

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.П. Пакурина, О.В. Тарасенко, С.А. Смирнова

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ

Монография

БЛАГОВЕЩЕНСК
Издательство ДальГАУ
2014

УДК 544.182.32
+544.182.34
+544.182.342
+544.183.262.4

Пакурина, А.П. **Химические реакции арильных соединений сурьмы:** монография / А.П. Пакурина, О.В. Тарасенко, С.А. Смирнова. – Благовещенск: ДальГАУ, 2014. – 215 с.

В монографии представлены химические реакции сурьмаорганических соединений, показаны особенности строения некоторых комплексных и молекулярных соединений сурьмы, рассматриваются примеры проявления биологической активности арильных соединений сурьмы.

Монография предназначена для студентов университетов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области химии элементоорганических соединений.

Рецензенты:

Т.А. Баталова,

д-р биол. наук, зав. кафедрой химии ГБОУ ВПО АГМА;

И.В. Егорова,

д-р хим. наук, зав. кафедрой химии ФГБОУ ВПО БГПУ;

Л.И. Перепёлкина,

д-р с.х. наук, профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО ДальГАУ

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом Дальневосточного государственного аграрного университета (Протокол №5 от 25 марта 2014 года).

© Пакурина А.П., Тарасенко О.В.,
Смирнова С.А., 2014

ISBN 978-5-9642-0231-8

© Издательство ДальГАУ, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Со второй половины двадцатого столетия стремительно развивалась химия сурьмаорганических соединений по пути синтеза новых соединений и изучения их структурной организации. Интерес к сурьмаорганическим соединениям обуславливается перспективой их использования в качестве важнейших прекурсоров, стереоселективных фенилирующих агентов, катализаторов химических реакций. Сурьмаорганические соединения нашли применение в качестве компонентов антиоксидантов, добавок к маслам, антисептических средств. Известно, что соединения сурьмы обладают биологической активностью, и поэтому они применяются в сельском хозяйстве в качестве биоцидов, фунгицидов. Издавна соединения сурьмы использовались в медицине для лечения ряда заболеваний. Установлена биологическая активность органических соединений сурьмы, в частности, их антибактериальная активность, способность подавлять рост опухолевых клеток, проявлять нейтротропный эффект. Известно, что органические соединения сурьмы менее токсичны по сравнению с неорганическими комплексами, являются удобными в обращении веществами (твердые, устойчивые по отношению к кислороду и влаге). Эти обстоятельства в значительной степени определяют интерес к получению новых сурьмаорганических соединений и разработке методов их синтеза.

Исследование условий проведения химических реакций позволяет разработать эффективные подходы к синтезу новых элементоорганических производных. Поэтому актуальной задачей является получение новых органических производных сурьмы и установление их пространственного строения, что существенно раздвигает границы их использования в практической деятельности.

Сурьмаорганические соединения представляют не только практический интерес. Относительно большой размер атома сурьмы и особенности электронного строения обуславливают жесткость его координационной сферы. В производных сурьмы при наличии в заместителях гетероатомов с неподеленными электронными парами возможны дополнительные как внутримолекулярные, так и межмолекулярные n, d -взаимодействия. Поэтому исследование структуры органических соединений высококоординированной сурьмы углубляет представления о невалентных взаимодействиях, что, несомненно, обогащает структурную химию и вносит вклад в развитие общей теории химической связи.

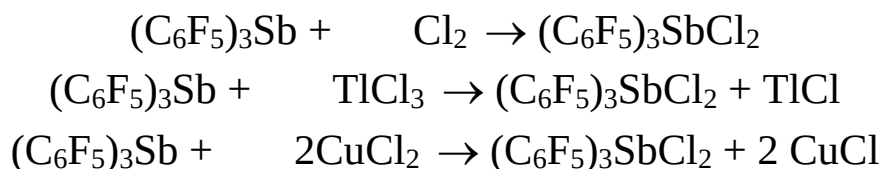
Глава 1

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ

Реакции окислительного присоединения хорошо изучены для органических производных трехвалентной сурьмы, поскольку именно они лежат в основе одного из способов синтеза соединений пятивалентной сурьмы. Так, например, алкильные и арильные соединения общей формулы R_3SbX_2 получают с высоким выходом по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и галогена [1]. Особенности окислительного метода синтеза арильных соединений сурьмы описаны в монографии [2].

Указанные реакции до настоящего времени привлекают интерес многих исследователей, которые в качестве окисляющих реагентов применяли непосредственно галогены, межгалогенные соединения, галогенпроизводные серы и халькогены, дифторид ксенона и галогениды металлов.

Хлорирование *трис*(пентафторфенилсурьмы) протекает при действии молекулярного хлора, хлоридов таллия (III) и меди (II) с образованием соединения пятивалентной сурьмы [3]

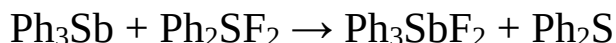


При бромировании данного соединения реакционную смесь охлаждают, потому что дибромид *трис*(пентафторфенилсурьмы) при комнатной температуре разлагается. С йодом *трис*(пентафторфенилсурьма) не взаимодействует.

Фторирование *трис*(пентафторфенил)сурьмы молекулярным фтором в растворе трихлорфторметана при минус 40 °С приводит к образованию соответственно дифторида *трис*(пентафторфенил)сурьмы с выходом 98 % [4]. Практически количественные выходы дифторидов триорганилсурьмы получены окислительным фторированием триорганилсурьмы в растворе аце-

тонитрила на платиновом аноде (20 °С, аргон) [5]. Дифторид *трис*(пентафторфенил)сурьмы может быть получен с количественным выходом из *трис*(пентафторфенил)сурьмы и дифторида ксенона в растворе ацетонитрила при минус 30 °С [6].

Для синтеза дифторида трифенилсурьмы может быть использована дифтордифенилсера (дейтерированный хлороформ, 30 °С); выход целевого продукта близок к количественному [7]:



Эффективным способом синтеза дигалогенидов триорганилсурьмы является галогенирование триорганилсурьмы солями тяжелых металлов (Hg, Cu, Ag). Так, галогенирование трицемантренилсурьмы дихлоридом или дибромидом меди в растворе ацетона при 50-60 °С осуществляли авторы работы [8]:



Дихлорид и дибромид трицимантренилсурьмы представляют собой желтые кристаллы с температурой разложения 250 и 220 °С соответственно, растворимые в ароматических углеводородах. Попытки синтеза соответствующего дихлорида из трицимантренилсурьмы и хлора при комнатной температуре не привели к успеху.

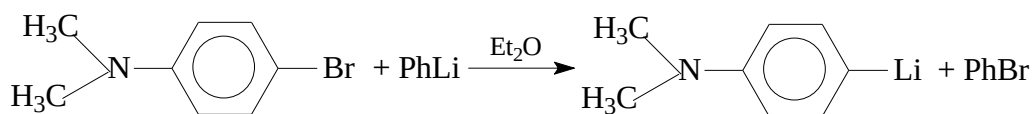
Аналогично был получен дихлорид *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы [9].

Молекулы триорганилсурьмы (электронная конфигурация основного состояния атомов ns^2np^3), как правило, имеют конфигурацию тригональной пирамиды, в вершине которой располагается неподеленная электронная пара центрального атома. Однако у атомов сурьмы имеются свободные *d*-орбитали, низкая энергия которых позволяет легко акцептировать электронные пары различных атомов-доноров с образованием дополнительных как внутримолекулярных, так и межмолекулярных связей. Этому благоприятствуют также большой размер атомного радиуса сурьмы, координационная сфера которого при образовании трех ковалентных связей остаётся ненасыщенной. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в случае пространственной доступности потенциальных

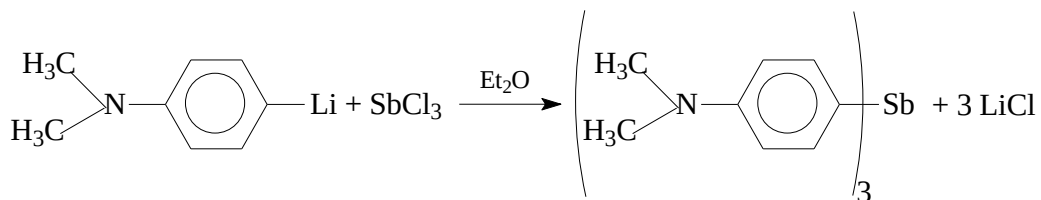
координирующих центров координационное число центрального атома в таких соединениях повышается.

Выбор реагентов был обусловлен присутствием гетероатомов (потенциальных координирующих центров) в *пара*- и *орто*-положениях ароматического кольца. Наиболее легко могут быть синтезированы арильные литиевые производные, в которых координирующие центры могут находиться в *пара*- или *орто*-положениях арильного заместителя. Присутствие метильных групп, являющихся слабыми электронодонерами, оказывает влияние увеличение «диффузности» неподеленной электронной пары гетероатомов. В работе [38] получена *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьма.

Синтез *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы впервые был осуществлен в работе Талалаевой и Кочешкова [1] из *пара*-литийдиметиланилина и треххлористой сурьмы. Литиевое производное получали литированием *пара*-бромдиметиланилина:

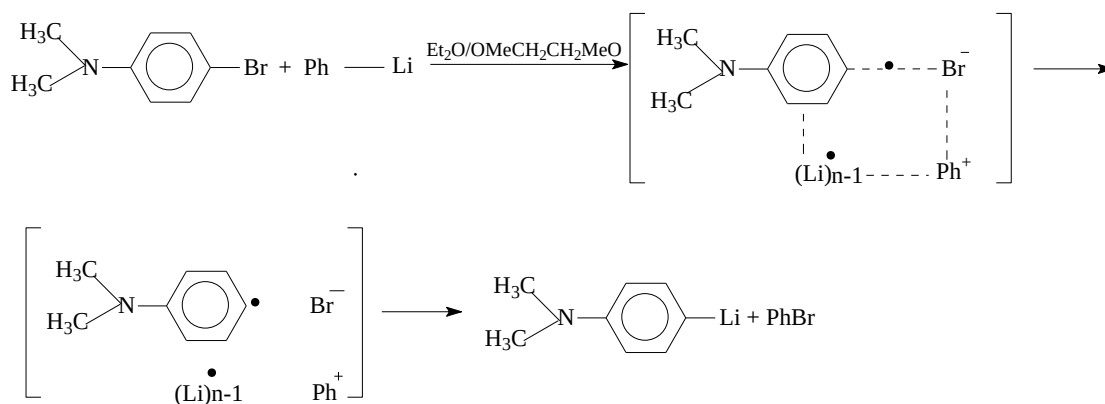


Последующее введение в реакционную смесь треххлористой сурьмы приводит к образованию *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы:



Новый подход к данному методу синтеза позволил увеличить выход целевого продукта. Показано, что введение на последней стадии реакции небольшого количества диметоксиэтана увеличивает выход целевого продукта до 91%.

Растворение 4-N,N-диметиламинофениллития в диметоксиэтане, сопровождается образованием хелатного комплекса (2), более реакционноспособного, чем ассоциат (1) .



Трис(4-N,N-диметиламинофенил)сурьма и их производные общей формулы Ar_3SbX_2 при попадании на них света быстро темнели и приобретали окраску от желто-коричневой до темно-коричневой. При этом температура плавления этих соединений не менялась.

Строение *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы было установлено методом рентгеноструктурного анализа [38].

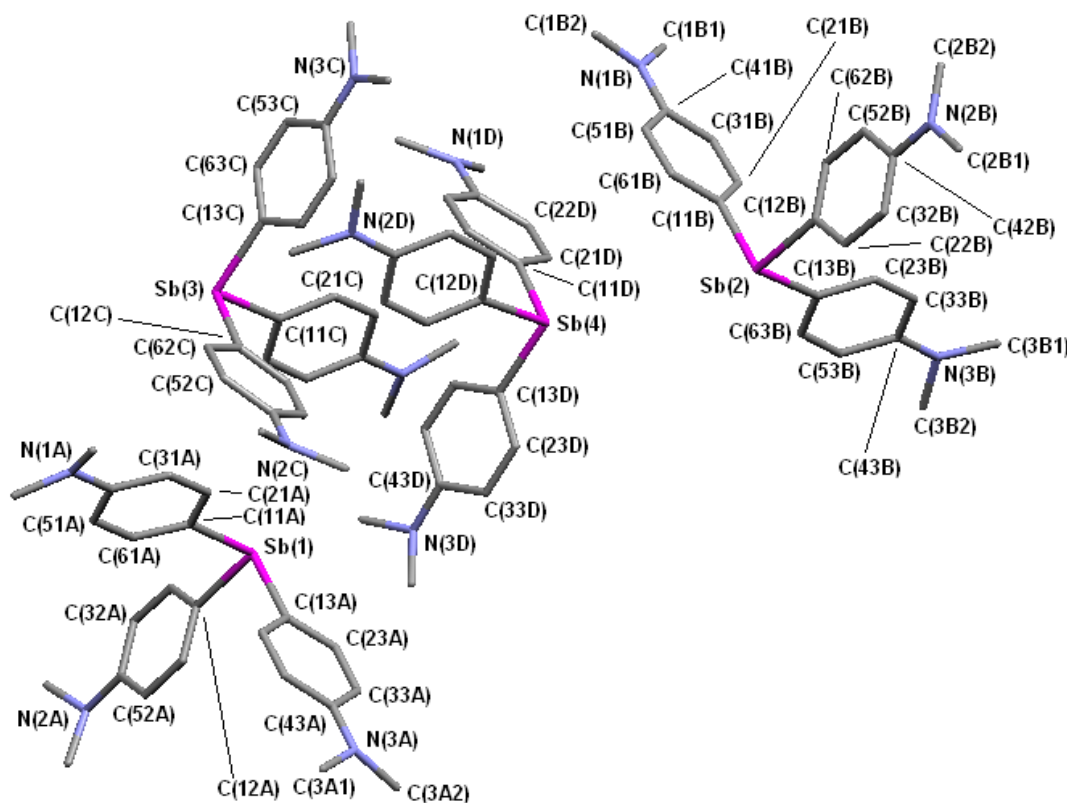


Рис. 1. Строение молекулы *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы

Показано, что в кристалле *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы имеются четыре кристаллографически независимых молекулы (*a, b, c, d*), геометрические параметры которых различаются незначительно. Кристаллы соединения принадлежат к триклинной сингонии. Координационный полиэдр атома сурьмы в соединении представляет собой искаженный тетраэдр с тремя атомами углерода трех арильных заместителей и неподеленной электронной парой атома сурьмы в вершинах. Величины длин связей Sb–C находятся в интервале 2.133(3)-2.147(3) Å, значения валентных углов равны CSbC 94.52(11)°-97.61(11)°. Средние значения длин связей Sb–C и валентных углов в молекулах *a, b, c, d* соответственно равны 2.138(3), 2.137(3), 2.142(3), 2.143(3) Å и 96.15(11)°, 96.91(11)°, 96.08(11)°, 95.49(11)°.

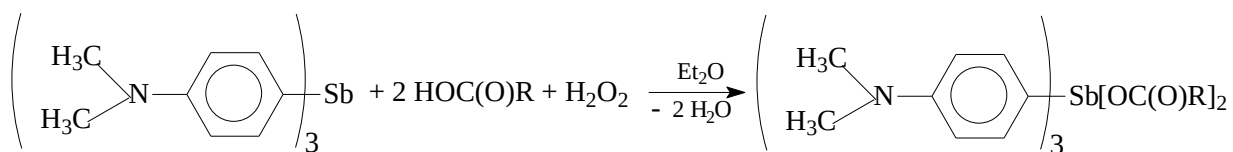
Особенностью строения кристалла *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы является наличие многочисленных межмолекулярных контактов C⋯H (2.71(2)-2.90(2) Å) и N⋯H (2.69(2)-2.72(2) Å), однако контактов Sb⋯N в кристалле не наблюдается.

Значения длин связей и валентных углов в молекулах *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы близки к аналогичным характеристикам в молекулах трифенилсурьмы (2.143 Å, 96.33°) и три-*пара*-толилсурьмы (2.143 Å, 97.31°). Таким образом, введение электронодонорных групп в *пара*-положения арильных заместителей при атоме сурьмы не оказывает влияния на величину длин связей Sb–C в триарильных соединениях сурьмы.

Из-за наличия N,N-диметиламиногруппы в *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьме можно было предположить, что реакция с карбоновыми кислотами будет идти по пути кватернизации, однако, на основании экспериментальных данных нами показано, что в присутствии пероксида водорода *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьма вступает в реакцию окислительного присоединения с карбоновыми кислотами и продуктом реакции является диацилат *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы. Синтез

диацилатов *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы мы проводили по схеме реакции окислительного присоединения из *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы, карбоновой кислоты в присутствии пероксида водорода при мольном соотношении исходных реагентов 1:2:1 в диэтиловом эфире [9, 38].

В качестве карбоновых кислот использовали 2-метилбензойную, 4-метилбензойную, коричную, щавелевую, тетрахлорфталевою.



Полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллы, которые на свету приобретают темно-коричневую окраску, имеют резкий запах, растворяются в ароматических углеводородах, полярных растворителях (диэтиловый эфир, диоксан).

В таблице 1 представлены температуры плавления и выходы диацилатов *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы.

Таблица 1

Температуры плавления и выходы диацилатов
трис(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы

Соединение	T _{пл} , °C	Выход, %
(4-Me ₂ NC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-2] ₂	130	77
(4-Me ₂ NC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-4] ₂	182	79
(4-Me ₂ NC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O)CH=CHPh] ₂	198	80
(4-Me ₂ NC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O)C(O)O] ₂	114	84
(4-Me ₂ NC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O)C ₆ Cl ₄ C(O)O] ₂	148	63

Строение полученных диацилатов доказано с помощью рентгеноструктурного анализа. В таблице 2 приведены основные геомет-

рические параметры молекул *бис*(2-метилбензоата) и *бис*(4-метилбензоата) *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы.

Координационный полиэдр атомов сурьмы в молекулах синтезированных *бис*(2-метилбензоата) и *бис*(4-метилбензоата) *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, в которой атомы кислорода карбоксилатных заместителей располагаются в аксиальных позициях, в экваториальных положениях находятся атомы углерода 4-N,N-диметиламинофенильных групп.

В таблице 2 представлены основные геометрические параметры *бис*(2-метилбензоата) и *бис*(4-метилбензоата) *трис*(4-N,N-диметиламинофенил) сурьмы.

В кристаллических структурах *бис*(2-метилбензоата) и *бис*(4-метилбензоата) *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы реализуется бидентатная координация заместителей, так как, длина связи $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов (3.7 Å). Ацилатные заместители координируются с атомом сурьмы в диацилатах *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы асимметрично, так как длина связи $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ больше длины связи $\text{Sb}-\text{O}$ (таблица 2).

Таблица 2

Основные геометрические параметры бис(2-метилбензоата) и бис(4-метилбензоата) трис(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы

Соединение	φ CSbC, град	φ OSbO, град	d Sb–C, Å	d Sb–O, Å	$d_{\text{C–O}}$ C=O Å	d Sb $\cdots$ OC Å
(4-Me ₂ NC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-2] ₂	106.10 107.27 146.62	175.42	2.084 2.105 2.096	2.133 2.142	<u>1.301</u> 1.219 <u>1.296</u> 1.232	2.841 2.855
(4-Me ₂ NC ₆ H ₄) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-4] ₂	105.27 108.01 146.71	176.15	2.099 2.101 2.107	2.1371 2.1312	<u>1.3067</u> 1.2319 <u>1.3101</u> 1.231	2.826 2.928

Цис-ориентация карбоксилатных заместителей вызывает существенное увеличение одного из экваториальных углов со стороны контактов в *бис*(2-метилбензоате) *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы – $146.62(18)^\circ$, *бис*(4-метилбензоате) *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы – $146.71(6)^\circ$.

Мы предполагаем, что введение в *пара*-положение ацилатного заместителя метильной группы приводит к увеличению угла CSbC . Подобное явление можно объяснить электронными эффектами, проявляемыми метильной группой, которая является донором электронов (положительный индуктивный эффект), а так же стерическими факторами.

Длины связей $\text{Sb}-\text{C}$ крайне неравноценны в представленных структурах диацилатов *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы.

Внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ приводят к искажению углов SbOC $107.27(16)^\circ$, $108.81(10)^\circ$ в *бис*(2-метилбензоате) и *бис*(4-метилбензоате) *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы соответственно, что значительно отличается от теоретического значения в 120° .

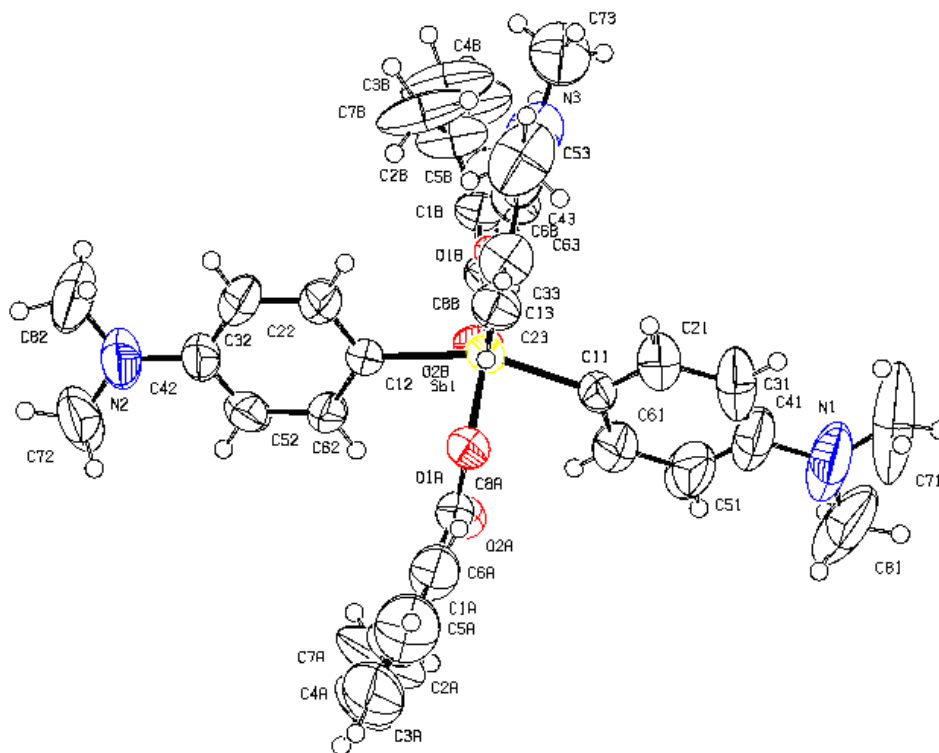


Рис. 2. Строение молекулы *бис*(2-метилбензоата) *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы

Карбоксилатные и фенильные группы остатков 2-метилбензойной кислоты в молекуле в *бис*(2-метилбензоате) *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы не копланарны; торсионные углы OССС составляют 13.6° и 28.5° .

В молекуле *бис*(2-метилбензоата) *трис*(4-N,N-диметиламинофенил) сурьмы плоскость одной из экваториальных арильных групп практически совпадает с плоскостью фрагмента SbC_3 (торсионный угол $\text{C}(23)\text{C}(13)\text{Sb}(1)\text{O}(1\text{A})$ равен 0.1°), а плоскости двух других Ar-групп почти перпендикулярны ей (торсионные углы $\text{C}(22)\text{C}(12)\text{Sb}(1)\text{O}(1\text{A})$ и $\text{C}(21)\text{C}(11)\text{Sb}(1)\text{O}(1\text{A})$ составляют 101.6° и 92.6° соответственно).

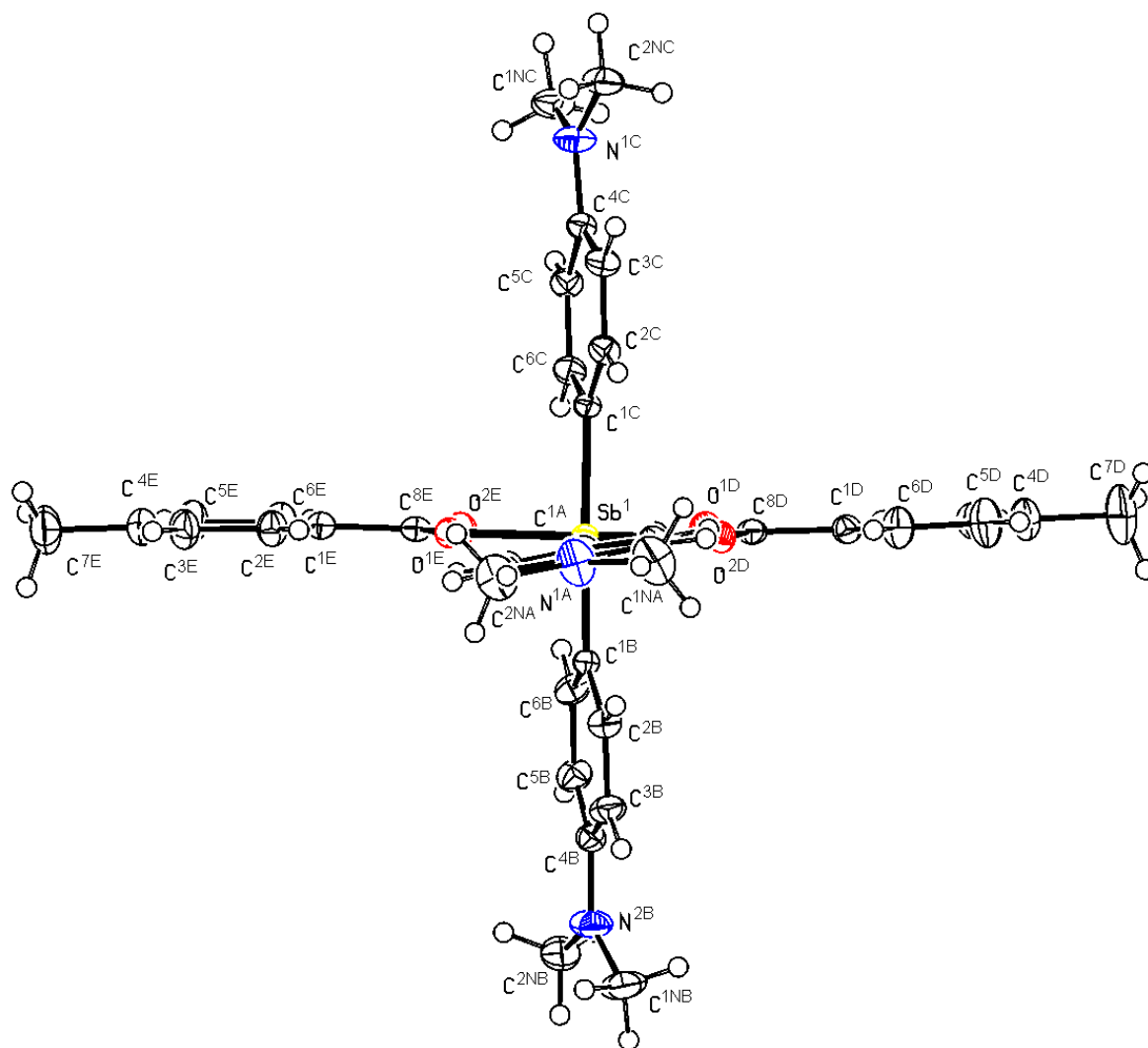
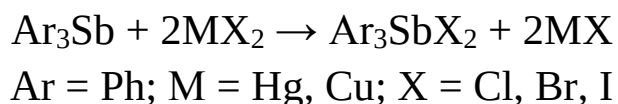


Рис. 3. Строение молекулы *бис*(4-метилбензоата) *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы

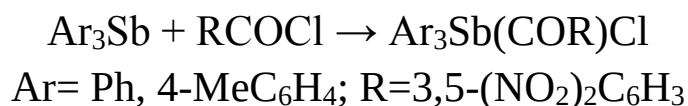
Аксиальный угол OSbO в молекуле бис(4-метилбензоата) *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы составляет 176.15(4)°, что близко к аналогичному аксиальному углу, наблюдаемому в дибензоате *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы (176.5°). Углы CSbC в экваториальной плоскости равны 105.27(6)°, 108.01(6)°, 146.71(6)° (сумма 359.99°). Валентные углы между аксиальными и экваториальными заместителями OSbC изменяются в интервалах 88.15(5)°-92.31(5)°. Карбоксилатные и фенильные группы остатков 4-метилбензойной кислоты в молекуле **4** копланарны. Большим значениям длин связей Sb–O в молекуле **4** соответствуют более прочные внутримолекулярные контакты Sb⋯O=C (2.826(1), 2.928(1) Å) по сравнению с аналогичными параметрами в дибензоате *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы (2.987 Å). В карбоксилатных группах длины связей C–O и C=O составляют соответственно 1.307(2), 1.310(2) и 1.231(2), 1.232(2) Å. Углы OCO (121.96(15)° и 122.21(15)°) мало отличаются от теоретического значения 120°, углы COSb равны 108.8(1)° и 112.4(1)°. Все приведенные значения обычны для структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы и близки к аналогичным параметрам молекулы бис(2-метилбензоата) трифенилсур. На искажение координационного полиэдра центрального атома введение заместителей в ароматические группы влияния практически не оказывает.

