетически невыгодно ($\Delta E = -42.4$ ккал/моль) по сравнению с образованием дикарбоксилата трифенилсурьмы и соединения **16**. Энергия образования 2,3-дигидроксibenзоата тетрафенилсурьмы (схема 2.17) составляет -34.8 ккал/моль, что больше, чем при образовании других соединений. Возможно, именно по этой причине нам не удалось выделить, казалось бы очевидный продукт, даже при мольном соотношении пентафенилсурьмы и кислоты 1:1 без нагревания.

Мы предполагаем, что реакция деарилирования начинается с замещения атома кислорода именно в карбоксильной группе: данный продукт является наиболее энергетически выгодным среди трех возможных (схема 2.18), но разница в энергии их образования небольшая, что легко преодолевается в условиях нагревания в толуоле. Данные изомеры могут снова взаимодействовать с пентафенилсурьмой и продукт реакции перегреппировывается в наименее стерически загруженную форму (соединение **16**), выделенную нами.

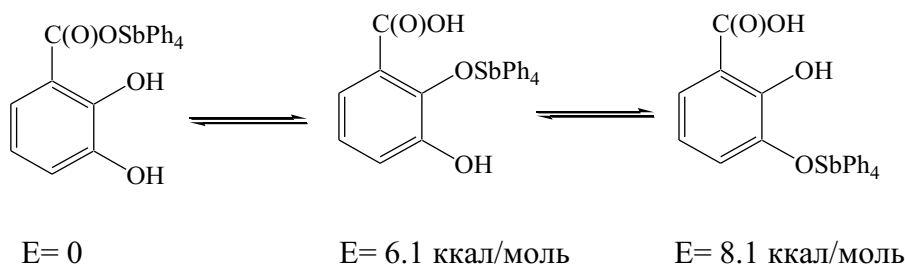


Схема 2.18

Согласно данным РСА, координационный полиэдр атома сурьмы Sb(1) в **16** может быть рассмотрен как искаженный октаэдр (рисунок 2.17). Экваториальная плоскость сформирована двумя атомами кислорода и двумя атомами углерода фенильных лигандов. Другие два атома углерода фенильных лигандов расположены в аксиальных позициях.

Аксиальный угол C(1)Sb(1)C(11) равен $169.67(15)^\circ$, в то время, как *транс*-углы C(21)Sb(1)O(1) и C(31)Sb(1)O(2) в экваториальной плоскости составляют $168.85(12)^\circ$ и $164.24(12)^\circ$. Сумма углов в экваториальной плоскости атома Sb(1) равна 360° . Атом Sb(1) отклоняется от средней плоскости [O(1)O(2)C(21)C(31)] на $0.016 \text{ \AA}$.

Аксиальные связи Sb(1)–C(1), Sb(1)–C(11) составляют $2.183(4)$, $2.191(5) \text{ \AA}$; экваториальные Sb(1)–C(21), Sb(1)–C(31) – $2.181(4)$, $2.186(4) \text{ \AA}$. Расстояния Sb(1)–O(1), Sb(1)–O(2) равны $2.219(3)$, $2.128(3) \text{ \AA}$. Для сравнения: в анионе комплекса $[\text{R}_4\text{N}]^+[(\text{Cat})\text{SbPh}_3\text{Br}]^-$ (Cat = 3,6-ди-*трет*-бутилкateхолат) длины связей Sb–C ($2.148(2)$ – $2.168(2) \text{ \AA}$) и Sb–O ($2.036(4)$, $2.047(3) \text{ \AA}$) значительно короче [140]. Интересно отметить, что в соединении **9** разница в длинах связей Sb–O меньше, несмотря на различную природу функциональных групп.

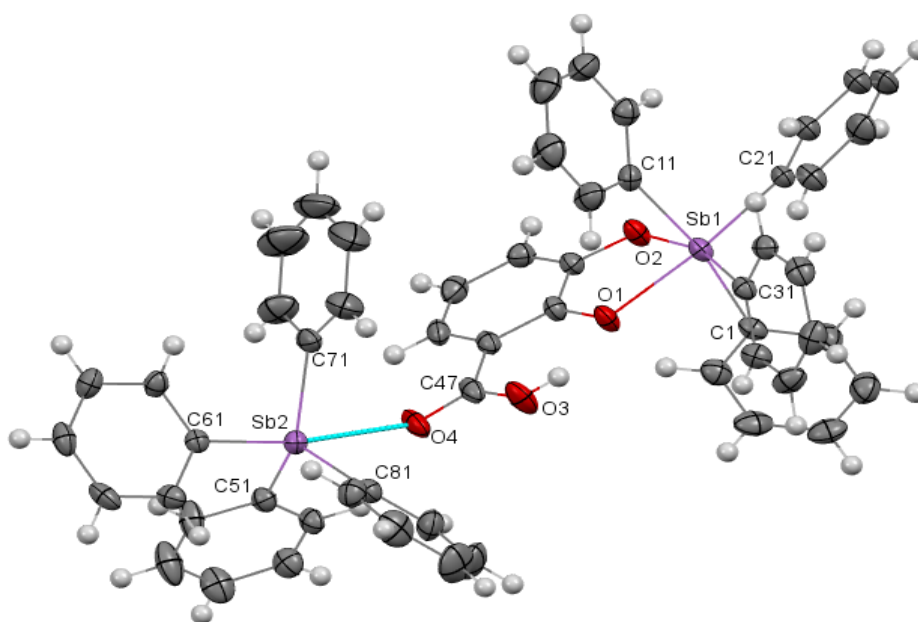


Рисунок 2.17 – Молекулярная структура соединения **16**

Некоторые значения длин связей ($\text{\AA}$) и углов (град.) в **16**: Sb(1)–O(1) $2.219(3)$, Sb(1)–O(2) $2.128(3)$, Sb(1)–C(1) $2.183(4)$, Sb(1)–C(11) $2.195(4)$, Sb(1)–C(21) $2.181(4)$, Sb(1)–C(31) $2.186(4)$, Sb(2)–C(51) $2.123(4)$, Sb(2)–C(61) $2.122(4)$, Sb(2)–C(71) $2.093(4)$, Sb(2)–C(81) $2.115(4)$; O(2)Sb(1)C(31) $164.24(12)$, C(1)Sb(1)C(11) $169.67(15)$, C(21)Sb(1)O(1) $168.85(12)$, C(61)Sb(2)C(51) $101.54(15)$, C(71)Sb(2)C(51) $117.96(17)$, C(71)Sb(2)C(61) $98.98(15)$, C(71)Sb(2)C(81) $117.42(18)$, C(81)Sb(2)C(51) $113.95(16)$, C(81)Sb(2)C(61) $102.57(15)$.

Пятичленный металлоцикл имеет практически плоское строение: атомы отклоняются от средней плоскости [Sb(1)O(1)O(2)C(41)C(42)] на 0.022–0.062 Å. Ароматические кольца, карбоксильная группа и пятичленный металлоцикл лежат практически в одной плоскости. Участие в реакции гидроксильных групп, в то время, как карбоксильная группа остается инертной, может быть обосновано также образованием устойчивой структуры, которая стабилизирована посредством сопряжения в конденсированном цикле.

В свободной карбоксильной группе двойная связь C(47)–O(4) (1.225(4) Å) короче одинарной C(47)–O(3) (1.311(6) Å); угол O(3)C(47)O(4) незначительно отличается от теоретического значения (119.6(4)°).

Водородная связь в анионе характеризуется следующими параметрами: расстояния H(3)···O(1) 1.73 Å, O(1)···O(3) 2.490(4) Å, H(3)–O(3) 0.82 Å, угол O(3)–H(3)–O(1) 153.7°.

Атом сурьмы Sb(2) имеет сильно искаженную тетраэдрическую координацию. Углы CSb(2)C отличны от тетраэдрических и составляют 98.98(15)–117.96(17)°. Длины связей Sb(2)–C лежат в интервале 2.093(4)–2.123(4) Å. Искажение тетраэдрической координации атома сурьмы Sb(2) обусловлено координацией на карбонильный атом кислорода: расстояние Sb(2)···O(4) равно 2.691(4) Å.

Таким образом, нами были исследованы реакции пентафенилсурьмы с гидроксibenзойными кислотами и установлено, что:

1) При взаимодействии пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой возможно последовательное замещение атомов водорода в карбоксильной и гидроксильной группах в зависимости от условий проведения реакции:

- мооядерное (3-гидроксibenзоат тетрафенилсурьмы) и биядерное (3-тетрафенилстибоксibenзоат тетрафенилсурьмы) производные сурьмы совместно кристаллизуются из бензола в виде аддукта;
- при проведении реакции при комнатной температуре в диоксане (2:1 мол.) замещается атом водорода только в карбоксильной группе с образованием 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы;
- взаимодействие петафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой (2:1 мол.) при нагревании до 101 °C в диоксане, протекает с участием карбоксильной и гидроксильной групп и образованием 3-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы.

2) Продуктом реакции между пентафенилсурьмой и 3,5-динитросалициловой кислотой является ионный комплекс с тетрафенилстибониевым катионом и анионом, включающим пятичленный металлоцикл, образованный амбидентатным лигандом.

3) Главным фактором, определяющим строение продукта реакции пентафенилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами, является расположение гидроксильных групп в бензольном кольце относительно друг друга:

- при взаимодействии пентафенилсурьмы с 2,5- и 2,6-дигидроксibenзойными кислотами происходит замещение атома водорода только в карбоксильной группе с образованием 2,5- и 2,6-дигидроксibenзоатов тетрафенилсурьмы;
- в реакции пентафенилсурьмы с 2,4-дигидроксibenзойной кислотой участвуют карбоксильная и *пара*-гидроксильная группы, что приводит к образованию биядерного продукта;
- 2,3-дигидроксibenзойная кислота в реакции с пентафенилсурьмой проявляет свойства дигидроксibenзола без участия карбоксильной группы, продуктом реакции является ионный комплекс, в анионе которого присутствует пятичленный металлоцикл, образованный бидентатным лигандом.

2.2.2 Реакции с дикарбоновыми кислотами

При взаимодействии пентафенилсурьмы с монокрбонowymi кислотами образуются карбоксилаты тетрафенилсурьмы, то есть происходит замещение атома водорода в карбоксильной группе на фрагмент Ph_4Sb . Исследовано множество таких реакций и получено несколько десятков различных карбоксилатов тетрафенилсурьмы. В реакциях были использованы алифатические, ароматические и элементоорганические карбоновые кислоты [48, 119, 121–123, 141–145].

Однако в настоящее время реакции пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами описаны только на нескольких примерах. Особенностью таких реакций является возможность замещения атомов водорода на фрагмент Ph_4Sb как в одной, так и в двух карбоксильных группах. Как следует из литературного обзора, при взаимодействии пентафенилсурьмы с дикарбоновой кислотой можно получить кислый карбоксилат тетрафенилсурьмы (соотношение компонентов 1:1) [44–46] и карбоксилат *бис*(тетрафенилсурьмы) (соотношение компонентов 2:1) [48–50].

Нами было продолжено изучение особенностей протекания реакций пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами. Установлено, что при взаимодействии пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами с различным строением органического радикала: ацетилендикарбоновой, 1,2- и 1,7-карборанилдикарбоновой, глutarовой, циклогександикарбоновой, бицинхониновой, дифеновой и янтарной кислотами, в растворе толуола или бензола при мольном соотношении реагентов 2:1 атомы водорода замещались на фрагмент Ph_4Sb в двух карбоксильных груп-

пах с образованием карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) **17–25** [109, 112, 146–149]. Реакции протекают по схеме 2.19:



R = $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (**17**) [146]; $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-1,2$ (**18**) [147]; $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-1,7$ (**19**) [148], $-(\text{CH}_2)_3-$ (**20**) [109], *cyclo*- C_6H_{10} (**21**) [109],

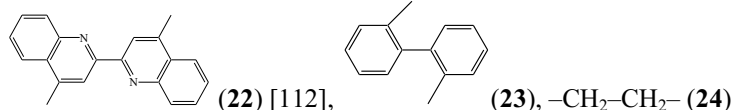


Схема 2.19

Полученные соединения – карбоксилаты *бис*(тетрафенилсурьмы) представляют собой бесцветные кристаллы, растворимые в толуоле, бензоле, хлороформе, изопропиловом и этиловом спирте, устойчивые на воздухе и в большинстве случаев плавящиеся с разложением. Соединение **21** было выделено в форме сольвата с бензолом.

Также по аналогичной реакции нами был получен оксалат *бис*(тетрафенилсурьмы) (сольват с диоксаном) (**25**) [149]. Во избежание декарбоксилирования щавелевой кислоты с последующим образованием муравьиной, которое легко протекает при нагревании [150], реакция была проведена нами при комнатной температуре. Оксалат *бис*(тетрафенилсурьмы), который является первым полученным и структурно охарактеризованным сурьмаорганическим производным дикарбоновой кислоты, был синтезирован ранее по реакции бромида тетрафенилсурьмы с оксалатом серебра [43].

Попытки получить в аналогичных условиях кислые карбоксилаты тетрафенилсурьмы при изменении соотношения пентафенилсурьмы и дикарбоновой кислоты на 1:1 не привели к желаемому результату: вместо ожидаемых продуктов были получены соответствующие карбоксилаты *бис*(тетрафенилсурьмы). Очевидно, что в указанных условиях остановить реакцию на стадии образования кислых карбоксилатов тетрафенилсурьмы не представляется возможным. Мы предполагаем, что в ходе реакции устанавливается динамическое равновесие (схема 2.20), которое сдвигается вправо при медленном удалении растворителя, т.к. карбоксилаты *бис*(тетрафенилсурьмы) имеют меньшую растворимость, чем кислые карбоксилаты тетрафенилсурьмы.



Схема 2.20

Выход карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) при соотношении реагентов 1:1 был меньше, чем при соотношении 2:1, т. к. при разделении оставшейся кислоты и продукта реак-

ции методом перекристаллизации возникали неизбежные потери. В результате этого выход продуктов снижался в среднем на 25–30 %.

Кислый сукцинат тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (**26**) с высоким выходом был получен нами при комнатной температуре при замене толуола на диоксан в качестве растворителя (схема 2.19) [151].

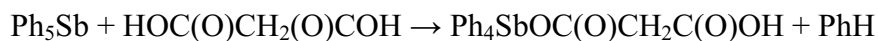


Схема 2.21

Следует отметить, что в случае реакций пентафенилсурьмы с остальными дикарбоновыми кислотами при замене мольного соотношения, температуры и ароматического растворителя на диоксан нам не удалось выделить кислые карбоксилаты тетрафенилсурьмы: реакции протекали с образованием карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы).

При проведении реакций с ацетилендикарбоновой и карборанилдикарбоновой кислотами (мольное соотношение 1:1) нами было обнаружено, что они сопровождаются декарбоксилированием одной из карбоксильных групп кислот. В результате реакции были получены пропионат тетрафенилсурьмы, синтезированный ранее взаимодействием пентафенилсурьмы с пропиоловой кислотой [146, 152] и карборанилкарбоксилат тетрафенилсурьмы **27**, неизвестный ранее (схема 2.22) [147]:

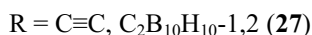
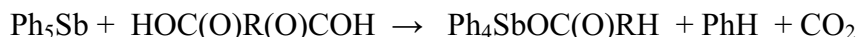


Схема 2.22

Отметим, что декарбоксилирование ацетилендикарбоновой кислоты происходило при непродолжительном нагревании толуольного раствора исходных реагентов, тогда как карборанилдикарбоновая кислота декарбоксилируется уже при комнатной температуре.

Побочным продуктом реакции пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой кислотой являлся карбонат *бис*(тетрафенилсурьмы), выделенный из реакционной смеси с выходом 10 % и идентифицированный по температуре плавления и ИК-спектру. Выход пропиолата тетрафенилсурьмы составил 76 %.

В молекуле ацетилендикарбоновой кислоты карбоксильная группа связана с ненасыщенным атомом углерода, поэтому сама кислота и её соли сравнительно легко декарбоксилируются. Декарбоксилирование ацетилендикарбоновой кислоты можно осуществить даже при ком-

натной температуре в присутствии солей меди [150]. Легкость отщепления углекислого газа от молекулы карборанилдикарбоновой кислоты, очевидно, также связана с её строением.

В ИК-спектрах соединений **17–25** полоса поглощения карбонильной группы смещается в сторону низкочастотных колебаний по сравнению с ИК-спектрами соответствующих кислот (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Полосы поглощения карбонильных групп в ИК-спектрах соединений **17–25** и соответствующих кислот

№	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}, \text{ см}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}, \text{ см}^{-1}$ (в кислоте)
17	1632	1703
18	1637	1710
19	1627	1715
20	1628	1709
21	1676	1714
22	1635	1705
23	1637	1717
24	1631	1683
25	1622	1686

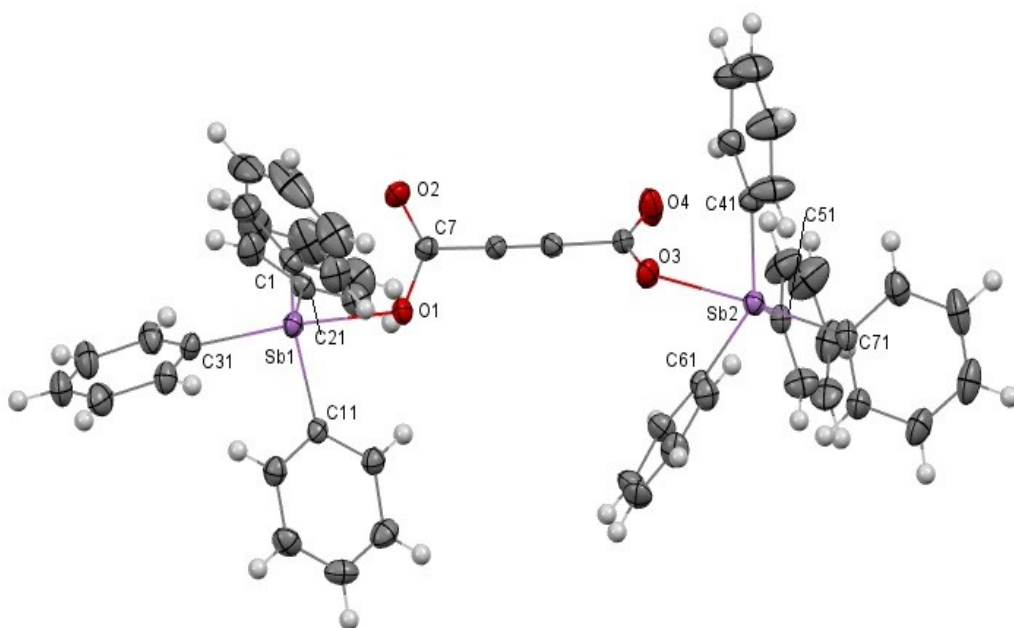
Согласно данным РСА, карбоксилатный лиганд в молекулах **17–25** выполняет мостиковую функцию, соединяя два фрагмента Ph_4Sb . Главной особенностью строения синтезированных соединений является различная асимметрия координации карбоксилатных лигандов. Так, в соединениях **17–19**, **21–23** обе карбоксильные группы проявляют монодентатный характер связывания. Атомы сурьмы в **17–19**, **21–23** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (рисунки 2.18–2.24). Особенностью строения соединения **20** является наблюдаемые различия в координации карбоксильных групп: атом $\text{Sb}(2)$ имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, в то время как координация атома $\text{Sb}(1)$ может быть рассмотрена как октаэдрическая. Молекулы **21** и **22** центросимметричны, атомы сурьмы являются структурно эквивалентными. Основные геометрические параметры молекул **17–23** приведены в таблице 2.3.

Значения аксиальных углов $\text{OSbC}_{\text{акс}}$ при пентакоординированных атомах сурьмы меньше 180° и лежат в диапазонах $172.64(7)–178.67(9)^\circ$, суммы экваториальных углов во всех молекулах меньше 360° ($353.5(8)^\circ–358.0(1)^\circ$). Атомы сурьмы выходят из экваториальных плоскостей в сторону аксиально расположенного атома углерода на $0.170–0.313 \text{ \AA}$. Аксиальные связи $\text{Sb}–\text{C}_{\text{акс}}$ ($2.143(2)–2.213(9) \text{ \AA}$) длинее экваториальных, значения которых составляют $2.093(6)–2.161(9) \text{ \AA}$. Длины связей $\text{Sb}–\text{O}$ лежат в диапазоне $2.204(2)–2.426(1) \text{ \AA}$, что больше суммы ковалентных радиусов сурьмы и кислорода [108]. Расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}$ в **17–23** меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода ($3.58 \text{ \AA}$ [97]), за исключением одного из атомов сурьмы в **17** и **19**, где данное расстояние несколько больше ($3.794(6)$, $4.262(2) \text{ \AA}$).

Таблица 2.3. – Основные геометрические параметры молекул **17–23**

№	$d\text{ Sb–O, Å}$	$d\text{ Sb–C}_{\text{акс}}, \text{Å}$	$d\text{ Sb–C}_{\text{эkv}}, \text{Å}$	угол $\text{OSbC}_{\text{акс}}, \text{град}$	$\Sigma\text{C}_{\text{эkv}}\text{SbC}_{\text{эkv}}, \text{град}$	$\text{Sb}\cdots\text{O, Å}$
17	2.287(4) 2.389(4)	2.179(6) 2.165(6)	2.110(7)–2.133(6), 2.102(6)–2.119(6)	175.20(2) 174.70(2)	357.0(2) 356.2(2)	3.297(6) 3.794(6)
18	2.275(3) 2.364(3)	2.173(4) 2.165(4)	2.115(4)–2.122(4) 2.112(4)–2.118(4)	175.74(1) 176.77(1)	357.2(2) 355.3(2)	3.203(5) 3.213(5)
19	2.426(1) 2.329(2)	2.143(2) 2.162(2)	2.106(2)–2.122(2) 2.108(2)–2.116(2)	177.76(7) 172.64(7)	353.5(8) 356.3(8)	3.252(2) 4.262(2)
20*	2.204(2)	2.179(3)	2.117(3)–2.124(3)	178.67(9)	358.0(1)	3.050(3)
21	2.245(1)	2.183(6)	2.093(6)–2.137(6)	174.25(2)	356.7(2)	2.916(5)
22	2.269(2)	2.166(3)	2.105(4)–2.125(4)	176.49(1)	356.7(2)	3.116(3)
23	2.260(5) 2.246(5)	2.173(8) 2.213(9)	2.110(8)–2.139(8) 2.111(8)–2.156(8)	177.4(3) 175.2(3)	356.8(3) 357.2(4)	3.048(3) 2.920(3)

*В молекуле 20 только атом Sb(2) пентакоординирован

Рисунок 2.18 – Молекулярная структура соединения **17**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **17**: Sb(1)–O(1) 2.287(4), Sb(2)–O(3) 2.389(4), Sb(1)–C(1) 2.110(7), Sb(1)–C(31) 2.179(6), Sb(1)–C(11) 2.118(6), Sb(1)–C(21) 2.133(6), Sb(2)–C(51) 2.108(6), Sb(2)–C(41) 2.119(6), Sb(2)–C(61) 2.102(6), Sb(2)–C(71) 2.165(6); C(31)Sb(1)O(1) 175.20(18), C(71)Sb(2)O(3) 174.7(2), C(1)Sb(1)C(11) 114.5(2), C(1)Sb(1)C(21) 124.6(2), C(11)Sb(1)C(21) 117.8(2), C(51)Sb(2)C(41) 119.6(2), C(61)Sb(2)C(51) 116.8(2), C(61)Sb(2)C(41) 119.8(2).

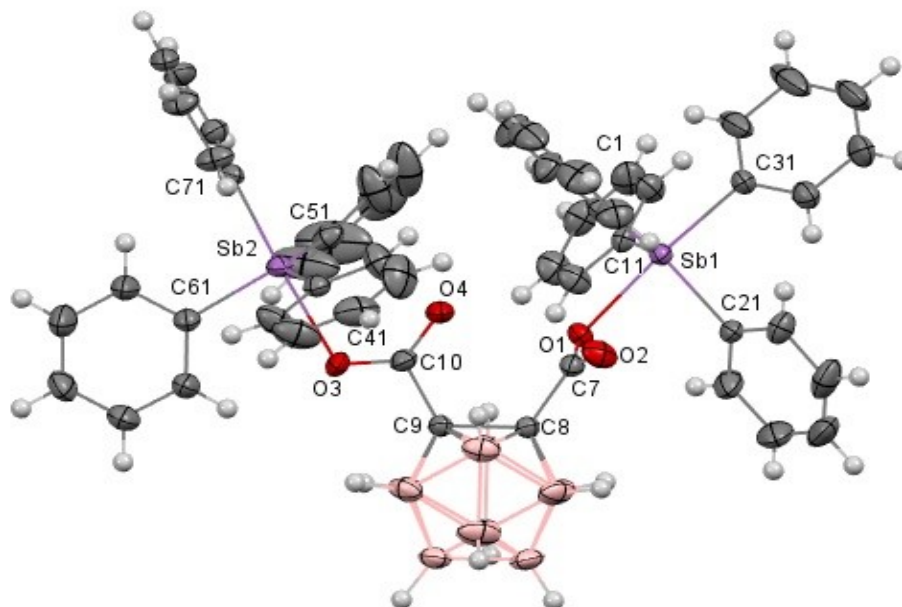


Рисунок 2.19 – Молекулярная структура соединения **18**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **18**: Sb(1)–O(1) 2.275(3), Sb(1)–C(1) 2.115(4), Sb(1)–C(31) 2.173(4), Sb(1)–C(11) 2.120(4), Sb(1)–C(21) 2.122(4), Sb(2)–O(3) 2.364(3), Sb(2)–C(71) 2.165(4), Sb(2)–C(51) 2.114(5), Sb(2)–C(41) 2.112(4), Sb(2)–C(61) 2.118(4); C(1)Sb(1)C(11) 113.60(16), C(1)Sb(1)C(21) 126.42(17), C(31)Sb(1)O(1) 175.74(13), C(11)Sb(1)C(21) 117.14(16), C(71)Sb(2)O(3) 176.77(13), C(51)Sb(2)C(61) 111.28(19), C(41)Sb(2)C(51) 133.40(18), C(41)Sb(2)C(61) 110.57(17).