Дигалогениды триарилсурьмы возможно синтезировать, используя для окисления триорганилсурьмы галогениды ртути и меди [10]:



Трихлорид железа окисляет трифенилсурьму до дихлорида трифенилсурьмы [11].

Установлено, что взаимодействие 3,5-динитробензоилхлорида с триарилсурьмой в растворе кипящего бензола или хлористого метилена приводит к образованию ацетилхлорида триарилсурьмы [12]:



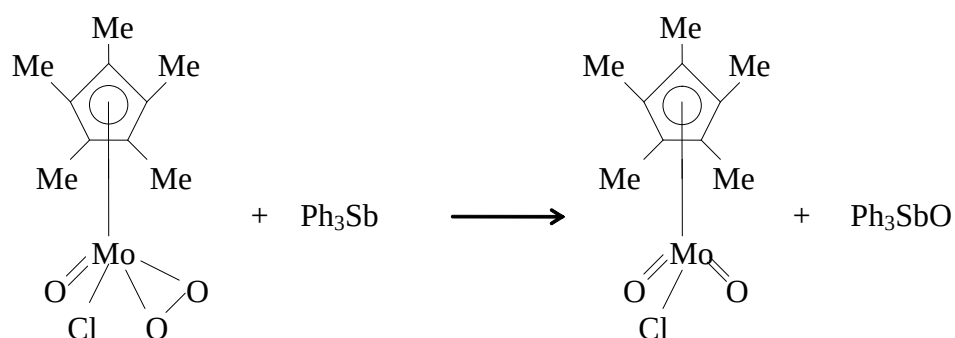
В результате реакции получены соединения, которые представляют собой желтые кристаллические вещества, хорошо растворимые в бензоле, хлороформе и хлористом метиле. Бензоил-, ацетил-, хлорацетил хлориды не образуют с триарилсурьмой продуктов аналогичного строения.

В настоящее время одним из основных способов синтеза диароксидов, дикарбоксилатов, диоксиматов, дисульфонов триарилсурьмы являются реакции соединений сурьмы(III) с соответствующими органическими соединениями в присутствии окислителя, как правило, пероксида водорода или органического пероксида. Указанный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими: протекает в одну стадию, при комнатной температуре, с высоким выходом целевых продуктов.

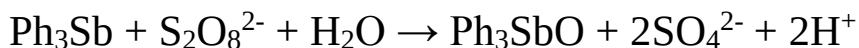
В отсутствие органической кислоты окислители переводят триарилсурьму в дигидроксиды или оксиды различного строения.

При взаимодействии триарилсурьмы с диоксидом селена в растворе кипящего бензола или спирта продуктами реакции являются аддукт $\text{Ar}_3\text{SbO} \cdots \text{SeO}_2$ и элементарный селен [13]. При проведении реакции в присутствии влаги образуется другой аддукт $\text{Ar}_3\text{SbO} \cdots \text{H}_2\text{SeO}_2$.

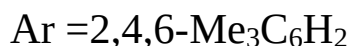
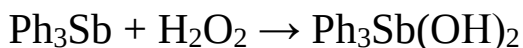
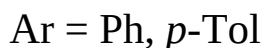
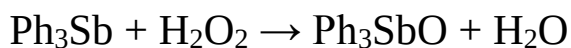
Окисление трифенилсурьмы комплексом молибдена, содержащим пероксогруппу, протекает с образованием оксида трифенилсурьмы [14]:



Окисление трифенилсурьмы пероксодисульфатом калия в водном растворе ацетонитрила приводит к оксиду трифенилсурьмы с $T_{пл} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, нерастворимому в органических растворителях, который, как предполагают авторы, имеет полимерное строение [15]:

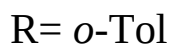
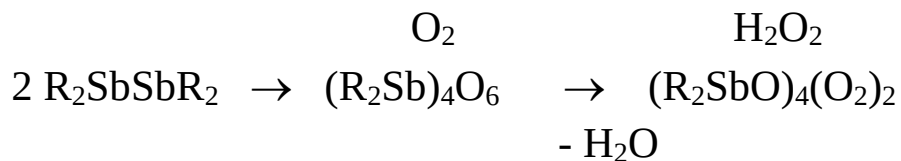


Пероксид водорода окисляет триарилсурьму до оксида Ar_3SbO ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$) Пероксид водорода окисляет триарилсурьму до оксида Ar_3SbO ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$) или дигидроксида $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) в зависимости от объема органического радикала у атома сурьмы [16, 17, 75].



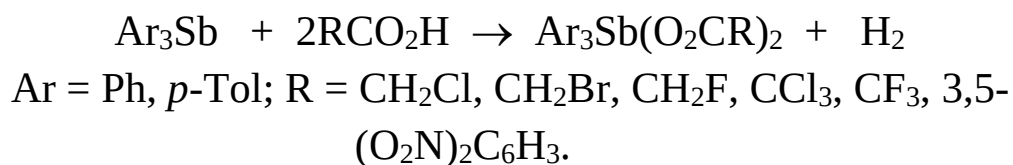
Трифенилсурьма окисляется стехиометрическим количеством *трет*-бутилгидропероксида с образованием оксида трифенилсурьмы, который олиго- и полимеризуется [18-20]. В присутствии избытка гидропероксида конечными продуктами являются устойчивые дипероксиды трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOBu-}t)_2$ и $(\text{Ph}_3\text{SbOOBu-}t)_2\text{O}$ [1, 21].

Breunig H.J., Kruger T., Lork E. синтезировали сурьмаорганический комплекс $(o\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$, в котором атомы сурьмы связаны между собой двумя перекисными мостиками [22, 23]. В результате окисления тетра-*о*-толилдистибина кислородом было получено соединение $(o\text{-Tol}_2\text{Sb})_4\text{O}_6$ с выходом 92 %, окисление которого 30 %-ным раствором пероксида водорода приводило к образованию пероксидного комплекса $(o\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$:



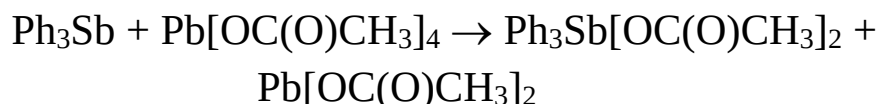
Chauhan A.K.S., Sharma R., Srivastava R.C. синтезировали диацилаты триорганилсурьмы по реакции окисления. Ими показано,

что в качестве окислителей способны выступать карбоновые кислоты с одним или более атомом галогена в α -положении. В жестких условиях (100 °C) выход диацилатов триарилсурьмы достигает 95 % [24].



Диацетат трифенилсурьмы образуется при взаимодействии эквимольных количеств трифенилсурьмы и азотной кислоты в растворе уксусного ангидрида при 0 °C [25]. Авторы считают, что вначале происходит окисление трифенилсурьмы до оксида, который затем при взаимодействии с ангидридом превращается в диацетат трифенилсурьмы. Чтобы подтвердить это предположение была проведена реакция оксида трифенилсурьмы с уксусным ангидридом, которая привела к образованию диацетата трифенилсурьмы.

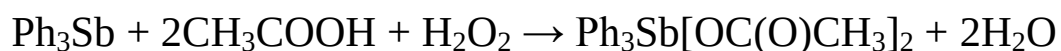
Окисление трифенилсурьмы происходит под действием тетраацетата свинца [26]:



Дибензоат трифенилсурьмы синтезирован по реакции дибензоилпероксида с трифенилсурьмой при 60-80 °C [1]:



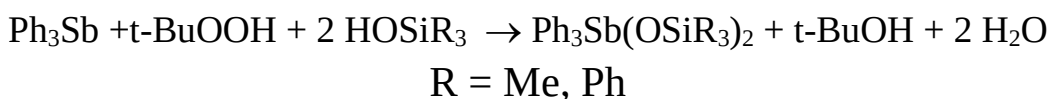
Новый способ синтеза дикарбоксилатов трифенилсурьмы был предложен Тепе с сотрудниками [27], которые получили диацетат трифенилсурьмы с выходом 85 % нагреванием раствора трифенилсурьмы в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (2:1) в присутствии пероксида водорода:



А.В. Гущин окислительный метод применил для синтеза других дикарбоксилатов трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = C₂H₅, Ph, CH=CH₂) [28, 29]. В качестве окислителя был использован *трет*-бутилгидропероксид. Реакция протекала с высоким выходом

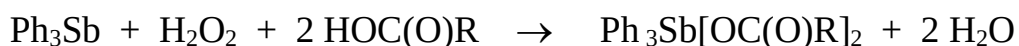
продукта (76-90 %) даже при комнатной температуре. Для реакций с бензойной и пропионовой кислотами в присутствии пероксида водорода был подобран удобный смешанный растворитель (эфир+изопропиловый спирт, 1:4), который давал возможность применять пергидроль вместо эфирного раствора пероксида водорода для сохранения гомогенности системы и вызывал достаточно полную кристаллизацию продуктов из реакционной смеси, что упрощало их выделение и очистку.

В работе [30] сообщается о синтезе производных сурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSiR}_3)_2$ из трифенилсурьмы, соответствующих спиртов и гидропероксида третичного бутила по реакции



Исследование реакций окислительного присоединения с карбоновыми кислотами различного строения было продолжено В.В. Шарутиным с сотрудниками. Установлено, что взаимодействие трифенил- и три-*пара*-толилсурьмы с карбоновыми кислотами, содержащими гетероатомы в органическом радикале [31], а также имеющие органические радикалы большого объема [32-33], в присутствии водного раствора пероксида водорода протекает в эфире и сопровождается образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы с практически количественными выходами.

эфир, 18 °С



В таблице 3 приведены температуры плавления и выходы диацилатов триарилсурьмы [110].

Таблица 3

Температура плавления и выход диацилатов триарилсурьмы, полученных из триарилсурьмы, пероксида водорода и кислоты

Соединение	Т.пл., (°C)	Выход, (%)
$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2}]_2$	116	96
$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-3}]_2$	172	96
$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}]_2$	236	97
$p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-3}]_2$	262	95
$p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CCl}_3]_2$	140	78
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$	239 _(разл.)	98
$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-3}]_2$	203	68
$m\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}]_2$	200	92
$\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}]_2$	228	65

В ИК-спектрах дикарбоксилатов триарилсурьмы присутствуют полосы поглощения при $570\text{--}650\text{ см}^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям Sb--O . Кроме этих полос ИК-спектры содержат сильные полосы поглощения при $495\text{--}568\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям Sb--C . В ИК-спектрах дикарбоксилатов триарилсурьмы присутствуют также две полосы поглощения при $770\text{--}730\text{ см}^{-1}$ и $710\text{--}690\text{ см}^{-1}$, характеризующие фенильные группы. Рассмотрение ИК-спектров дикарбоксилатов триарилсурьмы, снятых в интервале $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, существенно помогает в ответе на вопрос – есть ли координация карбонильного атома кислорода на центральный атом сурьмы. В ИК-спектрах указанных соединений полосы валентных колебаний C=O ($1606\text{--}1620\text{ см}^{-1}$) значительно смещены в низкочастотную область по сравнению с ИК-спектрами карбоновых кислот ($1662\text{--}1702\text{ см}^{-1}$), что прямо указывает на координацию атома сурьмы с атомом карбонильного кислорода.

Как показывают данные рентгеноструктурного анализа (РСА), координационный полиэдр Sb в структурах дикарбоксилатов триарилсурьмы представляет собой искаженную тригональную бипирамиду с атомами кислорода карбонильных групп в аксиальных по-

зициях. Увеличение объёма радикала R в карбоксилатном остатке молекулы $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{R})_2$ не изменяет геометрию молекулы.

В полученных дикарбоксилатах трифенилсурьмы имеет место внутримолекулярное взаимодействие атома сурьмы с карбонильными атомами кислорода, так как длина связи $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов ($3,7\text{\AA}$). Выравнивание длин связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе (разность значений длин указанных связей не больше $0,08\text{\AA}$) подтверждает наличие внутримолекулярного взаимодействия $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ в указанных соединениях. Карбоксилатный лиганд является бидентатным. Но его координация несимметрична: длина связи $\text{Sb}-\text{O}$ более короткая, а $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$ более длинная. В то время как в алкильных производных карбоксилатный лиганд бидентатный и координируется на центральный атом симметрично.

В дикарбоксилатах трифенилсурьмы карбоксилатные заместители имеют *цис*-ориентацию относительно Ph_3Sb -фрагмента. Следует отметить увеличение одного угла CSbC в экваториальной плоскости со стороны контактов атома сурьмы с карбонильными атомами кислорода $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$, и соответственно уменьшение двух других углов CSbC в экваториальной плоскости.

Методом РСА установлено, что в кристаллах полученных дикарбоксилатов трифенилсурьмы реализуется бидентатная координация кислотных остатков. Координационное число атома сурьмы повышается до 7, и конфигурацию молекул можно рассматривать как пентагонально-бипирамидальную.

В арильных соединениях наблюдается общая закономерность в координации карбоксилатных лигандов: в молекуле большему значению длины связи $\text{Sb}-\text{O}$ соответствует меньшая длина связи $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$, то есть, чем меньше прочность ковалентной связи между атомами сурьмы и кислорода, тем более прочным является донорно-акцепторное взаимодействие с участием *d*-орбиталей атома сурьмы и неподелённой электронной пары атома кислорода карбонильной группы.

Наименьшее расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{C})$ (2.570 Å; 2.570 Å) и наибольший угол в экваториальной плоскости ($161,48^\circ$) имеются в *бис*(1-адамантанкарбоксилате) трифенилсурьмы, в котором имеются объемные карбоксилатные заместители. Характерной особенностью является усиление внутримолекулярных взаимодействий, вызванных положительным индуктивным эффектом углеводородного адамантильного радикала, например, в *бис*(1-адамантанкарбоксилате) трифенилсурьмы (рис. 4) [34, 35].

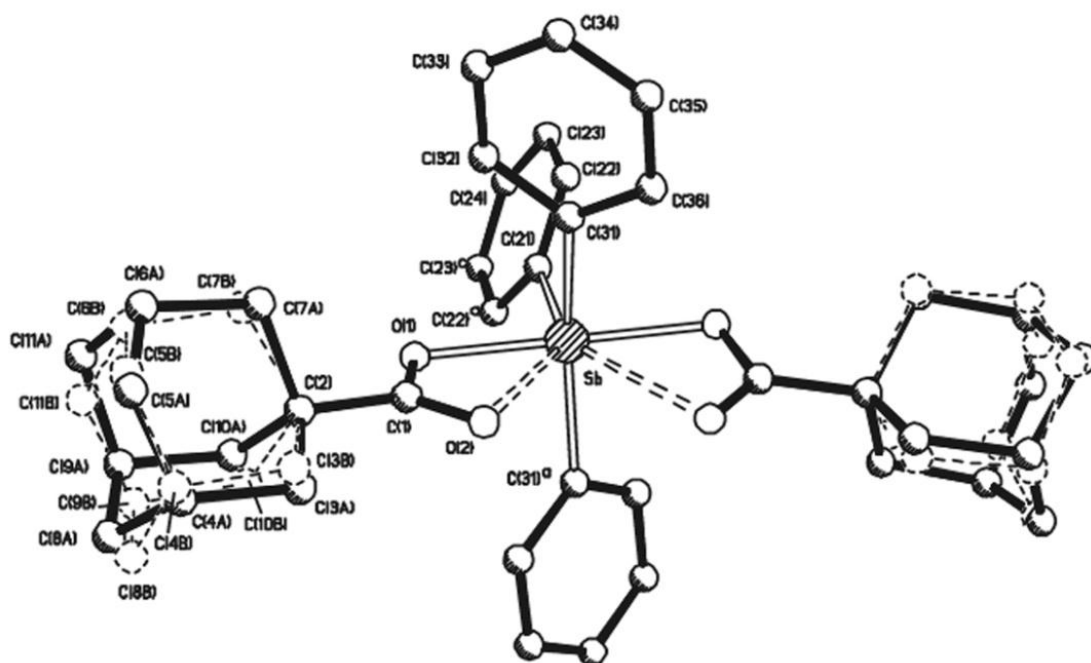


Рис. 4. Строение *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы

Расстояния $\text{C}(1)\text{--O}(1)$ и $\text{C}(1)\text{--O}(2)$ в карбоксилатных группах соединения *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы равны 1.306(2) Å и 1.234(2) Å соответственно. В дикарбоксилатах триарилсурьмы подобные расстояния изменяются, как правило, в интервалах 1.290-1.310 Å и 1.210-1.240 Å соответственно.

Логично было бы предположить, что усиление донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ должно сопровождаться удлинением связи $\text{C}=\text{O}$. Однако такая корреляция не всегда имеет место. Так, например, в молекуле *бис*(2-метилбензоата) трифенил-

сурьмы меньшему расстоянию $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ соответствует и более короткая связь $\text{C}=\text{O}$.

Адамантильные фрагменты в молекуле *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы разупорядочены по двум положениям, факторы заселенности которых равны 0.5. Расстояния $\text{C}-\text{C}$ в углеродном скелете в позициях А и В изменяются в интервалах 1.468(8)-1.562(6) и 1.465(9)-1.557(7) Å соответственно, валентные углы – 104.0(5)-114.5 (5) и 104.2(4)-117.0(6)°. В адамантане длины связей $\text{C}-\text{C}$ равны 1.54 Å, а углы CCC являются тетраэдрическими.

Используя экспериментальные данные геометрических параметров диацилатов триарилсурьмы, автор работы [38] Чагарова О.В. провела статистическую обработку данных.

В таблице 4 приведены значения основных длин связей и валентных углов молекул дикарбоксилатов триарилсурьмы.

Таблица 4

Основные геометрические параметры молекул $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$

Ar	R	d $\text{Sb} \cdots \text{O}$ Å	d $\text{Sb}-\text{C}_3$, Å	d $\text{Sb}-\text{O}$, Å	φ OSbO , град.	φ C_3SbC_3 , град.	$\frac{D \text{ C-O, Å}}{D \text{ C=O, Å}}$
Ph	Me	2.780	2.123	2.130	176.07	105.92	<u>1.299</u>
			2.123			105.92	1.214
		2.780	2.126	2.130		148.15	<u>1.299</u>
Ph	CF_3	3.208	2.075	2.116	175.50	117.99	<u>1.305</u>
		3.231	2.078			117.52	1.197
			2.092	2.153		124.47	<u>1.285</u>
Ph	$\text{CH}(\text{OMe})\text{Ph}$	2.804	2.093	2.132	178.39	105.81	<u>1.297</u>
		2.804	2.122			105.81	1.221
			2.122	2.132		148.38	<u>1.297</u>
Ph	$\text{CH}(\text{Ph})\text{C}_5\text{H}_9\text{-cyclo}$	2.769	1.953	2.137	175.85	98.87	<u>1.516</u>
		3.558	2.153			123.08	1.166
			2.283	2.151		138.05	<u>1.169</u>
Ph	<i>cyclo</i> - $\text{C}_3\text{HMe}_4\text{-2,2,3,3}$	2.800	2.123	2.105	177.64	105.00	<u>1.301</u>
		2.800	2.123			105.00	1.228
			2.190	2.105		149.99	<u>1.301</u>

Ar	R	d Sb...O Å	d Sb-C ₃ , Å	d Sb-O, Å	φ OSbO, град.	φ C ₃ SbC ₃ , град.	$\frac{D \text{ C-O, Å}}{D \text{ C=O, Å}}$
							1.228
Ph	C(OH)Ph ₂	3.023 2.870	2.100 2.109 2.110	2.102 2.145	171.98	106.10 114.72 138.71	<u>1.310</u> 1.218 <u>1.299</u> 1.228
Ph	C ₆ F ₅	3.168 2.942	2.103 2.105 2.108	2.123 2.153	175.53	109.12 112.24 138.57	<u>1.291</u> 1.214 <u>1.296</u> 1.207
Ph	<i>a</i>) C ₆ H ₄ (OH)-2	3.1133. 238	2.096 2.096 2.098	2.102 2.107	177.44	114.13 120.52 125.35	<u>1.306</u> 1.237 <u>1.299</u> 1.247
	<i>б</i>) C ₆ H ₄ (OH)-2	3.200 3.100	2.096 2.098 2.101	2.100 2.127	168.05	114.15 116.47 129.31	<u>1.303</u> 1.233 <u>1.310</u> 1.235
Ph	C ₄ H ₃ S-2	2.9492. 744	2.105 2.107 2.121	2.096 2.145	176.67	104.44 109.51 145.88	<u>1.309</u> 1.215 <u>1.306</u> 1.225
Ph	C ₅ H ₄ N-2	-, 2.721	2.117 2.119 2.130	2.099 2.185	169.92	99.24 101.97 158.24	<u>1.290</u> 1.216 <u>1.291</u> 1.227
<i>P</i> -Tol	Fc	2.860 2.841	2.118 2.146 2.148	2.124 2.133	174.92	107.87 109.51 142.59	<u>1.327</u> 1.235 <u>1.270</u> 1.223
<i>p</i> - ClC ₆ H ₄	CH(Me)CH ₂ GePh ₃	2.650 2.741	2.108 2.116 2.126	2.129 2.146	176.42	104.37 105.77 149.85	<u>1.287</u> 1.231 <u>1.294</u> 1.208
Ph	C ₄ H ₃ O-2	2.865 2.799	2.121 2.125 2.125	2.116 2.137	176.73	104.57 107.09 148.20	<u>1.307</u> 1.228 <u>1.307</u> 1.239
<i>p</i> -Tol	C ₄ H ₃ O-2	2.816 2.774	2.105 2.111 2.115	2.135 2.158	176.97	104.56 106.84 148.55	<u>1.301</u> 1.235 <u>1.299</u> 1.226

Ar	R	d Sb $\cdots$ O Å	d Sb-C $_3$, Å	d Sb-O, Å	φ OSbO, град.	φ C $_3$ SbC $_3$, град.	$\frac{D\text{ C-O, Å}}{D\text{ C=O, Å}}$
4-F $_3$ C (C $_6$ H $_4$)	Me	2.582 2.641	2.117 2.118 2.134	2.158 2.127	174.48	103.44 103.58 152.99	<u>1.294</u> 1.241 <u>1.300</u> 1.233
<i>p</i> -Tol	Me	2.712 2.821	2.111 2.112 2.116	2.134 2.147	175.46	104.66 109.00 146.34	<u>1.307</u> 1.222 <u>1.315</u> 1.228
Ph	C $_6$ H $_3$ Cl $_3$ -2,4,6	2.810 2.806	2,094 2,107 2,146	2,114 2,145	176,6	108,5 108,6 142,9	<u>1.290</u> 1.213 <u>1.295</u> 1.206
Ph	Ph	2.8132. 699	2.094 2.097 2.120	2.127 2.127	174.97	104.77 105.20 149.99	<u>1.294</u> 1.256 <u>1.324</u> 1.248

В модель были включены все факторы, оказывающие достаточное влияние на результат, то есть коэффициент парной корреляции более 0,5. Корреляционная матрица для множественной регрессии имеет вид:

$$Y = 4,97088087 - 0,01697305 \cdot X_1 - 0,291655 \cdot X_2,$$

где Y – результативный признак – длина связей Sb $\cdots$ O=C,

X_1 и X_2 – факторные признаки – величина максимального экваториального угла CSbC со стороны контакта и длина связи C=O соответственно.

$a_1 = -0,01697305$ – это коэффициент чистой регрессии при первом факторе, который показывает, что с увеличением величины максимального экваториального угла CSbC со стороны контакта показатели Sb $\cdots$ O=C уменьшаются в среднем на 0,01697 Å при условии фиксирования длины C=O.

$a_2 = -0,291655$ – это коэффициент чистой регрессии при втором факторе, который показывает, что с увеличением длины связи C=O показатели Sb $\cdots$ O=C уменьшаются в среднем на 0,291655 Å при условии фиксирования величины максимального экваториаль-

ного угла CSbC со стороны контакта. Ошибка составляет 23%, по ошибке аппроксимации судят о достоверности данных. Рассчитан β -коэффициент:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= -0,016973051 \cdot 8,914415946949635 \cdot 0,169692929953452 = 0,892 \\ \beta_2 &= -0,291665349 \cdot 0,0139521290404692 \cdot 0,169692929953452 = 0,024\end{aligned}$$

β_1 показывает, что при увеличении величины максимального экваториального угла CSbC со стороны контакта на одну величину своего среднего квадратичного отклонения, показатель $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ в среднем уменьшается на 0,892 величины своего среднего квадратичного отклонения.

β_2 показывает, что при увеличении длины связи $\text{C}=\text{O}$ на одну величину своего среднего квадратичного отклонения, показатель $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ в среднем уменьшается на 0,024 величины своего среднего квадратичного отклонения.

Следовательно, наибольшее влияние на длину связи $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ оказывает величина максимального экваториального угла CSbC со стороны контакта, так как β – коэффициент наибольший, второй фактор по значимости влияния – длина связи $\text{C}=\text{O}$.

Рассчитаны коэффициенты эластичности:

$$\varepsilon_1 = -0,016973051 \cdot 143,067619047619 \cdot 2,8992380952381 = 0,838$$

Полученный коэффициент эластичности показывает, что при увеличении величины максимального экваториального угла CSbC показатель $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ уменьшается на 0,838 % при условии, что значение другого фактора фиксировано на среднем уровне. Поскольку значение коэффициента эластичности меньше 1, то связь между изучаемыми показателями можно считать неэластичной (то есть факторный признак изменяется более быстрыми темпами, чем резульативный).

$$\varepsilon_2 = -0,291665349 \cdot 1,22280952380952 \cdot 2,8992380952381 = 0,123$$

Полученный коэффициент эластичности показывает, что при увеличении длины связи $\text{C}=\text{O}$ показатель $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ уменьшается на 0,123 % при условии, что значение другого фактора фиксировано

на среднем уровне. Связь между изучаемыми показателями можно считать неэластичной.

Взаимосвязь между результативным и каждым факторным признаком:

1) Взаимосвязь между длиной связи $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ и величиной экваториального угла CSbC обратная по направлению и сильная по тесноте ($r = -0,877383399$)

2) Взаимосвязь между длиной связи $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ и длиной связи $\text{C}=\text{O}$ обратная по направлению и заметная по тесноте ($r = -0,505095315$)

Взаимосвязь между факторными признаками прямая по направлению и заметная по тесноте ($r = 0,593391749$). Оценка степени тесноты связи производилась на основании коэффициента парной линейной корреляции по таблице Чэддока. Коэффициент парной корреляции равен 0,877595699. Множественный коэффициент детерминации свидетельствует о том, что 77 % изменения длины связи $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ обусловливается изменением факторов, включенных в модель, остальные 23 % вариации $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ обусловлено изменением остаточных, неучтенных в данном случае факторов (например, наличие внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, в том числе из-за присутствия координирующих центров в арильных заместителях).