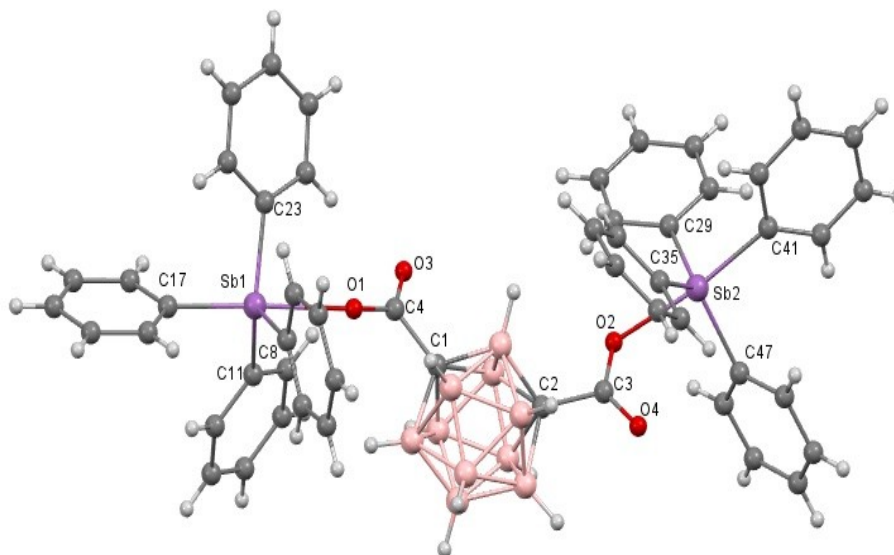


Рисунок 2.20 – Молекулярная структура соединения **19**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **19**: Sb(1)–O(1) 2.426(1), Sb(2)–O(2) 2.329(2), Sb(1)–C(8) 2.106(2), Sb(1)–C(11) 2.122(2), Sb(1)–C(17) 2.143(2), Sb(1)–C(23) 2.119(2), Sb(2)–C(29) 2.116(2), Sb(2)–C(35) 2.108(2), Sb(2)–C(41) 2.162(2), Sb(2)–C(47) 2.109(2); C(8)Sb(1)C(11) 116.92(8), C(8)Sb(1)C(23) 112.38(8), C(17)Sb(1)O(1) 177.76(7), C(11)Sb(1)C(23) 124.20(8), C(41)Sb(2)O(2) 172.64(7), C(35)Sb(2)C(29) 119.76(8), C(29)Sb(2)C(47) 113.41(8), C(35)Sb(2)C(47) 123.10(8)

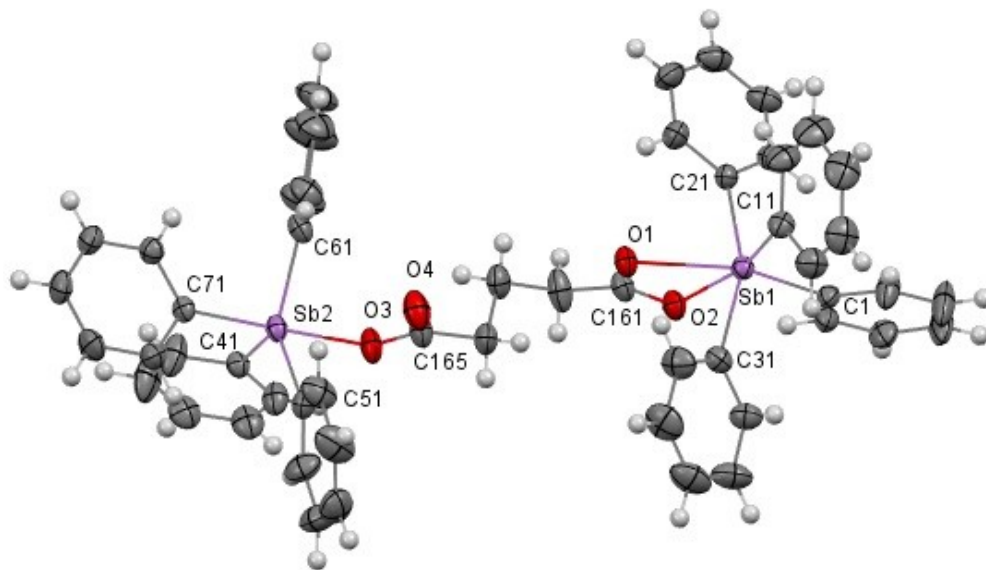


Рисунок 2.21 – Молекулярная структура соединения **20** (молекула **б** не показана)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **20**: Sb(1)–O(2) 2.289(2), Sb(1)–O(1) 2.413(2), Sb(2)–O(3) 2.204(2), Sb(1)–C(1) 2.125(3), Sb(1)–C(11) 2.157(3), Sb(1)–C(21) 2.161(3), Sb(1)–C(31) 2.149(3), Sb(2)–C(71) 2.180(3), Sb(2)–C(41) 2.124(3), Sb(2)–C(61) 2.118(3), Sb(2)–C(51) 2.117(3); C(71)Sb(2)O(3) 178.67(9), C(41)Sb(2)C(61) 112.73(11), C(51)Sb(2)C(41) 112.08(11), C(51)Sb(2)C(61) 133.21(11), C(1)Sb(1)O(1) 149.49(9), C(11)Sb(1)O(2) 163.48(9), C(31)Sb(1)C(21) 157.58(11).

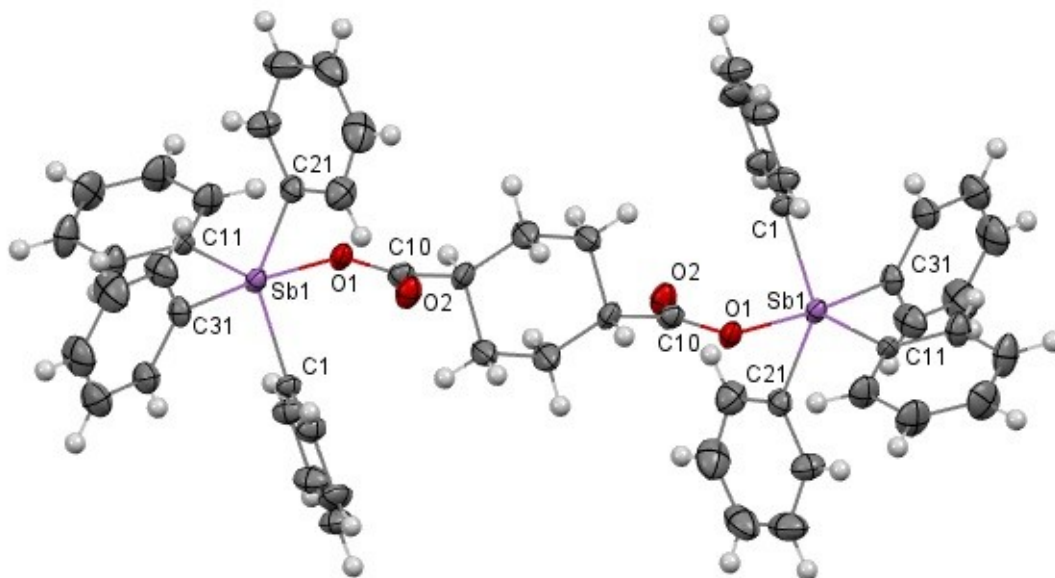


Рисунок 2.22 – Молекулярная структура соединения **21** (сольватная молекула бензола не показана)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **21**: Sb(1)–O(1) 2.245(4), Sb(1)–C(1) 2.131(5), Sb(1)–C(11) 2.093(6), Sb(1)–C(31) 2.183(6), Sb(1)–C(21) 2.137(6); C(31)Sb(1)O(1) 174.25(17), C(1)Sb(1)C(21) 138.9(2), C(11)Sb(1)C(1) 112.6(2), C(11)Sb(1)C(21) 105.9(2).

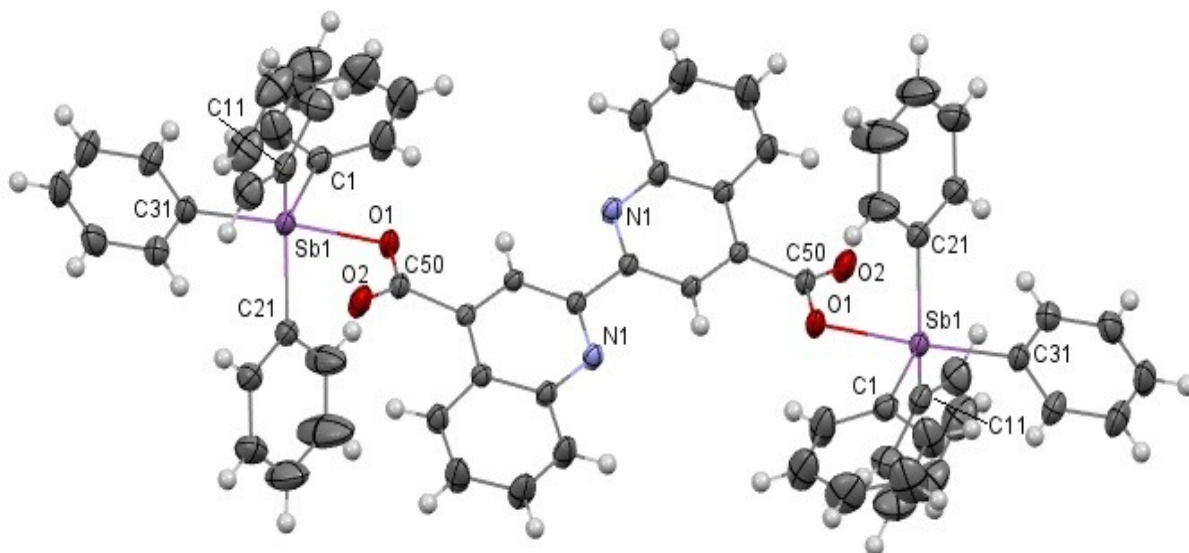


Рисунок 2.23 – Молекулярная структура соединения **22**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **22**: Sb(1)–O(1) 2.269(2), Sb(1)–C(21) 2.124(4), Sb(1)–C(31) 2.166(3), Sb(1)–C(1) 2.125(4), Sb(1)–C(11) 2.105(4); C(31)Sb(1)O(1) 176.49(12), C(21)Sb(1)C(1) 116.26(15), C(11)Sb(1)C(21) 128.91(15), C(11)Sb(1)C(1) 111.53(15).

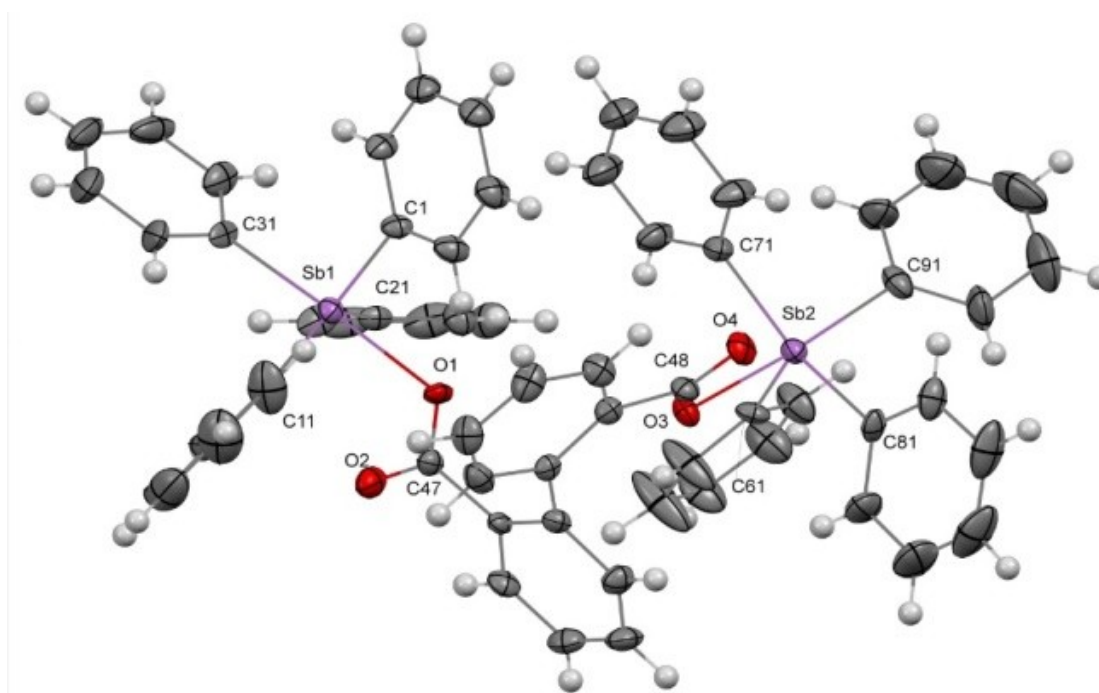


Рисунок 2.24 – Молекулярная структура соединения **23**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **23**: Sb(1)–O(1) 2.260(5), Sb(1)–C(21) 2.110(8), Sb(1)–C(1) 2.119(8), Sb(1)–C(31) 2.173(8), Sb(1)–C(11) 2.139(8), Sb(2)–O(3) 2.246(5), Sb(2)–C(61) 2.130(8), Sb(2)–C(71) 2.111(8), Sb(2)–C(81) 2.156(8), Sb(2)–C(91) 2.213(9); C(21)Sb(1)C(1) 113.1(3), C(21)Sb(1)C(11) 131.6(3), C(1)Sb(1)C(11) 112.1(3), C(31)Sb(1)O(1) 177.4(3), C(61)Sb(2)C(81) 110.9(3), C(71)Sb(2)C(61) 108.4(4), C(71)Sb(2)C(81) 137.9(4), C(91)Sb(2)O(3) 175.2(3).

По данным РСА, в молекулах **24** и **25** оба атома сурьмы (рисунок 2.25, 2.26) и атом Sb(1) в **20** (рисунок 2.21) имеют искаженное октаэдрическое окружение. В экваториальной плоскости октаэдра находятся атомы кислорода, наряду с двумя атомами углерода фенильных групп, в аксиальных позициях находятся атомы углерода двух других фенильных групп. Молекула **24** является центросимметричной с эквивалентными атомами сурьмы. Аксиальные углы $C_{акс}SbC_{акс}$ составляют $156.52(10)^\circ$ (**24**) $156.6(3)^\circ$, $158.9(3)^\circ$ (**25**) $157.58(11)^\circ$ (**20**) соответственно. Транс-углы $OSbC_{эkv}$ в экваториальных плоскостях равны $166.80(8)^\circ$, $154.52(10)^\circ$ (**24**), $161.6(2)^\circ$, $165.0(2)^\circ$, $161.1(2)^\circ$, $163.2(2)^\circ$ (**25**) и $149.49(9)^\circ$, $163.48(9)^\circ$ (**20**). Длины связей Sb(1,2)–C лежат в диапазонах 2.138(3)–2.176(3) Å (**24**), 2.142(7)–2.164(7) Å (**25**) и 2.125(3)–2.161(3) Å (**20**).

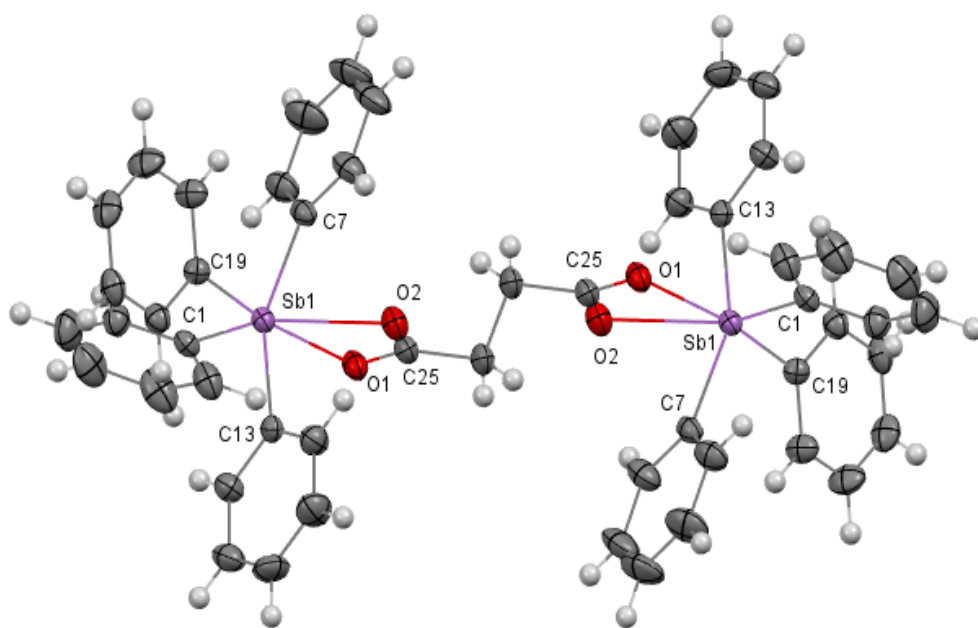


Рисунок 2.25 – Молекулярная структура соединения **24**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **24**: Sb(1)–O(1) 2.319(2), Sb(1)–O(2) 2.528(2), Sb(1)–C(1) 2.138(3), Sb(1)–C(7) 2.161(3), Sb(1)–C(13) 2.147(3), Sb(1)–C(19) 2.176(3); C(19)Sb(1)O(1) $166.80(8)^\circ$, C(1)Sb(1)C(13) $101.26(10)^\circ$, C(13)Sb(1)C(7) $154.52(10)^\circ$, C(1)Sb(1)C(19) $102.77(10)^\circ$.

В **25** два пятичленных металлоцикла $[SbO_2C_2]$ имеют общую связь C(7)–C(8). Плоскости $[O_2C_2]$ соседних фрагментов практически совпадают (угол между ними составляет 1.72°).

Расстояния Sb(1,2)–O в **20** равны 2.289(2) и 2.413(2) Å, в **24** 2.319(2), 2.528(2) Å. В молекуле **25** расстояния Sb(1)–O(1,2) и Sb(2)–O(3,4) составляют 2.357(4) и 2.347(5) Å, 2.339(5) и 2.329(5) Å соответственно, поэтому можно сделать вывод о том, что карбоксильные группы координируют на центральный атом сурьмы практически симметрично.

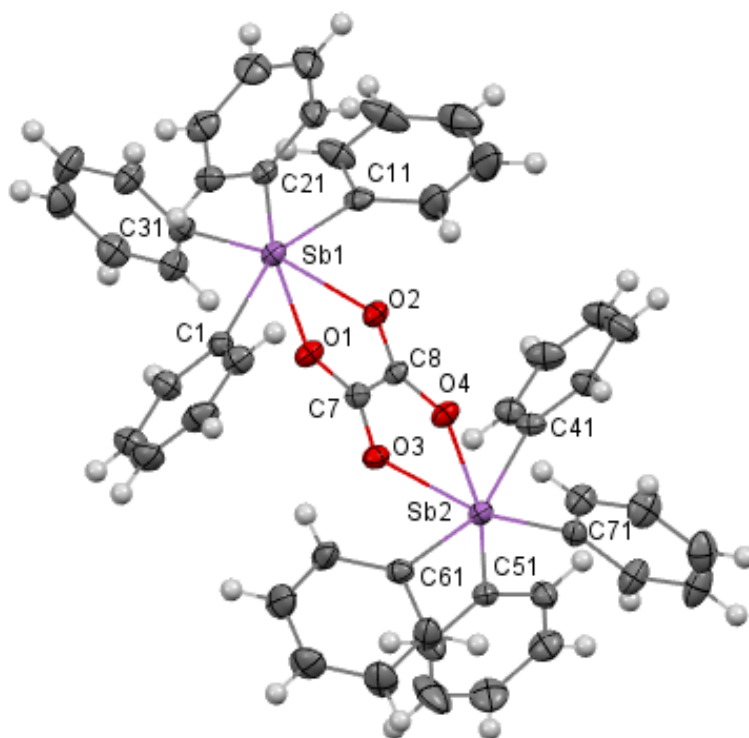


Рисунок 2.26 – Молекулярная структура соединения **25** (сольватная молекула диоксана не показана)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **25**: Sb(1)–O(1) 2.357(4), Sb(1)–O(2) 2.347(5), Sb(1)–C(1) 2.152(7), Sb(1)–C(21) 2.157(7), Sb(1)–C(11) 2.164(7), Sb(1)–C(31) 2.142(7), Sb(2)–O(3) 2.339(5), Sb(2)–O(4) 2.329(5), Sb(2)–C(61) 2.159(7), Sb(2)–C(41) 2.150(7), Sb(2)–C(71) 2.144(7), Sb(2)–C(51) 2.146(7); C(1)Sb(1)C(11) 156.6(3), C(21)Sb(1)O(1) 165.0(2), C(31)Sb(1)O(2) 161.6(2), C(41)Sb(2)C(61) 158.9(3), C(71)Sb(2)O(3) 161.1(2), C(51)Sb(2)O(4) 163.2(2).

В работе [139] было предложено считать мерой асимметрии бидентатного лиганда в карбоксилатных комплексах металлов отношение расстояния $M \cdots O=C$ к длине связи $M-O$ (отношение равно 1 для симметрично координированного бидентатного лиганда). Асимметрия координации лиганда на атом Sb(2) в **20** составляет 1.38, на атом Sb(1) – 1.05, в **24** – 1.07, в **25** – 1. Практически симметричная координация карбоксилатного лиганда наблюдается в производных сурьмы не часто. Примером могут служить молекулы ферроценилкарбоксилатов тетраарилсурьмы, где расстояния Sb–O равны в пределах погрешности эксперимента [153], ферроценилакрилата тетрафенилсурьмы (отношение расстояний Sb–O составляет 1.06) [154].

Отметим, что в литературном обзоре имеются примеры биядерных структур, в которых атомы сурьмы имеют различную координацию: μ_2 -карбонато-*бис*(тетрафенилсурьма) [41] или (μ_2 -4-оксибензоато-*O,O',O''*)-*бис*(тетрафенилсурьма) [52].

Согласно данным РСА, тригонально-бипирамидальная координация атома сурьмы Sb(1) в **26** и **27** сильно искажена (рисунки 2.27, 2.28), как и в большинстве карбоксилатов тетраарилсурьмы. Угол $C_{акс}Sb(1)O$ равен $175.57(7)^\circ$ (**26**), $174.05(6)^\circ$ (**27**). Сумма валентных углов $C_{эқв}Sb(1)C_{эқв}$ равна $351.99(9)^\circ$ (**26**), 352.38° (14) (**27**). Экваториальные связи Sb(1)–C_{эқв} изменяются в интервале 2.097(2)–2.107(2) (**26**), 2.095(1)–2.116(8) Å (**27**) что меньше аксиальных связей Sb(1)–C_{акс} (2.140(2) в **26** и 2.136(2) Å в **27**).

Расстояние Sb(1)–O(1) в **26** равно 2.515(1) Å, что больше суммы ковалентных радиусов сурьмы и кислорода (2.05 Å [108]). Внутримолекулярное расстояние Sb(1)⋯O(2) равно 3.783(4) Å. Для сравнения: в молекуле кислого малеината тетрафенилсурьмы и кислого малата тетрафенилсурьмы связи Sb–O равны 2.509(3) и 2.406(3) Å соответственно [46, 47]. Аналогичное расстояние в **27** равно 2.469(1) Å. Внутримолекулярное расстояние Sb⋯O равно 4.025(4) Å (3.58 Å). Длины связей C–O и C=O в связанных карбоксильных группах примерно выровнены, их значения составляют 1.221(3) и 1.259(3) Å (**26**), 1.228(2) и 1.252(3) Å (**27**).

Таким образом, в **26** и **27**, суммы углов $C_{эқв}Sb(1)C_{эқв}$, увеличение углов $C_{акс}Sb(1)C_{эқв}$, а также удлинение связи Sb–O демонстрируют тенденцию перехода фрагмента Ph₄Sb в тетраэдрическую конфигурацию, характерную в основном для карбоксилатов тетрафенилсурьмы.

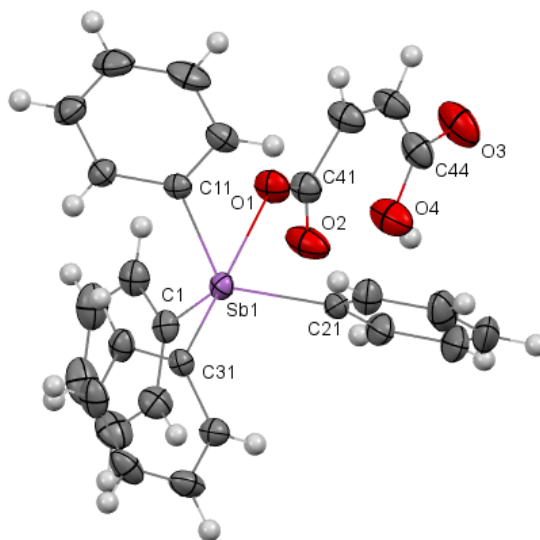


Рисунок 2.27 – Молекулярная структура соединения **26**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов ($^\circ$) в **26**: Sb(1)–O(1) 2.5147(17), Sb(1)–C(11) 2.097(2), Sb(1)–C(21) 2.104(2), Sb(1)–C(1) 2.107(2), Sb(1)–C(31) 2.140(2); C(11)Sb(1)C(21) 118.20(8), C(11)Sb(1)C(1) 113.97(9), C(21)Sb(1)C(1) 119.82(9), C(31)Sb(1)O(1) 173.56(7).

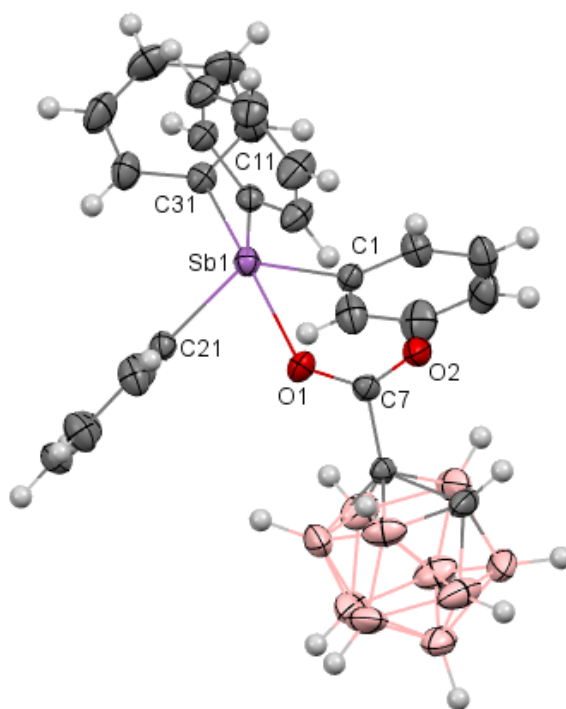


Рисунок 2.28 – Молекулярная структура соединения **27**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (°) в **27**: Sb(1)–C(11) 2.116(3), Sb(1)–C(21) 2.107(3), Sb(1)–C(1) 2.095(4), Sb(1)–C(31) 2.136(4), Sb(1)–O(1) 2.469(3); C(21)Sb(1)C(11) 116.07(14), C(1)Sb(1)C(11) 116.63(14), C(1)Sb(1)C(21) 119.68(15), C(31)Sb(1)O(1) 174.06(12).

Отметим, что в результате реакций пентафенилфосфора с янтарной кислотой в бензоле при мольных соотношениях 1:1 и 2:1 были выделены кислый сукцинат тетрафенилфосфония (**28**) и сукцинат *бис*(тетрафенилфосфония) (**29**) соответственно (рисунки 2.29, 2.30) [136, 137]. В отличие от соответствующих производных сурьмы оба карбоксилата тетрафенилфосфония относятся к ионным соединениям. Насыщенная координационная сфера атома фосфора не способна координировать карбоксилатные лиганды. Катионы тетрафенилфосфония поэтому имеют практически идеальное тетраэдрическое строение (углы СРС отклоняются от теоретического значения не более, чем на 2°), в сукцинат-анионе связи С–О практически равны между собой, кислый сукцинат-анион за счет водородной связи имеет циклическое строение.

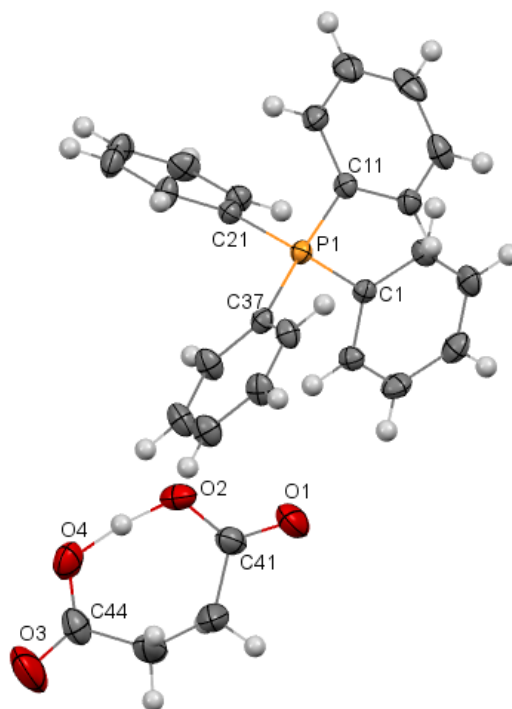


Рисунок 2.29 – Молекулярная структура соединения **28**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **28**: P(1)–C(1) 1.793(4), P(1)–C(37) 1.797(4), P(1)–C(11) 1.797(4), P(1)–C(21) 1.799(4), O(1)–C(41) 1.207(5), O(2)–C(41) 1.275(5), O(3)–C44 1.191(6); C(1)P(1)C(37) 110.29(16), C(1)P(1)C(11) 110.07(17), C(1)P(1)C(21) 107.96(18), C(37)P(1)C(11) 110.10(18), C(37)P(1)C(21) 107.72(17), C(11)P(1)C(21) 110.65(17).

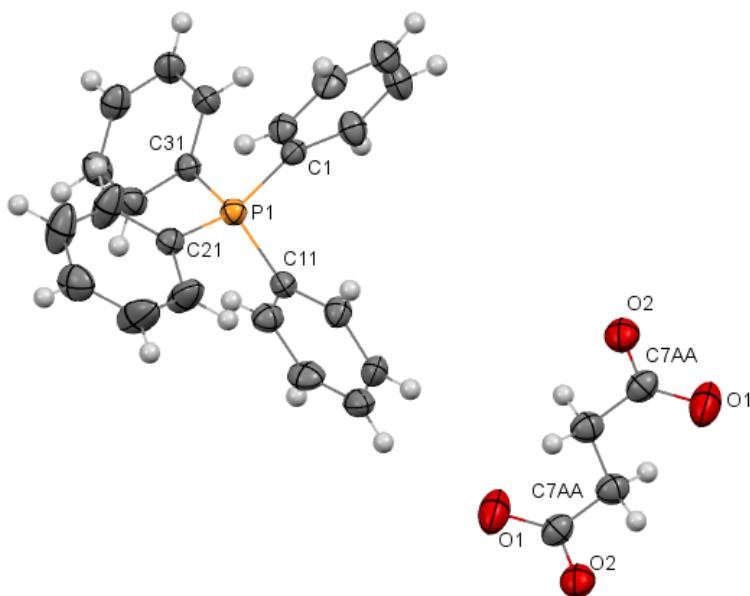


Рисунок 2.30 – Молекулярная структура соединения **29**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **29**: P(1)–C(31) 1.801(4), P(1)–C(11) 1.791(4), P(1)–C(1) 1.804(4), P(1)–C(21) 1.795(5), O(1)–C(7AA) 1.254(6), O(2)–C(7AA) 1.272(5); C(31)P(1)C(1) 109.9(2), C(11)P(1)C(31) 111.5(2), C(11)P(1)C(1) 107.8(2), C(11)P(1)C(21) 110.3(2), C(21)P(1)C(31) 108.5(2), C(21)P(1)C(1) 108.8(2).

Взаимодействием сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с йодом нами был получен сольват трииодида [$(\mu_4$ -сукцинато)гексадекафенилтетрасурьмы] с бензолом (**30**) (схема 2.23) [155].

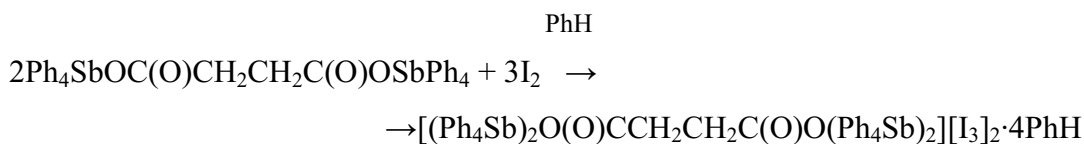


Схема 2.23

В **30** сукцинат-анион координирует четыре катиона $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$, в качестве противоионов выступают трииодид-анионы. Варьируя мольное соотношение (2:1, 1:3), мы обнаружили, что продуктом реакции всегда является одно и то же соединение, а непрореагировавшие сукцинат *бис*(тетрафенилсурьмы) или йод оставались в избытке и выделялись из реакционной смеси.

Согласно данным РСА, молекула **30** центросимметрична, центр симметрии лежит на связи C8–C8(a). Каждая карбоксильная группа координирует на два атома сурьмы Sb(1,2) двух катионов $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (рисунок 2.31). Аксиальные углы $\text{C}_{\text{акс}}\text{Sb(1,2)O}$ равны $178.8(2)^\circ$ и $174.5(3)^\circ$. Атомы Sb(1) и Sb(2) выходят из соответствующих экваториальных плоскостей в сторону аксиальных атомов углерода на 0.261 и 0.338 Å, что приводит к заметному отклонению углов между аксиальными и экваториальными связями от теоретического значения. Длина аксиальной связи Sb(1)– $\text{C}_{\text{акс}}$, равная 2.158(7) Å, значительно превышает длины экваториальных связей Sb(1)– $\text{C}_{\text{экв}}$, которые составляют 2.113(7), 2.120(7), 2.109(7) Å, при этом различие в длинах связей при атоме сурьмы Sb(2)– $\text{C}_{\text{акс}}$ (2.122(9) Å), и Sb(2)– $\text{C}_{\text{экв}}$ (2.106(7), 2.093(7), 2.082(5) Å) менее заметно. Расстояния Sb(1)–O(1) и Sb(2)–O(2) равны соответственно 2.347(4) и 2.525(4) Å. Кроме того внутримолекулярное расстояние Sb(1)⋯O(2) (3.301(4) Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода, равной 3.58 Å [97]. Длины связей C(7)–O(1) и C(7)–O(2) практически выровнены (1.262(8) и 1.255(8) Å), что имеет место в карбоксилат-анионах. Трииодид-анион имеет несимметричное строение, длины связей I(1)–I(2) и I(2)–I(3) составляют соответственно 2.921(1) и 2.880(1) Å, а угол I(1)I(2)I(3) немного меньше 180° и равен $179.41(4)^\circ$.

Следует отметить, что геометрические параметры молекулы **30** значительно отличаются от параметров исходного соединения **24**, где аксиальные углы $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbO}$ – $166.80(8)^\circ$, расстояния Sb– $\text{C}_{\text{экв}}$ лежат в интервале 2.138(12) – 2.161(9) Å, аксиальная связь равна 2.176(12) Å [49].

24 – первый пример комплекса, где карбоксильная группа является не хелатирующим лигандом, а координирует два атома металла.

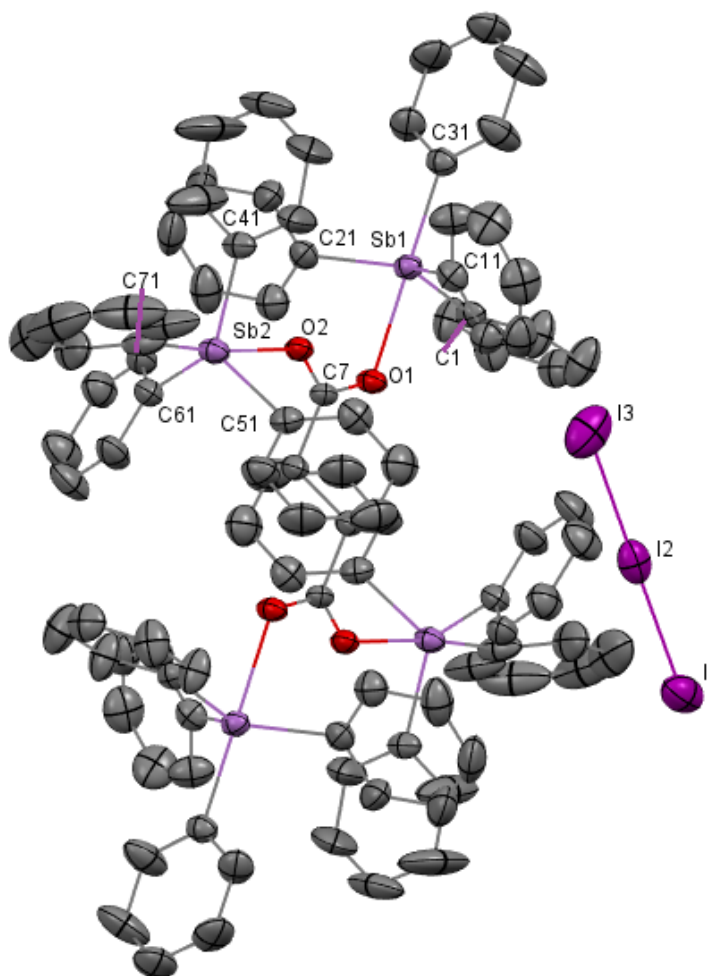


Рисунок 2.31 – Молекулярная структура соединения **30** (атомы водорода и сольватная молекула бензола не показаны)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **30**: Sb(1)–C(1) 2.113(7), Sb(1)–C(31) 2.109(8), Sb(1)–C(21) 2.158(7), Sb(1)–C(11) 2.120(7), Sb(1)–O(1) 2.347(4), Sb(2)–O(2) 2.525(4), Sb(2)–C(41) 2.106(7), Sb(2)–C(61) 2.093(7), Sb(2)–C(51) 2.122(9), Sb(2)–C(71) 2.082(5), I(1)–I(2) 2.921(1), I(2)–I(3) 2.880(1); I(3)I(2)I(1) 179.41(3), C(1)Sb(1)C(11)111.7(3), C(31)Sb(1)O(1) 178.8(2), C(21)Sb(1)C(1) 113.9(4), C(21)Sb(1)C(11) 130.1(3), C(41)Sb(2)C(51) 119.1(2), C(61)Sb(2)C(41) 117.4(4), C(61)Sb(2)C(51) 116.0(3), C(71)Sb(2)O(2) 174.5(3).

2.2.3 Реакция пентафенилсурьмы с бензолтетракарбоновой кислотой

Производные сурьмы(V) с тетракарбоновыми кислотами в литературе не описаны. При этом, помимо синтезированных нами соединений **7** и **30**, известно несколько соединений, содержащих четыре сурьмаорганических фрагмента: пероксидный [156, 157], фосфонатный, селенатный [158], карбоксилатный [159] (в том числе и упомянутое нами ранее макроциклическое производное $\pm$ манделиновой кислоты [38]).

Нами была исследована реакция пентафенилсурьмы с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой (пиромеллитовой) кислотой и установлено, что взаимодействие протекает с участием четырех

карбоксильных групп вне зависимости от мольного соотношения реагентов. Продуктом реакции является тетрадерное соединение – 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат *тетра-кис*(тетрафенилсурьмы) (**31**), выделенное из реакционной смеси в форме сольвата с толуолом (схема 2.24) [110].

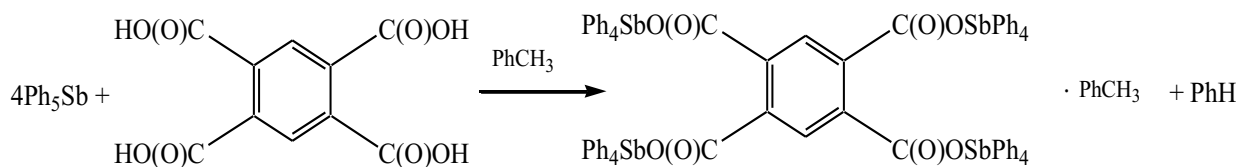


Схема 2.24

В ИК-спектре соединения **31** полоса поглощения карбонильных групп (1602 см^{-1}) значительно смещена в более низкочастотную область по сравнению с аналогичным значением в ИК-спектре исходной кислоты (1705 см^{-1}). Следует отметить, что в ИК-спектрах производных дикарбоновых кислот смещение полос поглощения меньше и составляет $38\text{--}88 \text{ см}^{-1}$.

Согласно данным РСА, атомы сурьмы в молекуле **31** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях (рисунок 2.32). Молекула является центросимметричной, центр симметрии совпадает с центром бензольного кольца, атомы сурьмы, связанные с карбоксилатными лигандами в положениях 1 и 4 (Sb(1)), 2 и 5 (Sb(2)) являются эквивалентными. Атомы сурьмы Sb(1,2) выходят из экваториальных плоскостей в сторону аксиально расположенного атома углерода на 0.138, 0.191 Å. Аксиальные углы $\text{C}_{\text{акс}}\text{Sb}(1,2)\text{O}$ составляют $174.7(2)^\circ$, $178.1(2)^\circ$, суммы углов в экваториальной плоскости равны $358.6(3)^\circ$ ($102.7(3)^\circ\text{--}141.7(2)^\circ$) и $357.7(3)^\circ$ ($113.1(3)^\circ\text{--}127.2(3)^\circ$). Особенностью структуры **31** являются нетипичные для тригональной бипирамиды значения связей Sb–C: одна из экваториальных связей в каждом из фрагментов (Sb(1)–C(1) 2.265(7) и Sb(2)–C(41) 2.236(7) Å) длиннее не только двух других экваториальных (2.120(6), 2.126(7) и 2.186(7), 2.081(7) Å), но и аксиальных (2.117(7), 2.101(6) Å) связей, которые незначительно различаются между собой. Возможно, это связано со стерическими препятствиями, создаваемыми объемными фрагментами Ph_4Sb вокруг остатка 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты.

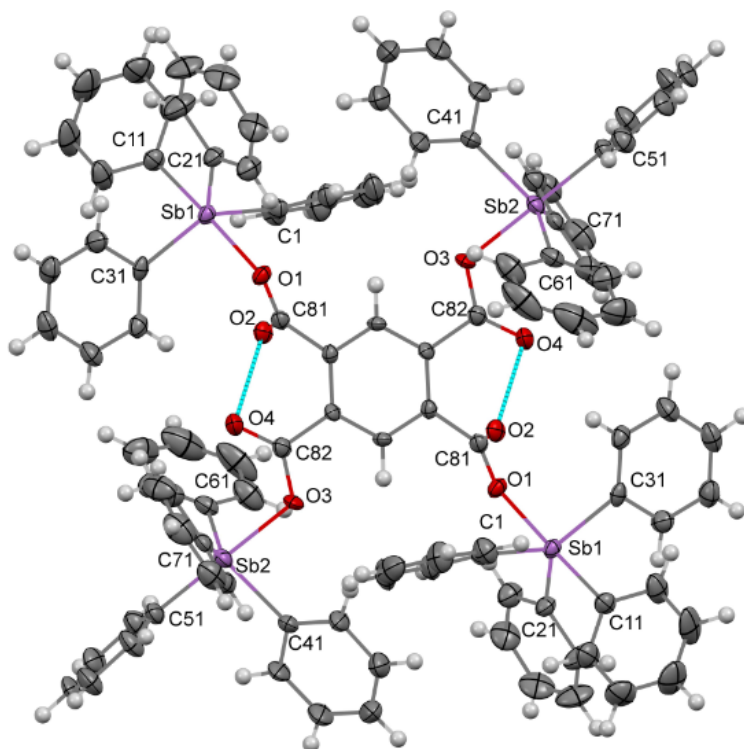


Рисунок 2.32 – Молекулярная структура соединения **31** (сольватная молекула толуола не показана)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **31**: Sb(1)–O(1) 2.172(4), Sb(1)–C(1) 2.265(7), Sb(1)–C(31) 2.126(7), Sb(1)–C(21) 2.120(6), Sb(1)–C(11) 2.117(7), Sb(2)–O(3) 2.138(4), Sb(2)–C(41) 2.236(7), Sb(2)–C(71) 2.186(7), Sb(2)–C(61) 2.081(7), Sb(2)–C(51) 2.101(6); C(31)Sb(1)C(1) 141.7(2), C(21)Sb(1)C(1) 114.2(3), C(21)Sb(1)C(31) 102.7(3), C(11)Sb(1)O(1) 174.7(2), C(71)Sb(2)C(41) 117.4(3), C(61)Sb(2)C(41) 113.1(3), C(61)Sb(2)C(71) 127.2(3), C(51)Sb(2)O(3) 178.1(2).

В **31** связи Sb(1,2)–O составляют 2.172(4) и 2.138(4) Å, что значительно меньше аналогичных расстояний в молекуле фталата бис(тетрафенилсурьмы) (2.2421(8) Å [48]). Расстояния Sb⋯O=C, равные 3.217(2), 3.244(4) Å, меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (3.58 Å [97]).

Структурная организация молекулы **31** обусловлена многочисленными связями $C_\pi \cdots H$ между фенильными кольцами. Сольватная молекула толуола также принимает участие в образовании $C_\pi \cdots H$ -связей.

Таким образом, установлено, что:

1. Строение продуктов взаимодействия пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами зависит от таких факторов как природа самой кислоты и мольное соотношение реагентов:

- взаимодействие с ацетилендикарбоновой, 1,2- и 1,7-карборанилдикарбоновой, глутаровой, циклогександикарбоновой, бицинхониновой, дифеновой и щавелевой кислотами в бензоле

или толуоле при нагревании протекает с замещением атомов водорода на фрагмент Ph_4Sb в двух карбоксильных группах вне зависимости от соотношения реагентов;

- реакция между пентафенилсурьмой и янтарной кислотой в зависимости от соотношения реагентов (1:1 или 2:1) протекает с образованием кислого сукцината тетрафенилсурьмы либо сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы);

- взаимодействие пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой и карборанилдикарбоновой кислотами при соотношении 1:1 сопровождается элиминированием углекислого газа и образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы.

2. Взаимодействие сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с йодом в бензоле сопровождается изменением его структуры и образованием триодида [$(\mu_4$ -сукцинато)-гексадекафенилтетрасурьмы], в котором сукцинат-анион координирован четырьмя атомами сурьмы, а связи $\text{Sb}-\text{O}$ носят координационный характер.

3. Реакция пентафенилсурьмы с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой вне зависимости от мольного соотношения приводит к образованию 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилата *тетракис*(тетрафенилсурьмы).

2.2.4 Реакции пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами

В данной главе обсуждаются особенности протекания реакций между пентафенилсурьмой и полифункциональными карбоновыми кислотами (дикарбоновые и гидроксикислоты), содержащими в своем составе гетероциклический – пиридиновый или пиримидиновый – фрагмент. Производные дикарбоновых и гидроксикислот описаны в предыдущих главах, соединения сурьмы(V) с пиридиновыми и пиримидиновыми лигандами вынесены в отдельный параграф в связи с особенностями их строения, обнаруженными нами.

Известно, что производные пиридина и пиримидина имеют широкое применение в качестве биологически активных веществ, в частности, многократно доказана их противоопухолевая активность на различных клеточных линиях [160–166]. Как сообщалось в литературном обзоре, арильные производные сурьмы(V) также проявляют аналогичные свойства. Введение в соединения сурьмы гетероциклических лигандов позволит расширить спектр их практически значимых свойств. Помимо этого, производные три- и тетраарилсурьмы, в состав которых входит гетероциклический лиганд, представляют интерес и с фундаментальной точки зрения в связи с возможностью дополнительной координации атома сурьмы на гетероатом (кислород, азот, сера) [51, 167] и повышению координационного числа атома сурьмы до 6 и более [24, 31, 168, 169].

Установлено, что реакции пентафенилсурьмы с 2,6- и 2,5-пиридиндикарбоновыми кислотами в ароматических растворителях протекают с замещением атомов водорода на фрагменты Ph_4Sb в двух карбоксильных группах с образованием биядерных соединений: 2,6- и 2,5-пиридиндикарбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы), выделенных в форме сольватов с бензолом (**32**) и толуолом (**33**) соответственно (схема 2.25 и 2.26) [170, 171].

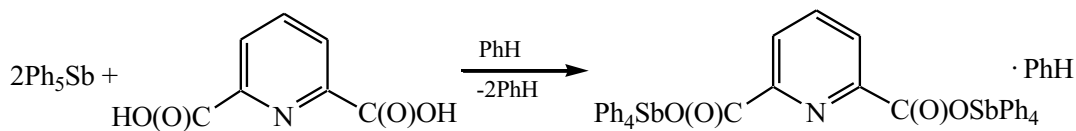


Схема 2.25

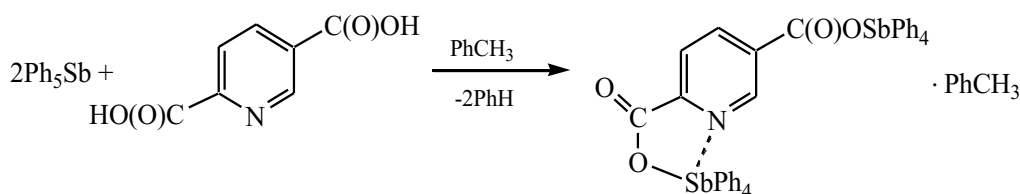


Схема 2.26

Реакция пентафенилсурьмы с 5-гидрокси-пиридин-2-карбоновой кислотой приводит к биядерному соединению – 5-тетрафенилстибоксо-пиридин-2-карбоксилату тетрафенилсурьмы (**34**). Реакция протекает согласно схеме 2.27:

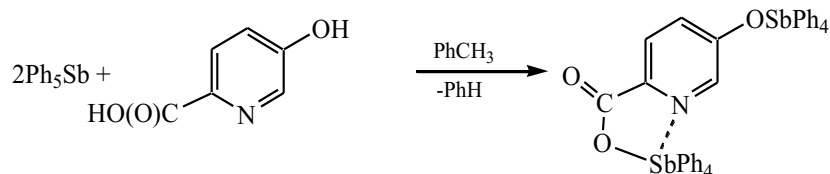


Схема 2.27

По данным РСА, карбоксилатные лиганды в молекулах **32–34** являются мостиковыми, связывающими два фрагмента Ph_4Sb (в ячейке кристалла **33** присутствует два типа кристаллографически независимых молекул **33a** и **33b**, поскольку их геометрические параметры мало отличаются друг от друга, в тексте обсуждается строение молекулы **33a**). В **32** оба атома сурьмы Sb(1) и Sb(2) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (рисунок 2.33). Особенностью молекул **33** и **34** является структурная неэквивалентность атомов сурьмы, один из которых Sb(1) пента-, а другой Sb(2) гексакоординирован (рисунки 2.34, 2.35).

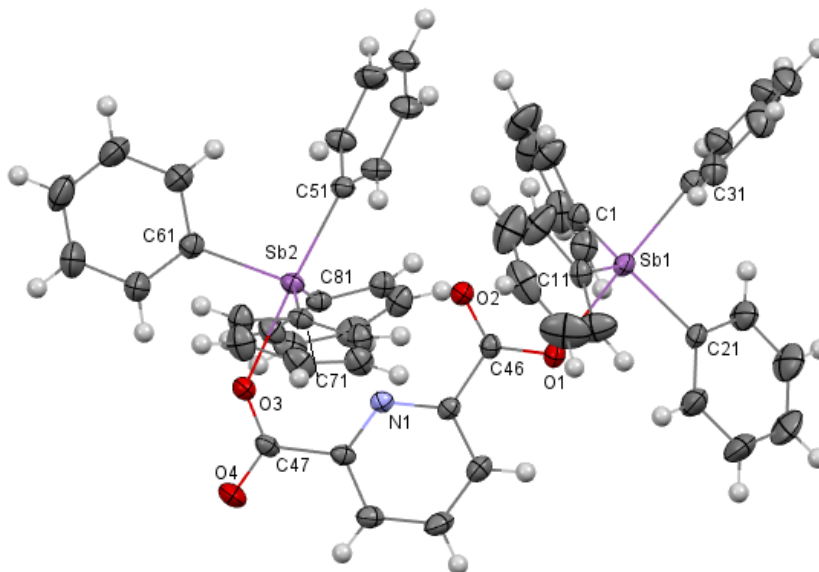


Рисунок 2.33 – Молекулярная структура соединения **32** (сольватная молекула бензола не показана)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **32**: Sb(1)–O(1) 2.3098(18), Sb(1)–C(11) 2.111(2), Sb(1)–C(1) 2.1125(19), Sb(1)–C(21) 2.108(2), Sb(1)–C(31) 2.178(2), Sb(2)–O(3) 2.3100(18), Sb(2)–C(51) 2.164(2), Sb(2)–C(81) 2.1431(19), Sb(2)–C(71) 2.1400(19), Sb(2)–C(61) 2.146(2); C(11)Sb(1)C(1) 125.48(8), C(21)Sb(1)C(11) 110.96(8), C(21)Sb(1)C(1) 119.24(8), C(31)Sb(1)O(1) 178.34(6), C(51)Sb(2)O(3) 176.77(6), C(81)Sb(2)C(61) 103.40(8), C(71)Sb(2)C(81) 145.77(7), C(71)Sb(2)C(61) 103.83(8).

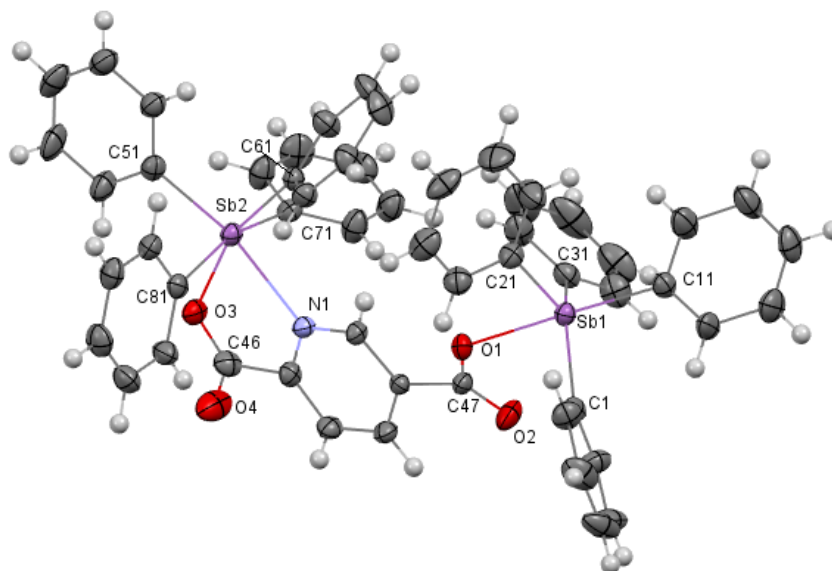


Рисунок 2.34 – Молекулярная структура соединения **33** (сольватная молекула толуола не показана)

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **33**: Sb(1)–O(1) 2.330(3), Sb(1)–C(1) 2.126(5), Sb(1)–C(11) 2.170(5), Sb(1)–C(21) 2.129(5), Sb(1)–C(31) 2.122(7), Sb(2)–N(1) 2.412(4), Sb(2)–O(3) 2.207(3), Sb(2)–C(51) 2.152(5), Sb(2)–C(61) 2.161(5), Sb(2)–C(81) 2.174(5), Sb(2)–C(71) 2.200(5); C(1)Sb(1)C(21) 108.3(2), C(11)Sb(1)O(1) 174.67(16), C(31)Sb(1)C(1) 134.7(2), C(31)Sb(1)C(21) 113.1(2), C(51)Sb(2)N(1) 165.79(17), C(61)Sb(2)O(3) 162.07(15), C(81)Sb(2)C(71) 163.59(18).