По степени влияния вариации каждого отдельного фактора на вариацию результативного признака совокупности коэффициент детерминации раскладывается на частные коэффициенты детерминации:

1) частный коэффициент детерминации первого факторного признака – величины экваториального угла CSbC

$$dX_1 = r \cdot X_1 \cdot \beta_1 \cdot 100 \% = -0,877383399 \cdot 0,892 \cdot 100 \% = 78,26 \%$$

2) частный коэффициент детерминации второго факторного признака – длины связи $\text{C}=\text{O}$

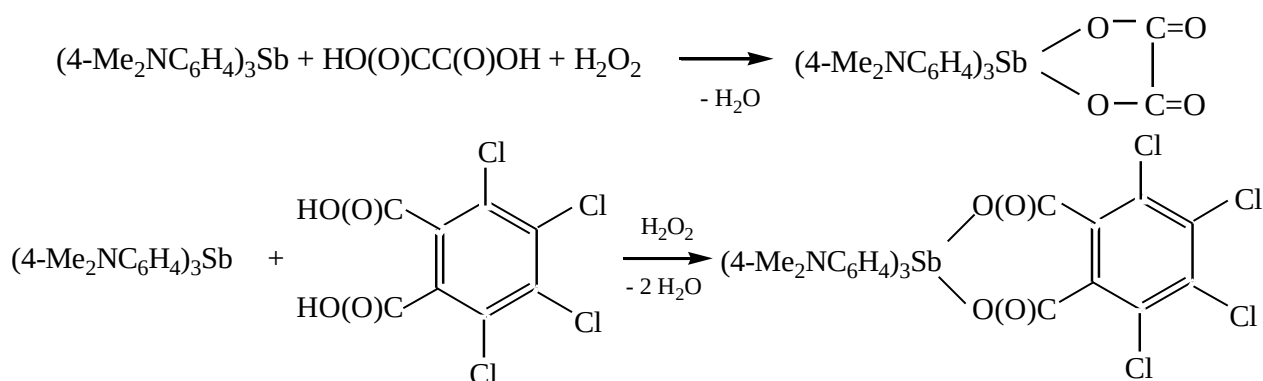
$$dX_2 = r \cdot X_2 \cdot \beta_2 \cdot 100 \% = -0,505095315 \cdot 0,024 \cdot 100 \% = 1,21 \%$$

Частный коэффициент детерминации показывает, что общая вариация $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ на 78,26 % обусловлена изменением величины экваториального угла CSbC и на 1,21 % обусловлена изменением длины связи $\text{C}=\text{O}$.

Фактическое значение t -критерия Стьюдента больше табличного ($6,3513 > 2,1009$), что свидетельствует о статистической значимости коэффициента регрессии и коэффициента парной линейной корреляции при первом факторе, то есть они статистически надежны и сформировались под неслучайным воздействием фактора X_1 .

Фактическое значение F -критерия Фишера больше табличного ($18 > 3,10$), что свидетельствует о статистической значимости уравнения регрессии в целом и коэффициента множественной корреляции, то есть они статистически надежны и сформировались под неслучайным воздействием факторов X_1 и X_2 . Отметим, что впервые закономерность в строении диацилатов трифенилсурьмы, заключающаяся в том, что при увеличении величины максимального экваториального угла CSbC наблюдается уменьшение длины связи $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$, рассмотрена в работах [39, 40, 110].

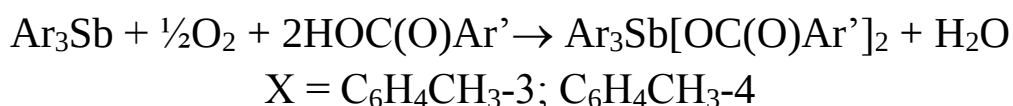
При проведении реакции окислительного присоединения трис(4- N,N -диметиламинофенил)сурьмы с дикарбоновыми кислотами установлено, что сурьмаорганическими продуктами, выделенными в этих случаях из реакционной смеси, являются циклические соединения сурьмы:



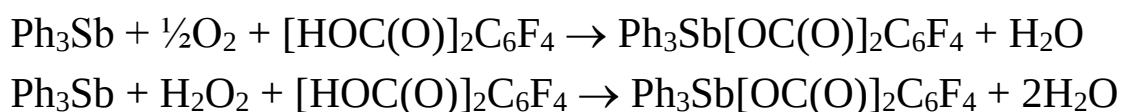
Таким образом, показано, что схема реакции окислительного присоединения не зависит от наличия потенциальных координирующих центров в органических радикалах кислот и их объема.

Подобным образом протекают реакции триарилсурьмы с производными бензойной кислоты, содержащими как электронодонорные метильные заместители, так и электроноакцепторные атомы фтора или хлора [40, 100, 101].

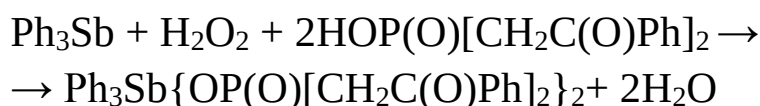
Установлено, что триарилсурьма реагирует с кислотами с образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы в присутствии кислорода воздуха. Так были получены *бис*(метилбензоаты) триарилсурьмы (толуол, 90 °С, 100 часов), однако, вследствие медленной диффузии кислорода выход продуктов не превышал 40 % [39, 71]:



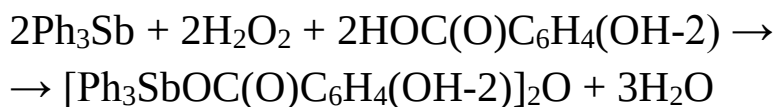
Показано, что трифенилсурьма не реагирует в толуоле даже при многочасовом нагревании с фталевой и тетрахлорфталевой кислотами. Тетрафторфталева кислота взаимодействует с трифенилсурьмой с образованием продукта, идентичного по своим физико-химическим константам с соединением, полученным из трифенилсурьмы, тетрафторфталевой кислоты и пероксида водорода [39]:



Исследована реакция трифенилсурьмы с представителем фосфиновых кислот (дифенацилфосфиновой кислотой) в присутствии пероксида водорода (эфир, 20 °С, 12-18 часов), приводящая к образованию *бис*(дифенацил-фосфината) трифенилсурьмы [41]:



Установлено, что реакция трифенилсурьмы, пероксида водорода и салициловой кислоты протекает с количественным образованием μ -оксобис[(2-оксибензоато)трифенилсурьмы] [42]:



Образование соединения мостикового типа в данной реакции может быть предпочтительным, если принимать во внимание пространственные затруднения, которые создает заместитель в *орто*-положении бензольного кольца карбоновой кислоты: между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы образуется водородная связь.

Триарилсурьма окисляется пероксидом водорода в присутствии фенола или фенолов с электроноакцепторными заместителями до диароксидов триарилсурьмы (при мольном соотношении 1:2:1), выход продукта достигает 96 % [43]:

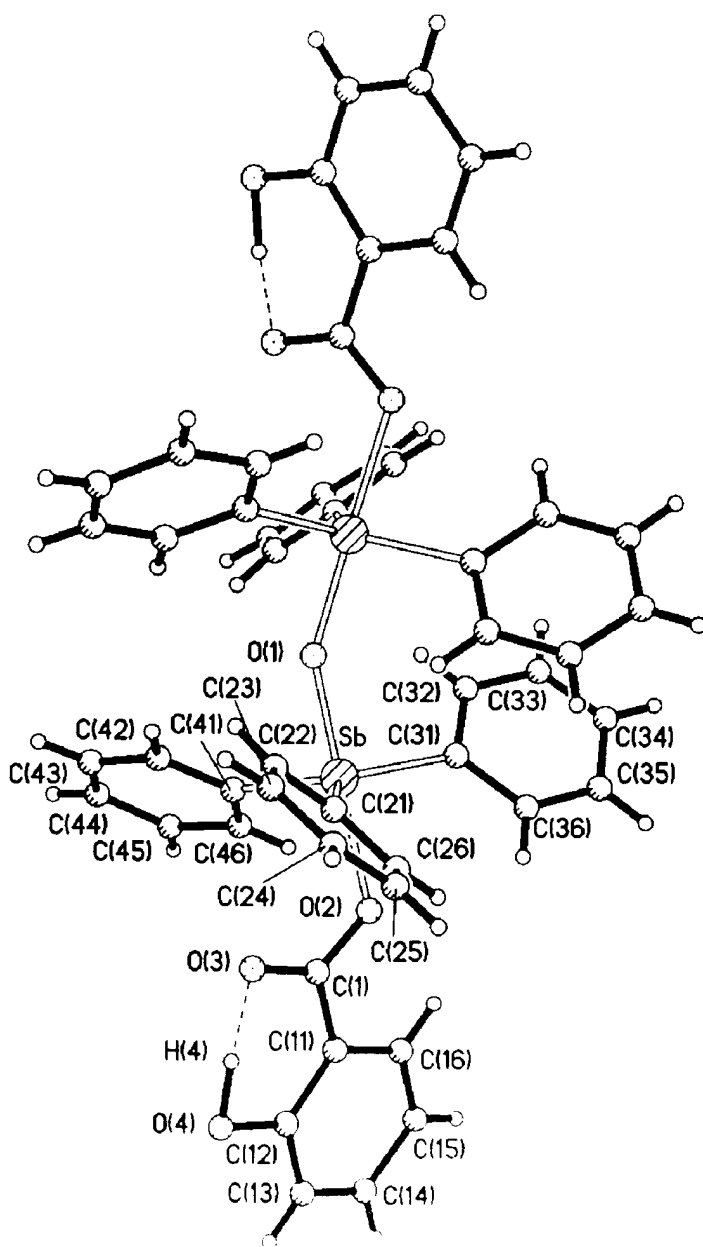


Рис. 5. Строение μ -оксобис[(2-оксибензоато)трифенилсурьмы]

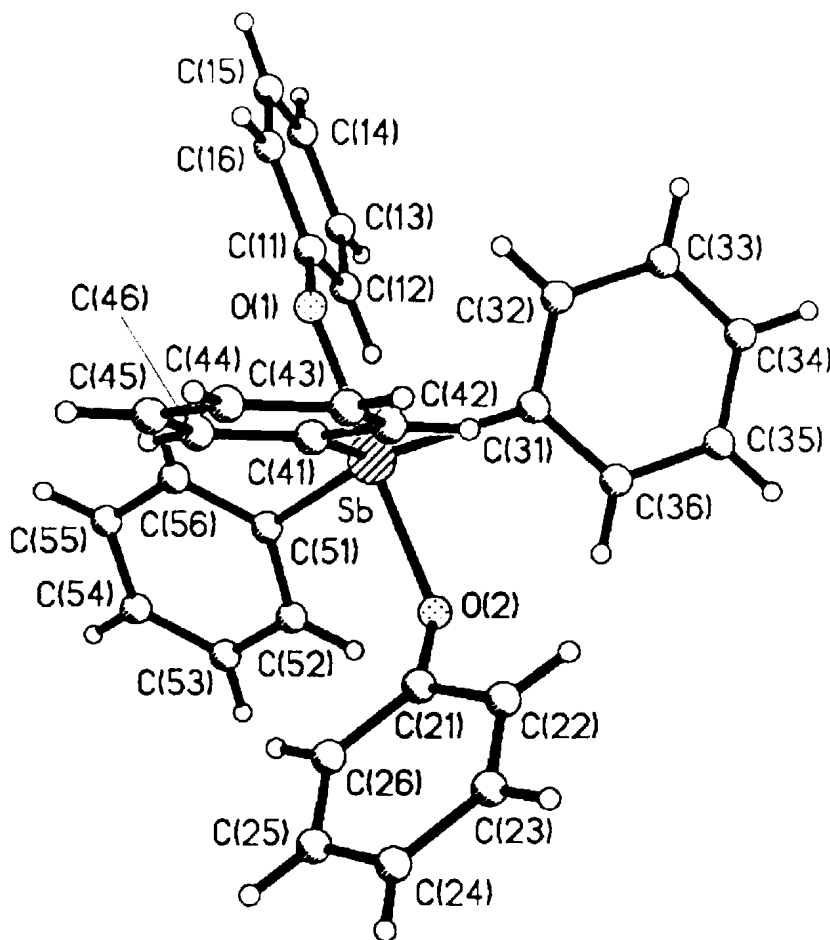
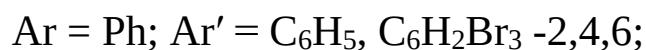
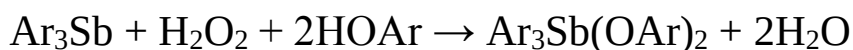


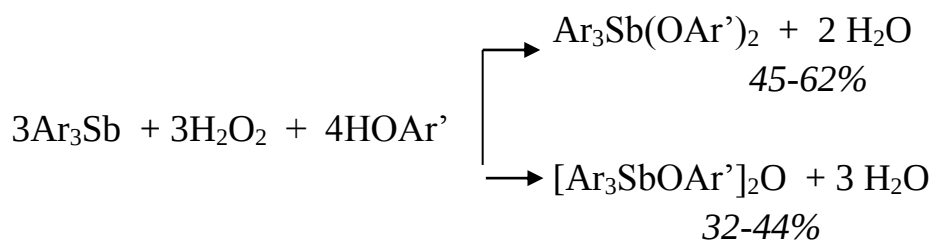
Рис. 6. Строение дифенокситрифенилсурьмы

В работе [45] аналогично из трифенилвисмута и фенола в присутствии пероксида водорода были получены диароксиды трифенилвисмута. В качестве фенолов использовали фенолы с электроноакцепторными заместителями – 2,4 –дибромфенол, 2,6- дибром – 4 нитрофенол, 2,4,6 – тринитрофенол. С использованием фенолов с электронодонорными заместителями диароксиды трифенилвисмута получены не были.

Установлено, что в реакциях окислительного присоединения с участием полифункциональных фенолов, наряду с диароксидами

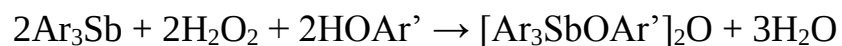
триарилсурьмы из реакционной смеси выделяется μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьма] [44, 46], выход которой, например, в случае 2,4,6-трибромфенола достигает 44 %.

Диароксиды трифенилсурьмы, в отличие от μ -оксобис[(ароксо)-трифенилсурьмы], более легкоплавки и обладают лучшей растворимостью в органических растворителях.



$\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}; \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{-}2,4,6; \text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO-}2), \text{Br-}4; \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH-}3), \text{Ac-}4$

Образование соединений сурьмы мостикового типа авторы объясняют гидролизом образующихся диароксидов трифенилсурьмы. Так, специальными опытами установлено, что диароксиды трифенилсурьмы, содержащие электроноакцепторные заместители в остатке фенола, являются гидролитически неустойчивыми и количественно гидролизуются в растворе водного ацетона уже при комнатной температуре до μ -оксобис[(ароксо)-трифенилсурьмы]. В реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, пероксида водорода и фенола, содержащего электроноакцепторные заместители в *орто*- и *пара*-положениях, при мольном соотношении исходных реагентов 1:1:1 единственным сурьмаорганическим продуктом является соединение мостикового типа с выходом до 83 % [42, 46]:



$\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol};$

$\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{-}2,4,6; \text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO-}2), \text{Br-}4; \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH-}3), \text{Ac-}4; \text{C}_6\text{H}_4\text{I-}4$

Особенностью сурьмаорганических соединений общей формулы $(\text{Ar}_3\text{SbOAr}')_2\text{O}$ является увеличение длины связи $\text{Sb-O}_{\text{терм}}$ и уменьшение длины связи $\text{O}_{\text{мост}}\text{-Sb}$ при введении электроноакцеп-

торных заместителей в феноксигруппу и увеличении кислотности фенола. Это связано с тем, что неподеленная электронная пара атома кислорода ароксильного заместителя способна взаимодействовать с π -электронами арильного кольца.

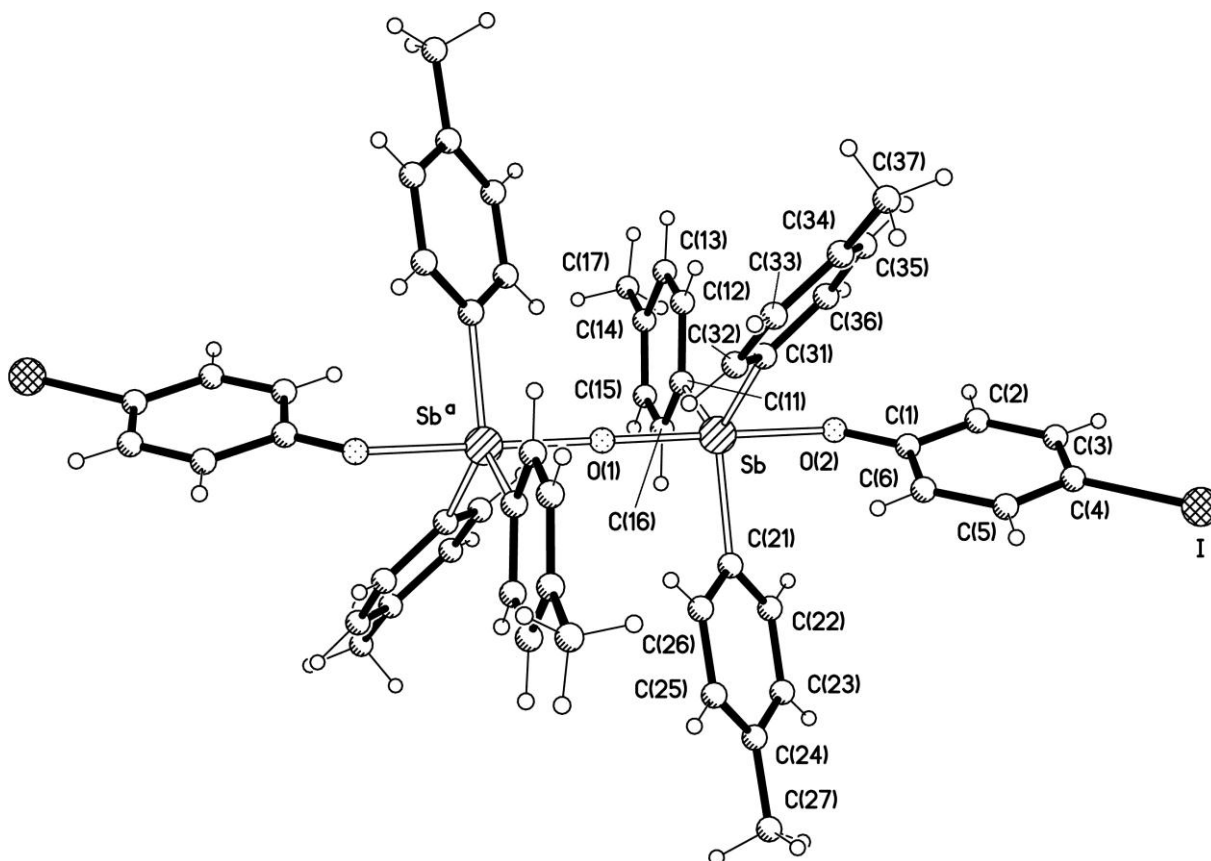


Рис. 7. Строение μ -оксобис[(4-иодфеноксо)три-*n*-толилсурьмы]

В результате на атоме кислорода возникает частичный положительный заряд, который компенсируется смещением электронной плотности с атома Sb. При этом происходит поляризация связи Sb–O. Электроноакцепторные заместители вызывают смещение электронной плотности из ароматического кольца. Чем ярче выражены акцепторные свойства арильной группы, тем больший положительный заряд появляется на атоме кислорода и тем длиннее должна быть связь Sb–OAr' [46].

Экспериментальная зависимость длин связей O_{мост}–Sb и Sb–O_{терм} в соединениях μ -оксобис[(ароксо)триарилсурьмы] была

аппроксимирована аналитической формулой. Алгебраическое выражение имеет вид:

$y = 4,514 - x \cdot 1,184$, где y – расстояние $O_{\text{мост}}\text{--Sb}$, а x – длина связи $\text{Sb--OAr}'$.

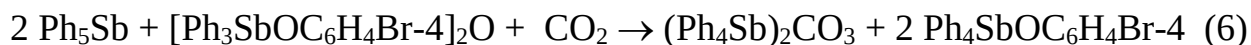
аблица 5

Длины связей $O_{\text{мост}}\text{--Sb}$ и $\text{Sb--O}_{\text{терм}}$ в соединениях $(\text{Ar}_3\text{SbOAr}')_2\text{O}$

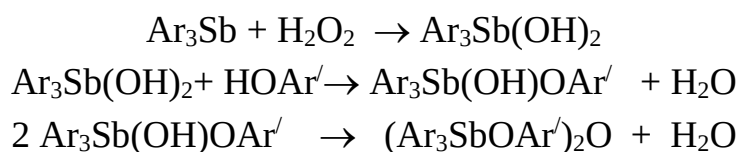
Соединение	Длины связи $O_{\text{мост}}\text{--Sb}$, (Å)	Длина связи $\text{Sb--OAr}'$, (Å)
$[p\text{-Tol}_3\text{SbOC}_6\text{H}_4\text{I-4}]_2\text{O}$	1.997; 1.997	2.126
$[\text{Ph}_3\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{-3,}(\text{CMeO})\text{-4}]_2\text{O}$	1.993; 1.973;	2.129
$[\text{Ph}_3\text{SbOC}_6\text{H}_3(\text{CHO})\text{-2,Br-4}]_2\text{O}$	1.977; 1.973	2.135
$(\text{Ph}_3\text{SbOC}_6\text{H}_2\text{Br-2,4,6})_2\text{O}$	1.968; 1.968	2.170

Найдено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с μ -оксобис(4-бромфеноксо)триарилсурьмы в атмосфере воздуха (в присутствии углекислого газа) приводит к образованию карбоната бис(тетрафенилсурьмы) и 4-бромфеноксотетрафенилсурьмы [110].

бензол, 20 °С



Образование продуктов общей формулы $(\text{Ar}_3\text{SbOAr}')_2\text{O}$ можно объяснить следующим образом: триарилсурьма окисляется пероксидом водорода с образованием дигидроксида триарилсурьмы, который в свою очередь взаимодействует с фенолом и образуется неустойчивое соединение несимметричного строения общей формулы Ph_3SbXY , которое затем превращается в μ -оксобис(ароксо)триарилсурьму. Данные предложения можно проиллюстрировать следующими схемами:



В таблице 6 представлены температура плавления и выход полученных соединений класса μ -оксобис(ароксотриарилсурьмы).

Таблица 6

Температура плавления и выход соединений $(Ar_3SbOAr')_2O$, полученных из триарилсурьмы, пероксида водорода и фенола

Соединение	Т.пл. (°C)	Выход (%)
$(Ph_3SbOC_6H_4Br-4)_2O$	155	62
$(Ph_3SbOC_6H_4I-4)_2O$	169	61
$(p-Tol_3SbOC_6H_4I-4)_2O$	189	84
$(Ph_3SbOC_6H_2Br-2,4,6)_2O$	238	88
$[Ph_3SbOC_6H_3(OH)-3,(CMeO)-4]_2O$	143 _(разл.)	87
$[Ph_3SbOC_6H_3(CHO)-2,Br-4]_2O$	153	96

В ИК-спектрах соединений μ -оксобис(ароксотриарилсурьмы) проявляются полосы в области $487-454\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям группы C_3Sb ($Ph - 458-454\text{ см}^{-1}$, $p-Tol - 487-483\text{ см}^{-1}$), полоса поглощения в области $810-680\text{ см}^{-1}$, которая соответствует асимметричным колебаниям фрагмента $Sb-O-Sb$, полосы в области $1400-1300\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связи $C-O$.

Кристаллы соединения μ -оксобис[(4-иодфеноксо)три-*n*-толилсурьмы] принадлежат к тригональной сингонии. Координационный полиэдр атомов сурьмы в структуре μ -оксобис[(4-иодфеноксо)три-*n*-толилсурьмы] представляет собой тригональную бипирамиду. Угол $SbOSb$ в молекуле равен $177,6^\circ$. Молекула соединения centrosymmetricна с центром симметрии – мостиковым атомом кислорода. Суммы экваториальных углов примерно равны 360° . Расстояния $Sb-O_{терм}$ немногим превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода.

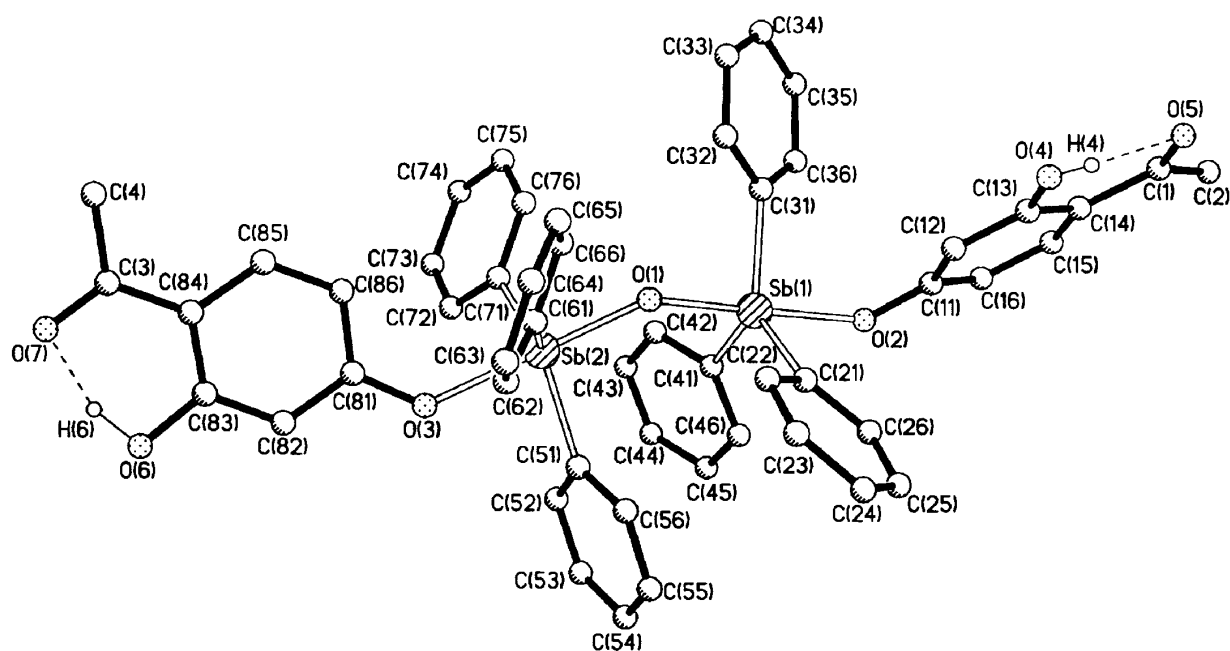
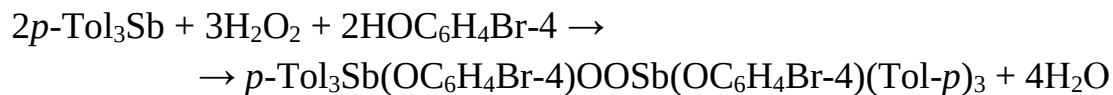


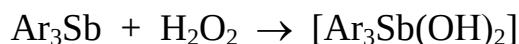
Рис. 8. Строение сольвата μ -оксобис[(3-окси-4-ацетилфеноксо) трифенилсурьмы] с эфиром
(молекула эфира на рисунке не показана)

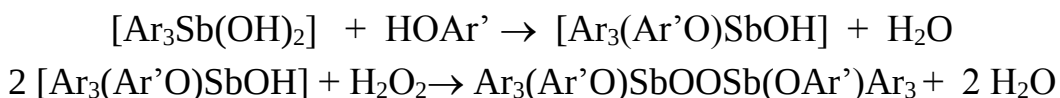
В сольвате μ -оксобис[(3-окси-4-ацетилфеноксо) трифенилсурьмы] с эфиром реализуется внутримолекулярная водородная связь между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы ацетильного заместителя.

Из продуктов реакции три-*n*-толилсурьмы, 4-бромфенола и пероксида водорода авторам работы [47-48] удалось выделить биядерный сурьмаорганический пероксид μ -пероксобис-[(4-бромфеноксо)три-*n*-толилсурьму] ($T_{пл} = 132^\circ\text{C}$):



Образование биядерного сурьмаорганического пероксида можно объяснить следующими схемами:





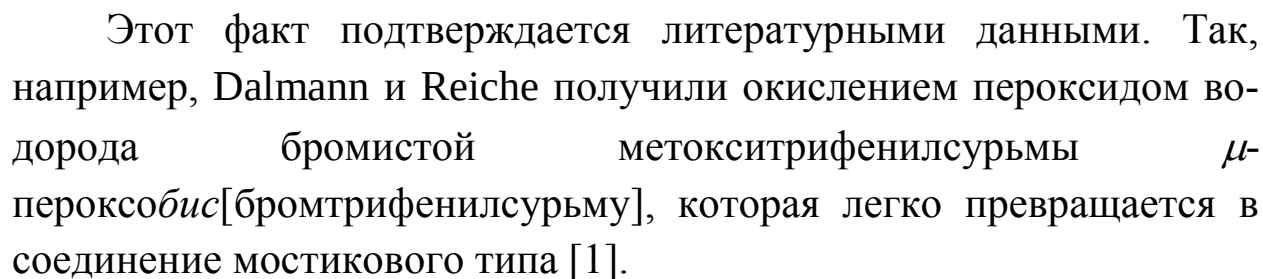
Биядерные соединения сурьмы со связывающей атомы Sb пероксогруппой к настоящему времени неизвестны, и полученный [47-48] пероксид сурьмы является первым, структурно охарактеризованным пероксидом данного типа. По данным рентгеноструктурного анализа атомы Sb имеют конфигурацию тригональной бипирамиды; молекула соединения centrosymmetricна с центром симметрии на середине связи O–O.