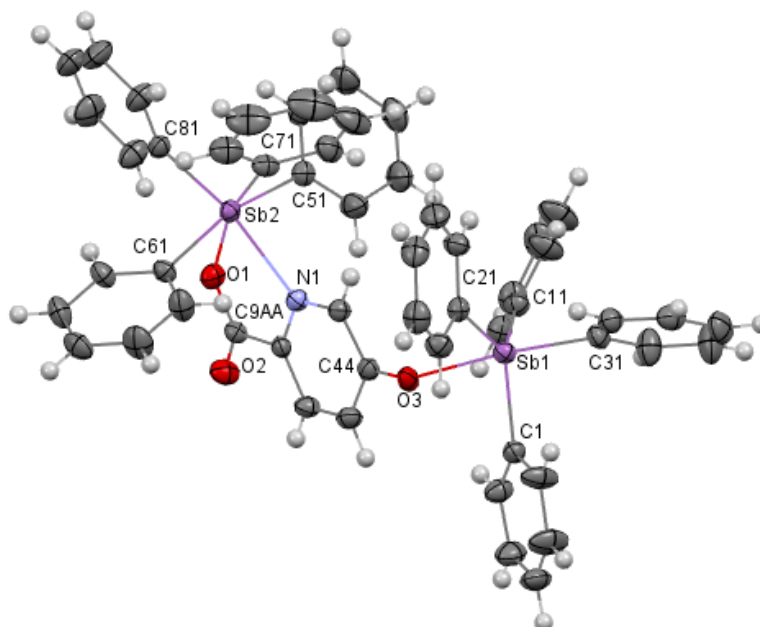


Рисунок 2.35 – Молекулярная структура соединения **34**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (град.) в **34**: Sb(1)–O(3) 2.256(5), Sb(1)–C(21) 2.108(7), Sb(1)–C(1) 2.132(7), Sb(1)–C(11) 2.136(7), Sb(1)–C(31) 2.174(7), Sb(2)–N(1) 2.402(6), Sb(2)–O(1) 2.194(5), Sb(2)–C(51) 2.176(7), Sb(2)–C(81) 2.169(7), Sb(2)–C(71) 2.165(7), Sb(2)–C(61) 2.189(7); C(21)Sb(1)C(1) 116.2(3), C(21)Sb(1)C(11) 120.7(3), C(1)Sb(1)C(11) 120.9(3), C(31)Sb(1)O(3) 174.5(2), C(51)Sb(2)C(61) 165.8(3), C(81)Sb(2)N(1) 164.0(2), C(71)Sb(2)O(1) 164.6(2).

Валентные углы при пентакоординированных атомах сурьмы в **32**, **33a** и **34** имеют следующие значения: OSbC_{акс} 178.34(6)° и 176.77(6)° (**32**), 174.67(16)° (**33a**) и 174.5(2)° (**34**), C_{экв}SbC_{экв} 110.96(8)°–125.48(8)° (сумма углов 355.68(8)°), 103.40(8)°–145.77(7)° (353.00(7)°) (**32**), 108.3(2)°–134.7(2)° (356.1(2)°) (**33a**), 116.2(3)°–120.9(3)° (357.8(3)°) (**34**). Выход центрального атома из экваториальной плоскости в сторону аксиального атома углерода составляет 0.254 Å и 0.303 Å (**32**), 0.240 Å (**33a**), 0.183 Å (**34**). Аксиальные связи Sb–C_{акс} равные 2.178(2) Å и 2.164(2) Å (**32**), 2.170(5) Å (**33a**), 2.174(7) Å (**34**), длиннее экваториальных связей Sb–C_{экв} (2.108(2)–2.1125(19) Å и 2.1400(19)–2.146(2) Å в **32**, 2.122(7)–2.129(5) Å в **33a** и 2.108(7)–2.136(7) Å в **34**). Связи Sb–O в **32** и **33a** несколько длиннее, чем в **34** ввиду различной природы лиганда, и составляют 2.3098(18) и 2.3100(18) Å (**32**), 2.330(3) Å (**33a**) и 2.256(5) Å (**34**), превышая сумму ковалентных радиусов (2.05 Å [108]). Наблюдаемые расстояния Sb–O в **32**, **33a** длиннее, чем в молекуле 3-пиридинкарбоксилата тетрафенилсурьмы (2.268(1) Å) [122]. В **34** расстояние Sb(1)–O(3) (2.256(5) Å) больше, чем аналогичные расстояния в ароксидов тетрафенилсурьмы (например, 2.205 Å и 2.143 Å [53, 172]). Контакт Sb(1)⋯O(2) в **33a** составляет 3.212(2) Å.

В **32** типичное для карбоксилатных лигандов дополнительное внутримолекулярное взаимодействие Sb⋯O=C слабо проявляется только с одним из атомов сурьмы (расстояние

Sb(1)···O(2) составляет 3.270(4) Å. При этом атом Sb(2) имеет внутримолекулярный контакт с атомом азота пиридинового кольца (расстояние Sb(2)···N 2.961(3) Å). Такое различие координации атомов сурьмы обеспечивается конформацией карбоксильных групп, которые развернуты относительно гетероцикла на 180°. Карбонильный атом кислорода O(2) заслоняет атом азота от атома Sb(1), в то время как атом Sb(2) не экранирован.

Отметим, что карбоксильные группы сохраняют «*транс*-положение» относительно друг друга, которое характерно для молекулярной структуры исходной 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты [173].

Атомы Sb(2) в **33a** и **34** имеют искаженную октаэдрическую координацию с окружением [C₄ON]. Повышение координационного числа связано с образованием дополнительного взаимодействия Sb(2)···N(1), где N – атом азота пиридинового цикла, приводящего к формированию пятичленного металлоцикла. В октаэдре *транс*-углы CSbC, CSbN и CSbO равны 163.59(18)°, 165.79(17)° и 162.07(15)° (**33a**), 165.8(3)°, 164.0(2)° и 164.6(2)° (**34**). Суммы углов в плоскости [ONCC] близки к 360°, атомы сурьмы отклоняются от средней плоскости на 0.024 Å (**33a**) и 0.031 Å (**34**). Длины связей Sb–C лежат в диапазонах 2.152(5)–2.200(5) Å (**33a**), 2.165(7)–2.189(7) Å (**34**). Интересно отметить, что в молекулах **33a** и **34** связи Sb(2)–C (средние значения 2.171(5) Å и 2.174(7) Å) длиннее, чем Sb(1)–C (2.136(5) Å и 2.138(7) Å), а длины связей Sb(2)–O (2.207(3) Å и 2.194(5) Å в **33a** и **34** соответственно) существенно короче связи Sb(1)–O(1) в соответствующих молекулах.

Связи Sb···N составляют 2.412(4) Å (**33a**) и 2.402(6) Å (**34**), их значения несколько отличаются от значений аналогичных координационных связей в известных соединениях (2.480(1) и 2.425(3) Å [31, 168]) и превышают сумму ковалентных радиусов азота и сурьмы (2.10 Å [108]).

Увеличение прочности связывания атомов сурьмы и азота в молекулах **33a** и **34** по сравнению с молекулой **32**, вероятно, объясняется усилением донорной способности атома азота пиридинового кольца, содержащего карбоксильную или гидроксильную группу в *мета*-положении.

Металлоциклы имеют практически плоское строение: отклонение атомов от средней плоскости [SbOCCN] составляет 0.033–0.064 Å (**33a**) и 0.028–0.085 Å (**34**).

Взаимодействие пентафенилсурьмы с гидратом 2-[(6-аминопиримидин-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]уксусной кислоты, полученной по методике [174], в толуоле при нагревании протекает с замещением атома водорода на фрагмент Ph₄Sb только в карбоксильной группе, другие подвижные атомы водорода в молекуле кислоты остаются инертными. Продуктом реакции является гидрат 2-[(6-аминопиримидин-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]ацетата тетрафенилсурьмы (**35**) (схема 2.28) [175].

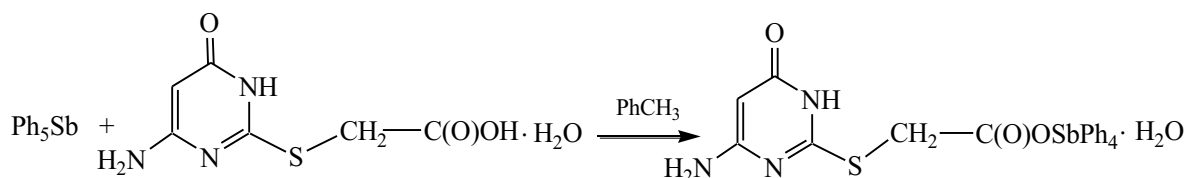


Схема 2.28

2-[(6-Гидрокси-5-нитрозопиримидин-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]уксусная кислота реагирует с пентафенилсурьмой как бифункциональный лиганд: в реакции принимают участие карбоксильная группа и гидроксильная группа, связанная с пиримидиновым кольцом. Взаимодействие приводит к образованию 2-[(5-нитрозопиримидин-6-*O*-тетрафенилстибоксии-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]ацетата тетрафенилсурьмы (сольват с бензолом) (**36**). Реакция протекает по схеме 2.29 [171]:

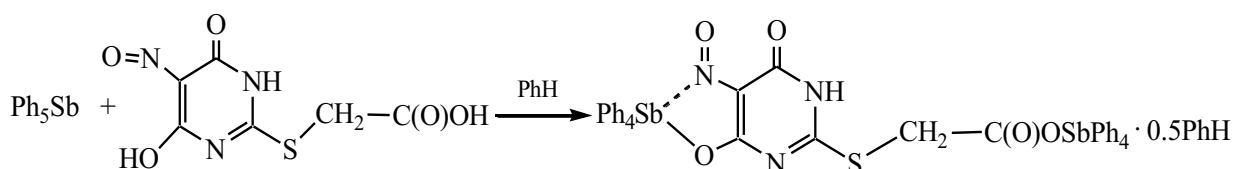


Схема 2.29

Участие одной из гидроксильных групп, наряду с карбоксильной, мы наблюдали в описанных ранее реакциях пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной и 2,4-дигидроксибензойной кислотами [109, 138].

Согласно данным PCA, атом сурьмы Sb(1) в **35** имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, атомы сурьмы в **36** структурно неэквивалентны: Sb(2) пентакоординирован, Sb(1) – гексакоординирован (рисунки 2.36, 2.37). Пентакоординированные атомы сурьмы выходят из экваториальной плоскости в сторону аксиального атома углерода на 0.213 Å (**35**) и 0.271 Å (**36**). Аксиальные углы OSbC_{акс} равны 179.42(10)° (**35**) и 177.6(3)° (**36**), суммы углов в экваториальных плоскостях составляют 357.0(13)° (113.68(12)°–122.23(12)°) (**35**) и 355.2(3)° (117.0(3)°–119.4(3)°) (**36**). Углы C_{акс}Sb(1)C_{эkv} изменяются в интервалах 94.21(12)°–96,77(11)° (**35**) и 96.6(3)° (**36**). Связи Sb–C_{акс}, равные 2.175(3) и 2.165(7) Å в **35** и **36** соответственно, значительно длиннее экваториальных связей Sb–C_{эkv} (2.107(3)–2.139(3) Å в **35** и 2.107(7)–2.120(7) Å в **36**). Длины связей Sb–O составляют 2.253(2) Å (**35**) и 2.313(4) Å (**36**), что превышает сумму ковалентных радиусов сурьмы и кислорода (2.05 Å [108]) и сопоставимо с аналогичными связями в других карбоксилатах тетрафенилсурьмы, в состав которых входят объемные кислотные остатки 2.220; 2.216; 2.289 и 2.278 Å [78, 176].

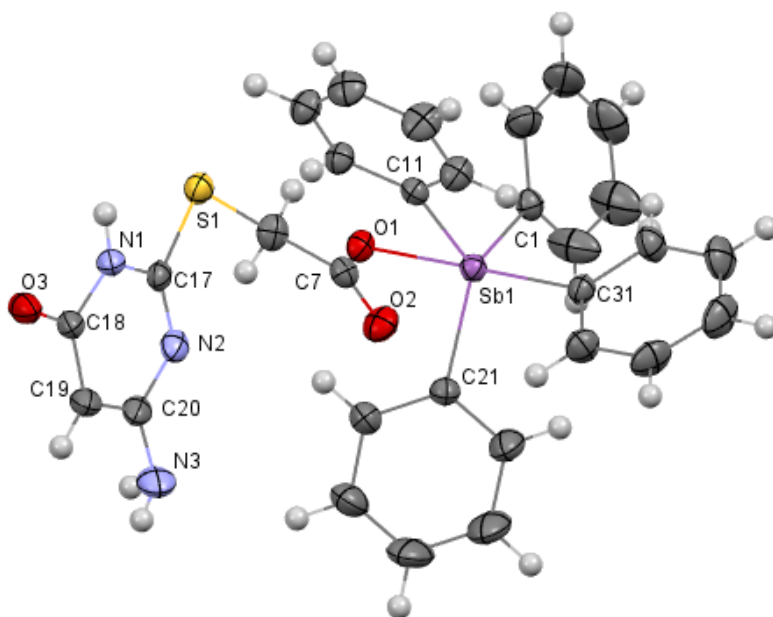


Рисунок 2.36 – Молекулярная структура соединения **35**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (°) в **35**: Sb(1)–O(1) 2.253(2), Sb(1)–C(21) 2.118(3), Sb(1)–C(11) 2.139(3), Sb(1)–C(1) 2.107(3), Sb(1)–C(31) 2.175(3); C(21)Sb(1)C(11) 122.23(12), C(1)Sb(1)C(21) 121.09(13), C(1)Sb(1)C(11) 113.68(12), C(31)Sb(1)O(1) 179.42(10).

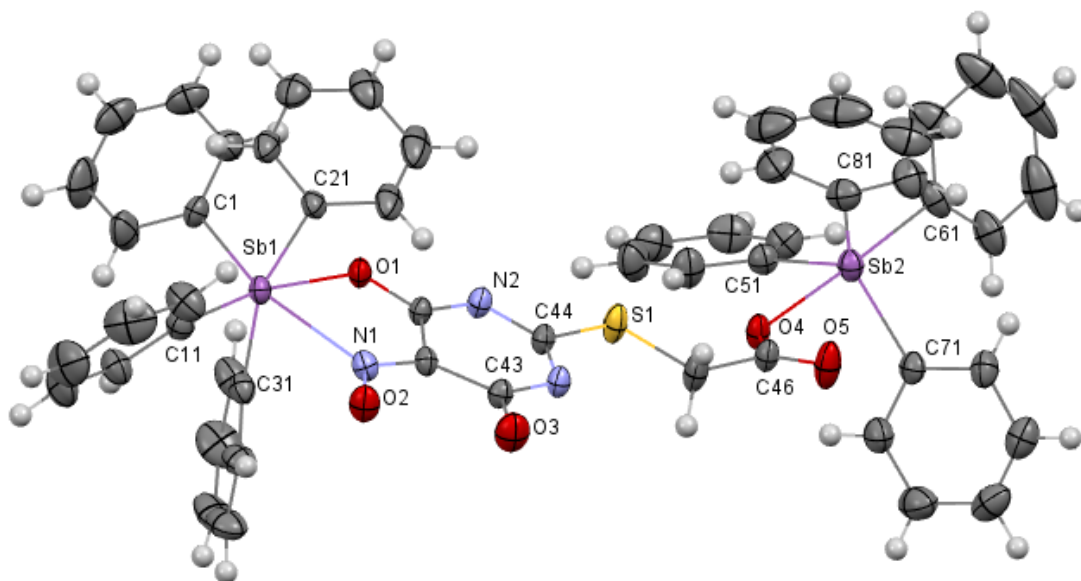


Рисунок 2.37 – Молекулярная структура соединения **36**

Некоторые значения длин связей (Å) и углов (°) в **36**: Sb(1)–O(1) 2.249(4), Sb(1)–C(21) 2.172(6), Sb(1)–C(1) 2.145(6), Sb(1)–C(11) 2.149(7), Sb(1)–C(31) 2.164(6), Sb(1)–N(1) 2.400(5), Sb(2)–O(4) 2.313(4), Sb(2)–C(51) 2.120(7), Sb(2)–C(71) 2.107(7), Sb(2)–C(61) 2.165(7), Sb(2)–C(81) 2.113(8); C(1)Sb(1)N(1) 159.2(2), C(11)Sb(1)O(1) 167.6(2), C(31)Sb(1)C(21) 162.0(2), C(71)Sb(2)C(51) 117.0(3), C(71)Sb(2)C(81) 119.4(3), C(61)Sb(2)O(4) 177.6(3), C(81)Sb(2)C(51) 118.8(3).

Атом сурьмы Sb(1) в **36** имеет искаженную октаэдрическую координацию, обусловленную дополнительным взаимодействием атома сурьмы с атомом азота нитрозогруппы, приводящим к образованию пятичленного металлоцикла. *Транс*-углы CSbC, CSbN и CSbO равны 162.0(2), 159.2(2) и 167.6(2)°. Сумма углов в плоскости [ONCC] близка к 360°, атом сурьмы отклоняется от средней плоскости на 0.012 Å. Длины связей Sb–C лежат в диапазоне 2.145(6)–2.164(6) (3) Å.

В карбонильных группах молекул **35** и **36** одинарные и двойные связи не выровнены (1.283(3) и 1.226(4) Å (**35**), 1.273(7) и 1.217(7) Å (**36**)). Длины связей C=O в карбонильных группах пиримидинового цикла значительно длиннее карбонильных связей в составе карбоксильных групп и составляют 1.253(4) (**35**) и 1.315(7) (**36**) Å. Пиримидиновые циклы в **35** и **36** имеют практически плоское строение, отклонения атомов из средних плоскостей [NCNCC] не превышают 0.012 и 0.041 Å соответственно; атомы серы выходят из плоскостей циклов на 0.106 и 0.078 Å.

Таким образом, нами исследованы реакции между пентафенилсурьмой и полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами, в составе которых присутствует пиридиновый или пиримидиновый цикл и установлено, что:

- Взаимодействие пентафенилсурьмы с 2,6- и 2,5-пиридиндикарбоновыми кислотами приводит к образованию соответствующих карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы), молекулы которых различаются координацией атомов сурьмы. В молекуле 2,5-пиридиндикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) наблюдается увеличение координационного числа одного из атомов сурьмы до 6 за счет возникновения координационной связи Sb–N;
- продуктом реакции между пентафенилсурьмой и 5-гидроксипиридин-2-карбоновой кислотой является биядерное соединение – 5-тетрафенилстибоксо-пиридин-2-карбоксилат тетрафенилсурьмы, где также имеется координационная связь Sb–N;
- пентафенилсурьма реагирует с гидратом 2-[(6-аминопиримидин-4(3H)-он-2-ил)сульфанил]уксусной с образованием гидрата 2-[(6-аминопиримидин-4(3H)-он-2-ил)сульфанил]ацетата тетрафенилсурьмы;
- в реакции пентафенилсурьмы с 2-[(6-гидрокси-5-нитрозопиримидин-4(3H)-он-2-ил)сульфанил]уксусной кислотой участвует карбоксильная группа и гидроксильная группа пиримидинового кольца, атом сурьмы, связанный с гидроксильной группой, гексакоординирован за счет взаимодействия с атомом азота нитрозогруппы.

3.1 Фотокаталитическая активность синтезированных соединений

В литературном обзоре описаны исследования, проведенные авторами [66], которые посвящены изучению фотокаталитической активности дикарбоксилатов триарилсурьмы на примере разложения таких красителей, как метиленовый синий (МС) и метиловый оранжевый (МО). Актуальность таких исследований заключается в перспективе решения проблемы загрязнения окружающей среды, вызванной трудноразлагаемыми органическими соединениями. Разложение органических загрязнителей основано на образовании гидроксильных радикалов, которые, в свою очередь, способны окислять широкий спектр органических соединений [177, 178].

В работе [66] предполагалось, что фотокаталитическая активность напрямую связана с шириной запрещенной зоны (минимальная энергия, необходимая для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости). Исследуемые комплексы могут эффективно использовать УФ-излучение и генерировать больше электронов под его воздействием.

В продолжение исследований фотокатализа с использованием арильных производных сурьмы(V) нами была оценена каталитическая активность соединений **1–5**, **7** и **32–36**. Среди выбранных соединений были дикарбоксилаты триарилсурьмы и производные с гетероциклическими лигандами, содержащими в составе хромофорные группы, такие, как C=C, C=O, C=N.

Каталитическая активность сурьмаорганических соединений оценивалась путём фотодеструкции водных растворов красителя метиленового синего (МС) в их присутствии при температуре окружающей среды при постоянном перемешивании в течение 1 ч. В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу высокого давления Osram мощностью 125 Вт. Контроль за изменением концентрации МС в растворах осуществляли методом УФ-спектроскопии. В контрольном эксперименте без добавления исследуемых веществ, проведенном в аналогичных условиях, разложения водных растворов красителя МС под действием УФ-излучения не происходило. Концентрацию раствора МС контролировали методом УФ-спектроскопии по изменению интенсивности пика поглощения при $\lambda = 665$ нм.

Чтобы оценить возможность повторного использования исследуемых соединений в качестве фотокатализаторов, нами был изучен процесс циркулирующего (повторяющегося) фотокатализа МС. После 1 и 2 цикла исследуемые соединения осаждали центрифугированием, фильтровали и использовали осадок для проведения следующего цикла по аналогичной методике.

На рисунке 2.38 показаны графики зависимости концентрации МС от времени в присутствии соединений **1–5** и **7** для трех циклов использования.

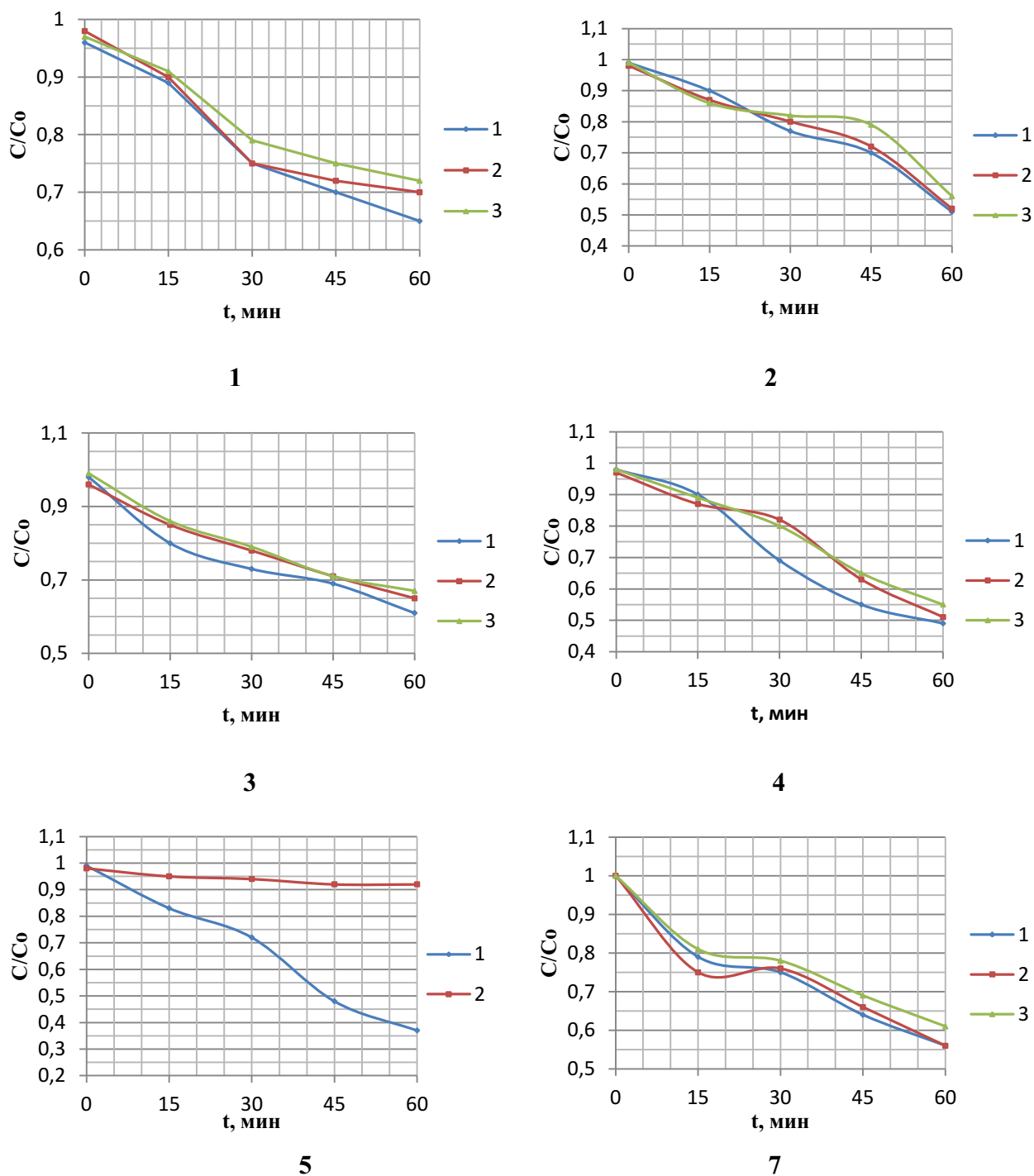
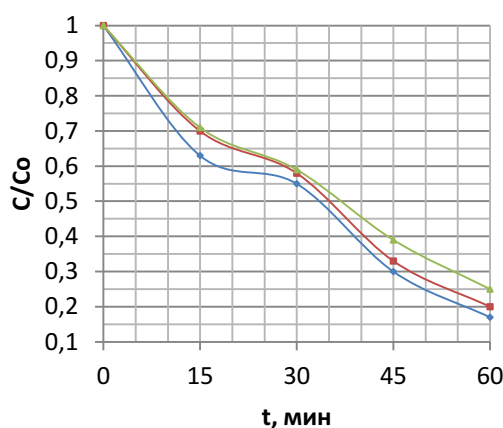


Рисунок 2.38 – Изменение приведенной концентрации (c/c_0) при УФ-облучении (t , мин) растворов красителей МС в присутствии **1–5, 7** (c – концентрация красителя мг/л, c_0 – начальная концентрация 5 мг/л, t – время, мин, 1, 2, 3 – номера циклов)

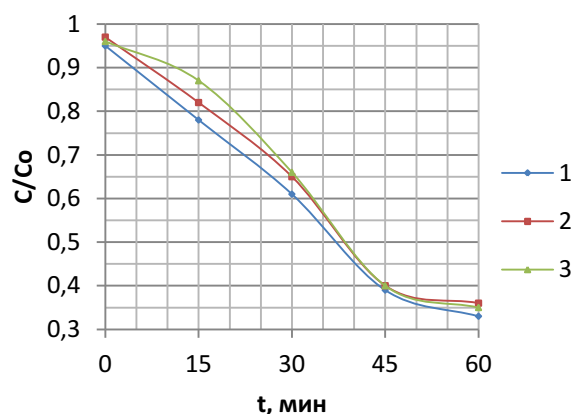
Разложение МС за один час при первичном использовании катализатора составило: 25 % (**1**), 43 % (**2**), 32 % (**3**), 43 % (**4**), 62 % (**5**), 38 % (**7**). Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что соединения **1–4** и **7** проявляют фотокаталитическую активность и сохраняют её на протяжении трех циклов, при этом разложение МС оказалось эффективнее в слу-

чае соединений **2** и **4**, из чего можно сделать вывод о лучших фотокаталитических свойствах по сравнению с остальными соединениями. Соединение **5** является более эффективным фотокатализатором по сравнению с остальными, однако не регенирируется уже после первого применения и, соответственно, не пригодно для повторного использования.

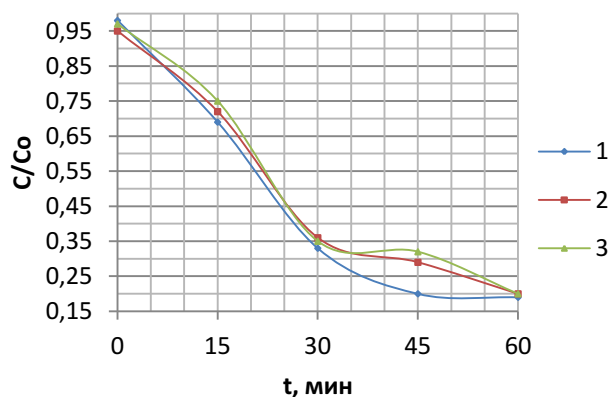
Также нами была оценена фотокаталитическая активность производных сурьмы(V) с гетероциклическими кислотами **32–36** в присутствии МС по аналогичной методике и получены следующие результаты (рисунки 2.39, 2.40).



32

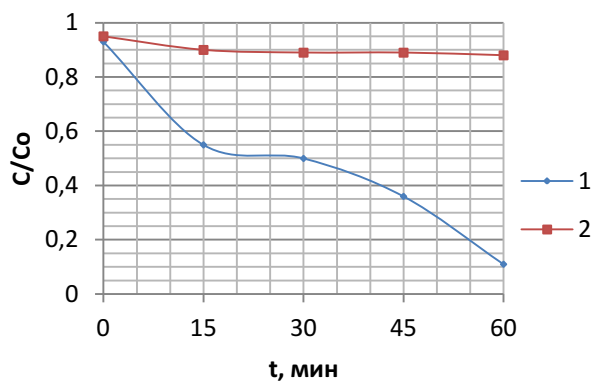


33

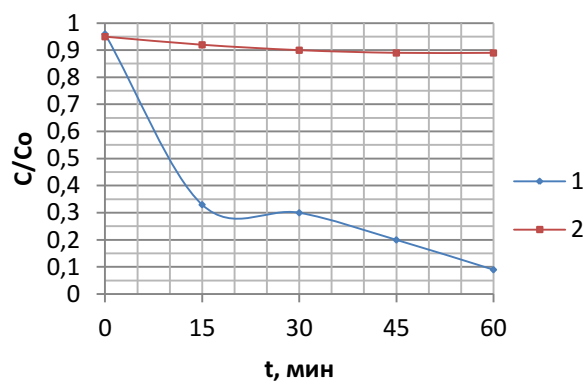


34

Рисунок 2.39 – Изменение приведенной концентрации (c/c_0) при УФ-облучении (t , мин) растворов красителей МС в присутствии **32–34** (c – концентрация красителя мг/л, c_0 – начальная концентрация 5 мг/л, t – время, мин, 1,2,3 – номера циклов)



35



36

Рисунок 2.39 – Изменение приведенной концентрации (C/C_0) при УФ-облучении (t , мин) растворов красителей МС в присутствии **35**, **36** (c – концентрация красителя мг/л, c_0 – начальная концентрация 5 мг/л, t – время, мин, 1,2 – номера циклов)

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что соединения **32–34** проявляют фотокаталитическую активность и способны к регенерации, что позволяет использовать их в течение нескольких циклов. Соединения **35**, **36** проявляют аналогичные свойства, однако после первого цикла их эффективность заметно снижается. Возможно, это связано с изменением их строения под действием УФ-излучения: в ИК-спектрах соединений **35** и **36** после цикла фотокатализа наблюдается исчезновение полосы поглощения карбонильной группы. Также следует отметить, эффективность соединений **32–36** намного выше, чем **1–5** и **7**, о чем говорит большее снижение концентрации красителя МС.

В работе [66] предполагается, что в металлоорганических соединениях при действии УФ-излучения происходит перенос заряда от кислорода к металлу с переходом электрона с высшей занятой молекулярной $2p$ -орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную d -орбиталь (НСМО). Такой процесс также называется непрямым окислением. Однако возвращение электрона в стабильное состояние является необходимым условием ВЗМО. Из гидроксильных групп воды генерируются $\cdot\text{OH}$ -радикалы, которые могут разрушать органический краситель для завершения процесса фотокатализа [179–182]. Предполагаемый механизм фотокатализа показан на рисунке 2.40.

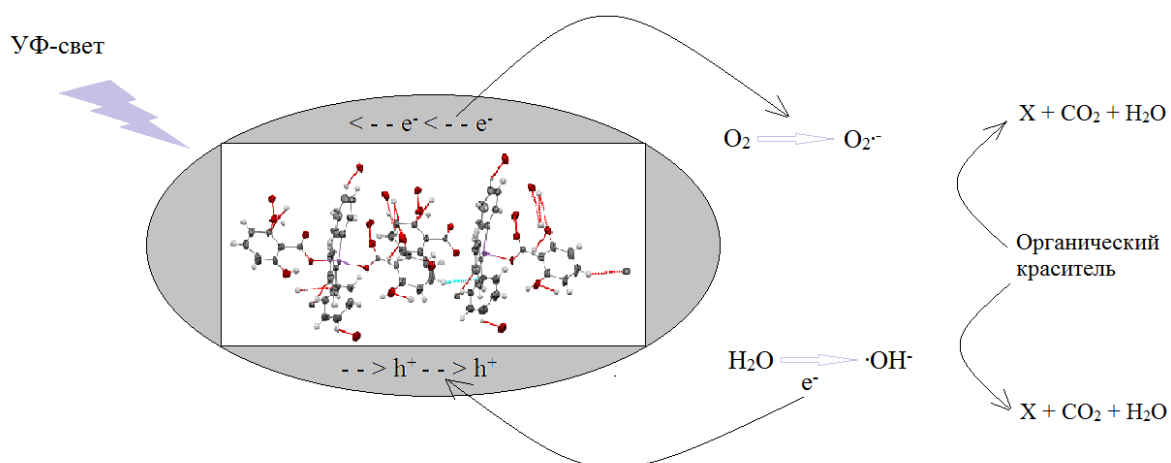


Рисунок 2.40 – Предполагаемый механизм фотодegradации, где X – неокрашенная форма органического красителя [66]

В аэробных условиях происходят следующие процессы:

1) Процесс восстановления растворенного кислорода, содержащегося в водном растворе метиленового синего (схема 2.30) [183]:

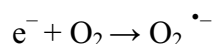


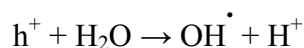
Схема 2.30

2) образование гидроксильных радикалов из гидроксильных групп (схема 2.31):



Схема 2.31

3) генерация гидроксильных радикалов из молекул воды (схема 2.32):



Следует отметить, что процесс образования гидроксильных радикалов имеет достоточной высокий окислительно-восстановительный потенциал (стандартный электродный потенциал составляет 2.8 В [184]), поэтому с помощью гидроксильных радикалов возможно окисление многих органических соединений.

Таким образом, продукты реакций окислительного присоединения **1–5** и **7**, а также продукты реакций пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами **29–33** проявляют фотокаталитическую активность при разложении красителя метиленового синего, большинство из них пригодны для многократного использования.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Синтез исходных соединений

В настоящей работе использованы трифенилсурьма, три(*пара*-толил)сурьма, три(*мета*-толил)сурьма, пентафенилсурьма, полученные по методикам [185], *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма была синтезирована согласно методике, описанной в работах [186, 187]. 2,4-Дигидроксibenзойная кислота, гидрат 2-[(6-аминопиримидин-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]ацетата тетрафенилсурьмы и 2-[(6-гидрокси-5-нитрозопиримидин-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]уксусная кислота приготовлены по методикам [174], [188] и [189] соответственно.

3.2 Идентификация, установление структуры и оценка фотокаталитической активности синтезированных соединений

ИК-спектры продуктов реакций, а также исходных кислот записывали на ИК Фурье-спектрометрах Bruker Tensor 27, Perkin Elmer Spectrum One, Shimadzu IRAffinity-1S в области 4000–400 см⁻¹ в таблетках KBr.

Спектры ЯМР ¹H (400 МГц) и ¹³C (126 МГц) соединений **7, 8, 11, 12, 13, 16, 18–21, 27** записаны на приборах Bruker DRX-400 и BrukerAvance II, внутренний стандарт – ТМС, растворитель – ДМСО-d₆ в лаборатории структурных исследований и физико-химических методов анализа (к.х.н. Ельцов О.С., УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург)

Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Carlo Erba EA-1108 CHNS-O.

Температуры плавления определяли на приборах Stuart SMP 30 и Stuart SMP 40.

РСА кристаллов 1–36 проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo K_α излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) в лаборатории Южно-Уральского государственного университета (д.х.н. Шарутин В.В., ЮУрГУ, Челябинск). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [190]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [191] и OLEX2 [192]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–36** приведены в табл. 4.

Расчеты DFT для соединений проводились в программе Gaussian 09 [193] на уровне B3LYP/DGDZVP для изолированных молекул в вакууме (д.х.н. Пискунов А.В., ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород).

Для изучения фотодегradации водных растворов красителя МС использовали спектрометр Shimadzu UV2700 (видимый УФ-спектр диффузного отражения в интервале 200–800 нм).

Фотокаталитическую активность соединений **1–5**, **7**, **32–36** оценивали путем фотодегradации в их присутствии водных растворов красителей метиленового синего (МС) при температуре окружающей среды 20 °С. Фотокаталитические реакции выполнены по стандартной методике [66]: навески **1–5**, **7**, **32–36** массой 25 мг добавляли к 50 мл водного раствора МС с концентрацией 5 мг/л. Для установления адсорбционно-десорбционного равновесия полученную суспензию перемешивали в темноте в течение 30 мин, затем суспензию облучали под УФ-лампой (ртутная лампа высокого давления Osram мощностью 125 Вт) при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Отбор проб проводили каждые 15 мин. Отобранную пробу центрифугировали для отделения сурьмаорганических соединений. Изменение концентрации МС контролировали методом УФ-спектроскопии по изменению интенсивности пика поглощения при $\lambda = 665$ нм.

Контрольный эксперимент осуществляли в аналогичных условиях без добавления сурьмаорганического соединения.

3.3 Реакции окислительного присоединения триарилсурьмы дигидроксibenзойными кислотами

Бис(2,6-дигидроксibenзоат) трифенилсурьмы (1). Смесь из 0.2 г (0.57 ммоль) трифенилсурьмы и 0.17 г (1.14 ммоль) 2,6-дигидроксibenзойной кислоты растворяли в 30 мл диэтилового эфира и прибавляли 0.064 г (0.57 ммоль) 30 %-ного водного пероксида водорода. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. После испарения растворителя получили 0.29 г (77 %) бесцветных кристаллов, т. пл. 201 °С. Найдено, %: С 58.12, Н 3.82. Для $C_{32}H_{25}O_8Sb$ вычислено, %: С 58.27, Н 3.79. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3045, 2378, 1636, 1578, 1473, 1458, 1429, 1348, 1271, 1201, 1155, 1115, 1065, 1030, 997, 814, 729, 694, 603, 636, 479, 453, 419.

Аналогично синтезировали соединения **2–5**.

Бис(2,6-дигидроксibenзоат) три(*пара*-толил)сурьмы (2): 71 %, бесцветные кристаллы, т. пл. 178 °С. Найдено, %: С 59.82, Н 4.58. Для $C_{35}H_{31}O_8Sb$ вычислено, %: С 59.91, Н 4.42. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3267, 1643, 1613, 1458, 1394, 1350, 1250, 1211, 1157, 1119, 1032, 818, 795, 762, 704, 665, 610, 482.

Бис(2,3-дигидроксibenзоат) трифенилсурьмы (3): После перекристаллизации из смеси бензол-изопропиловый спирт получили коричневые кристаллы, 69 %, т. пл. 174 °С. Найдено, %: С 58.09, Н 3.83. Для $C_{32}H_{25}O_8Sb$ вычислено, %: С 58.27, Н 3.79. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3368, 3051, 2581, 1682, 1659, 1595, 1474, 1435, 1381, 1350, 1300, 1258, 1234, 1159, 1072, 839, 750, 739, 689, 636, 480.

Бис(2,3-дигидроксibenзоат) три(*пара*-толил)сурьмы (сольват с ацетонитрилом) (4):

После перекристаллизации из ацетонитрила получили коричневые кристаллы, 63 %, т. пл. 143 °С. Найдено, %: С 59.76, Н 4.57. Для $C_{72}H_{65}O_{16}Sb_2N$ вычислено, %: С 59.88, Н 4.50. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3529, 2924, 2853, 2357, 2341, 1655, 1591, 1470, 1306, 1267, 1173, 1153, 1071, 1013, 835, 797, 756, 667, 482, 417.

Бис(2,6-дигидроксibenзоат) три(*мета*-толил)сурьмы (5): После перекристаллизации из смеси толуол-гептан получили красные кристаллы, 81 %, т. пл. 181 °С. Найдено, %: С 59.81, Н 4.50. Для $C_{35}H_{31}O_8Sb$ вычислено, %: С 59.89, Н 4.42. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3265, 2360, 1646, 1602, 1499, 1474, 1395, 1256, 1219, 1156, 1117, 1078, 1030, 992, 851, 818, 773, 702, 685, 667, 609, 584, 533, 484, 428.

μ_2 -Оксо-бис[(2,6-дигидроксibenзоато)трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьма] (сольват с ацетонитрилом) (6): Мольное соотношение 1:1:1, после перекристаллизации из ацетонитрила получили 68 % белых кристаллов с т.пл. 192 °С (с разложением). Найдено, %: С 40.32, Н 2.90. Для $C_{58}H_{49}O_{15}Br_6Sb_2N$ вычислено, %: С 40.40, Н 2.85. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1644, 1599, 1476, 1437, 1375, 1330, 1282, 1254, 1220, 1180, 1155, 1126, 1093, 1046, 1013, 885, 805, 704, 620, 603, 532, 488, 471.

Тетракис[(μ_2 -4-карбоксипирокатехолато(2-)-O,O'O'')]-тетракис[трифенил-сурьмы(V)] (7). После испарения растворителя и перекристаллизации из *орто*-ксилола получили 71 % желтых кристаллов, т.пл. 145 °С (с разложением). Найдено, %: С 59.50; Н 3.57. Для $C_{100}H_{76}O_{16}Sb_4$ вычислено, %: С 59.44; Н 3.80. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1641, 1588, 1570, 1491, 1433, 1404, 1338, 1300, 1290, 1240, 1115, 1070, 1022, 997, 949, 887, 813, 770, 731, 691, 662, 631, 587, 568, 481, 457. ЯМР-спектр: 1H NMR (DMSO- d_6 , м.д.): 7.12 (д, 3H, $O_2C_3H_3C(O)O$, $J = 2.7$ Hz), 7.14 (д, 3H, $O_2C_3H_3C(O)O$, $J = 2.7$ Hz), 7.19 (д, 3H, $O_2C_3H_3C(O)O$, $J = 2.7$ Hz), 7.28 (д, 24H, *мета*-протоны, $Sb-C(Ph)$, $J = 3$ Hz), 7.32 (с, 12H, *пара*-протоны, $Sb-C(Ph)$), 7.67 (с, 24H, *орто*-протоны, $Sb-C(Ph)$), ^{13}C NMR (DMSO- d_6) d: 112.92; 113.12, 121.15 (12C, $O_2C_3H_3C(O)O$), 119.81 (4C, C-COOH), 134.56 (24C, *орто*-углероды, $Sb-C(Ph)$), 130.09 (12C, *пара*-углероды, $Sb-C(Ph)$), 129.26 (24C, *мета*-углероды, $Sb-C(Ph)$), 154.18, 148.62 (8C, C-OH), 168.34 (с, 4C, C=O).

3.4 Реакции дефенилирования пентафенилсурьмы дикарбоновыми и гидроксibenзойными кислотами

3.4.1 Реакции пентафенилсурьмы с моно-и дигидроксibenзойными кислотами

Сольват аддукта 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы и 3-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы с толуолом (8). Смесь 0.25 г (0.5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.1 г (0.33 ммоль) 3-гидроксibenзойной кислоты в 3 мл толуола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа. После уда-

дения растворителя получали 70 % (0.19 г), бесцветных кристаллов с т. пл. 148 °С (с разложением). Найдено, %: 67.29, Н 4.72. Для $C_{93}H_{77}O_6Sb_3$ вычислено, %: С 67.45, Н 4.69. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3081, 3029, 1699, 1690, 1509, 1500, 1482, 1452, 1418, 1381, 1344, 1307, 1291, 1257, 1225, 1220, 1170, 1159, 1098, 1071, 1027, 999, 952, 888, 852, 780, 729, 699, 632, 450. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д): 7.761 (с, 24Н, *мета*-протоны, Sb–C(Ph)), 7.6 (с, 24Н, *пара*-протоны, Sb–C(Ph)), 7.47–7.46 (д, 12Н, *орто*-протоны, Sb–C(Ph), $J = 2.7$ Hz).

3-Гидроксibenзоат тетрафенилсурьмы (сольват с диоксаном) (9). Смесь 0.25 г (0.5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.04 г (0.25 ммоль) 3-гидроксibenзойной кислоты в 5 мл диоксана помещали в стеклянную ампулу, запаивали, выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Растворитель удаляли. Получили 0.25 г (85 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 187 °С. Найдено, %: 64.07, Н 5.16. Для $C_{35}H_{33}O_5Sb$ вычислено, %: С 64.14, Н 5.08. ИК-спектр (ν , cm^{-1}) 3049, 1688, 1553, 1477, 1418, 1381, 1344, 1307, 1291, 1257, 1225, 1177, 1168, 1100, 1070, 1022, 1000, 959, 879, 781, 726, 699, 638, 443.

3-Тетрафенилстибоксibenзоат тетрафенилсурьмы (10). Смесь 0.25 г (0.5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.04 г (0.25 ммоль) 3-гидроксibenзойной кислоты в 10 мл диоксана помещали в стакан, доводили до кипения (101 °С) и выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Твердый остаток перекристаллизовывали из смеси бензол-диметилформамид (3:1 объёмн.). Получили 0.25 г (85 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 187 °С (с разложением). Найдено, %: 66.15, Н 4.48. Для $C_{55}H_{44}O_3Sb_2$ вычислено, %: С 66.20, Н 4.42. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3443, 3067, 3051, 1632, 1611, 1580, 1564, 1478, 1433, 1333, 1319, 1299, 1269, 1182, 1157, 1065, 997, 935, 804, 775, 732, 693, 448.

3,5-Динитросалицилато-О,О'-тетрафенилстиботат тетрафенилстибония (сольват с двумя молекулами толуола) (11). Смесь 0.25 г (0.5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.057 г (0.25 ммоль) в 3 мл толуола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа. После испарения растворителя получили 0.24 г (83 %) желтых кристаллов с т.пл. 199 °С (с разложением). Найдено, %: С 63.08, Н 4.35. Для $C_{62}H_{51}N_2O_7Sb_2$ вычислено, %: С 63.05, Н 4.32. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051, 2851, 1604, 1573, 1529, 1501, 1462, 1479, 1462, 1431, 1325, 1173, 1069, 1020, 995, 914, 843, 810, 731, 694, 540, 444.

2,5-Дигидроксibenзоат тетрафенилсурьмы (12). Смесь 0.25 г (0.5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.076 г (0.5 ммоль) 2,5-дигидроксibenзойной кислоты в 3 мл толуола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа. Растворитель удаляли, получили 0.259 г (90 %) бесцветных кристаллов, т.пл. 180 °С (с разл). Найдено, %: С 63.76, Н 4.35. Для $C_{31}H_{25}O_4Sb$ вычислено, %: С 63.83, Н 4.33. ИК-спектр (ν , cm^{-1}) 3053, 2880, 1652, 1570, 1472, 1437, 1295, 1261, 1203, 1184, 1059, 1000, 841, 745, 710, 453. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , м.д): 7.59 (с, 8Н, *мета*-протоны, Sb–C(Ph)) 7.6 (с, 4Н, *пара*-протоны, Sb–C(Ph)), 7.75

(д, 8H, *орто*-протоны, Sb–C(Ph)), ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , м.д.): 131.29 (8C, *орто*-углероды, Sb–C(Ph)), 132.09 (4C, *пара*-углероды, Sb–C(Ph)), 134.87 (8C, *мета*-углероды, Sb–C(Ph)) 136.05 (4H, C–Sb).

Аналогично синтезировали **2,6-дигидроксibenзоат тетрафенилсурьмы (13)**. 89 % коричневых кристаллов с т.пл. 215 °С (с разложением). Найдено, %: С 63.73, Н 4.36. Для $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$ вычислено, %: С 63.83; Н 4.33. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3049, 1616, 1566, 1479, 1462, 1429, 1387, 1276, 1225, 1184, 1153, 1065, 1040, 1020, 997, 822, 741, 731, 461, 447. Спектр ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , м.д.): 3.82 (с, 2H, O–H), 7.729–7.685 (м, 8H, *мета*-протоны, Ph), 7.8 (д, 4H, *пара*-протоны, Ph), 7.82 (с, 8H, *орто*-протоны, Ph), ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6 , м.д.): 130.34 (8C, *орто*-углероды, Sb–C(Ph)), 131.45 (4C, *пара*-углероды, Sb–C(Ph)), 132.39 (8C, *мета*-углероды, Sb–C(Ph)) 135.18 (4H, C–Sb).

Также соединение **13** было получено по следующей методике: Смесь 0.13 г пентафенилсурьмы и 0.17 г *бис*(2,6-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы в 3 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Получили 0.39 г (85 %) коричневых кристаллов с т.пл. 215 °С (с разложением).

2,6-Дигидроксibenзоат тетрафенилфосфония (14). Смесь 0.200 г (0.44 ммоль) сольвата пентафенилфосфора с бензолом ($\text{Ph}_5\text{P} \cdot \frac{1}{2}\text{PhH}$) и 0.134 г (0.44 ммоль) 2,6-дигидроксibenзойной кислоты в 5 мл бензола выдерживали в стеклянной запаянной ампуле 0,5 ч при 60 °С, охлажда-ли. После вскрытия ампулы медленно концентрировали раствор до объема 1 мл. Образовавшиеся светло-желтые кристаллы фильтровали и сушили. Выход 0.198 г (85 %), т. пл. 148 °С. Найдено, %: С 77.83, Н 5.32. Для $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}$ вычислено, %: С 77.90; Н 5.44. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3556, 3482, 3418, 1643, 1618, 1128, 789, 735, 696, 623, 473.

2-Гидрокси-4-тетрафенилстибоксибензоат тетрафенилсурьмы (15). Смесь 0.3 г (0.6 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.045 г (0.3 моль) 2,4-диоксибензойной кислоты в 3 мл толуола помещали в стеклянную ампулу и запаивали, смесь нагревали на водяной бане в течение часа. Раствор концентрировали, твердый продукт перекристаллизовывали из диметилформамида. Получили 0.56 г (93 %) бесцветных кристаллов с т.пл. 231 °С (с разл.). Найдено, %: С 65.18, Н 4.40. Для $\text{C}_{55}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Sb}_2$ вычислено, %: С 65.22, Н 4.35. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3062, 1670, 1618, 1562, 1477, 1435, 1418, 1381, 1344, 1307, 1291, 1257, 1225, 1170, 1151 1088 1065 1020, 995, 966, 877, 852, 783, 756, 732, 694, 636, 443.

Аналогично синтезировали **3-карбоксипирокатехолато-О,О'-тетрафенилстиботат тетрафенилстибония (16)**. 89 %, коричневые кристаллы с т.пл. 210 °С. Найдено, %: С 65.21, Н 4.43. Для $\text{C}_{55}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Sb}_2$ вычислено, %: С 65.25, Н 4.39. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3053, 3032, 2355, 1675, 1570, 1551, 1495, 1470, 1435, 1292, 1260, 1202, 1180, 1161, 1018, 995, 970, 839, 741, 729, 723, 701, 650, 613, 513, 498. Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6 , м.д.): 7.65 (с, 18H, *мета*-протоны,

Sb–C(Ph)), 7.46 (с, 9H, *пара*-протоны, Sb–C(Ph)), 7.37 (д, 16H, *орто*-протоны, Sb–C(Ph)), ¹³C ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): 130.43 (18C, *орто*-углероды, Sb–C(Ph)), 133.12 (9C, *пара*-углероды, Sb–C(Ph)), 133.21 (18C, *мета*-углероды, Sb–C(Ph)) 135.51, (8H, C–Sb).

3.4.2 Реакции пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами и 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой

Ацетилендикарбоксилат бис(тетрафенилсурьмы) (17). Смесь 0.25 г (0.5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.057 г (0.5 ммоль) ацетилендикарбоновой кислоты в 3 мл толуола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Растворитель удаляли, выпавшие кристаллы перекристаллизовали из смеси изопропилового спирта и толуола (1:2). Получили 0.5 г (90 %) бесцветных кристаллов с т.пл. 178 °С. Найдено, %: С 64.09, Н 4.23. Для C₅₂H₄₀O₄Sb₂ вычислено, %: С 64.20, Н 4.11. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3401, 3057, 2989, 1632, 1612, 1577, 1479, 1475, 1389, 1322, 1289, 1184, 1158, 1067, 1021, 996, 774, 731, 691, 670, 460.

Соединения **18–25** были синтезированы по аналогичной методике.

1,2-Карборанилдикарбоксилат бис(тетрафенилсурьмы) (18) 87 % бесцветны кристаллов с т.пл. 157 °С (с разл.). Найдено, %: С 57.06, Н 4.63. Для C₅₂H₅₀O₄B₁₀Sb₂ вычислено, %: С 57.27, Н 4.62. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3900, 3802, 3732, 3647, 3143, 3050, 2993, 2954, 2924, 2854, 2568, 2347, 2134, 2089, 1959, 1870, 1827, 1770, 1637, 1576, 1479, 1435, 1392, 1332, 1307, 1253, 1185, 1159, 1064, 1021, 997, 969, 909, 850, 831, 780, 731, 691, 652, 615, 458. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.2–2.7 (уш.с, 10H, B–H), 7.39 (т, 16H, *мета*-протоны, Sb–C(Ph), J_{C–H} = 7.3 Hz), 7.47 (м, 8H, *пара*-протоны, Sb–C(Ph)), 7.63 (с, 16H, *орто*-протоны, Sb–C(Ph)).

1,7-Карборанилдикарбоксилат бис(тетрафенилсурьмы) (19). После перекристаллизации из диметилформамида получили 88 % бесцветных кристаллов с т.пл 219 °С (с разл.). Найдено, %: С 57.39, Н 4.81, В 9.79, Sb 22.50. Для C₅₂H₅₀O₄B₁₀Sb₂ вычислено, %: С 57.27, Н 4.62, В 9.91, Sb 22.33. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3055, 2921, 2599, 1653, 1627, 1619, 1435, 1305, 1121, 1063, 997, 731, 690, 446, 409. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.3–3.2 (уш.с, 10H, BH), 7.43 (т, 16H, *мета*-протоны, Sb–C(Ph), J_{CH} = 7.3 Hz), 7.49 (т, 8H, *пара*-протоны, Sb–C(Ph), J_{CH} = 7.2 Hz), 7.65 (т, 16H, *орто*-протоны, Sb–C(Ph), J_{CH} = 7.2 Hz).

Глутарат бис(тетрафенилсурьмы) (20). После перекристаллизации из диметилформамида получили 78 % бесцветных кристаллов с т. пл 166 °С (с разл.). Найдено, %: С 64.15, Н 4.72. Для C₅₃H₄₆O₄Sb₂ вычислено, %: С 64.27, Н 4.68. ИК-спектр (ν, см⁻¹) 3050, 2924, 2851, 1628, 1520, 1479, 1430, 1339, 1307, 1061, 995, 727, 694, 469, 445. ¹H ЯМР (ДМСО d₆, м.д.): 7.525 (с, 16H, *мета*-протоны, Sb–C(Ph)), 7.435 (с, 8H, *пара*-протоны, Sb–C(Ph)), 1.597 (с, 4H, CH₂), 1.234 (с, 2H, CH₂).

Циклогександикарбоксилат бис(тетрафенилсурьмы) (21) (солюват с бензолом). После перекристаллизации из бензола получили 75 % бесцветных кристаллов с т. пл. 201 °С (с разл.). Найдено, %: С 67.03, Н 5.15. Для $C_{62}H_{56}O_4Sb_2$ вычислено, %: С 67.17, Н 5.09. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3095, 3040, 2925, 2602, 1676, 1575, 1560, 1478, 1421, 1261, 1200, 1170, 1053, 998, 743, 698, 452. Спектр ЯМР 1H (ДМСО d_6 , м.д.): 7.546 (с, 16H, *мета*-протоны, $Sb-C(Ph)$), 7.463 (с, 8H, *пара*-протоны, $Sb-C(Ph)$), 7.269–7.212 (д., 16H, *орто*-протоны, $Sb-C(Ph)$) 2.545 (с, 2H, CH).