Два атома Sb в биядерном пероксиде связаны между собой мостиковой пероксогруппой, разупорядоченной по двум положениям: O(1)O(1)' и O(2)O(2)', факторы заселенности которых равны 0.6 и 0.4 соответственно.

Расстояния O(1)–O(1)' и O(2)–O(2)', равные 1.39(1) и 1.40(2) Å в пероксидной группе примерно на 0.1 Å короче обычной одинарной связи O–O в сурьмаорганических перекисях, что свидетельствует о необычной стабильности указанной связи в полученном соединении сурьмы. Длины связей Sb–O(1,2') равны 1.999(6) и 2.03(1) Å соответственно, что меньше суммы ковалентных радиусов атомов Sb и O. Этот факт можно объяснить взаимодействием свободных электронных пар атома кислорода с вакантными *d*-орбиталями атома сурьмы. Атомы кислорода пероксогруппы связаны с атомами Sb также координационными связями (расстояния Sb...O(2,1') равны 2.605(9) и 2.626(5) Å соответственно).

Длины терминальных связей Sb–O(3) составляют 2.093(3) Å. Расстояние Sb...Sb' (4.4569 Å) превышает величину удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса сурьмы и свидетельствует об отсутствии невалентных взаимодействий Sb...Sb'.

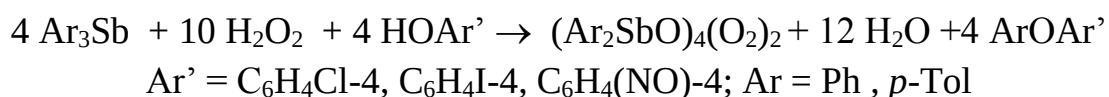
При хранении на воздухе в течение месяца температура плавления сурьмаорганического пероксида повышалась, что объяснялось образованием μ -оксобис[(4-бромфеноксо)три-*n*-толилсурьмы].



Реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, избытка пероксида водорода и фенолов, содержащих электроноакцепторные заместители в *пара*-положении ароматического кольца такие, как хлор-, иод- и нитрозогруппа, приводят к образо-

ванию тетраядерных сурьмаорганических пероксидов [49-52]: Сурьмаорганический пероксид с фенильными заместителями $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ плавился при температуре 289 °С (с разл.); толильный аналог $(p\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ - при температуре 269 °С (с разл.).

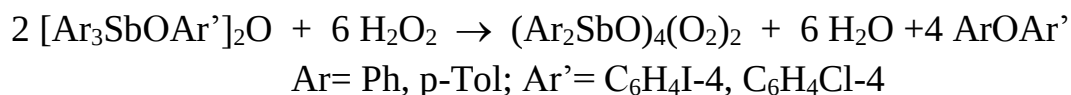
эфир, 18°C



Следует заметить, что при замене в указанной реакции фенола на сульфокислоту образование сурьмаорганического тетраядерного пероксида не имело места. Известно, что при проведении реакции трифенилсурьмы с пероксидом водорода в этиловом эфире при отсутствии фенола образуется дигидроксид трифенилсурьмы.

Мы показали, что тетраядерные сурьмаорганические пероксиды образуются в результате деструкции и окисления μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы] пероксидом водорода.

эфир, 18°C



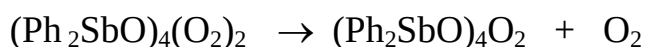
Следует отметить, что если обработать избытком пероксида водорода в этиловом эфире

μ -оксобис[(аренсульфонато)трифенилсурьму] либо

μ -оксобис[(галогено)трифенилсурьму], то тетраядерный сурьмаорганический пероксид не образуется. В обоих случаях из реакционной смеси выделяли исходные соединения.

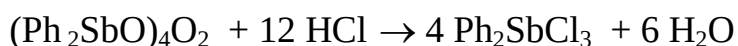
Термолиз четырехъядерного сурьмаорганического пероксида при температуре 300 °С в вакууме приводит к элиминированию кислорода и образованию гекса- μ -оксооктафенилтетрасурьмы - четырехъядерного оксида диарилсурьмы $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4\text{O}_2$ с температурой плавления 316 °С. Данный оксид впервые получил при термиче-

ском разложении гидроксида тетрафенилсурьмы в ксилоле W.E. McEwen.



При обработке оксида $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4\text{O}_2$ спиртовым раствором соляной кислоты был получен трихлорид дифенилсурьмы.

ацетон, 18°C



Особенностью строения комплексов $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ и $(p\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ является присутствие двух пероксидных мостиков, которые соединяют две пары атомов Sb.

Координационный полиэдр атомов Sb в структурах $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ и $(p\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ представляют собой октаэдр. Четыре атома Sb в соединении $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ находятся практически в одной плоскости, отклонение двух пар атомов сурьмы (Sb(1,3) и Sb(2,4) в разные стороны составляет для каждой пары 0.017 Å. Отклонение двух пар «внешних» мостиковых атомов кислорода O (5,7) и O (6,8) от указанной плоскости в разные стороны составляет 0.471-0.490 Å.

Фенильные заместители при каждом атоме сурьмы расположены по разные стороны указанной плоскости. Длины связей Sb—C для каждого атома сурьмы неравноценны: паре длинных расстояний Sb—C с одной стороны плоскости соответствует пара более коротких. Длины связей Sb—O_{внеш.} в пределах погрешности эксперимента равны между собой (исключение составляют длины связей Sb(2)—O(5) и Sb(2)—O(6), равные 1.974(2) и 1.959(2) Å), что меньше суммы ковалентных радиусов Sb и O (2.14 Å). Это можно объяснить участием неподеленных электронных пар атомов кислорода и вакантных орбиталей атомов сурьмы в образовании указанных связей Sb—O.

Расстояния Sb...Sb (3.2396, 3.2495, 3.2378 и 3.2342 Å) меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома Sb (4.4 Å), но больше удвоенного ковалентного радиуса Sb (2.82 Å), что предполагает невалентные взаимодействия между соседними атомами сурьмы.

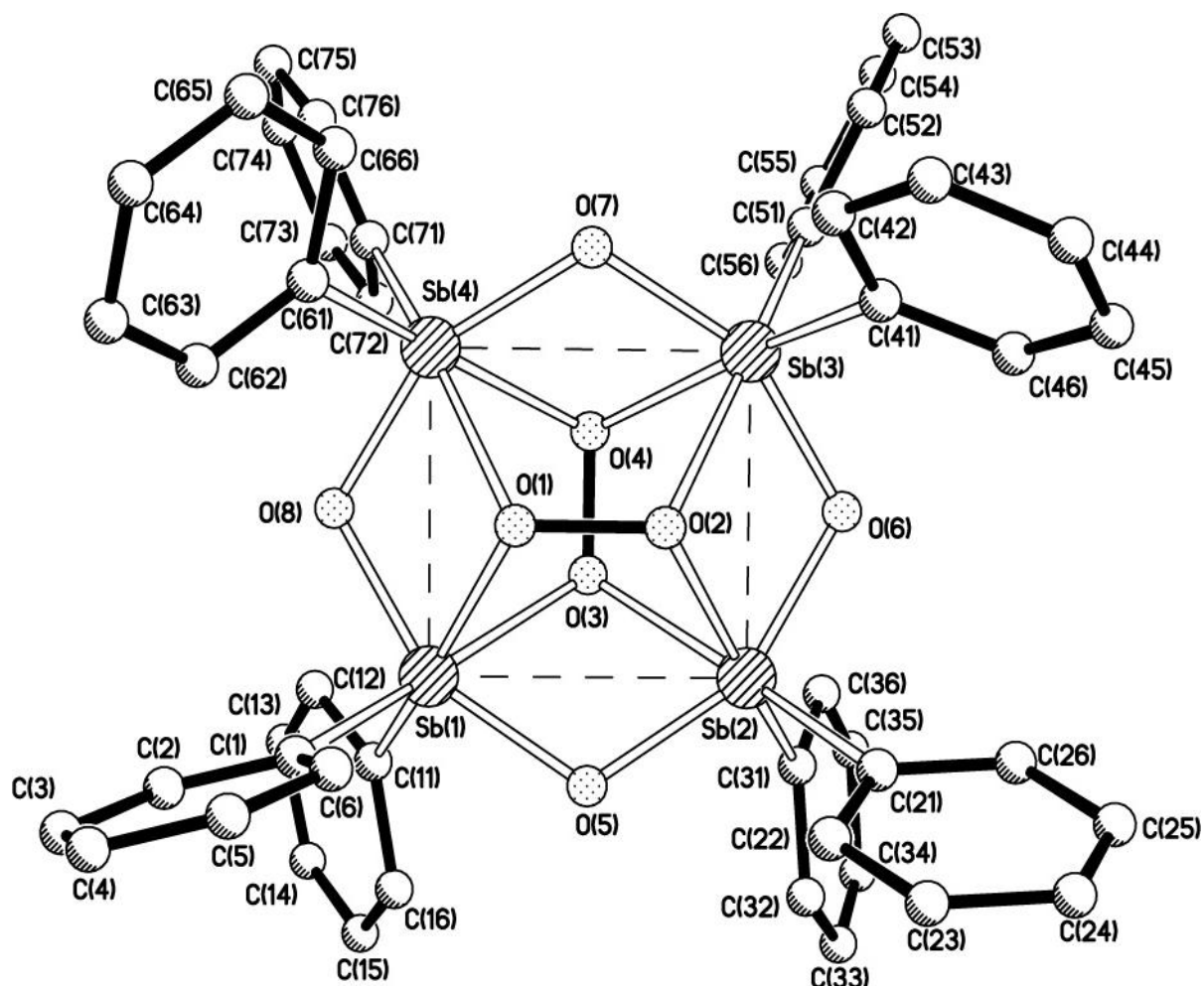
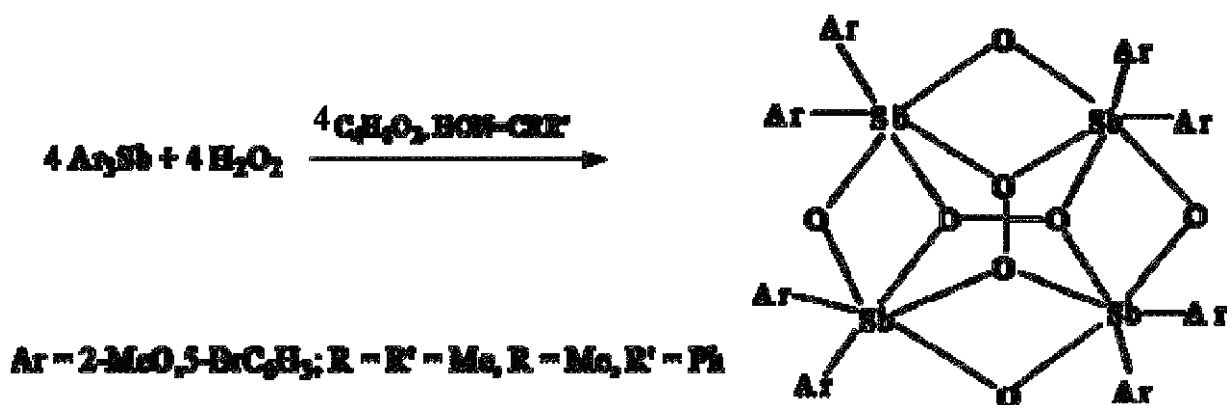


Рис. 10. Строение сурьмаорганического пероксида $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ тетра- μ -оксо-ди- μ -пероксо-октафенилтетрасурьмы

В соединении $(\text{Ph}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ интервал расстояний Sb–OO равен 2.202 и 2.249 Å, среднее значение 2.27 Å. Расстояния O–O в мостиковых пероксогруппах равны между собой (1.471(2) и 1.470(2) Å). Структурными единицами кристалла $(p\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ являются два сорта кристаллографически неэквивалентных тетраядерных молекул. В структуре $(p\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ связи Sb–OO несколько удли-

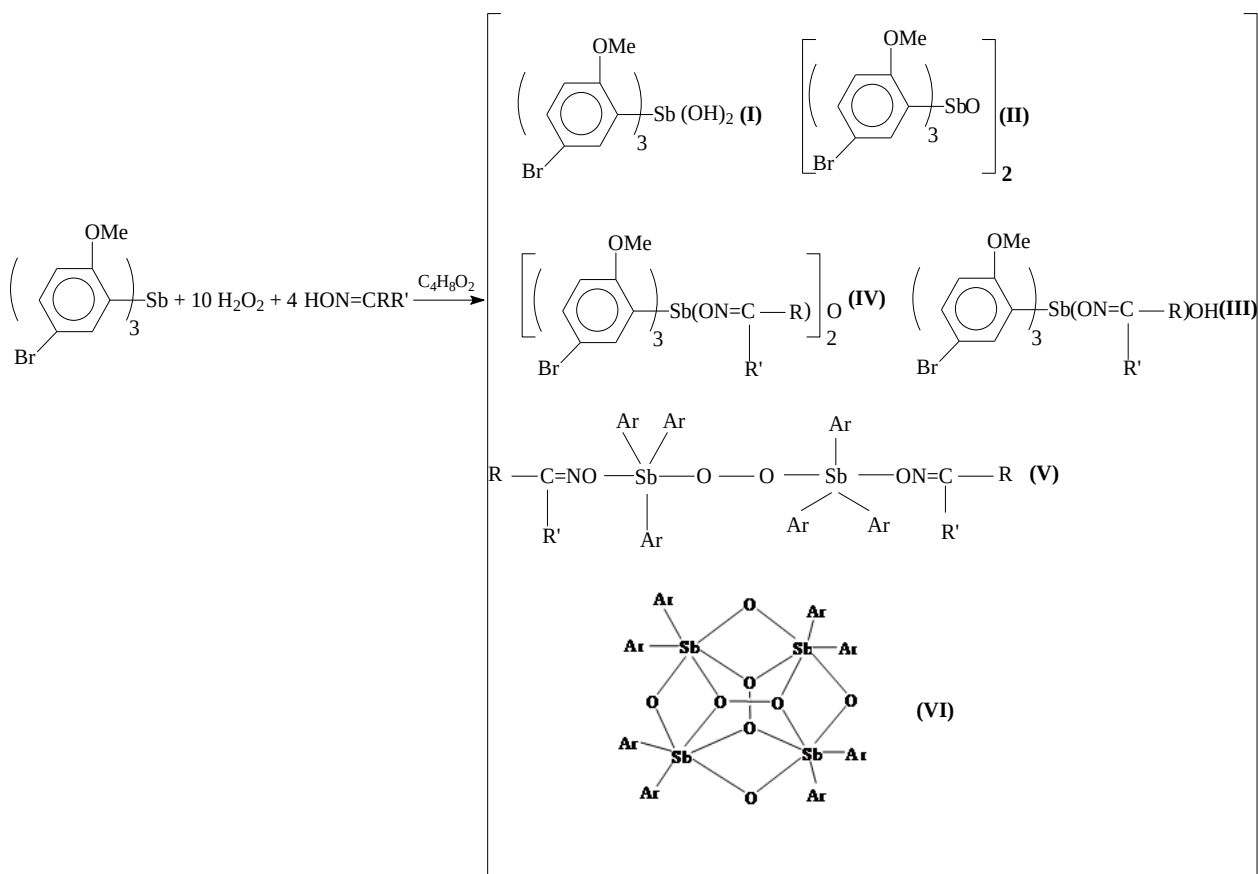
нены (средн. 2.239 Å), а расстояния O—O, наоборот, укорочены (1.459±0.014 Å) по сравнению с (Ph₂SbO)₄(O₂)₂.

При взаимодействии *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с кетоксимом при избытке пероксида водорода (мольное соотношение 4:4:10) в диоксане, были выделены неокрашенные высокоплавкие кристаллы сольватов сурьмаорганических дипероксидов [Sb₄(μ₂-O)₄(μ₄-O₂)₂(C₆H₃MeO-2,Br-5)₈], сольватированных с диоксаном [53, 54]:



Пероксиды представляют собой высокоплавкие бесцветные кристаллические вещества.

Образование сурьмаорганических дипероксидов [Sb₄(μ₂-O)₄(μ₄-O₂)₂(C₆H₃MeO-2,Br-5)₈] происходит, очевидно, следующим образом: на первой стадии пероксид водорода окисляет *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьму до дигидроксида *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (на схеме - I). Дигидроксид *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы взаимодействует с кислотой в соотношении 1:1, давая соединение несимметричного строения (III). В работе [55] описано фенильное соединение общей формулы Ar₃SbXY. Такое соединение является неустойчивым и превращается в продукт ангидридного строения. На следующем этапе авторы предполагают образование *μ*-пероксобисоксиматотрис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (V), которое под действием окислителя подвергается окислению и деструкции что, в конечном счете, приводит к образованию сурьмаорганического дипероксида.



Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в зависимости от природы оксима пероксид кристаллизуется из диоксана в виде сольватов различного состава $[\text{Sb}_4(\mu_2\text{-O})_4(\mu_4\text{-O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeO-2,Br-5})_8] \cdot 1.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ и $[\text{Sb}_4(\mu_2\text{-O})_4(\mu_4\text{-O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{MeO-2,Br-5})_8] \cdot 6\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ соответственно. При синтезе соединения сольвата с $1,5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ был использован ацетофеноноксим, $6 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ – ацетоксим. Автор работы [38] предполагает, что различное количество сольватированных молекул диоксана, определяется стерическими факторами и размерами молекул кетоксима, принимающих участие в реакциях. Кристаллографические параметры сольватов существенно различаются. Кристаллы соединения с $1,5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ принадлежат к триклинной сингонии, соединения с $6 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ – к ромбической сингонии. Атомы сурьмы в пероксидах, связанные мостиковыми атомами кислорода и пероксо-группами, имеют искаженную октаэдрическую координацию. Каждая пероксо-группа является тетрадентатной, координируясь одновременно на четыре атома сурьмы [53].

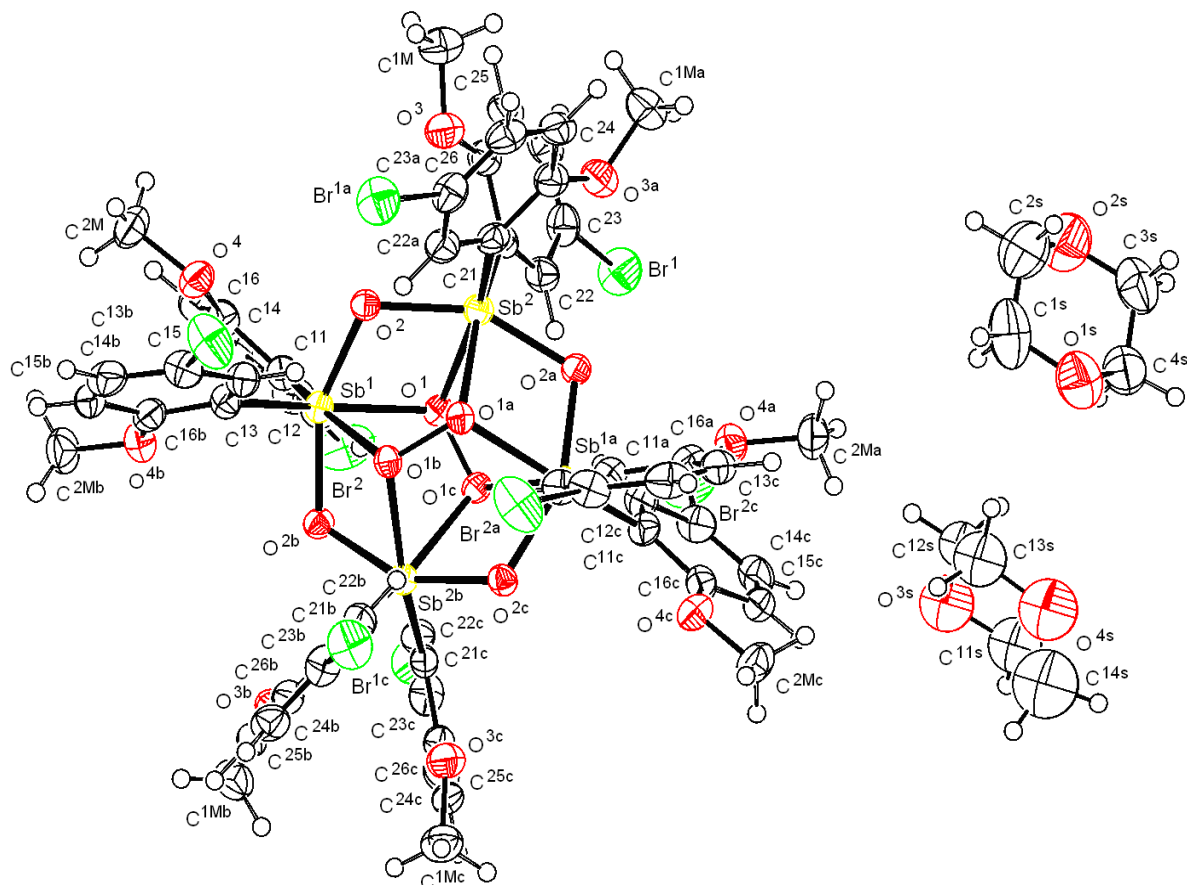
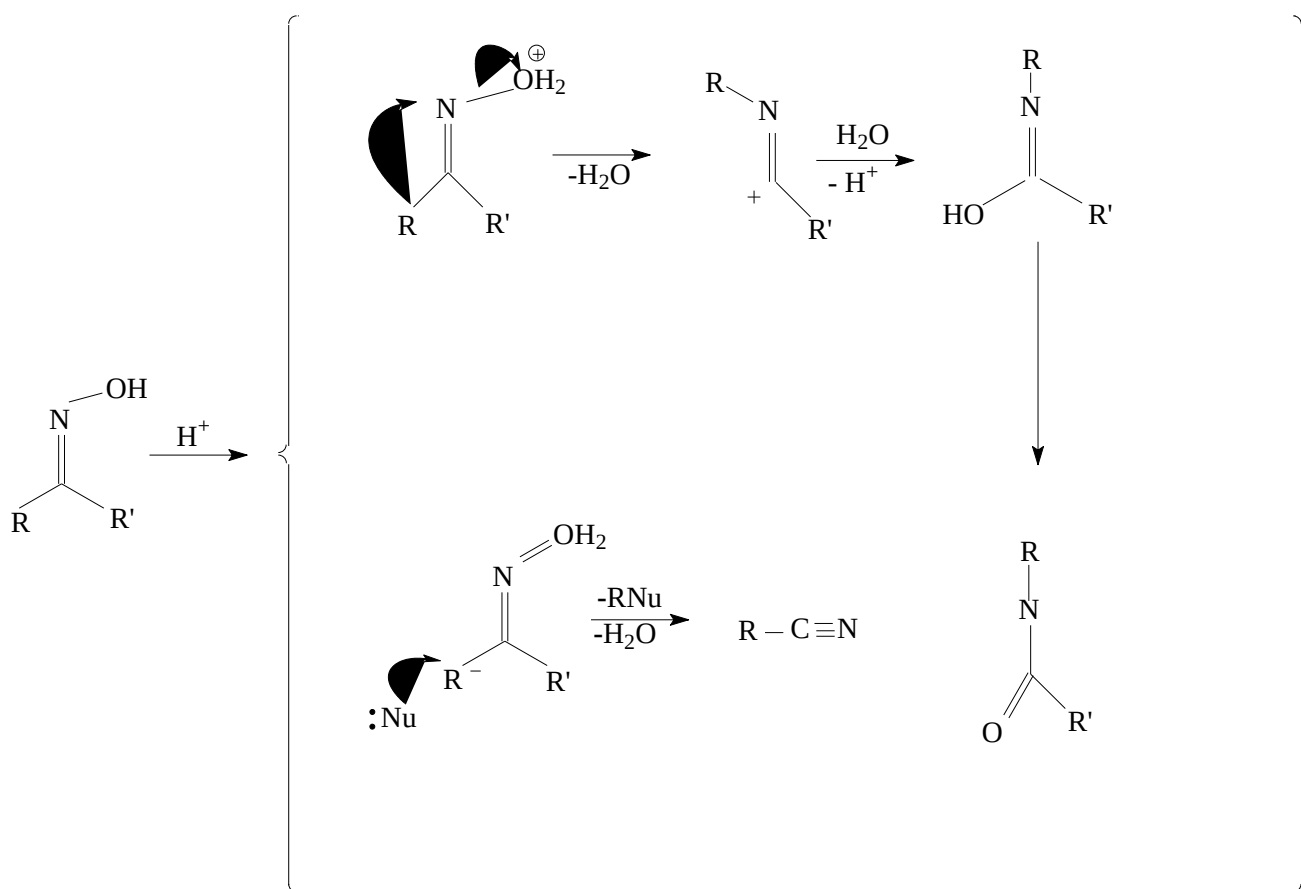


Рис. 11. Структура сольвата тетра- μ -оксо-ди- μ -пероксо-окта (2-метокси-5-бромфенил)тетрасурьмы с 6 молекулами диоксана

Диоксан, являясь биполярным апротонным растворителем с низким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2,2$), способен образовывать устойчивые донорно-акцепторные комплексы и способствует сольватации. Авторы предполагают, что в реакции окислительного присоединения помимо образования сурьмаорганического дипероксида происходит окисление кетоксима. В молекуле оксимов более основным является атом азота в оксимной группе. В кислой среде возможно протекание реакций, сопровождающихся протонированием по атому кислорода. Поэтому в молекуле возникает хорошая уходящая группа (молекула воды).

Хотя, катион, образующийся при отщеплении молекулы воды от протонированного оксима, и является формально винильным, он весьма устойчив.



В кислой среде происходит протонирование атома азота, тем самым происходит подавление донорной способности гидроксильной группы, т.е. начинает преобладать нуклеофильное присоединение по связи $C=N$. В результате проведенной реакции трудно было идентифицировать продукты окисления оксимов, так как они могут трансформироваться в амиды и нитропроизводные.

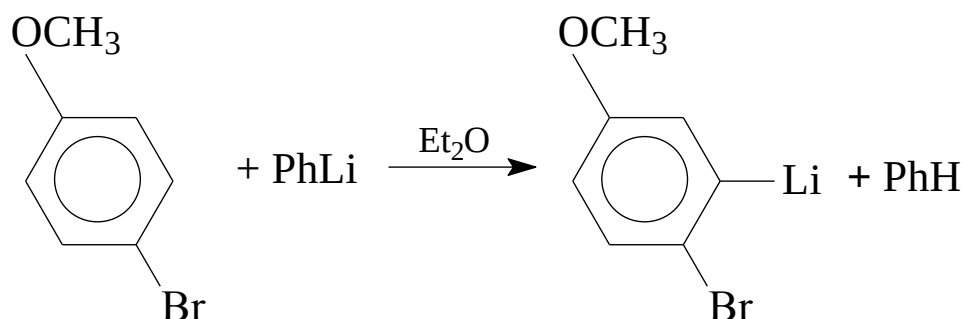
К особенностям реакционной способности *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы можно отнести ее взаимодействие с оксимами: с оксимами альдегидов при мольном соотношении исходных реагентов 1:2:1 реакция протекает с образованием диоксиматов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, тогда как с оксимами кетон подобные продукты реакции выделены не были.

Особенностью молекулярных структур производных *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы является наличие внутримолекуляр-

ных контактов центрального атома сурьмы с атомами кислорода метокси-групп арильных радикалов. Структурная организация в кристаллах обусловлена, как правило, водородными связями типа $N-O\cdots H-C$, $C=O\cdots H-C$, $C-Br\cdots H-C$ и т. п.

Впервые были синтезированы 2-метокси-5-бромфениллитий и *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьма [38].