Бицинхонинат бис(тетрафенилсурьмы) (22). 71 % бесцветных кристаллов с т.пл. 173 °С. Найдено: С 67.75, Н 4.28. Для $C_{34}H_{25}NO_2Sb$ вычислено, %: С 67.89; Н 4.16. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3053, 2360, 1697, 1635, 1581, 1545, 1505, 1480, 1429, 1327, 1285, 1246, 1200, 1152, 1065, 997, 910, 774, 729, 689, 664, 603, 452.

Дифенил-2-ортодикарбоксилат бис(тетрафенилсурьмы) (23). 70 % бесцветных кристаллов с т. пл. 242 °С. Найдено, %: С 67.48, Н 4.53. Для $C_{62}H_{48}O_4Sb_2$ вычислено, %: С 67.58 Н 4.36. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3049, 1637, 1584, 1554, 1479, 1435, 1184, 1061, 1022, 997, 853, 839, 762, 729, 690, 468, 454, 418.

Сукцинат бис(тетрафенилсурьмы) (24). После перекристаллизации из смеси изопропилового спирта с бензолом (1:1) получили 92 % бесцветных кристаллов с т.пл. 197 °С. Найдено, %: С 63.89, Н 4.60. Для $C_{52}H_{44}O_4Sb_2$ вычислено, %: С 63.93, Н 4.51. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3053, 2988, 2948, 1631, 1574, 1541, 1479, 1452, 1432, 1395, 1186, 1140, 1072, 1062, 1019, 997, 737, 693, 670, 655, 468, 459, 448.

Солюват оксалата бис(тетрафенилсурьмы) с диоксаном (25). Смесь 1.014 г (1.0 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.045 г (0.5 ммоль) щавелевой кислоты в 20 мл диоксана выдерживали 2 часа при 90 °С. Раствор концентрировали, выпавшие бесцветные кристаллы фильтровали и сушили. получили 0.81 г (78 %) вещества **24** с т.пл. 236 °С (с разл.). Найдено, %: С 62.38, Н 4.73. Для $C_{54}H_{48}O_6Sb_2$ вычислено, %: С 62.55, Н 4.63. ИК-спектр, (ν , cm^{-1}): 3071, 3056, 2348, 1622, 1570, 1479, 1430, 1337, 1297, 1263, 1253, 1189, 1157, 1121, 1081, 1087, 1047, 1019, 997, 887, 873, 788, 733, 695, 657, 611, 472, 459, 451, 437, 418, 409, 401.

Кислый сукцинат тетрафенилсурьмы (26). Смесь 0.25 г (0.5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.06 г (0.5 ммоль) янтарной кислоты растворяли в 10 мл диоксана. После полного растворения смесь выливали на чашку Петри и оставляли до полного испарения растворителя. Остаток перекристаллизовывали из смеси бензола и гептана (1:3). Получили 0.25 г (92 %) бесцветных кристаллов с т.пл. 137 °С. Найдено, %: С 61.34, Н 4.62. Для $C_{28}H_{25}O_4Sb$ вычислено, %: С 61.43, Н 4.57. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3802, 3685, 3303, 3062, 2972, 2888, 2639, 2132, 1963, 1882, 1735, 1643, 1575, 1479, 1452, 1434, 1254, 1183, 1118, 1050, 1020, 993, 873, 734, 691, 644, 477, 457.

Карборанилкарбоксилат тетрафенилсурьмы (27). Смесь 0.2 г (0.4 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.09 г (0.4 ммоль) карборанилдикарбоновой кислоты растворяли в 10 мл диоксана. После полного растворения смесь выливали на чашку Петри и оставляли до полного испарения растворителя. Остаток перекристаллизовывали из смеси изопропилового спирта и гептана (2:1). Получили 0.21 г (88 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 148 °С (с разл.). Найдено, %: С 52.29, Н 4.98. Для $C_{27}H_{31}O_2B_{10}Sb$: С 52.53, Н 5.06. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3726, 3694, 3279, 3148, 3058, 2964, 2606, 2558, 2327, 2138, 1983, 1963, 1908, 1883, 1828, 1756, 1647, 1578, 1480, 1436, 1392, 1192, 1179, 1138, 1083, 1070, 1062, 1018, 996, 970, 883, 842, 842, 786, 765, 731, 689, 614, 541, 465. 1H ЯМР ($CDCl_3$, м.д.): 1.3–3.2 (уш.с, 10H, B–H), 3.67 (с, 1H, C–H), 7.50 (т, 8H, $J_{C-H} = 7.3$ Hz, *мета*-протоны, Sb–C(Ph)), 7.56 (т, 4H, $J_{C-H} = 7.2$ Hz, *пара*-протоны, Sb–C(Ph)), 7.68 (д, 8H, $J_{C-H} = 7.0$ Hz, *орто*-протоны, Sb–C(Ph)).

Сольват сукцината бис(тетрафенилфосфония) с толуолом (28) Смесь 0.200 г (0,44 ммоль) сольвата пентафенилфосфора с бензолом ($Ph_5P \cdot \frac{1}{2} PhH$) и 0.051 г (0.22 ммоль) янтарной кислоты в 5 мл толуола выдерживали в стеклянной ампуле 0.5 ч при 60 °С, охлаждали. После вскрытия ампулы медленно концентрировали раствор до объема 1 мл. Образовавшиеся бесцветные кристаллы фильтровали и сушили. Получили 0.280 г (76 %), т. пл. 204 °С. Найдено, %: С 79.83; Н 5.72. Для $C_{59}H_{52}O_4P_2$ вычислено, %: С 79.91; Н 5.87. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3522, 3450, 3266, 2924, 2851, 1630, 1586, 1433, 1360, 1317, 1105, 993, 762, 727, 694, 527.

Аналогично получали **кислый сукцинат тетрафенилфосфония (29)**. Выход 0.28 г (78 %) бесцветных кристаллов, т. пл. 189 °С (с разложением). Найдено, %: С 73.53; Н 5.62. Для $C_{28}H_{25}O_4P$ вычислено, %: С 73.67; Н 5.67. ИК-спектр 3553, 3476, 3416, 3237, 2368, 1739, 1637, 1617, 729, 695, 625, 439, 418.

Сольват трииодида [(μ₄-сукцината)гексадекафенилтетрасурьмы] с бензолом (30). Смесь 0.48 г (0.50 ммоль) сукцината бис(тетрафенилсурьмы), 0.19 г (0.75 ммоль) иода в 10 мл бензола в стеклянной запаянной ампуле нагревали на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, сушили, перекристаллизовывали из смеси бензол–этанол (4:1). Получили 0.52 г (72 %) коричневых кристаллов с т.пл 155 °С. Найдено, %: С 51.06, Н 3.87. Для $C_{124}H_{108}O_4I_6Sb_4$ вычислено, %: С 51.13, Н 3.71. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1639, 1630, 1571, 1477, 1335, 1327, 1221, 1138, 1066, 1018, 995, 916, 845, 795, 730, 687, 665, 513, 453, 440.

1,2,4,5-Бензолтетракарбоксилат тетракис(тетрафенилсурьмы) (31). Смесь 0.25 г (0.5 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.03 г (0.13 ммоль) 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты в 5 мл толуола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение часа, медленно охлаждали. Ампулу вскрывали и удаляли растворитель. Получили 0.10 г (71 %) бесцветных кристаллов с т.пл. 250 °С. Для $C_{60}H_{49}O_4Sb_2$ вычислено, %: С 66.80, Н

4.55. Найдено, %: С 66.83, Н 4.65. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3051, 1602, 1574, 1553, 1493, 1479, 1431, 1406, 1394, 1364, 1333, 1309, 1286, 1188, 1132, 1063, 1020, 997, 985, 984, 927, 912, 876, 853, 814, 735, 711, 696, 575, 530, 473, 450.

3.4.3 Реакции пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами

Сольват 2,6-пиридиндикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) с бензолом (32). Смесь 0.25 г (0.49 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.044 г (0,25 ммоль) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты в 5 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа, охлаждали до комнатной температуры. Ампулу вскрывали, раствор концентрировали. Получили 0.43 г (80 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 170 °С (с разл.). Найдено, %: С 66.31; Н 4.49. Для $\text{C}_{61}\text{H}_{49}\text{NO}_4\text{Sb}_2$ вычислено, %: С 66.33; Н 4.44. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3055, 1631, 1571, 1479, 1435, 1357, 1331, 1263, 1178, 1064, 997, 907, 854, 816, 733, 688, 652, 579, 455.

Аналогично синтезировали соединения 30–33.

Сольват 2,5-пиридиндикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) с толуолом (33). 78 %, бесцветные кристаллы с т. пл. 188 °С (с разложением). Найдено, %: С 65.48; Н 4.44. Для $\text{C}_{117}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_8\text{Sb}_4$ вычислено, %: С 65.51; Н 4.39. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3047, 2924, 2853, 1664, 1627, 1570, 1479, 1348, 1322, 1278, 1186, 1161, 1136, 1066, 1039, 995, 823, 763, 732, 696, 513, 470, 457.

5-тетрафенилстибоксо-пиридин-2-карбоксилат тетрафенилсурьмы (34). 72 %, бесцветные кристаллы с т. пл 189 °С (с разл.). Для $\text{C}_{54}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{Sb}_2$ вычислено, %: С 65.00; Н 4.31. Найдено, %: С 64.89; Н 4.42. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3397, 3273, 3050, 1643, 1570, 1591, 1479, 1429, 1384, 1333, 1273, 1225, 1177, 1161, 1133, 1104, 1065, 1019, 997, 889, 866, 800, 733, 694, 644, 536, 461.

Гидрат 2-[(6-аминопиримидин-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]ацетата тетрафенилсурьмы (35). Молярное соотношение 1:1. 78 % бесцветных кристаллов с т.пл. 197°С. Найдено, %: С 55.52, Н 4.43. Для $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_4\text{SSb}$ вычислено, %: С 55.6; Н 4.32. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3327, 3213, 2922, 2439, 2310, 1675, 1562, 1508, 1435, 1325, 1226, 1066, 731, 689.

2-[(5-Нитрозопиримидин-6-О-тетрафенилстибоксо-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]ацетат тетрафенилсурьмы (сольват с бензолом) (36). 66 %, красные кристаллы т. пл. 141 °С. Найдено, %: С 60.62, Н 4.03. Для $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_5\text{SSb}_2$ вычислено, %: С 60.66; Н 3.99. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3293, 3150, 3051, 2357, 2330, 1624, 1548, 1479, 1431, 1346, 1312, 1280, 1246, 1207, 1134, 1060, 997, 968, 799, 732, 690, 455.

Таблица 3.1 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединений **1–36**

Соединение	1	2	3	4·MeCN	5	6·MeCN
Формула	C ₃₂ H ₂₅ O ₈ Sb	C ₃₅ H ₃₁ O ₈ Sb	C ₃₂ H ₂₅ O ₈ Sb	C ₇₂ H ₆₅ O ₁₆ Sb ₂ N	C ₃₅ H ₃₁ O ₈ Sb	C ₅₈ H ₄₉ O ₁₅ Br ₆ Sb ₂ N
Молекулярная масса	659.27	701.35	659.27	1443.75	701.35	1722.94
<i>T</i> / К	293.15	293.15	293.15	293.15	293.15	293.15
Сингония	триклинная	моноклинная	моноклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	9.437(6)	10.941(3)	8.898(8)	11.019(7)	9.014(12)	12.259(8)
<i>b</i> /Å	10.836(6)	19.163(5)	15.219(13)	15.020(8)	11.391(16)	15.501(10)
<i>c</i> /Å	17.105(13)	16.160(6)	21.027(18)	21.053(19)	30.67(4)	32.54(3)
<i>a</i> /град	80.717(19)	90.00	90.00	106.51(4)	90.00	90.00
<i>β</i> /град	81.07(4)	107.991(14)	92.20(3)	93.35(3)	92.78(5)	90.18(3)
<i>γ</i> /град	75.93(2)	90.00	90.00	92.36(2)	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	1662.1(18)	3222.4(18)	2845(4)	3329(4)	3146(7)	6184(8)
<i>Z</i>	2	4	4	2	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.317	1.446	1.539	1.440	1.481	1.851
μ , мм ⁻¹	0.874	0.906	1.021	0.880	0.928	4.815
<i>F</i> (000)	664.0	1424.0	1328.0	1468.0	1424.0	3344.0
Размер кристалла, мм	0.33 × 0.23 × 0.23	0.96 × 0.64 × 0.4	0.4 × 0.22 × 0.13	0.17 × 0.12 × 0.08	0.35 × 0.12 × 0.09	0.4 × 0.36 × 0.35
Область сбора данных по <i>θ</i> , град	6.2–70.2	5.72–84.54	5.7–49.66	6.08–48.6	6.26–43.4	5.66–54.3
Интервалы индексов отражений	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -36 ≤ <i>k</i> ≤ 36 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -41 ≤ <i>l</i> ≤ 41
Число отражений	102337	154579	26095	56818	34622	119381
Число независимых отражений	14609	22739	4894	10607	3694	13659
<i>R</i> _{int}	0.0361	0.0520	0.0512	0.1065	0.0817	0.0596
Переменных уточнения	377	407	374	835	406	750
<i>GOOF</i>	1.168	1.072	1.113	1.005	1.101	1.038
<i>R</i> -фактор по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> _I = 0.0579 <i>wR</i> ₂ = 0.1757	<i>R</i> _I = 0.0590 <i>wR</i> ₂ = 0.1045	<i>R</i> _I = 0.0360 <i>wR</i> ₂ = 0.0930	<i>R</i> _I = 0.0429 <i>wR</i> ₂ = 0.0924	<i>R</i> _I = 0.0551 <i>wR</i> ₂ = 0.0893	<i>R</i> _I = 0.0451 <i>wR</i> ₂ = 0.1012
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> _I = 0.0703 <i>wR</i> ₂ = 0.1822	<i>R</i> _I = 0.1246 <i>wR</i> ₂ = 0.1252	<i>R</i> _I = 0.0428 <i>wR</i> ₂ = 0.0970	<i>R</i> _I = 0.0924 <i>wR</i> ₂ = 0.1117	<i>R</i> _I = 0.0876 <i>wR</i> ₂ = 0.0980	<i>R</i> _I = 0.0829 <i>wR</i> ₂ = 0.1199
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	2.08/–2.65	1.08/–0.63	0.70/–1.06	0.55/–0.83	0.44/–0.88	1.45/–1.62
CCDC	1822185	1853658	1853665	1890830	1911551	1970910

Продолжение таблицы 3.1

Соединение	7	8·PhCH ₃	9·C ₄ H ₈ O ₂	10	11·2PhH	12
Формула	C ₁₀₀ H ₇₆ O ₁₆ Sb ₄	C ₁₈₆ H ₁₅₄ O ₁₂ Sb ₆	C ₃₃ H ₂₉ O ₄ Sb	C ₅₅ H ₄₄ O ₃ Sb ₂	C ₆₂ H ₅₁ N ₂ O ₇ Sb ₂	C ₃₁ H ₂₅ O ₄ Sb
Молекулярная масса	2020.61	3311.85	611.31	996.40	1179.54	583.26
<i>T</i> / К	293.15	293.15	293.15	293.15	293(2)	293.15
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10.115(2)	16.948(10)	9.58(2)	10.087(4)	12.28(2)	9.990(14)
<i>b</i> /Å	23.833(9)	18.737(10)	10.39(3)	17.517(6)	34.17(8)	10.385(15)
<i>c</i> /Å	24.065(6)	27.689(16)	14.86(3)	13.498(6)	13.07(2)	13.81(2)
<i>a</i> /град	75.312(13)	97.89(2)	99.18(15)	90.00	90.00(11)	104.40(6)
<i>β</i> /град	77.960(9)	106.13(3)	92.93(6)	99.15(2)	93.09(7)	109.46(6)
<i>γ</i> /град	77.852(11)	107.75(2)	102.69(8)	90.00	90.00(8)	94.96(4)
<i>V</i> /Å ³	5412(3)	7805(8)	1419(6)	2354.6(16)	5476(18)	1286(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2	4	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.240	1.4091	1.431	1.405	1.431	1.506
μ , мм ⁻¹	1.042	1.085	1.007	1.189	1.041	1.107
<i>F</i> (000)	2016.0	3338.0	620.0	1000.0	2380.0	588.0
Размер кристалла, мм	0.28 × 0.24 × 0.18	0.3 × 0.2 × 0.12	0.59 × 0.54 × 0.48	0.39 × 0.24 × 0.09	0.45 × 0.24 × 0.18	0.44 × 0.24 × 0.12
Область сбора данных по <i>θ</i> , град	5.72–60.2	4.68–46.64	6.1–53.82	5.96–77.32	5.698–51.37	6.38–62.38
Интервалы индексов отражений	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –33 ≤ <i>k</i> ≤ 33 –33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 –30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –41 ≤ <i>k</i> ≤ 41 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Число отражений	303408	115890	17514	106313	107910	61451
Число независимых отражений	31633	22400	5930	26644	9644	8261
<i>R</i> _{int}	0.0730	0.0473	0.0371	0.0326	0.0843	0.0313
Переменных уточнения	1085	1841	345	541	665	330
<i>GOOF</i>	1.070	1.149	1.277	1.029	1.069	1.046
<i>R</i> -фактор по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> _I = 0.0444 <i>wR</i> ₂ = 0.1169	<i>R</i> _I = 0.0329 <i>wR</i> ₂ = 0.0719	<i>R</i> _I = 0.0617 <i>wR</i> ₂ = 0.1401	<i>R</i> _I = 0.0436 <i>wR</i> ₂ = 0.0995	<i>R</i> _I = 0.0388 <i>wR</i> ₂ = 0.0798	<i>R</i> _I = 0.0259 <i>wR</i> ₂ = 0.0535
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> _I = 0.0824 <i>wR</i> ₂ = 0.1331	<i>R</i> _I = 0.0907 <i>wR</i> ₂ = 0.1124	<i>R</i> _I = 0.0694 <i>wR</i> ₂ = 0.1454	<i>R</i> _I = 0.0827 <i>wR</i> ₂ = 0.1129	<i>R</i> _I = 0.0657 <i>wR</i> ₂ = 0.0906	<i>R</i> _I = 0.0379 <i>wR</i> ₂ = 0.0571
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1.47/–0.77	0.99/–0.94	1.11/–1.42	1.25/–1.10	0.46/–0.80	0.63/–0.52
CCDC	1901680	1822182	1853664	1964863	2048156	1822181

Продолжение таблицы 3.1

Соединение	13	14·PhH	15	16	17	18
Формула	C ₃₁ H ₂₅ O ₄ Sb	C ₃₇ H ₃₁ O ₄ P	C ₅₅ H ₄₄ O ₄ Sb ₂	C ₅₅ H ₄₄ O ₄ Sb ₂	C ₅₂ H ₄₀ O ₄ Sb ₂	C ₅₂ H ₅₀ O ₄ B ₁₀ Sb ₂
Молекулярная масса	583.26	1063.07	1012.40	1012.40	972.34	1090.52
<i>T</i> / К	293.15	273.15	273.15	293.15	296(2)	273.15
Сингония	моноклинная	триклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C _c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	10.336(4)	10.945(13)	9.5138(4)	9.854(9)	10.0115(4)	15.3335(8)
<i>b</i> /Å	14.425(6)	13.681(14)	10.4541(3)	17.727(13)	21.1868(8)	20.7121(9)
<i>c</i> /Å	18.286(7)	19.68(2)	12.5441(5)	26.121(16)	22.6148(9)	17.6225(9)
<i>a</i> /град	90.00	99.82(6)	80.8950(10)	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> /град	106.308(17)	105.34(4)	69.486(2)	93.36(4)	91.530(2)	114.6010(10)
<i>γ</i> /град	90.00	91.78(6)	72.4460(10)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	2616.7(18)	2792(5)	1112.15(7)	4555(6)	4795.2(3)	5088.7(4)
<i>Z</i>	4	2	1	4	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.481	1.265	1.512	1.476	1.347	1.423
μ , мм ⁻¹	1.089	0.136	1.262	1.232	1.167	1.106
<i>F</i> (000)	1176.0	1116.0	508.0	2032.0	1944.0	2184.0
Размер кристалла, мм	0.77 × 0.65 × 0.4	0.16 × 0.12 × 0.07	0.48 × 0.43 × 0.21	0.16 × 0.13 × 0.09	0.92×0.18×0.09	0.36×0.33×0.17
Область сбора данных по <i>θ</i> , град	5.96–52.74	3.88–59.08	4.1–71.62	5.8–46.54	6.64–46.62	6.42–44.48
Интервалы индексов отражений	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 22 –25 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Число отражений	71821	101169	111219	36478	12802	44067
Число независимых отражений	5214	15223	20583	6509	6525	6401
<i>R</i> _{int}	0.0396	0.3125	0.0297	0.0442	0.0282	0.0379
Переменных уточнения	327	707	551	551	523	643
<i>GOOF</i>	1.335	0.933	1.051	1.081	1.095	1.107
<i>R</i> -фактор по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> _I = 0.0393 <i>wR</i> ₂ = 0.0854	<i>R</i> _I = 0.1132, <i>wR</i> ₂ = 0.2956	<i>R</i> _I = 0.0414 <i>wR</i> ₂ = 0.0971	<i>R</i> _I = 0.0215 <i>wR</i> ₂ = 0.0442	<i>R</i> _I = 0.0401 <i>wR</i> ₂ = 0.1132	<i>R</i> _I = 0.0294 <i>wR</i> ₂ = 0.0652
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> _I = 0.0472 <i>wR</i> ₂ = 0.0891	<i>R</i> _I = 0.2878 <i>wR</i> ₂ = 0.4300	<i>R</i> _I = 0.0629 <i>wR</i> ₂ = 0.1108	<i>R</i> _I = 0.0262 <i>wR</i> ₂ = 0.0455	<i>R</i> _I = 0.0576 <i>wR</i> ₂ = 0.1226	<i>R</i> _I = 0.0394 <i>wR</i> ₂ = 0.0728
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0.64/–0.70	0.47/–0.72	1.66/–1.30	0.38/–0.34	1.02/–0.41	0.56/–0.33
CCDC	1822184	1849657	1566931	1822183	994821	1051570

Продолжение таблицы 3.1

Комплекс	19	20	21·PhH	22	23	24
Формула	C ₅₂ H ₅₀ B ₁₀ O ₄ Sb ₂	C ₁₀₆ H ₉₂ O ₈ Sb ₄	C ₃₁ H ₂₈ O ₂ Sb	C ₃₄ H ₂₅ NO ₂ Sb	C ₆₂ H ₄₈ O ₄ Sb ₂	C ₅₂ H ₄₄ O ₄ Sb ₂
Молекулярная масса	1090.52	1344.27	554.28	601.30	1100.50	976.38
<i>T</i> / К	273.15	293.15	293.15	293.15	293.15	293(2)
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C2/c	P _n	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	10.2522(3)	10.314(4)	8.403(9)	25.332(16)	9.889(5)	14.647(9)
<i>b</i> /Å	11.6319(3)	18.830(8)	9.343(8)	18.361(13)	25.446(14)	9.468(4)
<i>c</i> /Å	20.2654(5)	24.383(10)	18.569(14)	15.250(14)	10.321(5)	16.076(6)
<i>a</i> /град	91.990(2)	92.45(2)	86.73(4)	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> /град	92.193(2)	98.54(2)	85.18(5)	104.17(4)	105.85(2)	99.86(4)
<i>γ</i> /град	92.965(2)	105.851(18)	70.23(5)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	2410.07(11)	4487(3)	1366(2)	6877(9)	2498(2)	2196.5(19)
<i>Z</i>	2	2	2	8	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.503	0.995	1.347	1.162	1.463	1.476
μ , мм ⁻¹	1.167	1.222	1.033	0.827	1.130	1.274
<i>F</i> (000)	1092	1356.0	562.0	2424.0	1108.0	980.0
Размер кристалла, мм	0.45×0.25×0.21	0.73 × 0.42 × 0.18	0.31 × 0.21 × 0.11	0.43 × 0.2 × 0.18	0.33 × 0.14 × 0.03	0.53 × 0.2 × 0.06
Область сбора данных по <i>θ</i> , град	5.17–43.11	5.76–63.36	6.3–54.28	5.8–62.14	5.98–53.82	4.14–69.18
Интервалы индексов отражений	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 –35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–36 ≤ <i>h</i> ≤ 35 –26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –31 ≤ <i>k</i> ≤ 32 –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–23 ≤ <i>h</i> ≤ 21 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –25 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Число отражений	81376	165828	12810	93723	25282	31579
Число независимых отражений	14689	29854	5848	10925	9696	9319
<i>R</i> _{int}	0.102	0.0424	0.0301	0.0606	0.0706	0.0474
Переменных уточнения	699	1063	307	343	613	262
<i>GOOF</i>	0.96	1.036	1.042	1.093	1.190	1.027
<i>R</i> -фактор по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> _I = 0.0256 <i>wR</i> ₂ = 0.0687	<i>R</i> _I = 0.0396 <i>wR</i> ₂ = 0.0741	<i>R</i> _I = 0.0591 <i>wR</i> ₂ = 0.1744	<i>R</i> _I = 0.0498 <i>wR</i> ₂ = 0.1350	<i>R</i> _I = 0.0522 <i>wR</i> ₂ = 0.1083	<i>R</i> _I = 0.0435 <i>wR</i> ₂ = 0.0790
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> _I = 0.0334 <i>wR</i> ₂ = 0.0779	<i>R</i> _I = 0.0739, <i>wR</i> ₂ = 0.0856	<i>R</i> _I = 0.0680 <i>wR</i> ₂ = 0.1817	<i>R</i> _I = 0.0926 <i>wR</i> ₂ = 0.1554	<i>R</i> _I = 0.0772 <i>wR</i> ₂ = 0.1218	<i>R</i> _I = 0.0897 <i>wR</i> ₂ = 0.0920
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0.59/–0.72	1.35/–1.27	3.22/–1.02	1.01/–0.58	1.03/–2.69	1.39/–1.01
CCDC	1815215	1576626	1856595	1971843	1975714	929151

Продолжение таблицы 3.1

Комплекс	25 ·C ₄ H ₈ O ₂	26	27	28 ·PhCH ₃	29	30 ·PhH
Формула	C ₅₄ H ₄₈ O ₆ Sb ₂	C ₂₈ H ₂₃ O ₄ Sb	C ₂₇ H ₃₁ B ₁₀ SbO ₂	C ₆₆ H ₅₈ O ₄ P ₂	C ₂₈ H ₂₅ O ₄ P	C ₁₂₄ H ₁₀₈ O ₄ I ₆ Sb ₄
Молекулярная масса	1036.42	545.21	617.37	977.25	456.45	2910.50
<i>T</i> / К	293.15	273.15	273.15	273.15	293.15	273.15
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная	ромбическая	моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	11.3204(4)	9.5080(4)	13.3414(6)	10.636(8)	7.762(6)	14.8925(7)
<i>b</i> /Å	20.2822(7)	25.8447(12)	17.5314(8)	19.849(15)	13.986(9)	18.1041(9)
<i>c</i> /Å	22.7088(7)	10.1523(5)	13.7838(6)	12.410(10)	22.046(14)	21.7591(10)
<i>a</i> /град	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> /град	93.8490(10)	99.654(2)	108.611(2)	94.01(4)	90.00	97.407(2)
<i>γ</i> /град	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	5202.2(3)	2459.4(2)	3055.4(2)	2614(3)	2393(3)	5817.6(5)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.323	1.472	1.342	1.244	1.267	1.662
μ , мм ⁻¹	1.083	1.153	0.927	0.134	0.147	2.561
<i>F</i> (000)	2088.0	1096.0	1240.0	1036.0	960.0	2812.0
Размер кристалла, мм	0.36 × 0.34 × 0.11	0.67 × 0.33 × 0.31	0.9 × 0.85 × 0.16	0.46 × 0.21 × 0.21	0.29 × 0.08 × 0.08	1.11 × 0.58 × 0.26
Область сбора данных по <i>θ</i> , град	5.64–52.86	6.42–60.16°	7.4–63.5	6.38–50.04	5.56–52.34	6.98–50.88
Интервалы индексов отражений	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 –28 ≤ <i>l</i> ≤ 27	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –36 ≤ <i>k</i> ≤ 36 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 19 –25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Число отражений	94920	103518	15231	25481	71111	88635
Число независимых отражений	10661	7217	8613	4593	4760	10653
<i>R</i> _{int}	0.0942	0.0316	0.0236	0.1635	0.1282	0.0391
Переменных уточнения	559	299	394	327	302	568
<i>GOOF</i>	1.028	1.106	1.045	0.999	1.152	1.059
<i>R</i> -фактор по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> _I = 0.0570 <i>wR</i> ₂ = 0.1761	<i>R</i> _I = 0.0298 <i>wR</i> ₂ = 0.0770	<i>R</i> _I = 0.0508 <i>wR</i> ₂ = 0.1118	<i>R</i> _I = 0.0678 <i>wR</i> ₂ = 0.1628	<i>R</i> _I = 0.0737, <i>wR</i> ₂ = 0.1391	<i>R</i> _I = 0.0536 <i>wR</i> ₂ = 0.1065
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> _I = 0.0987 <i>wR</i> ₂ = 0.2028	<i>R</i> _I = 0.0375 <i>wR</i> ₂ = 0.0827	<i>R</i> _I = 0.0845 <i>wR</i> ₂ = 0.1324	<i>R</i> _I = 0.1618 <i>wR</i> ₂ = 0.2135	<i>R</i> _I = 0.0937 <i>wR</i> ₂ = 0.1463	<i>R</i> _I = 0.0765 <i>wR</i> ₂ = 0.1256
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1.80/–0.66	0.73/–0.54	1.73/–1.02	0.42/–0.46	0.31/–0.32	1.55/–1.44
CCDC	1518462	1031131	1046315	1849663	1912239	1486690