2-Метокси-5-бромфениллитий получали литированием *пара*-броманизола фениллитием в растворе диэтилового эфира при комнатной температуре:

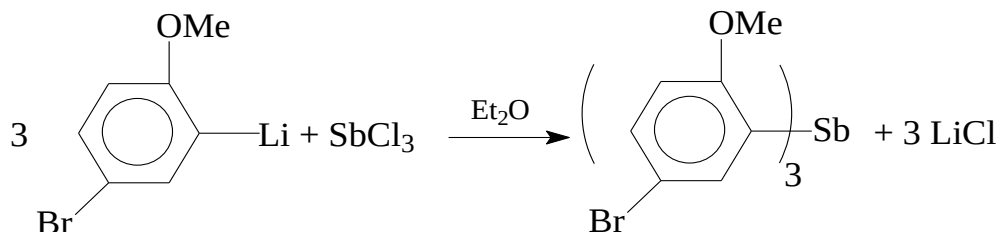


После смешивания эквимольных количеств исходных реагентов и непродолжительного кипячения реакционной смеси (30 минут) имело место практически количественное образование 2-метокси-5-бромфениллития. В фенильных производных, имеющих *п*-донорные заместители (метокси-группа) по отношению к фениллитию наблюдается образование промежуточного комплекса и *орто*-металлирование исходного арена через промежуточную координацию фениллития на атом кислорода метокси-группы.

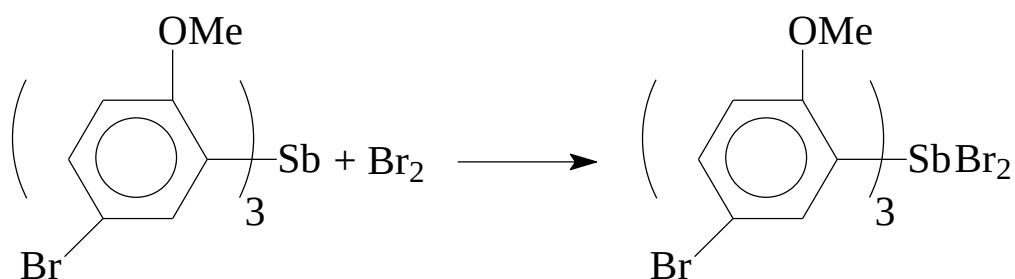
Фениллитий депротонирует ареновое кольцо в *орто*-положение относительно метоксигруппы с образованием 2-метокси-5-бромфениллития (3), как и в других подобных реакциях электрофильного замещения. Реакция *орто*-металлирования является региоселективной и протекает с высоким выходом металлоорганического продукта.

Образующийся 2-метокси,5-бромфениллитий вводили в реакцию с треххлористой сурьмой. После разложения водой избыточ-

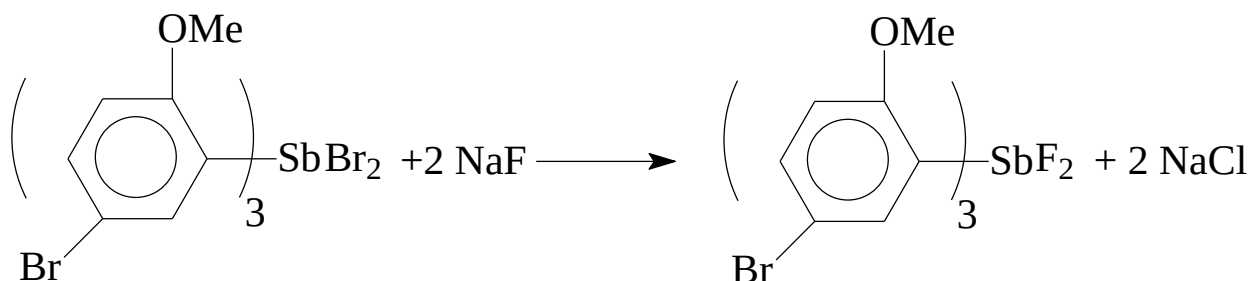
ного количества ариллития и удаления растворителя остаток перекристаллизовывали из бензола. Выход сольвата *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы с бензолом достигал 85%:



Установлено, что *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьма окисляется бромом в растворе хлороформа, при этом образуется дибромид *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы.



Дибромид *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы при действии фторида натрия в водно-ацетоновом растворе превращается в дифторид *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы:



По данным рентгеноструктурного анализа полиэдр атома сурьмы в структуре *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы представляет собой тригональную пирамиду. В аксиальных положениях располагаются атомы кислорода метокси-групп, в экваториальной – плоскости арильных колец.

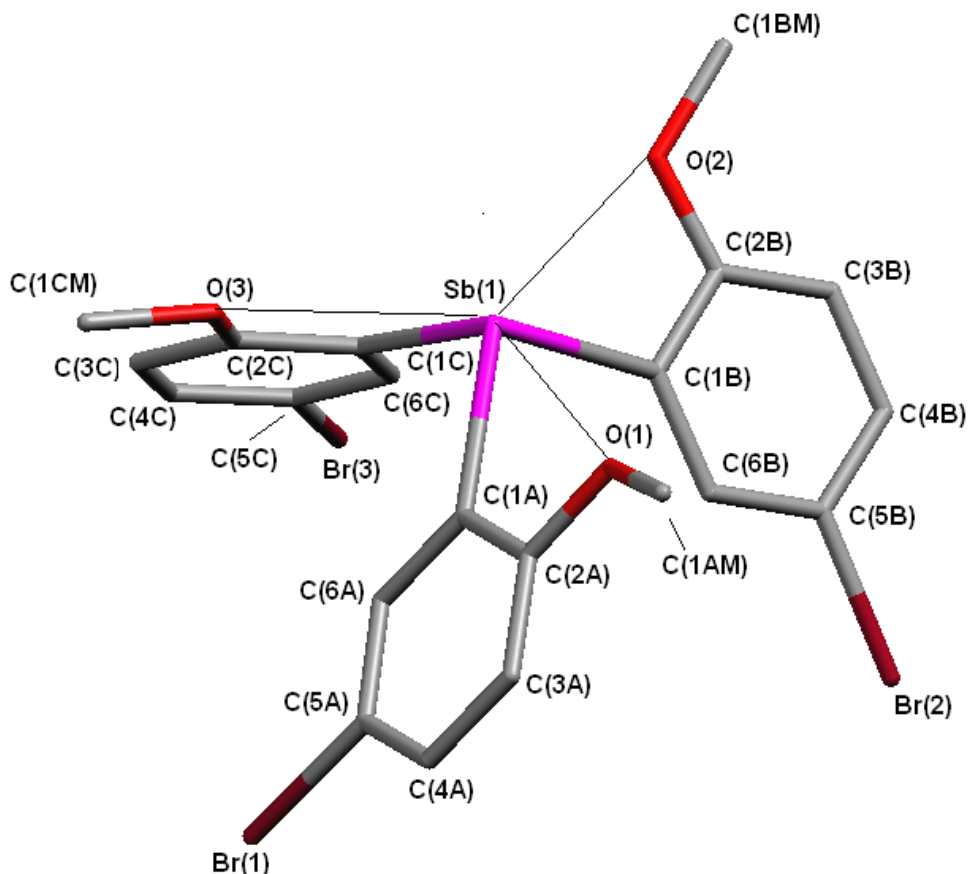


Рис. 12. Строение молекулы *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы

Длины связей Sb–C равны 2.1603(15) Å, 2.1631(15) Å и 2.1569(16) Å (Приложение, табл. 10). Величины валентных углов CSbC составляют 92.19(6)°, 94.23(6)° и 94.52(6)°. Атомы кислорода метокси-групп координированы на атом сурьмы. Внутримолекулярные расстояния Sb⋯O равны 2.985(1) Å, 3.051(1) Å и 3.052(1) Å, что составляет 81-82 % от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3.7 Å) [68].

Очевидно, что наличие внутримолекулярных контактов вызывает уменьшение валентных углов CSbC в молекуле *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, значения которых составляют

92.19(6)°, 94.23(6)° и 94.52(6)°, по сравнению с идеальным значением.

За счет межмолекулярных контактов $\text{Sb}\cdots\text{Br}$ (3.742(2) Å (сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и брома 4.1 Å) молекулы *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы сшиваются в полимерные цепи.

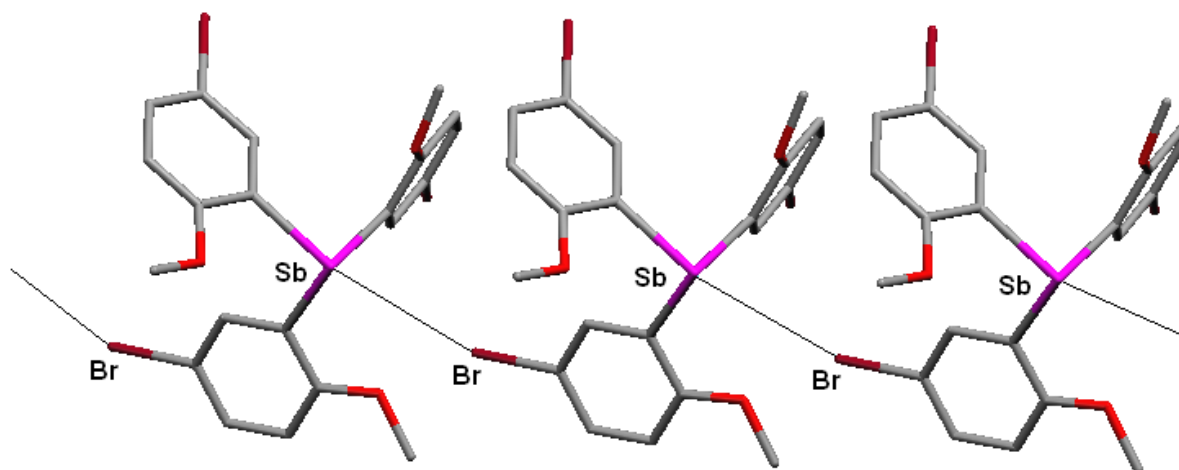
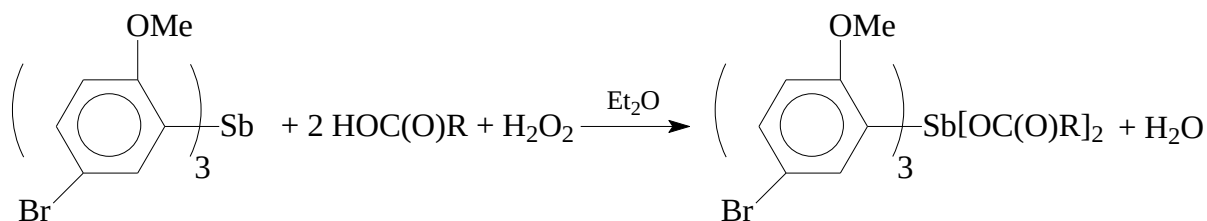


Рис. 13. Строение полимерной цепи *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы в кристалле

Таким образом, введение потенциальных координирующих центров в ароматические кольца в молекулах 2-метокси,5-бромфениллития и *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы обуславливает искажение его координационного полиэдра по сравнению с молекулами, в которых внутри- и межмолекулярные контакты отсутствуют, а так же повышение координационного числа центрального атома сурьмы в молекуле *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы.

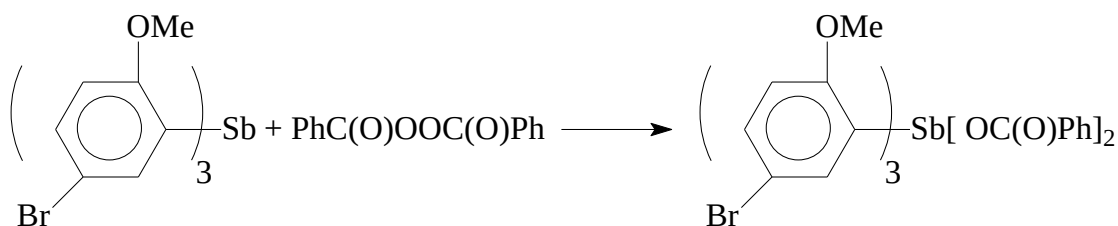
По реакциям окислительного присоединения *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмой с карбоновыми кислотами в присутствии пероксида водорода [56-58] были получены диацилаты *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы:



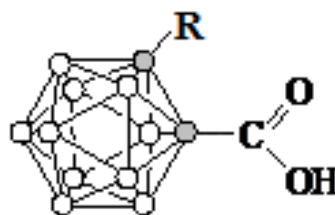
R = *cyclo*-C₃H₄, CH₂C₆H₄NO₂-4, C₆H₄OMe-2, C₆H₄NO₂-2, C₆H₅, C₆H₄Me-2, C₆H₄Me-4, (CH₂)₂COOH, CH=Ph, C₆Cl₄COOH

В качестве карбоновых кислот были использованы бензойные кислоты с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями, коричная, тетрахлорофталева, янтарная и *цикло*-пропанкарбоновая кислоты.

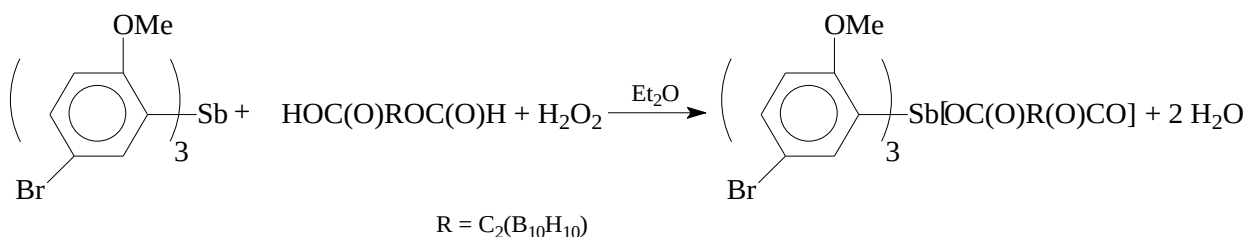
Дибензоат *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с выходом 98% синтезировали из *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы и пероксида бензоила в растворе бензола.



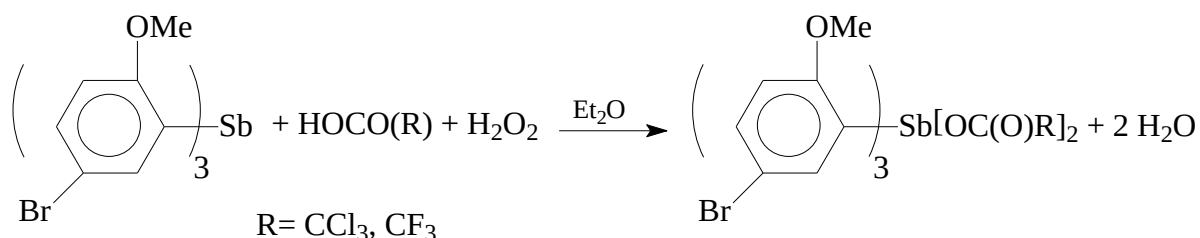
Были исследованы реакции *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы с карборанилкарбоновыми кислотами, имеющими объемный радикал при карбоксильной группе:



Установлено, что взаимодействие этих соединений протекает с образованием дикарбоксилатов *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы:



Были исследованы реакции *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с галогензамещенными карбоновыми кислотами такими как трихлоруксусная и трифторуксусная в присутствии пероксида водорода, и показано, что продуктом реакции являлся диацилат реакции *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы :



Синтезированные диацилаты *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы хорошо растворяются в ароматических растворителях при нагревании, являются кристаллическими неокрашенными веществами, соединение *бис*(2-метилбензоата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы имеет кремовую окраску, соединение *бис*(2-нитробензоата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы – желтую.

Выходы и температуры плавления диацилатов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы приведены в таблице 7.

Таблица 7

Температуры плавления и выходы диацилатов
трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы

Соединение	Т _{пл} , °С	Выход, %
1	2	3
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)cyclo-C ₃ H ₆] ₂	220	91
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ -4] ₂	164 _{разл}	99
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-2] ₂	203	81
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ NO ₂ -2] ₂	242	96
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₅] ₂	201	90

Продолжение табл. 7

1	2	3
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₆ H ₄ Me-4] ₂	183	98
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)(CH ₂) ₂ COOH] ₂	258	95
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)CH=CHPh] ₂	239	65
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₆ Cl ₄ COOH] ₂	203	74
(2-MeO,5-Br-C ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₂ (B ₁₀ H ₁₀)Me] ₂	175	75
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₂ (B ₁₀ H ₁₀)Ph] ₂	176 _{разл}	98
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)C ₂ (B ₁₀ H ₁₀)(O)CO]	172	59
(2-MeO,5- BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)CCl ₃] ₂	270 _{разл}	98
(2-MeO,5- BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC(O)CF ₃] ₂	211 _{разл}	99

Рентгеноструктурный анализ был выполнен для *бис*(циклопропанкарбоксилата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы и *бис*(2-нитробензоата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы.

По данным рентгеноструктурного анализа координационный полиэдр центрального атома сурьмы в соединениях *бис*(2-нитробензоата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [56], *бис*(циклопропанкарбоксилата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [57], *бис*(2-нитробензоата) трифенилсурьмы [36] представляет собой искаженную тригональную бипирамиду.

Таблица 8

Основные геометрические параметры молекул диацилатов
трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы (2-MeO,5-BrC₆H₃)₃Sb[OC(O)R]₂

R	φ CSbC, град	φ OSbO, град	d Sb—C, Å	d Sb—O, Å	d C—O C=O Å	d Sb···O=C Å
<i>cyclo</i> -C ₃ H ₆	115.1(2) 120.8(2) 124.1(2)	173.59(2)	2.133(6) 2.133(5) 2.127(5)	2.079(4) 2.125(4)	<u>1.326(8)</u> 1.225(8) <u>1.321(9)</u> 1.211(9)	3.076 2.953
C ₆ H ₄ NO ₂ -2	109.23(2) 122.04(2) 128.31(2)	177.92(1)	2.098(4) 2.113(4) 2.101(4)	2.125(3) 2.095(3)	<u>1.310(5)</u> 1.215(5) <u>1.443(5)</u> 1.361(5)	3.117 3.039

Поскольку в обеих молекулах во всех пяти лигандах, окружающих атом сурьмы, присутствуют *n*-донорные заместители, представляет интерес установить, как реализуется возможность невалентных внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

Наряду с внутримолекулярными взаимодействиями $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$, в молекулах диацилатов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы имеют место контакты $\text{Sb} \cdots \text{OMe}$ (расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}(5,6,7)$ равны 3.192, 3.205, 3.067 Å и расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}(1,2,3)$ равны 2.992, 3.103, 3.175 Å, что существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов 3.70 Å). Аналогичная внутримолекулярная координация метокси-групп наблюдается в молекуле *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы ($\text{Sb} \cdots \text{O}$ 2.985, 3.051, 3.052 Å) [58].

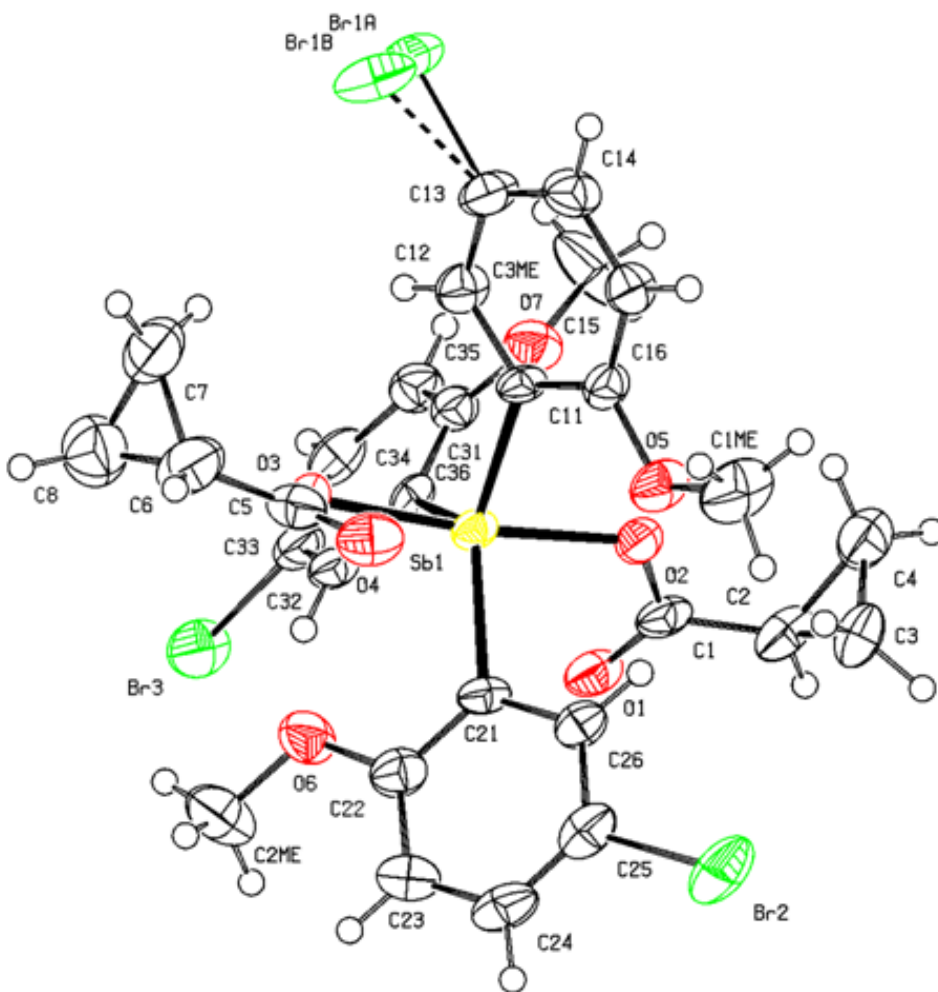


Рис. 14. Строение молекулы *бис(цикло-пропанкарбоксилата) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы*

Плоскости арильных колец молекулы *бис(циклопропанкарбоксилата) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы* имеют относительно экваториальной плоскости не «пропеллерную» конформацию, которая является наиболее энергетически выгодной, а расположены таким образом, что торсионные углы $O(2)SbC(11)C(12)$, $O(2)SbC(21)C(22)$, $O(2)SbC(31)C(32)$ равны 125.62 , 137.97 , 121.92° (Приложение, табл.) соответственно, при этом метокси-группа арильных заместителей $C(11)–C(16)$ и $C(31)–C(36)$ ориентированы в сторону атома $O(2)$, а лиганда $C(21)–C(26)$ – в сторону атома $O(3)$. Аксиальный угол $O(2)SbO(3)$ равен $173.59(17)^\circ$, валентные углы в экваториальной плоскости $CSbC$ составляют $115.1(2)$, $120.8(2)$, $124.1(2)^\circ$ (сумма 360°). Атомы углерода арильных лигандов и атом сурьмы лежат практически в одной плоскости. Углы между аксиальными и экваториальными связями $O(2,3)SbC(11,21,31)$ мало отличаются от теоретического значения 90° ($84.9(2)$ – $96.1(2)^\circ$).

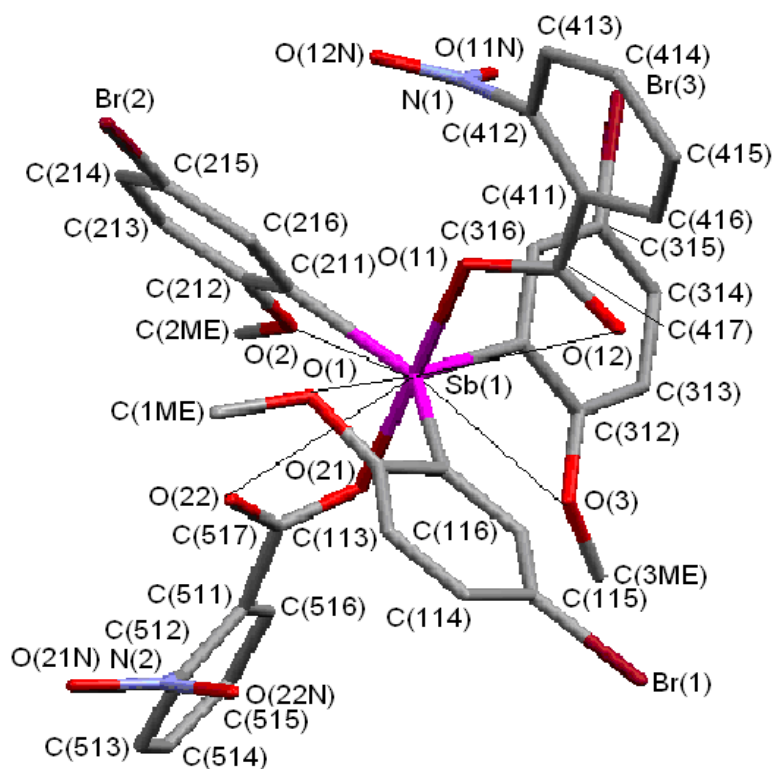


Рис. 15. Строение *бис(2-нитробензоата) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы*

Величины торсионных углов в молекуле *бис*(2-нитробензоата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы значительно отличаются от аналогичных характеристик молекулы *бис*(циклопропанкарбоксилата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы и составляют $O(11)SbC(111)C(112)$, $O(11)SbC(211)C(212)$, $O(11)SbC(311)C(312)$ 72.75, 138.34, 136.26° соответственно.

Величина аксиального угла *бис*(2-нитробензоата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы $O(11)SbO(21)$ составляет 177.92(11)°, валентные углы в экваториальной плоскости составляют 109.23(16), 122.04(16), 128.31(16)° (сумма 359.58°). Атомы углерода арильных лигандов лежат практически в одной плоскости, из которой атом сурьмы выходит на 0.11 Å в сторону атома O(21).

Разница в величинах аксиальных углов может быть объяснена стерическими факторами и введением объемных групп в состав карбоксилатных заместителей, таких как нитрогруппа.

Длины связей Sb–C в обоих случаях совпадают в пределах ошибки эксперимента. Расстояния Sb–O для *бис*(циклопропанкарбоксилата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы составляют 2.079(4), 2.125(4) Å, и для молекулы *бис*(2-нитробензоата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы 2.095(3) Å, 2.125(3) Å, первая из которых короче экваториальных связей Sb–C. В дикарбоксилатах триарилсурьмы интервал изменения средних значений длин связей Sb–O равен 2.105–2.156 Å.

Карбоксилатные лиганды в молекуле *бис*(2-нитробензолкарбоксилата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы координируются на атом сурьмы, как и в других дикарбоксилатах триарилсурьмы, асимметрично: расстояния $Sb \cdots O(1,4)$ составляют 3.076, 2.953 Å (средние значения подобных расстояний в дикарбоксилатах триарилсурьмы 2.664–3.219 Å). Двугранный угол между плоскостями карбоксильных групп имеет необычно большое значение 122 °, в результате чего карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов: атом O(1) напротив угла C(21)SbC(31), атом O(4) напротив угла C(11)SbC(21),

в результате чего углы CSbC в экваториальной плоскости изменяются в обычном для соединений общей формулы Ar_3SbX_2 интервале ($120 \pm 10^\circ$).

Следует отметить, что подобная необычная ориентация карбоксилатных групп наблюдается в молекулах *бис*(трифторацетата) трифенилсурьмы, *бис*(2-гидроксибензоата) трифенилсурьмы, *бис*(3-ниацната) трифенилсурьмы, где значения экваториальных углов имеют также небольшой разброс.

Наряду с внутримолекулярными взаимодействиями $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$, в молекулах диацилатов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы имеют место контакты $\text{Sb} \cdots \text{OMe}$ (расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}(5,6,7)$ равны 3.192, 3.205, 3.067 Å в молекуле *бис*(2-нитробензолкарбоксилата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы и расстояния $\text{Sb} \cdots \text{O}(1,2,3)$ равны 2.992, 3.103, 3.175 Å, что существенно короче суммы вандер-ваальсовых радиусов 3.70 Å). Аналогичная внутримолекулярная координация метокси-групп наблюдается в молекуле *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы ($\text{Sb} \cdots \text{O}$ 2.985, 3.051, 3.052 Å).

В карбоксилатных лигандах молекулы *бис*(2-нитробензолкарбоксилата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы углы между плоскостями $[\text{C}_3]$ и карбокси-групп составляют 92 и 95° , при этом карбонильные группы и циклы расположены в *транс*-положении относительно ординарной связи C–C.

В карбоксилатных заместителях молекулы *бис*(2-нитробензоата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы плоскости нитро- и карбокси-групп не копланарны с плоскостью ароматического кольца: углы между плоскостью кольца C(511)–C(516) и плоскостями N(2)O(22)N(21), C(517)O(21)O(22) составляют 58 и 31° соответственно; в другом карбоксилатном заместителе аналогичные двугранные углы равны 52 и 28° . Карбоксилатные заместители имеют различную конформацию: в лиганде C(411)–C(416) нитро- и карбонильная группа находятся относительно связи C(411)–C(417) в *транс*-положении, в заместителе C(511)–C(516) эти группы относительно связи C(511)–C(517) имеют *цис*-

ориентацию. Структурная организация в кристалле обусловлена слабыми водородными связями N–O $\cdots$ H–C (2.62 Å), C=O $\cdots$ H–C (2.24-2.60 Å), C–Br $\cdots$ H–C (3.00-3.52 Å), C=O $\cdots$ H–C (2.34-2.40 Å) и C–Br $\cdots$ H–C (3.02 Å) и π - π -взаимодействиями между параллельными ароматическими кольцами. Атомы кислорода метокси-групп в межмолекулярных взаимодействиях не участвуют.

Для того чтобы показать влияние введения потенциальных координирующих центров в ароматические заместители на координационных полиэдр атома сурьмы нами был проведен сравнительный анализ кристаллической структуры бис(циклопропанкарбоксилата) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы и бис(циклопропанкарбоксилата) трифенилсурьмы.

Таблица 9

Основные геометрические параметры молекул бис(циклопропанкарбоксилата) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы и бис(циклопропанкарбоксилата) трифенилсурьмы Ar₃Sb[OC(O)cyclo-C₃H₆]₂

Ar	φ CSbC, град	φ OSbO, град	d Sb–C, Å	d Sb–O, Å	$\frac{D}{C=O}$ Å	$\frac{D}{Sb\cdots O(C)}$ Å
2- MeO,5- BrC ₆ H ₃	115.1(2) 120.8(2) 124.1(2)	173.59(2)	2.133(6) 2.133(5) 2.127(5)	2.079(4) 2.125(4)	<u>1.326(8)</u> 1.225(8) <u>1.321(9)</u> 1.211(9)	3.076 2.953
Ph	104.44(6) 106.38(5) 149.18(6)	176.46(4)	2.1258(2) 2.1241(2) 2.1232(1)	2.1315(1) 2.1228(1)	<u>1.3094(2)</u> 1.2425(2) <u>1.3126(2)</u>	2.680 2.785

При введении в ароматические заместители координирующих центров таких, как атом кислорода метокси-групп, наблюдается относительное удлинение связи Sb–C, по сравнению с фенильными производными сурьмы (V) и значительное уменьшение величины угла OSbO, сопровождаемое укорочением связей Sb–O. Углы в экваториальной плоскости менее искажены при введении координирующих центров в арильный заместитель.

Были проанализированы ИК-спектры синтезированных дикарбоксилатов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы и исходных карбоновых кислот. Установлено, что положение полосы поглощения карбонильной группы в дикарбоксилатах *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы смещены в длинноволновую область по сравнению с полосами поглощения соответствующих кислот. Это согласуется с наличием внутримолекулярных контактов $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$, приводящих к удлинению связей $\text{C}=\text{O}$.

Таблица 10

*Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ в дикарбоксилатах *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы и карбоновых кислотах*

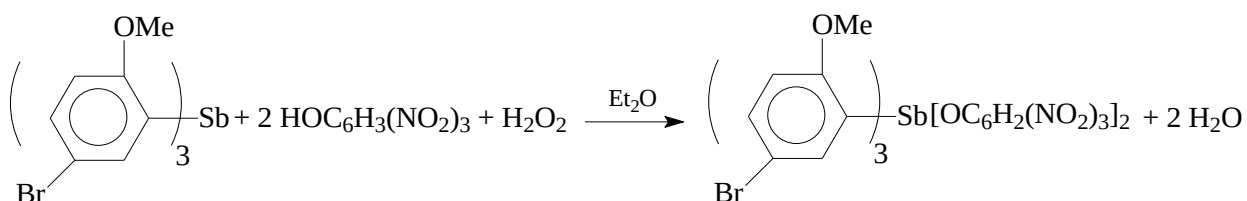
Соединение	ν , см^{-1}
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1705
$(2\text{-MeO}, 5\text{-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}]_2$	1662
2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1666, 1690
$(2\text{-MeO}, 5\text{-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2}]_2$	1632, 1656
2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1684
$(2\text{-MeO}, 5\text{-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-2}]_2$	1663
$\text{MeC}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1725
$(2\text{-MeO}, 5\text{-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{Me}]_2$	1670
$\text{PhC}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1726
$(2\text{-MeO}, 5\text{-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{Ph}]_2$	1685
$\text{HOC}(\text{O})\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1720, 1750
$(2\text{-MeO}, 5\text{-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})(\text{O})\text{CO}]$	1670

Наиболее заметное смещение карбонильной частоты наблюдается в ИК-спектрах производных карборанилкарбоновых кислот.

В ИК-спектрах 2-нитробензойной и 4-нитрофенилуксусной кислот присутствуют характеристические полосы поглощения групп NO_2 (862, 1291, 1365, 1534 см^{-1} и 853, 1252, 1346, 1515 см^{-1} соответственно). В ИК-спектрах *бис*(2-нитробензоата) и *бис*(4-нитрофенилацетата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы положение этих полос не изменяется.

В спектрах производных карборанилкарбоновых кислот наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 2580-2590 см⁻¹, характерные и для спектров указанных кислот.

Взаимодействие *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с фенолом в присутствии пероксида водорода протекает по обычной схеме: основным продуктом является диароксид *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы:



В таблице 11 содержится информация о температурах плавления и выходах диароксидов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы.

Таблица 11

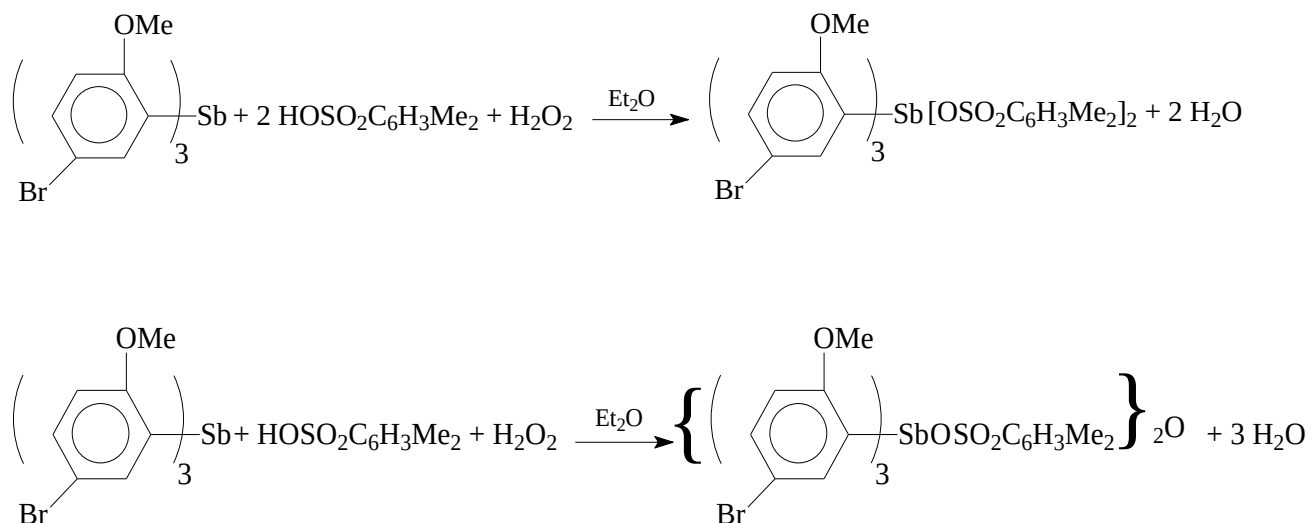
Температуры плавления и выходы диароксидов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы

Соединение	Т _{пл} , °С	Выход, %
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ -2,4,6] ₂	240	40
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -2,6] ₂	168 _{разл.}	93
(2-MeO,5-BrC ₆ H ₃) ₃ Sb[OC ₆ H ₂ Br ₃ -2,4,6] ₂	164	93

Бис(2,4,6-тринитрофенолят) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы представляет собой мелкокристаллический порошок лимонно-желтого цвета, который плавится при 240 °С и плохо растворяется в органических растворителях, в отличие от других бесцветных диароксидов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы.

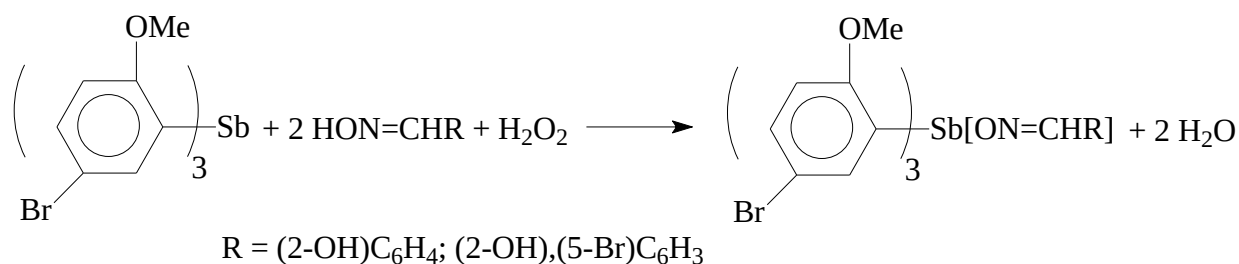
Взаимодействие *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с 2,4-диметил-бензолсульфоновой кислотой в зависимости от соотношения реагентов (1:2:1 или 1:1:1) приводит к образованию *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы

или μ -оксобис[(2,4-диметилбензолсульфонато)трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы]:



В ИК-спектрах соединений диаренсульфонатов и μ -оксобис[(аренсульфонато) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы] присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 1282, 1140, 1012 см^{-1} , что соответствует полосам поглощения колебаний связи SO_2 . ИК-спектры соединений диаренсульфонатов и μ -оксобис[(аренсульфонато) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы] похожи и отличаются лишь полосой поглощения в области 810-680 см^{-1} , которая отвечает ассиметричным колебаниям фрагмента Sb-O-Sb .

По реакции трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с салицилальдоксимом и 2-гидрокси-5-бромбензальдоксимом, содержащими две функциональные группы, в присутствии пероксида водорода в мольном соотношении 1:2:1 были синтезированы соответствующие диоксиматы трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [38, 58]:

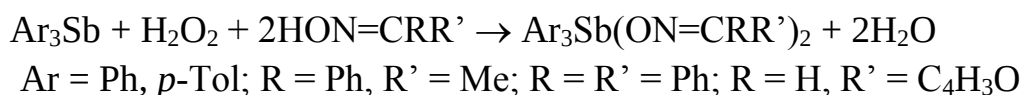


Выход *бис*(2-гидроксибензальоксимата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, который представляет собой светло желтые кристаллы с температурой плавления 157 °С, составил 62 %.

Бис(2-гидрокси,5-бромбензальоксимат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы, выделенный из реакции с практически количественным выходом ($T_{пл} = 140$ °С), хорошо растворялся в бензоле, эфире, толуоле.

Показано, что кетоксимы в реакциях окислительного присоединения не образуют диоксиматы *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы.

Впервые одностадийный метод синтеза диоксиматов триарилсурьмы по реакции окислительного присоединения был применен авторами [59, 60]. В качестве окисляющего агента использовался водный раствор пероксида водорода, как более доступный и недорогой. Реакции проводили в растворе эфира при комнатной температуре в течение 12-24 часов при соотношении триарилсурьмы, пероксида водорода и оксима 1:1:2 (мольн.), в результате взаимодействия образовывались диоксиматы триарилсурьмы:



Реакция с 2-гидрокси,5-бромбензальоксимом, содержащим две функциональные группы, в которых подвижность атомов водорода различна, приводила к синтезу *бис*(2-гидрокси,5-бромбензальоксимата) трифенилсурьмы [61].

Установлено, что получить диоксиматы триарилсурьмы с высоким выходом по реакции окислительного присоединения удается не всегда [62]. Так, при использовании оксима бензофенона наряду с *бис*(бензофеноноксиматом) трифенилсурьмы (72 %, $T_{пл} = 117$ °С) или *бис*(бензофеноноксиматом) три-*n*-толилсурьмы (21 %, $T_{пл} = 107$ °С), образуются соединения ангидридного строения: μ -оксобис-[(бензофеноноксимато)трифенилсурьма] (26 %, $T_{пл} = 140$ °С) или μ -оксобис-[(бензофеноноксимато)три-*n*-толилсурьма] (30

%, $T_{пл} = 142\text{ }^{\circ}\text{C}$). Подобный результат получается и при взаимодействии трифенилсурьмы, пероксида водорода и фурфуральоксима: наряду с *бис*(фурфуральоксиматом) трифенилсурьмы ($T_{пл} = 138\text{ }^{\circ}\text{C}$), образуется μ -оксобис[(фурфуральоксимато)-трифенилсурьма] ($T_{пл} = 172\text{ }^{\circ}\text{C}$). Следует отметить, что выход μ -оксобис[(фурфуральоксимато)трифенилсурьмы] значительно превышал выход *бис*(фурфуральоксимата) трифенилсурьмы и иногда приближался к 100 %. Диоксиматы триарилсурьмы и μ -оксобис[(оксимато)триарилсурьму] разделяли, используя их различную растворимость в органических растворителях.

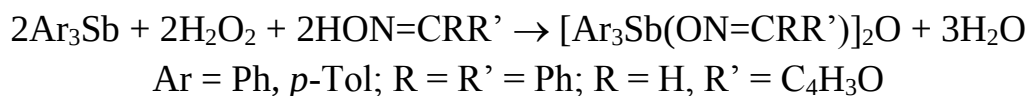
Бис(циклогексаноноксимат) трифенилсурьмы получить окислительным методом не удалось. Из реакции выделяли высокоплавкое вещество неуставленного строения (не плавилось при температуре выше $280\text{ }^{\circ}\text{C}$), исходный оксим циклогексанона и небольшое количество трифенилсурьмы.

Таким образом, при использовании в качестве водородсодержащего реагента кето- или альдоксима в реакциях триарилсурьмы с пероксидом водорода появляется конкурирующее направление реакции, приводящее к синтезу соединений типа $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$ наряду с производными Ar_3SbX_2 .

Следует отметить, что авторы работы [63], используя для синтеза диоксиматов трифенил- и триметилсурьмы в качестве окисляющего агента *трет*-бутилгидропероксид ($\text{R}_3\text{Sb}: t\text{-BuOOH}:\text{HON}=\text{CR}'\text{R}'' = 1:1:2$, гексан), получали целевой продукт с выходами 87-96 % и не наблюдали образования μ -оксобис[(оксимато)триорганилсурьмы].

При взаимодействии триарилсурьмы, пероксида водорода и оксима при соотношении исходных реагентов (1:1:1 мольн.) имело место образование только одного сурьмаорганического продукта, содержащего оксиматную группу –

μ -оксобис[(оксимато)триарилсурьмы] с выходом 60-87 % [64]:

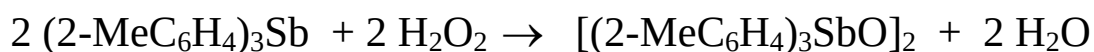


Кроме основного продукта, в реакции получались высокоплавкие оксиды органилсурьмы (V) в небольших количествах. При прибавлении к μ -оксобис[(фурфуральоксимато)трифенилсурьме] пероксида водорода не происходило дальнейшего окисления соединения.

Исследованы реакции окисления три-*o*-толилсурьмы и установлены кристаллические и молекулярные структуры полученных соединений: бис[μ -оксо-три-*o*-толилсурьмы], μ -оксобис[2-гидрокси-5-бромбензальоксиматотри-*o*-толилсурьмы] и μ -оксобис[фурфуральоксиматотри-*o*-толилсурьмы] [65].

Реакцию три-*o*-толилсурьмы с пероксидом водорода авторы работы [65] проводили в диэтиловом эфире при комнатной температуре и показали, что данная реакция приводит к образованию продукта с температурой плавления 216 °C.

эфир, 18 °C



В ИК-спектре соединения бис[μ -оксо-три-*o*-толилсурьмы] отсутствует характерное поглощение в области между 3000 и 4000 см⁻¹, что исключает наличие в молекуле OH-групп [75]. При этом наблюдается поглощение в интервале 500-690 см⁻¹, которое обусловлено валентными колебаниями связей Sb–O. В спектре синтезированного нами соединения обнаружены полосы поглощения при 655, 636 и 471 см⁻¹. (В спектре димерного оксида [2,5-(Me)₂C₆H₃]₃SbO]₂ наблюдали поглощение при 658, 629, 475 см⁻¹ [65]). Таким образом, пероксид водорода окисляет три-*o*-толилсурьму с образованием оксида димерного строения бис[μ -оксо-три-*o*-толилсурьмы].

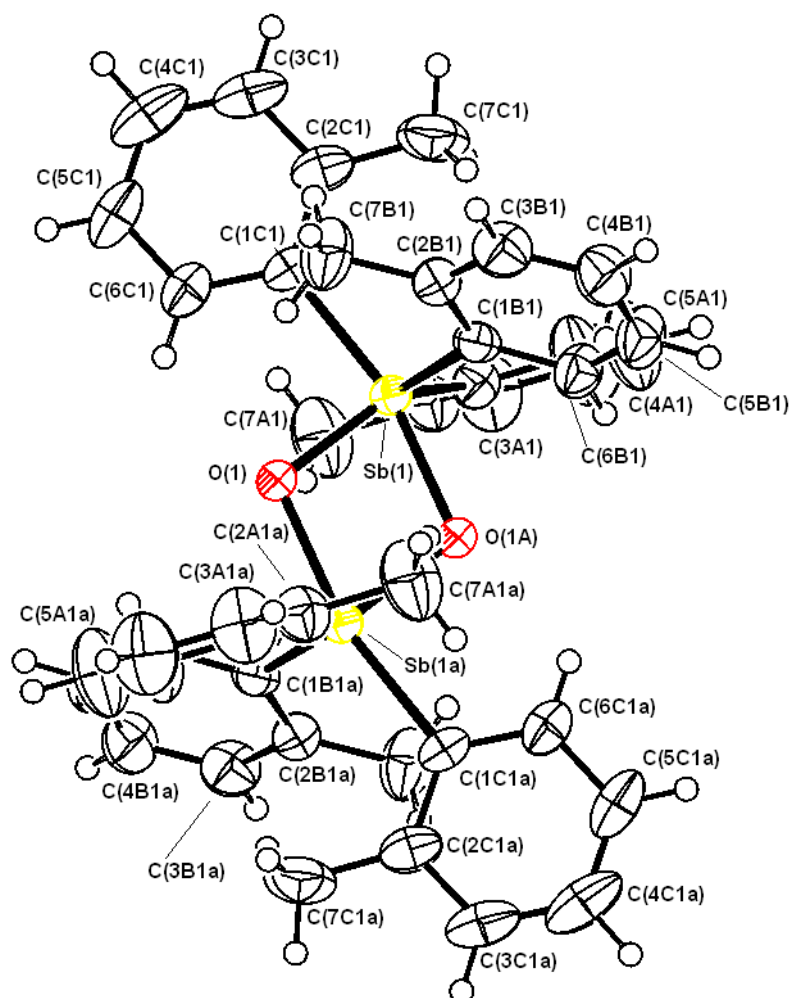


Рис. 16. Строение *бис* [μ -оксо-три-*о*-толилсурьмы]

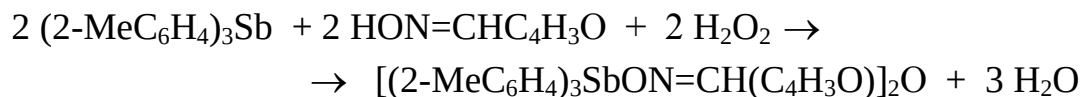
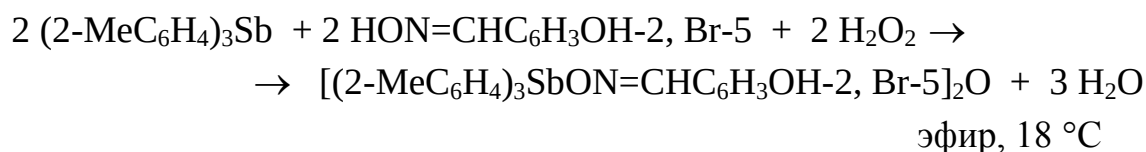
По данным РСА, в кристалле димерного оксида *бис*[μ -оксо-три-*о*-толилсурьмы] присутствуют два типа кристаллографически независимых centrosymmetric молекул (А, Б). Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. В экваториальной плоскости располагаются два атома углерода арильных заместителей и μ_2 -мостиковый атом кислорода, в аксиальных положениях находятся другой μ_2 -мостиковый атом кислорода и атом углерода. Сумма углов OSbC и CSbC в экваториальной плоскости составляет $356.4(1)^\circ$ (А) ($357.8(1)^\circ$ Б). Аксиальный угол OSbC равен $165.0(3)^\circ$ (А) (163.55° Б). Циклический фрагмент Sb_2O_2 плоский. Углы OSbO и SbOSb составляют $76.98(9)$ и $103.02(9)^\circ$ ($76.60(8)$, $103.40(8)^\circ$ Б). Длины связей Sb–C находятся в интервале 2.137(3)-2.178 Å (2.122(3)-2.183(3) Å Б). Расстояния Sb–O равны

1.934(2) и 2.077(2) Å (1.943(2), 2.062(2) Å Б) и близки к сумме ковалентных радиусов атомов Sb и O (2.14 Å). Расстояния между атомами сурьмы в цикле (3.1409(5) Å, 3.1445(4) Å Б) значительно короче удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса (4.4 Å). Фрагменты Ar_3Sb в димерного оксида *бис*[μ -оксо-три-*о*-толилсурьмы] находятся относительно друг друга в заторможенной конформации.

В настоящее время структурно охарактеризовано достаточно большое число диоксиматов триарилсурьмы [59-62], в молекулах которых наблюдаются внутримолекулярные контакты $\text{Sb} \cdots \text{N}$ (2.817-2.953 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3.8 Å). В тоже время из всех известных производных μ -оксобис[(оксимато)триарилсурьмы] методом РСА установлено строение только одного соединения – μ -оксобис [(фурфуральоксимато)трифенилсурьмы], в молекуле которого лиганды являются мостиковыми бидентатными, координируясь на соседние атомы сурьмы атомами O и N (расстояния $\text{Sb} \cdots \text{N}$ равны 2.362(7), 2.345(8) Å [64]). Для дальнейшего изучения амполидентатных свойств оксиматных лигандов в оксиматах триарилсурьмы ангидридного строения нами были исследованы реакции три-*о*-толилсурьмы с пероксидом водорода в присутствии оксимов при мольном соотношении 1:1:1 и установлены структуры полученных соединений.

Взаимодействие три-*о*-толилсурьмы с пероксидом водорода в присутствии 2-гидрокси-5-бромбензальоксима или фурфуральоксима в эфире (мольное соотношение 1:1:1) приводит к образованию μ -оксобис[(2-гидрокси-5-бром-бензальоксимато)три-*о*-толилсурьмы] или μ -оксобис[(фурфуральоксимато)три-*о*-толилсурьмы]:

эфир, 18 °C



При взаимодействии три-*o*-толилсурьмы с бифункциональным оксимом, содержащим одновременно и оксиматную, и гидроксильную группу (например, 2-гидрокси-5-бром-бензальоксим), происходит замещение не гидроксильного, а оксиматного атома водорода, что установлено рентгеноструктурными исследованиями. Экспериментальные факты свидетельствуют о большей подвижности атома водорода оксиматной группы.

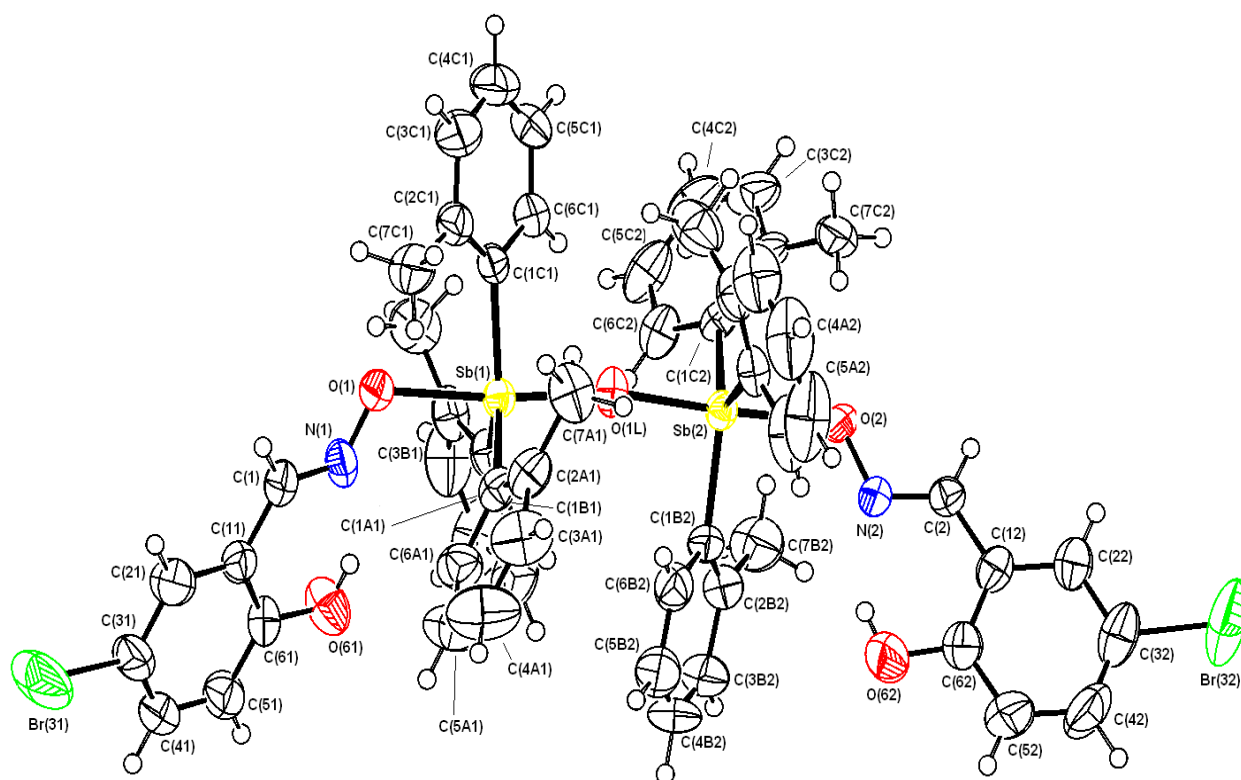


Рис.17. Строение μ -оксобис[(2-гидрокси-5-бром-бензальоксимато)три-*o*-толилсурьмы]

Как установлено методом РСА, структурными единицами кристаллов соединений μ -оскобис(оксиматотриарилсурьмы) являются молекулы димерного строения, в которых два атома сурьмы связаны мостиковым атомом кислорода.

В оксиматных лигандах реализуется водородные связи $O-H\cdots N$ с параметрами: расстояния $O-H$ и $H\cdots N$ равны 0.82(7), 0.82(6) и 1.92(7), 1.94(7) Å соответственно, углы OHN – 146, 144°.

Можно предположить, что участие атомов азота в образовании водородных связей является причиной изменения структурной функции оксиматных лигандов в соединении μ -оскобис[(2-гидрокси-5-бром-бензальоксимато)три-*o*-толилсурьмы] по сравнению с фенильным аналогом.

В молекуле μ -оскобис[(фурфуральоксимато)три-*o*-толилсурьмы] наблюдаются внутримолекулярные контакты $Sb\cdots N$ (2.951 Å). Таким образом, фурфуральоксиматный лиганд несимметрично координируется на атом сурьмы, обнаруживая тенденцию к проявлению хелатирующей способности, в отличие от μ -оскобис[(фурфуральоксимато)трифенилсурьмы], где этот лиганд является мостиковым.