Продолжение таблицы 3.1

Комплекс	31 ·PhCH ₃	32 ·PhH	33 ·PhCH ₃	34	35 ·H ₂ O	36 ·PhH
Формула	C ₆₀ H ₄₉ O ₄ Sb ₂	C ₆₁ H ₄₉ NO ₄ Sb ₂	C ₁₁₇ H ₉₄ N ₂ O ₈ Sb ₄	C ₅₄ H ₄₃ NO ₃ Sb ₂	C ₃₀ H ₂₈ N ₃ O ₄ SSb	C ₅₇ H ₄₅ N ₃ O ₅ SSb ₂
Молекулярная масса	1077.49	1103.51	2142.94	997.39	648.36	1127.52
<i>T</i> / К	293.15	293.15	293.15	293.15	293.15	293.15
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная	триклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	Cc	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	18.587(12)	12.467(7)	10.404(5)	10.352(5)	9.551(3)	9.838(8)
<i>b</i> /Å	14.677(12)	13.857(5)	35.039(12)	13.853(8)	13.469(3)	15.276(10)
<i>c</i> /Å	19.925(13)	16.650(5)	27.162(8)	16.591(14)	14.484(5)	20.234(16)
<i>a</i> /град	90.00	82.277(12)	90.00	84.78(3)	86.355(11)	104.17(4)
<i>β</i> /град	114.074(17)	82.272(14)	100.87(2)	85.22(3)	74.421(18)	100.70(4)
<i>γ</i> /град	90.00	63.667(17)	90.00	83.74(2)	76.483(10)	96.49(3)
<i>V</i> /Å ³	4963(6)	2545.4(18)	9724(6)	2349(3)	1745.0(9)	2857(4)
<i>Z</i>	4	2	4	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.442	1.440	1.464	1.410	1.234	1.311
μ , мм ⁻¹	1.136	1.110	1.159	1.193	0.883	1.028
<i>F</i> (000)	2172.0	1112.0	4312.0	1000.0	656.0	1132.0
Размер кристалла, мм	0.2 × 0.13 × 0.05	0.21 × 0.15 × 0.08	0.22 × 0.18 × 0.07	0.2 × 0.08 × 0.05	0.96 × 0.42 × 0.39	0.27 × 0.15 × 0.06
Область сбора данных по θ , град	5.76–49.66	6.14–71.36	5.6–54.24	5.74–53.6	5.84–81.08	6.22–54.34
Интервалы индексов отражений	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 –22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 –26 ≤ <i>l</i> ≤ 27	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –44 ≤ <i>k</i> ≤ 44 –34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 –24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Число отражений	58924	171786	93805	54699	149453	71307
Число независимых отражений	6819	23422	21320	9935	22154	12628
<i>R</i> _{int}	0.0719	0.0576	0.0803	0.0844	0.0590	0.0760
Переменных уточнения	596	617	1181	541	356	613
<i>GOOF</i>	1.076	1.002	1.005	1.090	1.054	1.062
<i>R</i> -фактор по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> _I = 0.0445 <i>wR</i> ₂ = 0.0955	<i>R</i> _I = 0.0431 <i>wR</i> ₂ = 0.0692	<i>R</i> _I = 0.0395 <i>wR</i> ₂ = 0.0631	<i>R</i> _I = 0.0557 <i>wR</i> ₂ = 0.1615	<i>R</i> _I = 0.0797 <i>wR</i> ₂ = 0.2041	<i>R</i> _I = 0.0570 <i>wR</i> ₂ = 0.1790
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> _I = 0.0696 <i>wR</i> ₂ = 0.1065	<i>R</i> _I = 0.1009 <i>wR</i> ₂ = 0.0811	<i>R</i> _I = 0.0704 <i>wR</i> ₂ = 0.0698	<i>R</i> _I = 0.0984 <i>wR</i> ₂ = 0.1913	<i>R</i> _I = 0.1551 <i>wR</i> ₂ = 0.2428	<i>R</i> _I = 0.0912 <i>wR</i> ₂ = 0.2039
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1.33/–0.70	0.50/–0.58	0.45/–0.56	3.33/–1.20	2.42/–0.69	2.77/–0.65
CCDC	1974748	1901676	1903748	1974750	1954677	1919940

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного диссертационного исследования сформулированы следующие **выводы**:

- 1) Установлено, что 2,6- и 2,3-дигидроксibenзойные кислоты взаимодействуют с триарилсурьмой в присутствии окислителя с образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы или биядерных карбоксилаты триарилсурьмы с мостиковым атомом кислорода, в зависимости от строения арильной группы при атоме сурьмы. 3,4-Дигидроксibenзойная кислота реагирует с трифенилсурьмой как замещенный пирокатехин, являющийся хелатирующим лигандом, продукт реакции тетрамеризуется за счет межмолекулярных связей $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$.
- 2) Показано, что взаимодействие пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой может протекать с образованием 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы и/или 3-тетрафенилстибоксибензоата тетрафенилсурьмы в зависимости от условий проведения реакций. 3,5-Динитросалициловая кислота реагирует с пентафенилсурьмой только как бифункциональное соединение, давая ионный комплекс с тетрафенилстибониевым катионом и анионом, в состав которого входит пятичленный металлоцикл.
- 3) Выявлено, что главным фактором, определяющим строение продукта реакции пентафенилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами, является расположение гидроксильных групп в бензольном кольце: с 2,5- и 2,6-дигидроксibenзойными кислотами образуются дигидроксibenзоаты тетрафенилсурьмы; с 2,4-дигидроксibenзойной кислотой – биядерный продукт, в котором лиганд является мостиковым. 2,3-Дигидроксibenзойная кислота проявляет свойства дигидроксibenзола с инертной карбоксильной группой, продукт реакции представляет собой ионный комплекс, в анионе которого присутствует пятичленный металлоцикл.
- 4) Показано, что строение продуктов взаимодействия пентафенилсурьмы и дикарбоновых кислот зависит от природы кислоты и мольного соотношения реагентов: как правило, реакции протекают с образованием карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы), с янтарной кислотой варьирование мольного соотношения реагентов позволяет получить как сукцинат *бис*(тетрафенилсурьмы), так и кислый сукцинат тетрафенилсурьмы, ацетилендикарбоновая и карборанилдикарбоновая кислоты при соотношении реагентов 1:1 декарбоксилируются одной из карбоксильных групп, давая карбоксилаты тетрафенилсурьмы. В реакции 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с пентафенилсурьмой вне зависимости от мольного соотношения участвуют четыре карбоксильные группы с образованием 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилата *тетракис*(тетрафенилсурьмы).
- 5) Найдено, что взаимодействие сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с йодом в бензоле сопровождается образованием тетраядерного соединения – сольвата трииодида [$(\mu_4\text{-сукцинато})$ -

гексадекафенилтетрасурьмы] с бензолом, в котором сукцинат-анион координирует четыре тетрафенилстибониевых катиона.

6) Установлено, что реакции пентафенилсурьмы с гетероциклическими карбоновыми кислотами приводят к образованию соединений с различной координацией атомов сурьмы, что обусловлено, главным образом, доступностью гетероатома (атома N) в остатке кислоты для образования связи $\text{Sb} \cdots \text{N}$.

7) Продукты реакций окислительного присоединения, а также продукты реакций пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами проявляют фотокаталитическую активность при разложении красителя метиленового синего, большинство из них пригодны для повторного использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thepe, T.C. Brief Note Improved Methods for the Synthesis of Antimony Triacetate, Triphenylantimony Diacetate, and Pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.I. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Pattel // Ohio S. Sci. – 1977. – V. 77, № 3. – P. 134–135.
2. Гущин, А.В. Синтез и строение диметакрилата триметилсурьмы / А.В. Гущин, Е.А. Лаханина, П.В. Андреев // Журн. общ. химии. – 2017. – Т. 87, № 11. – С. 1856–1859.
3. Гущин, А. В Синтез, строение акрилата тетрафенилсурьмы и введение его в полиметилметакрилат // А. В. Гущин, Д.В. Шашкин, Т.С. Щербакова, Н.В. Сомов, Е.В. Баранов, Г.К. Фукин, А.С. Шавырин, В.И. Рыкалин, В.А. Додонов // Вестник ННГУ. – 2010. – № 6. – С. 68–72.
4. Ladilina, E.Y. One-step synthesis of pentavalent triphenylantimony derivatives $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSiR}_3)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$: X-ray molecular structure of $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSiMe}_3)_2$ / E.Y. Ladilina, V.V. Semenov, G.K. Fukin, A.V.Gushchin, V.A. Dodonov, I.V. Zhdanovich, J.-P. Finet // J. Organomet. Chem. 2007. – V. 692, № 26. – P. 5701–5708.
5. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(2,5-диметилбензолсульфоната) три(*орто*-толил)сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, М.К. Карцева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 71–75.
6. Шарутин, В.В. Синтез и строение 2,4,6-трихлорфеноксидов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, А.О. Щелоков // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 1. – С. 92–99.
7. Шарутин, В.В. Синтез и строение салицилальдоксиматов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 902–907.
8. Шарутин, В.В. μ_2 -Оксо-бис[(2,5-динитрофеноксо)триарилсурьма]. Синтез, строение, реакции с пентаарилсурьмой / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 1. – С. 45–55.
9. Додонов, В.А. Реакции трифенилсурьмы с α -диолами в присутствии гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, С.Н. Забурдяева, Н.Н. Невкина // Металлоорг. хим. – 1989. – Т. 2, № 6. – С. 1296–1297.
10. Додонов, В.А. Синтезы производных сурьмы (V) из триметил- и трифенилсурьмы (III), двухатомных фенолов и гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, А.Ю.Фёдоров, Р.И. Усятинский, С.Н. Забурдяева, А.В. Гущин // Изв. АН. Сер. хим. – 1995. – № 4. – С. 748–751.

11. Шарутин, В.В. Синтез и строение дифталата трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1178–1181.
12. Baruchki, H. Characterising secondary bonding interactions within triaryl organoantimony(V) and organobismuth(V) complexes / H. Baruchki, S.L. Coles, J.F. Costello, T. Gerbish, M.B. Hursthouse // Dalton Trans. – 2000. – № 14. – P. 2319–2325.
13. Шарутин, В.В. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Hal}$, NO_2 , NO_3 , OSO_2R , $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$, OAr' / В.В. Шарутин, А.П.Пакусина, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилилин // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – Т.3, № 11. – С. 13–22.
14. Шарутин, В.В. Новый метод синтеза бис- μ -[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)-трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина, Т.И. Акимова // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, № 8. – С. 1297–1300.
15. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис- μ -[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина, Е.А. Алябова, Ю.А. Кухарев, Т.И. Акимова, М.А. Пушилилин // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 3. – С. 172–176.
16. Шарутин, В.В. Синтез и строение 6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолатотрифенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина, Т.С. Почекутова // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 11. – С. 1857–1860.
17. Gushchin, A. V. The One Stage Synthesis and Crystal Structure of 5,5,5-Trifluoro-2-pentanone-4,4-diolato-triphenylantimony(V) / A.V. Gushchin, R.I. Usyatinsky, G. K. Fukin, V. A. Dodonov // Main Group Chem. –1998. – V. 2, № 3. – P. 187–190.
18. Sharutin, V.V. The peculiarities of tri(*o*-tolyl)antimony and tri(*m*-tolyl)-antimony reactions with 2-hydroxybenzaloxime. The molecular structures of tri(*o*-tolyl)antimony *bis*(2-hydroxybenzaloximate) and *bis*(μ_3 -2-hydroxybenzaloximate-O,O',N)-(μ_2 -oxo)-*bis*[di(*m*-tolyl)antimony] / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.V. Artem'eva, M.S. Makerova // Bull. South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2014. – V. 6, № 2. – P. 5–14.
19. Шарутин, В.В. Особенности взаимодействия *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2-оксибензальдоксимом. Строение *бис*(μ_3 -2-оксибензальдоксимато-O,O',N)-(μ_2 -оксо)-*бис*(5-бром-2-метоксифенил)дисурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 11. – С. 1507–1511.
20. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(μ_3 -2-оксибензальдоксимато-O,O',N)-(μ_2 -оксо)-тетракис(*n*-толил)дисурьмы, -тетракис(3-фторфенил)дисурьмы и -тетракис(4-фторфенил)дисурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов, Е.В. Артемьева // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64, № 5. – С. 482–489.

21. Kunkel F. Über die Reaktion von SbPh_3 mit $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ Kristallstrukturen von $[\text{Ph}_3\text{SbSNSN}]$ und $[(\text{Ph}_3\text{SbCl}_2)_2\cdot\text{S}_4\text{N}_4]$ / F. Kunkel, K. Harms, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke // Z. Naturforsch. – 1997. – V. 52 b. – 193–198.
22. Chen, C.H. Tetraarylbutyldimethylantimony – a new Sb source for Low-temperature organometallic vapor phase epitaxial growth of In Sb / C.H. Chen, G.B. Stringfellow, D.C. Gordon, D.W. Brown, B.A. Vaartstra // Appl. Phys. Lett. – 1992. – V. 61, № 2. – P. 204–206.
23. Cherkasov, V.K. Oxidative addition reaction of o-quinones to triphenylantimony. Novel triphenylantimony catecholate complexes / V.K. Cherkasov, E.V. Grunova, A.I. Poddel'sky, G.K. Fukin // J. Organomet. Chem. – 2005. – V. 690, № 5. – P. 1273–1281.
24. Poddel'sky, A.I. Hexacoordinate triphenylantimony(V) complex with tridentate *bis*-(3,5-di-*tert*-butyl-phenolate-2-yl)-amine ligand. Synthesis, NMR and X-ray study / A.I. Poddel'sky, N.V. Somov, Yu.A. Kurskii, V.K. Cherkasov // J. Organomet. Chem. – 2008. – V. 693, № 21–22. – P. 3451–3455.
25. Poddel'sky, A.I. The binuclear trimethyl/triethylantimony(V) *bis*-catecholate derivatives of four-electron reduced 4,4'-di-(3-methyl-6-*tert*-butyl-o-benzoquinone) / A.I. Poddel'sky, N.V. Somov, N.O. Druzhkov, V.K. Cherkasov // J. Organomet. Chem. – 2011. – V. 696, № 2. – P. 517–522.
26. Abakumov, G.A. Cyclic Endoperoxides Based on Triphenylantimony(V) Catecholates: The Reversible Binding of Dioxygen / G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, E.V. Grunova, A.I. Poddel'sky, L.G. Abakumova, A.Yu. Kurskii, G.K. Fukin, E.V. Baranov // Doklady Chemistry. – 2005. – V. 405. – P. 222–225.
27. Poddel'sky, A.I. New dioxygen-inert triphenylantimony(V) catecholate complexes based on o-quinones with electron-withdrawing groups / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, A.Yu. Kurskii, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Russ. Chem. Bull. – 2009. – V. 58. – P. 532–537.
28. Smol'yaninov, I.V. Redox Transformations and Antiradical Activity of Triarylantimony(V) 3,6-Di-*tert*-butyl-4,5-dimethoxycatecholates / I.V. Smol'yaninov, A. I. Poddel'skii A, S.A. Smol'yaninova, N.O. Movchan // Russ. J. Gen. Chem. – 2014. – V. 84, № 9. – P. 1523–1529.
29. Poddel'sky, A.I. Triarylantimony(V) catecholates – Derivatives of 4,5-difluoro-3,6-di-*tert*-butyl-obenzoquinone / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, G. K. Fukin, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // J. Organomet. Chem. – 2016. – V. 824, № 1. – P. 1–6.
30. Poddel'sky, A.I. 3,6-Di-*tert*-butylcatecholates of trialkyl/triaryl-antimony(V)/ A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, G. K. Fukin, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // J. Organomet. Chem. – 2018. – V. 867, № 15. – P. 238–245.
31. Cherkasov, V.K. Triphenylantimony(V) Catecholates and o-Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen / V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, E.V. Grunova, A.I. Poddel'sky,

G.K.Fukin, E.V. Baranov, Yu.A. Kurskii, L.G. Abakumova // Chem. Eur. J. – 2006. – V. 12. – P. 3916–3927.

32. Poddel'sky, A.I. Antimony(V) catecholato complexes based on 5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalenequinone-2,3. Crystal structure of $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{Cat})_2]^-$ / A. I. Poddel'sky, I. V. Smolyaninov, N. V. Somov, N. T. Berberova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // J. Organomet. Chem. – 2010. – V. 695, № 4. – P. 530–536.

33. Poddel'sky, A.I. New bis-o-benzoquinoid ligands with ethylene bridge and their metal complexes. Synthesis, Spectroscopy and X-ray study / A.I. Poddel'sky, A.V. Piskunov, N.O. Druzhkov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2009. – V. 635. – P. 2563–2571.

34. Copsey, M.C. Synthetic and Structural Studies of Cyclodistib(V)azanes / M.C. Copsey, S.B. Gallon, S.K. Grocott, J.C. Jeffery, C.A. Russell, J.M. Slattery // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44, № 15. – P. 5495–5500.

35. Dinsdale, N. *Ortho*-metallation of a phenyl ring with antimony(V) / N. Dinsdale, J.C. Jeffery, R.J. Kilby, S.M. Mansell, O.C. Presly, C.A. Russell // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – V. 360, № 1. – P. 418–420.

36. Chandrasekhar, V. Nonanuclear Organostiboxane Cage / V. Chandrasekhar, R. Thirumoorthi // Organometallics. – 2009. – V. 28, № 8. – P. 2637–2639.

37. Quan, L. $(\mu\text{-}2,3\text{-Dibromo-succinato-}\kappa^2\text{O}^l\text{:O}^d)\text{bis-}[\text{methanolato-}\kappa\text{O}]\text{triphenyl-antimony(V)}$ / L. Quan, H. Yin, W. Fu // Acta Cryst. Sec. E. – 2011. – V. E67. – M. 713.

38. Hong, M. Highly symmetrical 24-membered macrocyclic organoantimony(V) complexes constructed from Schiff base ligands possessing two terminal carboxyl groups / M. Hong, H.-D. Yin, W.-K. Li, X.-Y. You // Inorg. Chem. Commun. – 2011. – V. 14, № 10. – P. 1616–1621.

39. Jiang, J. Novel tetranuclear triarylantimony(V) complexes with $(\pm)$ -mandelic acid ligands: synthesis, characterization, in vitro cytotoxicity and DNA binding properties / J. Jiang, H. Yin, F. Wang, Z. Han, F. Wang, S. Cheng, M. Hong // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – P. 8563–8566.

40. Шарутин, В.В. Синтез, строение и реакции μ -оксо-бис[тетрафенилсурьмы] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, Т.П. Платонова, Н.В. Насонова, А.П. Пакусина, А.В. Герасименко, С.С. Сергиенко // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 9. – С. 710–716.

41. Шарутин, В.В. Карбонат тетрафенилсурьмы. Синтез и строение / В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, Т. П. Платонова, А. П. Пакусина, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдулин, И. А. Литвинов // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 10. – С. 1637–1640.

42. Шарутин, В.В. Синтез и строение органосульфонов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина, Т. П. Платонова, А. В. Герасименко, М. А. Пушилинов // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 15–24.

43. Millington, P.L. Phenylantimony (V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of $[\text{SbPh}_4][\text{SbPh}_2(\text{ox})_2]$, $[\text{SbPh}_3(\text{OMe})]_2\text{ox}$ and $(\text{SbPh}_4)_2\text{ox}$ / P.L. Millington, D.B. Sowerby // Dalton Trans. – 1992. – No. 7. – P. 1199–1204.
44. Шарутин, В.В. Синтез и строение кислого малоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Журн. неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 247–250.
45. Шарутин, В. В. Синтез и строение кислого фталата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.Г. Мельникова, Г. К. Фукин, Л. Н. Захаров, А.И. Яновский, Ю.Т. Стручков // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – № 8. – С. 2082–2085.
46. Sharutin, V.V. Reactions of pentaphenylantimony with dicarboxylic acids / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina, V.K. Belsky // J.Organometal. Chem. – 1997. – V. 536–537, № 1–2. – P. 87–92.
47. Шарутин, В.В. Синтез и строение кислого малеината тетрафенилсурьмы // В. В. Шарутин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47, №8. – С. 157–159.
48. Шарутин, В.В. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 59, № 2. – С. 247–250.
49. Шарутин, В.В. Синтез и строение сукцината, малата и тартрата бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 9. – С. 559–563.
50. Шарутин, В.В. Синтез и строение тетрафторфталата бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, В. С. Сенчурин, А.П. Пакурина, Ю.В. Гатилов, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, №. 2. – С. 2029–2032.
51. Quan, L. Synthesis, characterization and crystal structures of tri- and tetraphenylantimony(V) compounds containing arylcarbonyloxy moiety / L. Quan, H. Yin, J. Cui, M. Hong, D. Wang // J. Organomet. chem. – 2009. – V. 694, №23. – P. 3708–3717.
52. Quan, L. Synthesis and crystal structure of dinuclear tetraphenylantimony carboxylate derivatives based on different coordination modes / L. Quan, H. Yin, J. Cui, M. Hong, L. Cui, M. Yang, D. Wang // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694, № 23. – P. 3683–3687.
53. Шарутин, В.В. Синтез и строение Sb-содержащих производных биядерных фенолов / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.К. Шарутина, О. В. Субачева, Б. В. Буквецкий, Д. Ю. Попов, А.В. Герасименко // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 11. – С. 812–817.
54. Шарутин, В.В. Синтез и строение 3-гидрокси-4-ацетилфенокситетрафенилсурьмы / В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, Е. А. Бондарь, О.В. Субачева, А. П. Пакурина, А. В. Герасименко, С. С. Сергиенко // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 3. – С. 376–379.

55. Шарутин, В.В. Синтез и строение сурьма- и висмутсодержащих производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфофенола / В.В. Шарутин, И. В. Егорова, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина, М. А. Пушилилин // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 176–183.
56. Шарутин, В.В. Аренсульфонаты тетрафенилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Коорд. химия. – 1997. – Т. 23, № 7. – С. 513–519.
57. Arnold, S. [μ -5,8-Dioxido-1,4-naphthochinon(2-)-0,0";0',0"]bis[tetraphenylantimon(V)]-Dioxan (3/5) / S. Arnold, V. Mansel, G. Clar // Ztschr. Naturforsch. – 1990. – V. 45, №3. – P. 369–376.
58. Карраер, Ч. Металлоорганические полимеры // Ч. Карраер, М. Моран – М: Мир, 1981. – 121 с.
59. Кочнева, Л.С. Влияние трифенилсурьмы на термоокислительный распад полиметилметакрилата / Л.С. Кочнева, Л.М. Терман, Ю.Д. Семчиков, Г.А. Разуваев // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1981. – Т. 23, № 7. – С. 531–534.
60. Котон, М.М. Металлоорганические соединения и радикалы / М.М. Котон. – М.: Наука, 1985. – 288 с.
61. Shi, J. Ferrocene-Functionalized Hyperbranched Polyphenylenes: Synthesis, Redox Activity, Light Refraction, Transition-Metal Complexation, and Precursors to Magnetic Ceramics / J. Shi, C. Jim, F. Mahtab, J. Liu, J. Lam, H. Sung, I. Williams, Y. Dong, B. Tang // Macromolecules – 2010. – V. 43, № 2. – P. 680–690.
62. Li, N. Strong Lewis acids of air-stable binuclear triphenylantimony(V) complexes and their catalytic application in C–C bond-forming reactions / N. Li, R. Qiu, X. Zhang, Y. Chen, S.-F. Yin, X. Xu// Tetrahedron – 2015. – V.71, № 25. – P. 4275–4281.
63. Yang, M. Synthesis and Properties of Triarylhalostibonium Cations / M. Yang, F. P. Gabbai // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56, № 16. – P. 8644–8650.
64. Yang, M. Influence of the catalyst structure in the cycloaddition of oxiranes and isocyanates promoted by tetraarylstibonium cations / M. Yang, N. Pati, G. Bélanger-Chabot, F.P. Gabbai // Dalton Trans. – 2013. – V. 47, № 34. – P. 11843–11850.
65. Yang, M. Phosphonium–stibonium and bis-stibonium cations as pnictogen-bonding catalysts for the transfer hydrogenation of quinolines / M. Yang, M. Hirai, F.P. Gabbai // Dalton Trans. – 2019. – V. 48, № 20. – P. 6685–6689.
66. Zhang, X. Two organoantimony (V) coordination complexes modulated by isomers of trifluoromethylbenzoate ligands: Syntheses, crystal structure, photodegradation properties / X. Zhang, L. Cui, X. Zhang, F. Jin, Y. Fan // J. Mol. Struct. – 2017. – V. 1134. – P. 742–750.

67. Ali, M.I. Anti-leishmanial activity of heteroleptic organometallic Sb(V) compounds / M.I. Ali, M.K. Rauf, A. Badshah, I. Kumar, C.M. Forsyth, P.C. Junk, L. Kedzierskid, P.C. Andrews // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, № 48. – P. 16733–16741.
68. Mushtaq, R. Synthesis, characterization and antileishmanial studies of some bioactive heteroleptic pentavalent antimonials / R. Mushtaq, M. Rauf, M. Bolte, A. Nadhman, A. Badshah, M. Tahir, M. Yasinzai, K. Khan // Appl. Organomet. Chem. – 2016. – V. 31, № 5. – P. 1–6.
69. Duffin, R.N. Comparative stability, toxicity and anti-leishmanial activity of triphenyl antimony(V) and bismuth(V) α -hydroxy carboxylato complexes / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierskib, P.C Andrews // Dalton Trans. – 2018. – V. 47, № 3. – P. 971–980.
70. Tiekink, E. Antimony and bismuth compounds in oncology / E. Tiekink // Crit. Rev. Oncol. Hematol. – 2002. – V. 42, № 3. – P. 217–224.
71. Wang, F. Syntheses, structural characterization, in vitro cytotoxicities and DNA-binding properties of triphenylantimony *di*(N-oxaphthalimide) and *di*(N-oxysuccinimide) complexes / F. Wang, H. Yin, C. Yue, S. Cheng, M. Hong // J. Organomet. Chem. – 2013. – V.738, № 15. – P. 35–40.
72. Islam, A. Cytotoxicity and apoptotic activity of novel organobismuth(V) and organoantimony(V) complexes in different cancer cell lines / A. Islam, B.L. Rodrigues, I.M. Marzano, E.C. Perreira-Maia, D. Dittz, M.T. Lopes, M. Ishfaq, F. Frezard, C.Demicheli // Eur. J. Med. Chem. – 2016. – V.109, № 15. – P. 254–267.
73. Polychronis, N.M. Non steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) in breast cancer chemotherapy; antimony(V) salicylate a DNA binder / N.M. Polychronis, C.N. Banti, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, N. Kourkouvelis, S.K. Hadjikakou // Inorg. Chim. Acta – 2019. – V. 489, № 1. – P. 39–47.
74. Gkaniatsou, E.I. Novel mixed metal Ag(I)-Sb(III)-metallotherapeutics of the NSAIDs, aspirin and salicylic acid: Enhancement of their solubility and bioactivity by using the surfactant CTAB / E.I. Gkaniatsou, C.N. Banti, N. Kourkouvelis, S. Skoulika, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos, S.K. Hadjikakou // J. Inorg. Biochem. – 2015. – V. 150. – P. 108–119.
75. Yu, L. Synthesis, characterization and in vitro antitumor activity of some arylantimony ferrocenylcarboxylate derivatives and the crystal structures of $[C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)=CHCOO]_2Sb(C_6H_4F-4)_3$ and $[4-(C_5H_5FeC_5H_4)C_6H_4COO]_2Sb(C_6H_4F-4)_3$ / L. Yu, Y. Ma, R. Liu, G. Wang, J. Li, G. Du, J. Hu // Polyhedron – 2004. – V.23. – P. 823–829.
76. Denizot, F. Rapid colorimetric assay for cell growth and survival: Modifications to the tetrazolium dye procedure giving improved sensitivity and reliability / F. Denizot, R. Lang // J. Immunol. Methods – 1986. – V. 89, №2. – P. 271–277.

77. Wang, G. Synthesis, crystal structures and in vitro antitumor activities of some arylantimony derivatives of analogues of demethylcantharimide / G. Wang, J. Xiao, L. Yu, J. Li, J. Cui, R. Wang, F. Ran // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – V. 689. – P. 1631–1638.
78. Ma, Y. Synthesis, characterization and antitumor activity of some arylantimony triphenylgermanylpropionates and crystal structures of $\text{Ph}_3\text{GeCH(Ph)CH}_2\text{CO}_2\text{SbPh}_4$ and $[\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CO}_2]_2\text{Sb(4-ClC}_6\text{H}_4)_3$ / Y. Ma, J. Li, Z. Xuan, R. Liu // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 620 – P. 235–242.
79. Wang, G. Synthesis, crystal structures and in vitro antitumor activities of some organoantimony arylhydroxamates / G. Wang, Y. Lu, J. Xiao, L. Yu, H. Song, J. Li, J. Cui, R. Wang, F. Ran // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690 – P. 151–156.
80. Geng, H. Four triarylantimony(V) carboxylates: syntheses, structural characterization and in vitro cytotoxicities / H. Geng, M. Hong, Y. Yang, D. Li, X. Li, F. Liu / *J. Coord. Chem.* – 2015. – V. 68, № 15. – P. 2938–2952.
81. Moffett, K.D. Solubilities of Tetraphenylstibonium Salts of Inorganic Anions. Procedure For Solvent Extraction of Fluoride Ion From Aqueous Medium/ K.D. Moffett, J.R. Simmler, H.A. Potratz // *Anal. Chem.* – 1956. – V. 28, №8. – P. 1356.
82. Bowen, L.H. Solvent extraction of ^{18}F as tetraphenylstibonium fluoride / L.H. Bowen, R.T. Rood // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1966. – V. 28, № 9. – P. 1985–1990.
83. Jean, M. Le fluorure de tétraphénylstibonium. Mesures dans l'ultra-violet / M. Jean // *Anal. Chim. Acta* – 1971. – V. 57, № 2. – P. 438–439.
84. Wade, C.R. Fluoride Anion Chelation by a Bidentate Stibonium–Borane Lewis Acid / C.R. Wade, F.P. Gabbai // *Organometallics* – 2011. – V. 30, № 17. – P. 4479–4481.
85. Wade, C.R. Cyanide and Azide Anion Complexation by a Bidentate Stibonium-Borane Lewis Acid / C.R. Wade, F.P. Gabbai // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 2014. – V. 69B. – P. 1199–1205.
86. Wade, C.R. Synthesis, Structure, and Properties of a T-Shaped 14-Electron Stiboranyl-Gold Complex / C.R. Wade, T.-P. Lin, R.C. Nelson, E.A. Mader, J.T. Miller, F.P. Gabbai // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, № 23. – P. 8948–8955.
87. Lin, T.-P. Lewis acid enhancement by juxtaposition with an onium ion: the case of a mercury stibonium complex / T.-P. Lin, R. C. Nelson, T. Wu, J. T. Miller, F. P. Gabbai // *Chem. Sci.* – 2012. – V. 3. – P. 1128–1136.
88. Jones, J.S. Coordination- and Redox-Noninnocent Behavior of Ambiphilic Ligands Containing Antimony / J. S. Jones, F. P. Gabbai // *Acc. Chem. Res.* – 2016. – V. 49, № 5. – P. 857–867.

89. Wade, C.R. Two-Electron Redox Chemistry and Reversible Umpolung of a Gold–Antimony Bond / C. R. Wade, F. P. Gabbai // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011, –V. 50, № 32. – P. 7369–7372.
90. Jones, J.S. Guilty on two counts: Stepwise coordination of two fluoride anions to the antimony atom of a noninnocent stibine ligand / J.S. Jones, C.R. Wade, F.P. Gabbai // *Organometallics* – 2015. – V. 34, № 11. – P. 2647–2654.
91. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(дигидроксibenзоатов) триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, А.С. Фоминых // *Журн. общ. химии.* – 2020. – Т. 90, № 1. – С. 136–142.
92. Srinivasan, C. Mechanism of oxidation of triphenylphosphine, triphenylarsine and triphenylstibine by potassium peroxydisulfate / C. Srinivasan, K. Pitchumani // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1982. – V. 14, № 12. – P. 1315–1324.
93. Gupta, A. Synthetic, spectroscopic and structural aspects of triphenylantimony(V) complexes with internally functionalized oximes: crystal and molecular structure of $[\text{Ph}_3\text{Sb}\{\text{ONC}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\}_2]$ / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // *Polyhedron.* – 2002. – № 21. – P. 2387–2392.
94. Qin, W. Triarylantimony dicarboxylates as pseudo-halides for palladium-catalyzed cross-coupling reaction with arylboronic acids and triarylbi-muthanes without any base / W. Qin, S. Yasuike, N. Kakusava, Y. Sugawara, M. Kawahata, K. Yamaguchi, J. Kurita // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693, № 1. – P. 109–116.
95. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$; $\text{R} = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}, 3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакукина, Т.П. Платонова, В.В. Жидков, М.А. Пушили, А.В. Герасименко // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 750–760.
96. Шарутин, В.В. Синтез и молекулярные структуры *бис*(2-метилкарборанил-карбоксилатов)трифенилсурьмы и трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурина, З.А. Старикова, С.А. Глазун, В.И. Брегадзе // *Бутлеровские сообщения.* – 2012. – Т.29, №3. – С. 51–56.
97. Mantina, M. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113, № 19. – P. 5806–5812.
98. Wen, L. New organoantimony complexes with the isomers of chlorophenylacetic acid: Syntheses, characterizations and crystal structures of 1D polymeric chain, 2D network structure and 3D framework / L. Wen, H. Yin, W. Li, D. Wang // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, № 4. – P. 676–684.

99. Wen, L. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of A 2D Organoantimony Complex $(C_6H_5)_3Sb(O_2CCH_2C_6H_4NH_2-p)_2$ / L. Wen, H. Yin, D. Wang // Chin. J. Inorg. Chem. – 2009. – V. 8. – P. 1470–1473.
100. Yin, H. Synthesis, characterizations and crystal structures of new organoantimony(V) complexes with various isomers of fluoromethylbenzoate ligands / H. Yin, L. Wen, J. Cui, W. Li // Polyhedron. – 2009. – V. 28, № 14. – P. 2919–2926.
101. Шарутин, В.В. Синтез и строение μ -оксобис[трис(5-бром-2-метоксифенил)трифторацетатосурьмы] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бул-леровские сообщения. – 2013. – Т. 33, № 2. – С. 55–57.
102. Sharutin, V.V. Synthesis and structure of a new tetranuclear macrocyclic antimony(v) complex / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova, A.S. Fominykh, O.S. Eltssov // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30, № 6. – P. 97–99.
103. Joshi, J.D. Synthesis and characterization of nickel(II), zinc(II), and cadmium(II) mixed-ligand complexes with 2,2' - bipyridylamine and phenols / J. D. Joshi, S. Sharma, G. Patel, and J. J. Vora // Syn. React. Inorg. Met. – 2002. – V. 32, № 10. – P. 1729–1741.
104. Monteiro, B. Investigation of Layered Double Hydroxides Intercalated by Oxomolybdenum Catecholate Complexes / B. Monteiro, S. Gago, F.A. Almeida Paz, R. Bilsborrow, I.S. Goncalves, M. Pillinger // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47, № 19. – P. 8674–8686.
105. Witwicki, M. Influence of Pb(II) Ions on the EPR Properties of the Semiquinone Radicals of Humic Acids and Model Compounds: High Field EPR and Relativistic DFT Studies / M. Witwicki, M. Jerzykiewicz, A.R. Jaszewski, J. Jezierska, A. Ozarowski // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, № 51. – P. 14115–14122.
106. Cambridge Structural Database System –2018. – V. 5.40.
107. Hall, M. Synthesis and crystal structure of *bis*(triphenylantimony catecholate) hydrate. A new square-pyramidal antimony(V) compound / M. Hall, D.B. Sowerby // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – V. 102, № 2. – P. 628–632.
108. Cordero, B. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragana, S. Alvarez // Dalton Trans. – 2008. – V. 21. – P. 2832.
109. Шарутин, В.В. Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с бифункциональными кислотами. Строение глутарата *бис*(тетрафенилсурьмы), сольвата 1,4-циклогександикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) с бензолом, сольвата 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы с диоксаном и аддукта 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы с 3-тетрафенилстибоксибензоатом тетрафенилсурьмы и толуолом / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, О.С. Ельцов // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64, № 9. – С. 957–964.

110. Губанова, Ю.О. Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной и 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотами / Ю.О. Губанова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 12. – С. 1927–1932.
111. Sharutin, V.V. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Yu.O. Gubanova, O.S. Eltsov // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 494. – P. 211–215.
112. Губанова, Ю.О. Методы синтеза сурьмаорганических производных дикарбоновых и гидроксикислот. Молекулярная структура бицинхонината *бис*(тетрафенилсурьмы) / Ю.О. Губанова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 84–92.
113. Шарутин, В.В. Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы Ph_4SbX [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OC}(\text{O})\text{Ph}, \text{SCN}$] / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.П. Пакукина, Л.П. Панова // Журн. общ. химии. – 1996. – Т. 66, № 10. – С. 1755–1756.
114. Шарутин, В.В. Синтез и строение нитрата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, Т.П. Платонова, А.П. Пакукина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдулин, И.А. Литвинов // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 1. – С. 45–48.
115. Шарутин, В.В. Строение галогенидов тетраарилсурьмы и изотиоцианата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакукина, С.А. Смирнова, М.А. Пушилилин // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 2. – С. 117–124.
116. Шарутин, В.В. Синтез и строение нитрита тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакукина, И.В. Егорова, Т.П. Платонова, Б.В. Буквецкий, Д.Ю. Попов // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 12. – С. 883–886.
117. Шарутин, В.В. Синтез и строение перрената тетрафенилсурьмы и хлората тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец, А.П. Пакукина, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 3. – С. 436–442.
118. Шарутин, В.В. Синтез фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакукина, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 3. – С. 419–420.
119. Шарутин, В.В. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакукина, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 6. – С. 423–427.
120. Шарутин, В.В. Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакукина, Ю.В. Гатилов, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 356–363.

121. Шарутин, В.В. Синтез и строение бензоата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакулина // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 12. – С. 1997–1999.
122. Шарутин, В.В. Синтез и строение ниагината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, Д.Ю. Попов // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 2. – С. 234–237.
123. Шарутин, В.В. Синтез и строение феноксиацетата и этилмалоната тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{OPh}, \text{CH}_2\text{C(O)OC}_2\text{H}_5$] / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, О.П. Задача, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, М.А. Пушилиן // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 426–431.
124. Шарутин, В.В. Синтез и строение 1-адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и бис(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина, С.А. Смирнова // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, № 10. – С. 1636–1643.
125. Шарутин, В.В. Новый метод синтеза арокситетраарильных соединений сурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, О.В. Субачева // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 6. – С. 1045–1046.
126. Шарутин, В.В. Арокситетраарильные соединения сурьмы. Синтез, строение и термическое разложение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, Е.Б. Воробьева, Д.В. Муслин, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 6. – С. 931–936.
127. Шарутин, В.В. Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, М.А. Пушилин, О.В. Субачева, А.В. Герасименко, Е.А. Герасименко // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 4. – С. 573–577.
128. Шарутин, В.В. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 1531–1535.
129. Шарутин, В.В. Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова, А.Н. Харсика, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 12. – С. 1979–1981.
130. Шарутин, В.В. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.А. Тарасова, Т.А. Ковалева, В.К. Бельский // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 8. – С. 1311–1314.
131. Шарутин, В.В. Синтез и строение оксиматов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, С.И. Рохманенко, Т.Г. Тройнина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 12. – С. 1990–1996.

132. Шарутин, В.В. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, Е.Н. Эттенко, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 8. – С. 1317–1321.
133. Шарутин, В.В. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, Е.Н. Эттенко, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 6. – С. 956–961.
134. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, А.П. Пакузина, А.В. Герасименко, А.С. Сергиенко, Б.В. Буквецкий, Д.Ю. Попов // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 8. – С. 581–590.
135. Ferguson, G. Effect of the counter-ion on the structures of tetraphenylantimony(V)-stibonium compounds: crystal and molecular structures of tetraphenylantimony(V) bromide, perchlorate, and tetraphenylborate / G. Ferguson, C. Glidewell, D. Lloyd, S. Metcalfe // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1988. – Pt. II, № 5. – P. 731–735.
136. Шарутина, О.К. Реакции пентафенилфосфора с 2,6-дигидроксibenзойной и янтарной кислотами / О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, А.В. Рыбакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 68–76.
137. Губанова, Ю.О. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2-2,6}]$, $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]$ / Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 79–87.
138. Шарутин, В.В. Синтез и строение 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 56–60.
139. Ferguson, G. High metal coordination numbers in group 15 organometallics: crystal structures of triphenylbismuth *bis*(trifluoroacetate) and triphenylantimony *bis*(trifluoroacetate) / G. Ferguson, B. Kaitner, C. Glidewell, S. Smith // J. Organometal. Chem. – 1991. – V. 419. № 3. – P. 283–291.
140. Poddelskii, A.I. Complexes of triphenylantimony(V) catecholates with ammonium salts. Spectroscopic and electrochemical investigations / A.I. Poddelskii, E.V. Ilyakina, I.V. Smolyaninov, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumova // Russ. Chem. Bull. – 2014. – V. 63, № 4. – P. 923–929.
141. Шарутин, В.В. Молекулярные и кристаллические структуры карбоксилатов три- и тетраарилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – № 6. – № 33. – С. 47–60.

142. Шарутина, О.К. Синтез и термическое разложение производных ацилокси-тетрафенилсурьмы / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров, А.И. Яновский, Ю.Т. Стручков // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – № 1. – С. 194–198.
143. Шарутин, В.В. Фенилглиоксалат тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакурина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдулин, И.А. Литвинов // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 2. – С. 245–248.
144. Шарутин, В.В. Синтез и строение 2-фуриноата и бензоата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, Т.П. Платонова, И.В. Егорова, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, А.С. Сергиенко, Е.А. Герасименко // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 11. – С. 803–808.
145. Шарутин, В.В. Особенности строения арильных соединений сурьмы Ar_4SbX / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 1. – С. 22–30.
146. Sharutin, V. V. Interaction of pentaphenylantimony with acetylenedicarboxylic acid. Molecular structure of *bis*(tetraphenylantimony)acetylenedicarboxylate / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Yu.O. Gubanova // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2015. – V. 7 – № 4. – P. 17–22.
147. Sharutin, V.V, Interaction of pentaphenylantimony with carboranedicarboxylic acid / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Yu.O. Gubanova, V.I. Bregadze, S.A. Glazun // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 798. – P. 41–45.
148. Sharutin, V.V. Synthesis and structure of *bis*(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A., Andreev P.V. // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28, № 6. – P. 621–622.
149. Шарутин, В.В. Синтез и строение сольвата оксалата *бис*(тетрафенилсурьмы) с диоксаном / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Артемьева, Ю.О. Губанова // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47, № 19. – С. 17–20.
150. Мищенко, Г.Л. Синтетические методы органической химии./ Г. Л. Вищенко, К. В. Вацура. – М.: Химия, 1982. – 440 с.
151. Шарутин, В.В. Синтез и строение кислого сукцината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39, № 7. – С. 139–141.
152. Шарутин, В.В. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 108–112.
153. Liu, R.-C. Synthesis, characterization and in vitro antitumor activity of some arylantimony ferrocenecarboxylates and crystal structures of $C_5H_5FeC_5H_4CO_2SbPh_4$ and

(C₅H₅FeC₅H₄CO₂)₂Sb(4-CH₃C₆H₄)₃ / R.-C. Liu Y.-Q. Ma, L. Yu, J.-S. Li, J.-R. Cui, R.-Q. Wang // Appl. Organomet. Chem. – 2003. – V. 17, № 9. – P. 662–668.

154. Li, J.-S. Synthesis, characterization and structure of some arylantimony ferrocenylacrylates / J.-S. Li, R.-C. Liu, X.-B. Chi, G.-C. Wang, Q.-S. Guo // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – V. 357, № 7. – P. 2176–2180.

155. Шарутин, В.В. Синтез и строение сольвата трииодида [(μ₄-сукцинато)гексадекафенилтетрафурьмы] с бензолом [(Ph₄Sb)₂O₂CCH₂CH₂CO₂(Ph₄Sb)₂][I₃]₂·4PhH / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, П.В. Андреев, Н.В. Сомов // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, №7. – С. 444–448.

156. Шарутин, В.В. / Синтез и строение сольватов сурьмаорганического пероксида [Sb₄(μ₂-O)₄(O₂)₂(5-Br-2-OMeC₆H₃)₈][1.5C₄H₈O₂] и [Sb₄(μ₂-O)₄(O₂)₂(5-Br-2-OMeC₆H₃)₈]₂·6C₄H₈O₂ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова, О.В. Молокова // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 11. – С. 1793–1798.

157. Шарутин, В.В. Синтез и строение сурьмаорганических пероксидов / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, М.А. Пушилилин, А.В. Герасименко // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, №5. – С. 336–343.

158. Ugandhar, U. Monoorganoantimony(V) Phosphonates and Phosphoseleninates / U. Ugandhar, V. Baskar // Dalton Trans. – 2013. – V. 45, № 14. – P. 6269–6274.

159. Yin, H. “Cage-like” Carboxyl Bridged Octaphenyltetraantimony Compounds (SbPh₂)₄(μ-O)₄(μ-OH)₂(μ-O₂CR)₂: Synthesis and Structural Characterization / H. Yin, Q. Wu, M. Hong, W. Li // Z. anorg. allg. chem. – 2012. – V. 638, № 5. – P. 725–729.

160. Marinescu, M. 2-aminopyridine – a classic and trendy pharmacophore / M. Marinescu // Int. J. Pharm. and Bio Sci. – 2017. – V. 8, № 2. – P. 338–355.

161. Cai, Z.W. Discovery of orally active pyrrolopyridine- and aminopyridine-based Met kinase inhibitors / Z.W. Cai, D. Wei, G.M. Schroeder, L.A.M. Cornelius, K. Kim, X.T. Chen, R.J. Schmidt, D.K. Williams, J.S. Tokarski, Y. An, J.S. Sack, V. Manne, A. Kamath, Y. Zhang, P. Marathe, J.T. Hunt, L.J. Lombardo, J. Fargnoli, R.M. Borzilleri // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2008. – V. 18, № 11. – P. 3224–3229.

162. Hranjec, M. Antiproliferative potency of novel benzofuran-2-carboxamides on tumour cell lines: Cell death mechanisms and determination of crystal structure / M. Hranjec, I. Sovic, I. Ratkaj, G. Pavlovic, N. Ilic, L. Valjalo, K. Pavelić, S.K. Pavelić, G. Karminski-Zamola // Eur. J. Med. Chem. – 2013. – V. 59. – P. 111–119.

163. Hu, Y.-G. Efficient Synthesis of New Thieno[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-one Derivatives for Evaluation as Anticancer Agents / Y.-G. Hu, A.-H. Zheng, G.-J. Li, M.-Z. Dong, F. Ye, F. Sun, Z.-Y. Liu, W. Li // J. Heterocyclic Comp. – 2014. – V. 51, N. S1. – P. E84–E88.

164. Shyyka, O. Anticancer Activity Evaluation of New Thieno[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-ones and Thieno[3,2-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-one Derivatives / O. Shyyka, N. Pokhodylo, N. Finiuk, V. Matyichuk, R. Stoika, M. Obushak // *Sci. Pharm.* – 2018. – V. 86, № 3. – P. 28.
165. Becan, L. Synthesis and anticancer evaluation of novel 3,5-diaryl-thiazolo[4,5-*d*]pyrimidin-2-one derivatives / L. Becan, E. Wagner // *Med Chem Res.* – 2013. – V. 22, № 5. – P. 2376–2384.
166. Shawali, A.S. Synthesis and Antitumor Screening of New 1,7-Diphenyl-3-(1,3-disubstituted-1*H*-pyrazole-4-carbonyl)-[1,2,4]triazolo[4,3-*a*]pyrimidin-5(1*H*)-ones / A.S. Shawali, S.M. Sherif, M.A.A. Darwish, M.M. El-merzabani // *Arch. Pharm. Res.* – 2010. – V. 33, № 1. – P. 55–60.
167. Ma, C. Syntheses, characterizations and crystal structures of new organoantimony(V) complexes with heterocyclic (S,N) ligand / C. Ma, Q. Zhang, J. Sun, R. Zhang // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V. 691, № 11. – P. 2567–2574.
168. Abakumov, G.A. Reversible Binding of Dioxygen by a NonTransition-Metal Complex / G.A. Abakumov, A.I. Poddel'sky, E.V. Grunova, V.K. Cherkasov, G.K. Fukin, Yu.A. Kurskii, L.G. Abakumova // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44, № 18. – P. 2767–2771.
169. Wang, G. Triphenyl[(2-oxidobenzylideneamino)acetato]- antimony(V) dichloromethane solvate / G. Wang, Y. Lu, L. Yu, H. Song, J. Li // *Acta Crystallogr.* – 2005. – V. 61E, № 4. – P. m649–m651.
170. Губанова, Ю.О. Синтез и строение сольвата 2,6-пиридиндикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) с толуолом / Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 17–23.
171. Губанова, Ю.О. Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами. Строение продуктов реакций / Ю.О. Губанова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, К.Ю. Петрова // *Журн. общ. химии*. – 2020. – Т. 90, № 9. – С. 1407–1413.
172. Шарутин, В.В. Синтез и строение 2-третбутилфенокситетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров // *Коорд. химия*. – 2001. – Т. 27, № 7. – С. 518–520.
173. Tellez, V.C. The supramolecular structure of pyridine-2,6-dicarboxylic acid / V.C. Tellez, B.S. Gaytan, S. Bernez, E.G. Vergara // *Acta Crystallogr.* – 2002. – V. 58, №4. – P. o228–o230.
174. Gaafar, A.M. Chemical Synthesis of Some Novel 6-Aminouracil-2-Thiones and Their Glycoside Analogues / A.M. Gaafara, A.S. Alya, K.M. Abu-Zieda, A.E. Abdel-Rahmana, M.M. Helmy // *Egypt. J. Chem.* – 2016. – V. 59, № 5. – P. 779–797.

175. Губанова, Ю.О. Синтез и строение гидрата 2-[(6-аминопиримидин4(3H)-он-2-ил)сульфанил]ацетата тетрафенилсурьмы / Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина, Д.Г. Ким, К.Ю. Петрова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 49–56.
176. Li, J. Synthesis and in Vitro Antitumor Activity of Some Tetraphenylantimony Derivatives of exo-7-oxa-bicyclo[2,2,1]heptane(ene)-3-arylamide-2-acid / J. Li, Y. Ma, J. Cui, R. Wang // J. Appl. Organomet. Chem. – 2001. – V. 15, № 7. – P. 639–645.
177. Li, L. Super-resolution mapping of wetland inundation from remote sensing imagery based on integration of back-propagation neural network and genetic algorithm / L. Li, Y. Chen, T. Xu, R. Liu, K. Shi, C. Huang // Rem. Sens. Environ. – 2015. – V. 164. – P. 142–154.
178. Dolbecq, A. Polyoxometalate-based materials for efficient solar and visible light harvesting: application to the photocatalytic degradation of azo dyes / A. Dolbecq, Pierre Mialane, B. Keitab, L. Nadjo // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 24509–24521.
179. Sun, J.W. Assembly of the first polyoxometalate-based hybrid with [ring+helix] channels and photocatalytic activity / J. Sun, M. Li, J. Sha, P. Yan, C. Wang, S. Lib, Y. Pan // Crys. Eng. Comm. – 2013. – V. 15. – P. 10584–10589.
180. Hiskia, A. Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles / A. Hiskia, A. Mylonas, E. Papaconstantinou // Chem. Soc. Rev. – 2001. – V. 30. – P. 62–69.
181. Shakeri, J. Photoreduction of CO₂ to CO by a mononuclear Re(I) complex and DFT evaluation of the photocatalytic mechanism / J. Shakeri, H. Farrokhpour, H. Hadadzadeh, M. Joshaghani // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 41125–41134.
182. Pradhan, A.C. Quick photo-Fenton degradation of phenolic compounds by Cu/Al₂O₃–MCM-41 under visible light irradiation: small particle size, stabilization of copper, easy reducibility of Cu and visible light active material / A.C. Pradhan, B. Nanda, K.M. Parida, M. Das // Dalton trans. – 2013. – V. 48. – P. 558–566.
183. Лебедев В.А. Дис... канд. хим. наук. Москва. 2017.
184. Mills, A. Overview of the current {ISO} tests for photocatalytic materials / A. Mills, C. Hill, P. Robertson // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2012. – V. 237. – P. 7–23.
185. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
186. Шарутин, В.В. 2-Метокси-5-бромфенильные соединения сурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 1649–1652.
187. Шарутин, В.В. Синтез новых арильных соединений сурьмы(III) и висмута(III). Кристаллическая и молекулярная структура *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шару-

тин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1640–1643.

188. Murray Th.F., Allan J. Carboxymethylmercapto Compounds as Stabilizers for Photographic Emulsions / Th.F. Murray, J. Allan. Patent US, № 2819965, 1958.

189. Gaafar, A.M. Chemical Synthesis of Some Novel 6-Aminouracil2-Thiones and Their Glycoside Analogues / Gaafar A.M., Aly A.S., Abu-Zied Khadiga M., Abdel-Rahman Asmaa E., Helmy M.M. // Egypt. J. Chem. – 2016. – V. 59, № 5. – P. 779–797.

190. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

191. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

192. Dolomanov, O.V. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341.

193. Gaussian 09 (Revision E.01) / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. - Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.