Различные структурные функции фурфуральоксиматного лиганда в μ -оскобис[(фурфуральоксимато)три-*o*-толилсурьмы] и μ -оскобис[(фурфураль-оксимато)трифенилсурьмы] можно объяснить различным объемом арильных лигандов при атоме сурьмы: наибольшие стерические затруднения наблюдаются для *орто*-толильного производного, а наименьшие – для фенильного соединения.

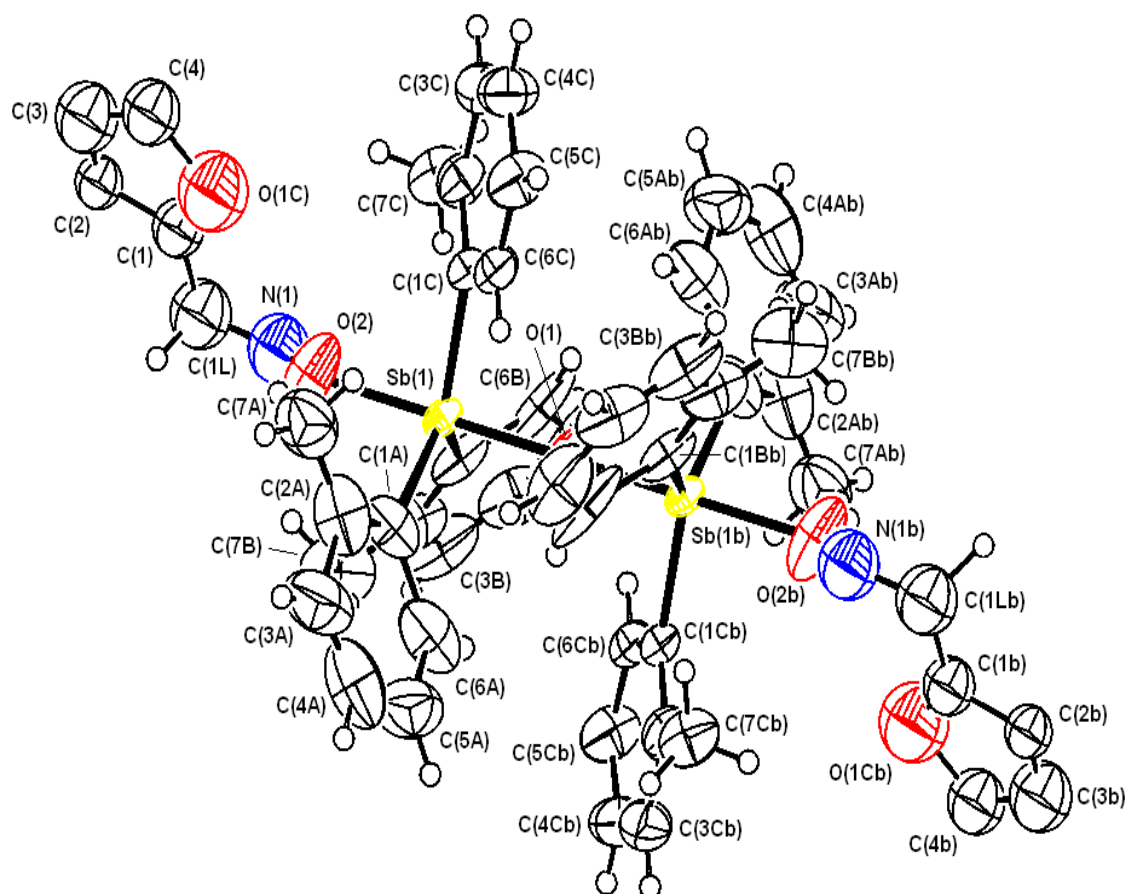


Рис.18. Строение μ -оксобис[(фурфуральоксимато)три-о-толилсурьмы]

Сняты ИК-спектры 2-гидрокси-5-бромбензальоксима и фурфуральоксима, у которых полосы поглощения группы ОН проявляется в области $3165\text{--}3422\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах оксиматов три-о-толилсурьмы ангидридного строения данные полосы поглощения, как и следовало ожидать, отсутствуют.

Полоса поглощения $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ в соединениях μ -оксобис(оксиматотриарилсурьмы) несколько сдвигается в низкочастотную область спектра по сравнению с этой же полосой поглощения в оксимах.

Таблица 12

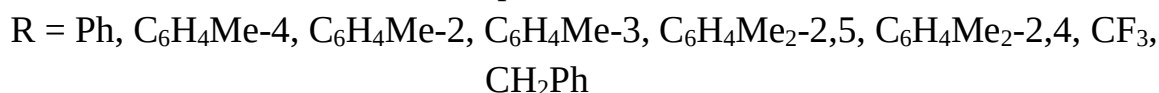
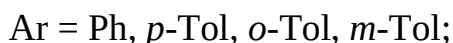
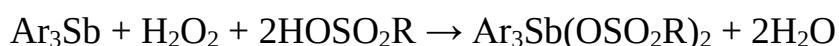
ИК-спектры оксимов и μ -оксобис(оксиматотриарилсурьмы) в области валентных колебаний оксиматных групп

Соединение	$\nu, \text{C}=\text{N},$ (см^{-1})	$\nu, \text{N}-\text{O},$ (см^{-1})
$\text{HONCHC}_6\text{H}_3\text{-OH-2-Br-5}$	1566	954
$(o\text{-Tol}_3\text{SbONC(H)C}_6\text{H}_3\text{-OH-2-Br-5})_2\text{O}$	1587	910
$\text{HONCHC}_4\text{H}_3\text{O}$	1568	968
$(o\text{-Tol}_3\text{SbONCHC}_4\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$	1586	936

Аналогично в соединениях μ -оксобис(оксиматотриарилсурьмы) полоса поглощения $\nu_{\text{N-O}}$ также сдвигается в низкочастотную область спектра. Это свидетельствует, повидимому, об увеличении длин связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{N}-\text{O}$ в соединениях по сравнению с оксимами.

В ИК-спектрах соединений μ -оксобис(оксиматотриарилсурьмы) проявляются полосы в области $438\text{-}437\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям группы $o\text{-Tol}$, и полоса поглощения в области $810\text{-}680\text{ см}^{-1}$, соответствующая асимметричным колебаниям фрагмента $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$.

По реакции окислительного присоединения были синтезированы бис(аренсульфонаты) и бис(алкансульфонаты) триарилсурьмы [39, 66-70]:



Выходы и т. пл. полученных дисульфонов триарилсурьмы приведены в таблице 13.

Таблица 13

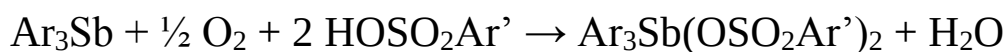
Выход и т.пл. бис(аренсульфонатов) триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})_2$, полученных из триарилстибина, пероксида водорода и аренсульфоновой кислоты

Соединение	Т.пл., (°C)	Выход, (%)
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,4})_2$	196	70
$[\text{Ph}_3\text{SbCH}(\text{Ph})\text{SO}_3]_2 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$	232 (разл.)	91
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,4})_2$	153	94
$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,4})_2$	176	83
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{Naft-2})_2$	227	60
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{Naft-1})_2$	221	25
$p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}]_2$	201	90
$o\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}]_2$	246	96
$m\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}]_2$	210	86

Выход *бис*(аренсульфонатов) и *бис*(алкансульфонатов) триарилсурьмы достигал 98 %. По аналогичной схеме реагируют с триарилсурьмой нафталинсульфоновые кислоты. Следует, однако, заметить, что увеличение объема аренсульфонатной группы приводит к значительному понижению выхода продукта (до 25 %) [39].

В качестве растворителя использовали эфир, контроль за ходом реакции осуществляли при помощи метода ТСХ (по исчезновению пятна, характерного для Ar_3Sb). Образование кристаллов дисульфонов триарилсурьмы, нерастворимых в эфире, наблюдалось при комнатной температуре в течение 12 ч. Осадок промывали гексаном и перекристаллизовывали из толуола. Установлено, что оптимальным является соотношение исходных реагентов 1:1:2, избыток кислоты не приводил к увеличению выхода целевого продукта. Образующиеся соединения $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OSO}_2\text{R})_2$ не гидролизуются водой.

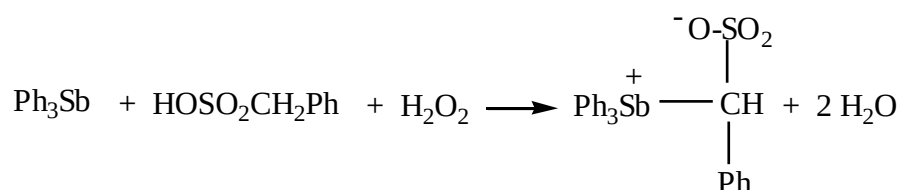
Установлено, что аренсульфоновые кислоты реагируют с триарилсурьмой в толуоле (110 °C, 1 час) в присутствии кислорода воздуха с образованием *бис*(аренсульфонатов) триарилсурьмы [71]:



Однако вследствие медленной диффузии кислорода в растворитель выход *бис*(аренсульфонатов) триарилсурьмы составил лишь

2-5 %. Основными продуктами реакции явились бис(аренсульфонаты)арилсурьмы.

Интересной является реакция трифенилсурьмы с хлорангидридом фенилметансульфоновой кислоты в присутствии пероксида водорода, протекающая с образованием сурьмаорганического цвиттер-иона, который после перекристаллизации из горячего толуола выделяли в виде бесцветных кристаллов ($T_{пл} = 232\text{ }^{\circ}\text{C}$ с разложением) с выходом 91 % [70]:



Очевидно, что схема реакции окислительного присоединения изменилась из-за наличия в молекуле фенилметансульфоновой кислоты двух подвижных атомов водорода вместо одного, присутствующего в молекулах аренсульфоновых кислот.

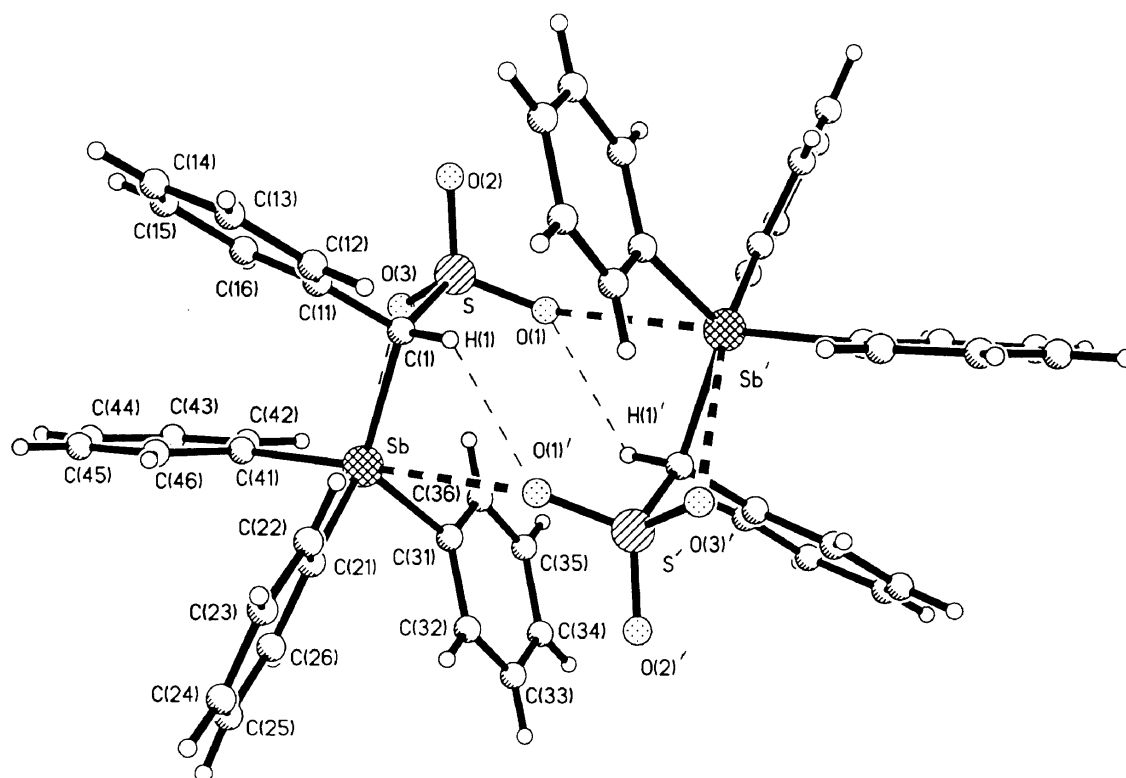
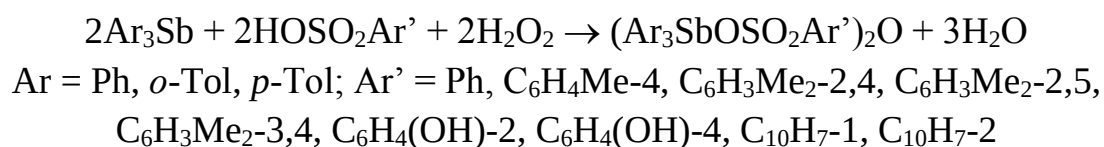


Рис. 19. Строение фенилметансульфоната трифенилсурьмы

По данным рентгеноструктурного анализа, бетаин является кристаллосольватом с толуолом. Атом сурьмы в нем имеет искаженную тетраэдрическую координацию. Две молекулы бетаина связаны между собой водородными связями посредством атома водорода метиновой группы и атома кислорода алкансульфонатного заместителя, причем этот же атом кислорода координирован с атомом кислорода второй молекулы. Кроме того, в каждой молекуле бетаина расстояние между атомом кислорода O(3) и атомом Sb равно 2.988(2) Å. Длина одной из связей S–O в сульфогруппе (S–O(2) 1.433(2) Å) значительно отличается от двух других (S–O(1,3) 1.446(2), 1.454(2) Å соответственно), что можно объяснить дополнительным взаимодействием атомов O(1,3) с атомами Sb и H метиновой группы.

Таким образом, в сурьмаорганическом бетаине имеет место увеличение координационного числа центрального атома до шести. В пользу этого предположения свидетельствуют и значения углов C(21)SbO(3) и C(41)SbO(1'), равные 164.26(9) и 175.66(9)° соответственно, близкие к углам, наблюдаемым в октаэдрических комплексах.

Взаимодействие триарилсурьмы с аренсульфоновой кислотой в присутствии пероксида водорода при мольном соотношении 1:1:1 в диэтиловом эфире приводит к образованию μ -оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы] [42, 72]:

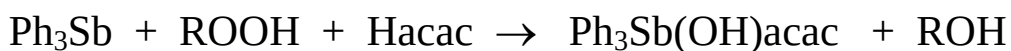


Реакции окислительного присоединения протекали с образованием соединений мостикового типа, как при малом, так и при большом объеме аренсульфонатной группы в кислоте. Увеличение объема лиганда приводило к незначительному понижению выхода целевого продукта.

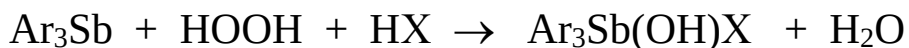
Анализ публикаций, посвященных реакциям окислительного присоединения, позволяет заключить, что они достаточно хорошо изучены для трифенил- и тритолилсурьмы. Установлено, что взаимодействие триарилсурьмы с карбоновыми и сульфоновыми кислотами (НХ) в присутствии окислителя (пероксид водорода или органический пероксид) при мольном соотношении реагентов 1:2:1 приводит к образованию единственного продукта Ar_3SbX_2 и не зависит от природы кислоты, наличия потенциальных координирующих центров в заместителях Х, а также функциональных групп; увеличение же объема Х сопровождается понижением выхода целевого продукта. При изменении соотношения реагирующих веществ (1:1:1 мольн.) в случае сульфоновых кислот с высоким выходом синтезируются производные общей формулы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$. Таким образом, указанные реакции могут служить эффективным методом синтеза дикарбоксилатов, дисульфонатов триарилсурьмы и *μ*-оксобис[(сульфонато)триарилсурьмы].

Если в качестве ОН-кислоты в реакции окислительного присоединения используются фенолы или оксимы, состав продуктов оказывается неоднозначным и зависит от природы органической кислоты и применяемого окислителя.

Продуктом реакции трифенилсурьмы с ацетилацетоном в присутствии пероксида водорода, исследованной А.В. Гущиным [73], является гидроксиацетилацетонат трифенилсурьмы.



В работе [39] продолжено исследование реакций триарилсурьмы с β -дикетонами в присутствии окислителя. В качестве реагентов были выбраны бензоилацетон и дибензоилметан, имеющие один или два объемных фенильных заместителя в α -положениях. Реакции проводили в диэтиловом эфире при комнатной температуре. В качестве окислителя использовали 37 %-ный водный раствор пероксида водорода, соотношение исходных реагентов составляло 1:1:1.



Ar = Ph, *p*-Tol; X - остаток бензоилацетона или дибензоилметана

Выходы и температуры плавления полученных по реакции соединений приведены в табл.

Таблица 14

Выходы и т.пл. соединений $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OH})[\text{OC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R}')\text{O}]$, полученных из триарилсурьмы и β -дикетонатов в присутствии пероксида водорода

Соединение	Т. пл., (°C)	Выход, (%)
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OH})[\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{CO}]$	170	70
$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OH})[\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{CO}]$	180	85
$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OH})[\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{CO}]$	175	86

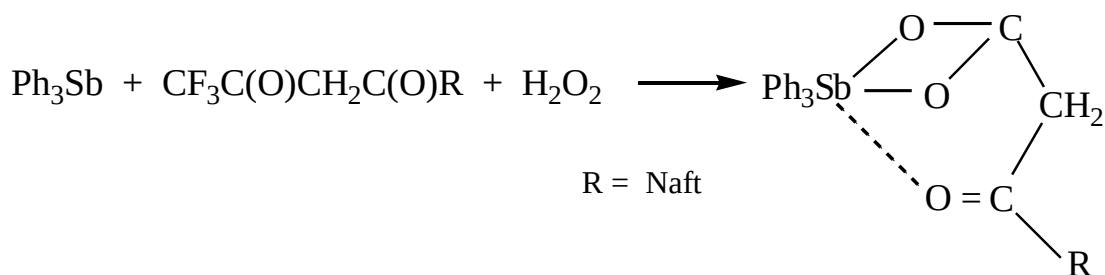
Продуктами реакций трифенил- и три-*n*-толилсурьмы с бензоилацетоном и дибензоилметаном, также как и в случае с ацетилацетоном, являлись кристаллические вещества, соответствующие «брутто-формулам» (гидроксо)дикетонатов триарилсурьмы, в ИК-спектрах которых так же, как и в ИК-спектре (гидроксо)ацетилацетоната трифенилсурьмы, присутствовали интенсивные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей C=O и C=C хелатированного ацетилацетонатного заместителя, в области 1600-1500 см⁻¹ и отсутствовала полоса в области 1715 см⁻¹, относящаяся к колебаниям карбонильной группы C=O в нехелатированной монодентатной ацетилацетонатной группе.

Таблица 15

ИК-спектры β -дикетонатов (гидроксо)триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OH})[\text{OC}(\text{R}')\text{CH}(\text{R}'')\text{O}]$ в области 1500-1600 см⁻¹

№	Соединение	$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{C}), \text{см}^{-1}$
36	$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OH})[\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{CO}]$	1590.38	1518.80
37	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OH})[\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{CO}]$	1590.58	1541.99
38	$p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OH})[\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{CO}]$	1590.19	1555.36

Основным продуктом взаимодействия трифенилсурьмы, нафтолоилтрифторацетона и пероксида водорода является сурьмаорганический диолатный комплекс [74].



ИК-спектры полученного комплекса содержали интенсивную полосу поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1610 см^{-1} и 1570 см^{-1}). Структура соединения представляет искаженную октаэдрическую с атомами O(3,6) карбонильной группы и C(41,61) фенильной группы в аксиальных положениях. Экваториальные положения занимают два атома углерода фенильных радикалов и два атома кислорода диолатного цикла.

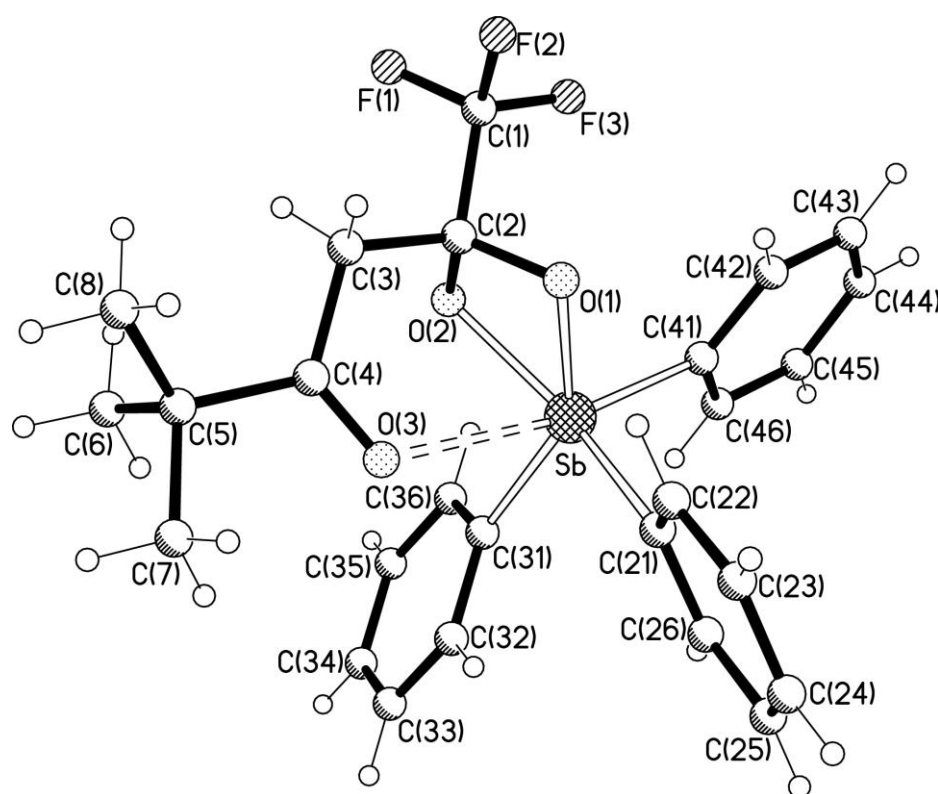
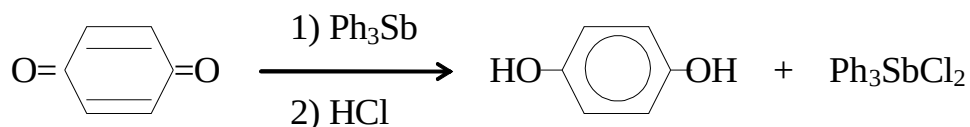


Рис. 20. Строение 6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолатотрифенилсурьмы

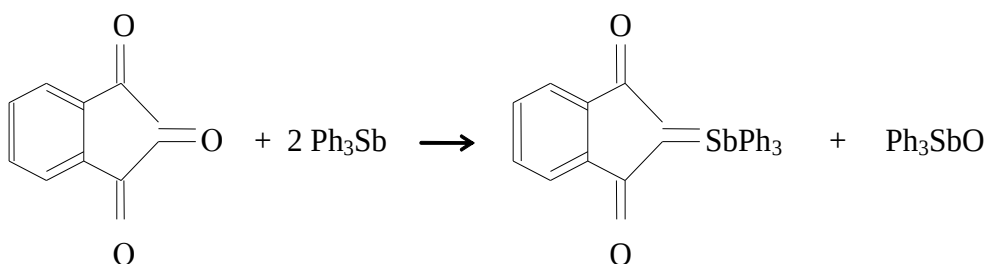
Взаимодействие трифенилсурьмы с 1,4-бензохиноном, *n*-толуолохиноном, 2,5-дифенил-1,4-бензохиноном, 2,5-дипретбутил-1,4-бензохиноном и 1,4-нафтохиноном в растворе

эфира описано в работе [76]. Показано, что при обработке полученной реакционной смеси соляной кислотой происходит образование соответствующего гидрохинона и дихлорида трифенилсурьмы, при этом также был выделен с выходом до 8 % 2-фенилгидрохинон.



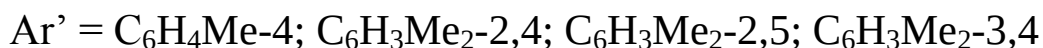
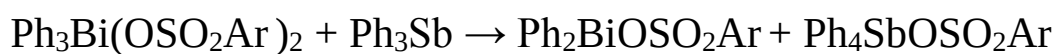
При повышении температуры до 80 °С и замене растворителя на бензол происходит увеличение выхода фенилгидрохинона, но 2,5-дипретбутил-1,4-бензохинон не реагирует с трифенилсурьмой даже при кипячении исходных реагентов в ксилоле.

В работе [77] отмечается, что при взаимодействии трифенилсурьмы с 1,2,3-индантрионом в эфире или бензоле образуются илид и оксид трифенилсурьмы.



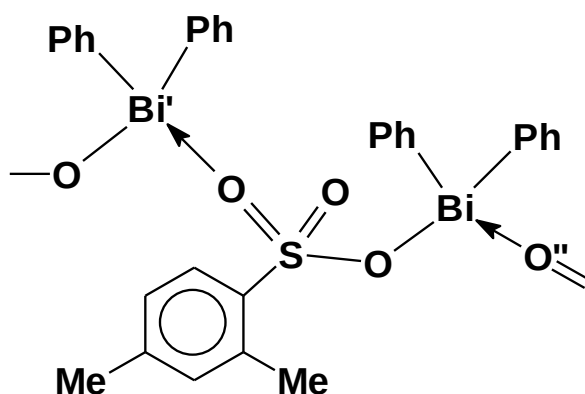
В результате обработки илида серой происходит расщепление связи C=Sb и образование сульфида трифенилсурьмы. Окисление илида 30 %-ным раствором пероксида водорода в ледяной уксусной кислоте при температуре 100 °С приводит к образованию фталевой кислоты и оксида трифенилсурьмы.

Следует отметить реакцию окисления трифенилсурьмы производным пентавалентного висмута, когда, наряду с окислением $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ и восстановлением висмута, имело место перераспределение фенильных и аренсульфонатных радикалов при атомах металлов [78].



Выходы аренсульфонатов тетрафенилсурьмы составили 91 и 89 % соответственно. Температуры плавления и ИК-

спектры аренсульфонатов тетрафенилсурьмы, полученных по реакции, совпадали с указанными характеристиками соединений, синтезированных из пентафенилсурьмы и аренсульфоновой кислоты. Аренсульфонаты дифенилвисмута были выделены с выходами 64 и 58% соответственно. Они представляют собой высокоплавкие кристаллические вещества, плохо растворимые в органических растворителях, что предполагает их полимерное строение. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что, действительно, в кристаллах аренсульфонаты дифенилвисмута ($\text{Ph}_2\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,5}$ и $\text{Ph}_2\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,4}$) существуют в полимерной форме, например:



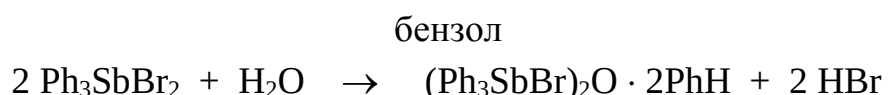
Молекулы в кристалле образуют цепочку из фрагментов $\text{Ph}_2\text{BiOSO}_2\text{Ar}$, связанных между собой атомами кислорода сульфогруппы бидентатного аренсульфонатного лиганда. Длины связей $\text{Bi}-\text{O}$ отличаются между собой (2.406, 2.459 Å для $\text{Ph}_2\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,4}$ и 2.400, 2.424 Å для $\text{Ph}_2\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,5}$).

В работах [79-81] проведено исследование реакций трифенилсурьмы с замещенными *орто*-хинонами и *орто*-аминофенолами, которые сопровождаются образованием катехолатов трифенилсурьмы.

В работах [82-91] рассматриваются превращения катехолатных и амидофенолятных комплексов трифенилсурьмы (V) и установлено, что катехолаты трифенилсурьмы ($\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})\cdot\text{MeOH}$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(MeO)}_2\text{-Cat})$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(MeO)}_2\text{-Cat})\cdot\text{MeCN}$), α -амидофеноляты трифенилсурьмы ($\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-Me})$,

$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-}i\text{-Pr})$, комплекс $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{PhenCat})$ способны обратимо взаимодействовать с молекулярным кислородом в мягких условиях с образованием циклических эндопероксидных комплексов, содержащих пятичленный триоксастиболоновый цикл. Предложен механизм превращения, ключевой стадией которого является одноэлектронное окисление молекулярным кислородом дианионного лиганда (α -амидофенолятного, катехолатного, фенантрен-9,10-диолатного) в анион-радикальный. Для доказательства предлагаемого механизма авторы привлекали метод ЭПР.

При проведении реакции дибромид трифенилсурьмы с пероксидом водорода в бензоле из реакционной смеси были выделены крупные бледно-желтые тригональные призмы ($T_{\text{пл}}=247^\circ\text{C}$) триклинной кристаллической модификации сольвата μ -оксобис(бромотрифенилсурьмы) [92-93]:



Структурными единицами кристалла $(\text{Ph}_3\text{SbBr})_2\text{O} \cdot 2\text{PhH}$ являются молекулы бензола и μ -оксобис(бромотрифенилсурьмы), в последних два фрагмента Ph_3SbBr объединены мостиковым атомом кислорода. Атомы Sb(1) и Sb(2) имеют мало искаженную тригонально-бипирамидальную координацию; экваториальные углы CSb(1,2)C лежат в интервалах $113.97(7)^\circ$ - $128.13(7)^\circ$ и $116.80(7)^\circ$ - $122.38(7)^\circ$, аксиальные BrSb(1,2)O составляют $177.71(4)^\circ$ и $174.64(3)^\circ$ соответственно. Расстояния Sb(1)-O, Sb(2)-O и Sb(1)-Br(1), Sb(2)-Br(2) в соединении (1.9764(12), 1.9790(13) и 2.7128(2), 2.7592(5) Å) соответственно несколько больше аналогичных расстояний Sb-O (1.930-1.958 Å) и Sb-Br (2.692-2.722 Å) для моноклинной модификации. Угол SbOSb и длины связей Sb-C(Ph) равны $138.83(6)^\circ$ и 2.1035(18)-2.1254(17) Å соответственно.

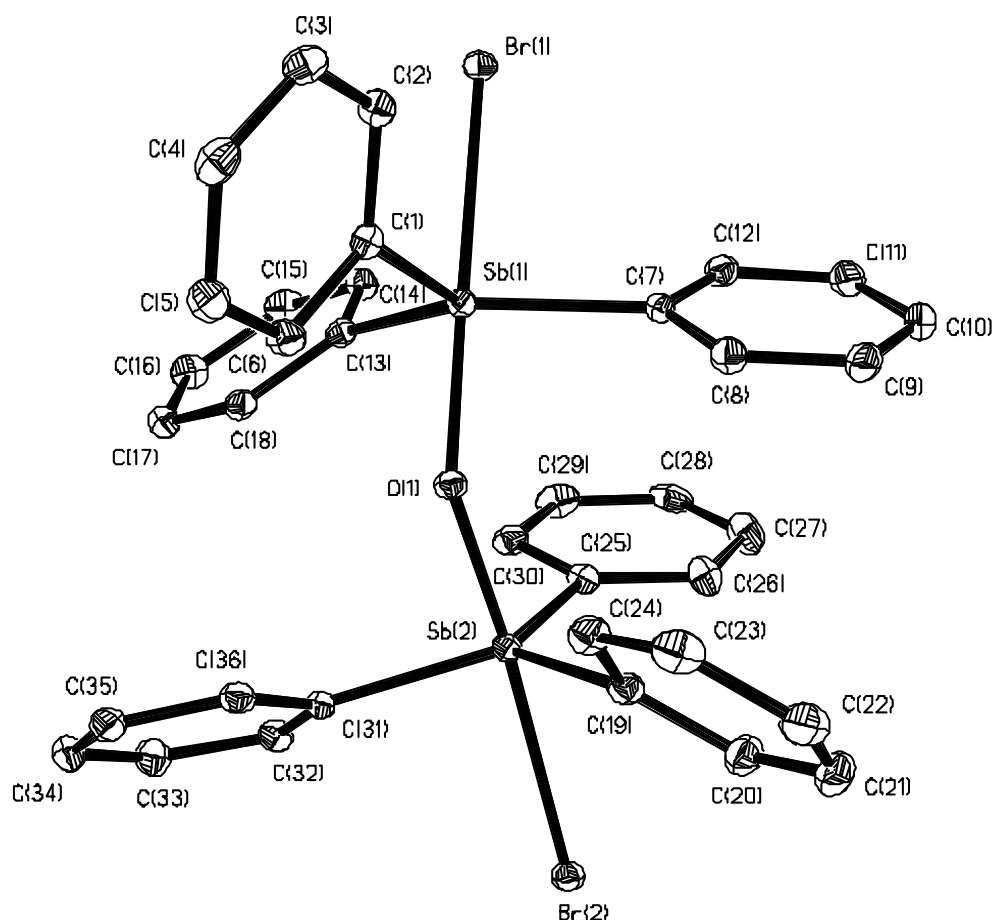


Рис.21. Строение сольвата μ -оксобис[[(бром)трифенилсурьмы]] (Ph_3SbBr)₂O·2PhH (сольватные молекулы бензола не показаны)

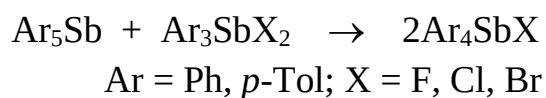
Обзор [94] посвящен особенностям окислительного метода синтеза органических соединений сурьмы. Многообразие структур полученных веществ по реакции окислительного присоединения зависит от мольного соотношения исходных реагентов, от природы кислоты (ОН, СН-кислоты).

Глава 2

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ

Большой интерес химиков-исследователей представляет пентафенилсурьма как фенилирующий агент в реакциях с органическими соединениями элементов. Обзор [95] посвящен обсуждению фенилирующей способности пентафенилсурьмы и пентафенилвисмута в реакциях с органическими соединениями элементов.

Реакция пентафенилсурьмы реагирует с дигалогалогенидами трифенилсурьмы в растворе ароматического углеводорода протекает с образованием единственного продукта – галогенида тетраарилсурьмы с выходом до 99 % [96].



При комнатной температуре время реакции составляет 24 ч, при нагревании (90-100 °C) полнота превращения достигается за 1-2 часа.

Показано, что при наименьшем объеме заместителя во фториде тетрафенилсурьмы по сравнению с другими галогенидами (хлоридом или иодидом тетрафенилсурьмы) имеет место наибольшее приближение полиэдра центрального атома к правильной тригональной бипирамиде.

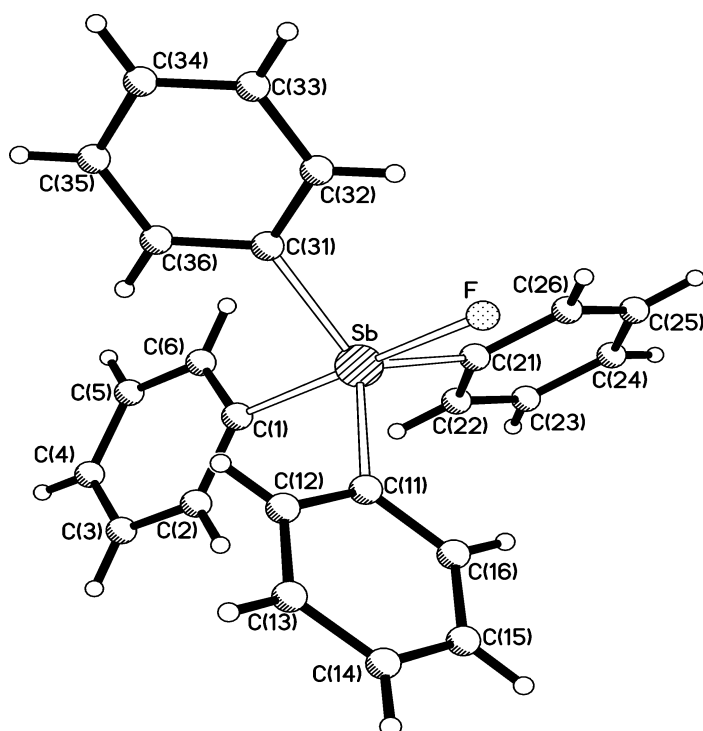
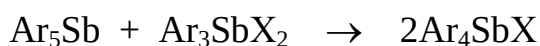


Рис. 22. Структура фторида тетрафенилсурьмы

Взаимодействие пентаарилсурьмы с дитиоизоцианатом, динитратом, диацилатами, дисульфонатами, а также диоксиматами и дифенолятами триарилсурьмы происходит по аналогичной схеме [96, 34, 97, 41, 60, 111, 112].

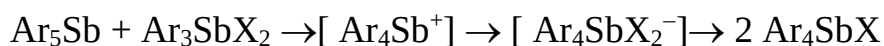


$\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}; \text{X} = \text{ON}=\text{CRR}', \text{OAr}', \text{SCN}, \text{OC(O)R}, \text{NO}_3, \text{OSO}_2\text{Ar}''$

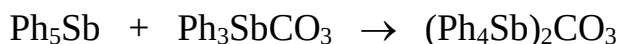
В зависимости от природы лиганда X исчезновение пентаарилсурьмы из реакционной смеси происходило при нагревании (90 °C) через 0.25-2 часа. После удаления растворителя и перекристаллизации твердого остатка выделяли единственный продукт реакции с высоким, а иногда с количественным выходом. Данный способ синтеза соединений общей формулы Ar_4SbX весьма привлекателен из-за высокого выхода конечного продукта, количество которого достигает двух молей из расчета на один моль исходной пентаарилсурьмы.

Авторы предположили, что указанная реакция перераспределения лигандов является универсальной для арильных соединений

пятивалентной сурьмы, поскольку в ней использовались соединения Ar_3SbX_2 с различными лигандами X. Возможно, что синтез арильных соединений сурьмы (V), как полагают авторы, протекает через промежуточное образование лабильных комплексов тетраарилсурьмы, разлагающихся далее по схеме.



Установлено, что реакция перераспределения радикалов успешно протекает между пентафенилсурьмой и производным сурьмы, содержащим бидентатный карбонатный лиганд [113].



По мере нагревания реакционной смеси количество исходного карбоната трифенилсурьмы, плохо растворимого в толуоле, уменьшалось, при охлаждении раствора наблюдалось образование крупных кристаллов моноклинной модификации карбоната *бис*(тетрафенилсурьмы).

Геометрия моноклинной модификации карбоната *бис*(тетрафенилсурьмы) близка к найденной в триклинной модификации. Длины связей $\text{Sb}-\text{C}(\text{Ph})$ в моноклинной и в триклинной модификации в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы, а длины связей $\text{Sb}-\text{O}$ — несколько различаются. Атомы сурьмы в молекуле моноклинной модификации карбоната *бис*(тетрафенилсурьмы) имеют различную координацию. Атом $\text{Sb}(2)$ имеет обычную почти неискаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами $\text{O}(3)$ и $\text{C}(44)$ в аксиальных положениях [валентный угол $\text{O}(3)\text{Sb}(2)\text{C}(44)$ равен $178.59(8)^\circ$] при сумме валентных углов в экваториальной плоскости $356.9(1)^\circ$, в то время как атом $\text{Sb}(1)$ координирован двумя атомами кислорода и имеет искаженную октаэдрическую координацию — атомы $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{C}(2)$ и $\text{C}(20)$ находятся в экваториальной плоскости [сумма валентных углов между ними $360.4(1)^\circ$], $\text{C}(8)$ и $\text{C}(14)$ — в псевдоак-

сиальном положении. Угол C(8)Sb(1)C(14) равен $164.3(1)^\circ$. Длины связей Sb(1)–O(1) и Sb(1)–O(2) (2.263(2) и 2.239(2) Å соответственно) заметно различаются, при этом расстояние Sb(2)–O(3) несколько превосходит эти значения (2.273(2) Å).

Такое неравенство длин связей Sb–O сопровождается обратным распределением расстояний C–O в карбонатной группе – самой длинной связи Sb–O соответствует самая короткая связь C–O. В триклинной модификации наблюдается аналогичное распределение длин связей, но различия длин связей при атомах сурьмы более существенны.

Таким образом, координационное число одного атома Sb в соединении моноклинной модификации карбоната бис(тетрафенилсурьмы) равно шести, другого – пяти, а карбонатный лиганд проявляет свойства тридентатного лиганда.

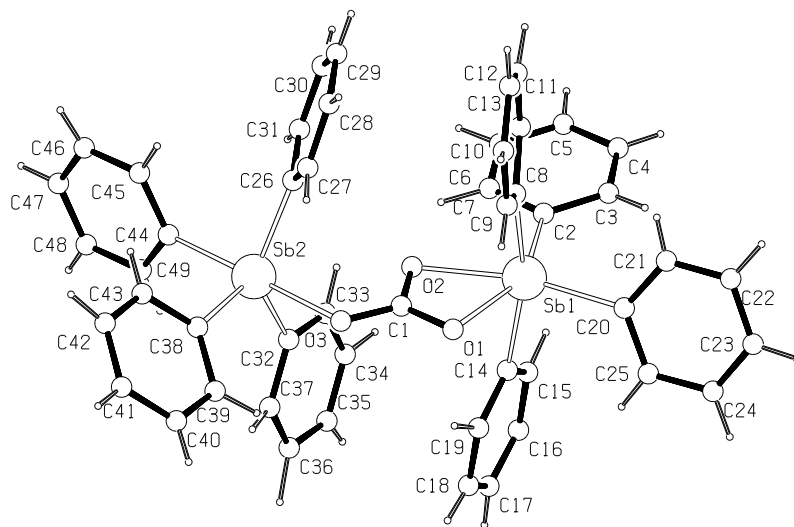
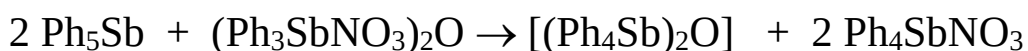
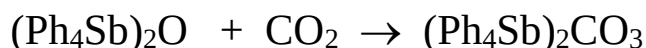


Рис. 23. Строение молекулы карбоната бис(тетрафенилсурьмы)

Перераспределение радикалов происходит и при взаимодействии пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(нитрато)трифенилсурьмой], в результате которого имеет место образование нитрата тетрафенилсурьмы [38].



Нитрат тетрафенилсурьмы был выделен из реакционной смеси с выходом 98 %. Вместо μ -оксобис(тетрафенилсурьмы) была получена с высоким выходом моноклинная модификация карбоната бис(тетрафенилсурьмы), образование которой можно объяснить следующей реакцией.



В кристалле нитрата тетрафенилсурьмы строение двух независимых молекул различно. Это проявляется, прежде всего, в расстояниях Sb–O, которые составляют: Sb(2) –O(1a) 2.493(3), Sb(1) –O(1b) 2.548(2) Å

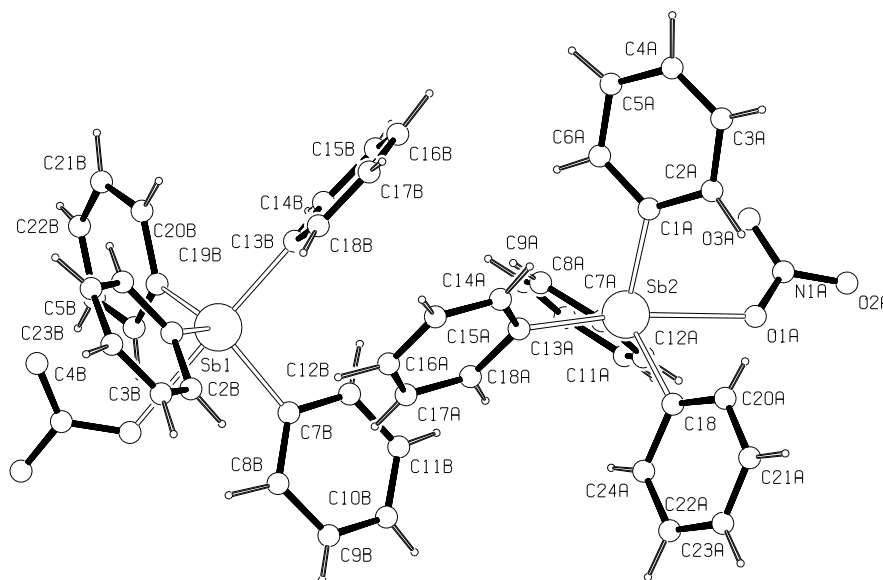
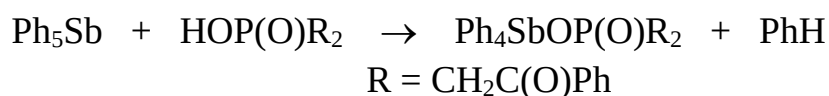


Рис.24. Строение молекул нитрата тетрафенилсурьмы

В работе [41] установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с дифенацилфосфиновой кислотой приводит к образованию дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы.

толуол, 90 °C, 2 часа



Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в дифенацилфосфинате тетрафенилсурьмы атом сурьмы имеет иска-

женную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенным атомом кислорода O(4) дифенацилфосфинатной группы (валентный угол O(4)SbC(7) равен $176.69(1)^\circ$), величины углов в экваториальной плоскости варьируют от $114.97(6)$ до $122.62(6)^\circ$.

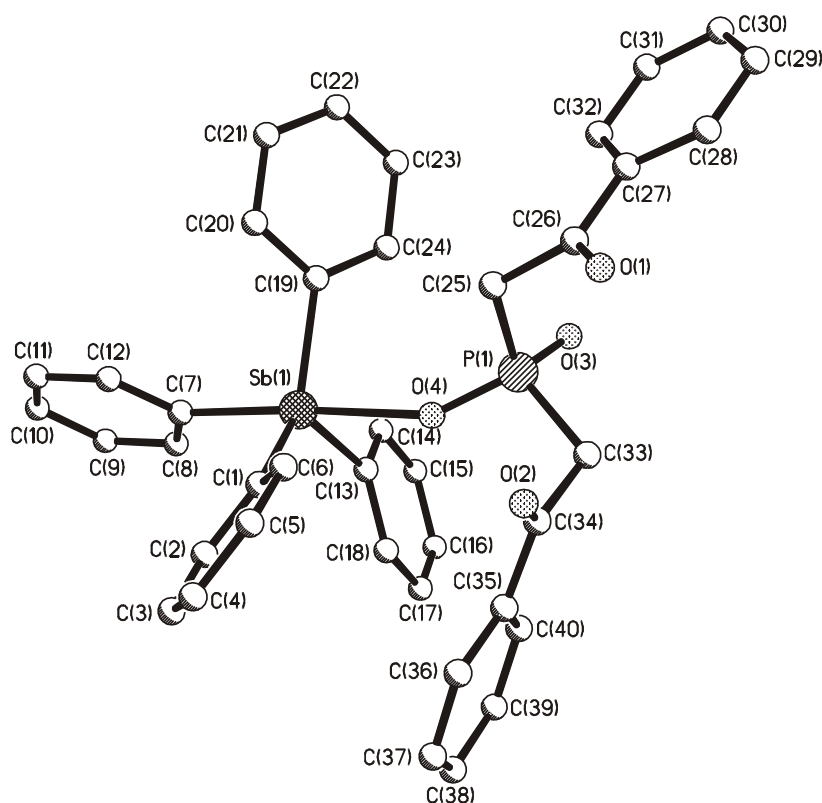


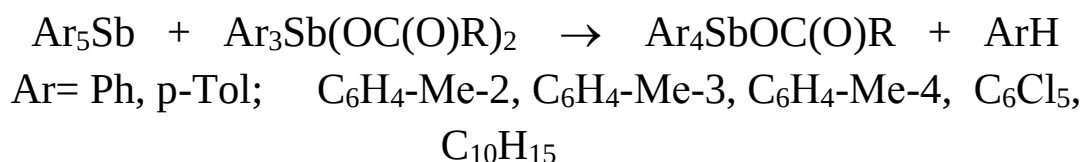
Рис. 25. Строение молекулы дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы

В структуре дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы наблюдается заметный вклад ионной формы, в которой анион дифенацилфосфиновой кислоты координирует атомом кислорода тетрафенилстибониевый катион. Валентные углы при атоме P изменяются в интервале $104.40(9)$ - $119.07(7)^\circ$, что указывает на искажение его тетраэдрической координации. Следует отметить, что в молекуле, несмотря на присутствие потенциальных координирующих центров в дифенацилфосфинатном лиганде (атомы O(1,2,3)) дополнительной координации атома Sb с указанными атомами кислорода не

наблюдается (расстояния Sb...O(1,2,3) равны 6.641, 5.642, 4.4430 Å при сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов 3.7 Å).

Таким образом, присутствие нескольких потенциальных координирующих центров в дифенацилфосфинатном лиганде соединения не приводит к увеличению КЧ центрального атома.

По реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы практически количественным выходом синтезированы ацилаты тетраарилсурьмы, содержащие электронодонорные и электроноакцепторные заместители, гетероциклы в ацилатном радикале [97, 98].



Показано, что увеличение объема ацилатного заместителя, как например в 1-адамантанкарбоновой кислоте, не мешает протеканию реакции с пентафенилсурьмой; когда с высоким выходом был получен 1-адамантанкарбоксилат тетрафенилсурьмы [34].

В таблице 16 указаны выходы и температуры плавления ацилатов тетрафенилсурьмы.

Таблица 16

Выход и т.пл. арильных соединений сурьмы общей формулы Ar₄SbX, полученных из пентаарилсурьмы и кислоты

Соединение	Т.пл., (°C)	Выход, (%)
Ph ₄ SbOC(O)C ₆ Cl ₅	203	92
Ph ₄ SbOC(O)C ₁₀ H ₁₅	165	88
Ph ₄ SbOC(O)C ₆ H ₄ Me-2	163	88
Ph ₄ SbOC(O)C ₆ H ₄ Me-3	142	88
Ph ₄ SbOC(O)C ₆ H ₄ Me-4	175	95
Ph ₄ SbOC(O)C ₄ H ₃ O-2	166	96
Ph ₄ SbOC(O)C ₅ H ₄ N-3	179	93
p-Tol ₄ SbOC(O)C ₄ H ₃ O-2	214	97
p-Tol ₄ SbOC(O)C ₅ H ₄ N-3	202	90

Ацилокситетраарильные соединения сурьмы представляют собой кристаллические гидролитически устойчивые вещества с четкой температурой плавления или разложения. Они хорошо растворяются в полярных органических растворителях и в ароматических углеводородах, плохо растворяются в алифатических углеводородах.

Полиэдр атома Sb в структуре 1-адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы обладает искаженной тригонально-бипирамидальной координацией, которая проявляется в отклонении всех валентных углов при атоме сурьмы от теоретических значений. Так, аксиальный угол CSbO равен 174.58° , углы CSbC в экваториальной плоскости составляют 117.03° , 119.39° и 120.50° , углы между аксиально расположенным атомом кислорода и экваториальными атомами углерода OSbC_{экв} меньше 90° (80.94° , 82.85° , 88.68°), тогда как углы C_{акс}SbC_{экв} больше этого значения (96.15° , 96.77° , 94.60°). Все приведенные значения углов являются обычными для карбоксилатов тетраарилсурьмы [99].

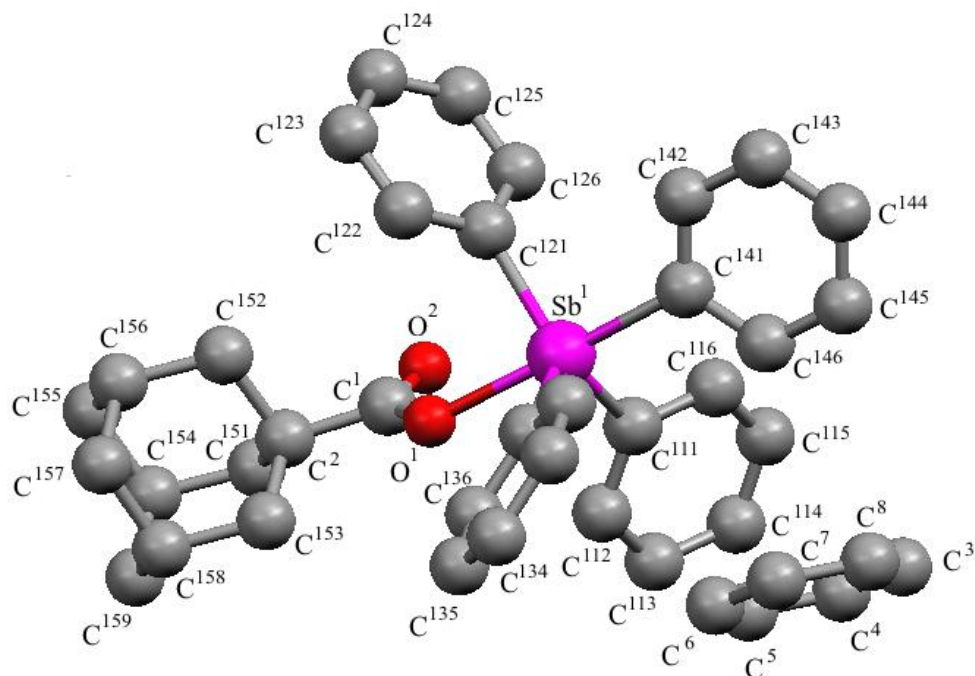


Рис. 26. Строение 1-адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы

Расстояния $\text{Sb}-\text{C}_{\text{экв}}$ (2.112 Å, 2.117 Å, 2.127 Å) короче аксиальной связи $\text{Sb}-\text{C}$ (2.172 Å). В карбоксилатах тетраарилсурьмы интервал изменения средних значений длин экваториальных связей составляет 2.079-2.127 Å, а аксиальных – 2.117-2.180 Å [99].

Особенность соединения 1-адамantanкарбоксилата тетрафенилсурьмы заключается в том, что длина связи $\text{Sb}-\text{O}$ (2.202 Å) является аномально короткой, при этом внутримолекулярное расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ (3.396 Å), напротив, одно из самых длинных в ряду карбоксилатов тетраарилсурьмы (2.223-2.530 Å и 3.112-3.509 Å соответственно). Асимметрия координации карбоксилатного лиганда в соединении оценивается значением 1.54. Таким образом, чем больше прочность ковалентной связи $\text{Sb}-\text{O}$, тем менее слабым оказывается донорно-акцепторное взаимодействие с участием d -орбиталей атома металла и неподеленной электронной пары кислорода.

При отсутствии в молекуле карбоксилата тетрафенилсурьмы тесного контакта $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ её тригонально-бипирамидальная геометрия искажается в меньшей степени и экваториальные углы CSbC приближаются к идеальному значению (120°). Присутствие в карбоксилатных лигандах дополнительного координирующего центра не является достаточным условием для донорно-акцепторного взаимодействия между ним и центральным атомом, что проявляется в молекулах кислых фталата и малеината тетрафенилсурьмы, в которых указанные центры блокируются внутримолекулярными водородными связями. В этих случаях длины связей $\text{Sb}-\text{O}$ являются наибольшими в ряду карбоксилатов тетрафенилсурьмы.

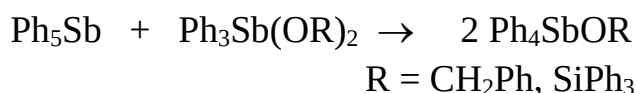
Отметим, что чем больше объем органического заместителя в карбоксилатном лиганде, тем более несимметрично координируется карбоксилатный лиганд на центральный атом: длина связи $\text{Sb}-\text{O}$ намного короче расстояния $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{C})$.

Повышение электроотрицательности лиганда X , приводит к увеличению полярности связи $\text{Sb}-X$, сопровождающемуся увеличением указанного расстояния [100, 101].

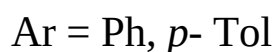
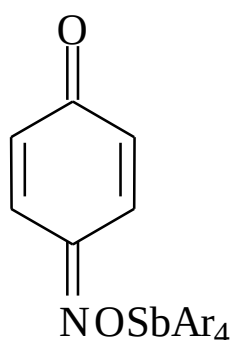
Зависимость наибольшего экваториального угла CSbC от величины внутримолекулярного контакта $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$, замеченная нами впервые на примере дикарбоксилатов трифенилсурьмы, также проявляется и в карбоксилатах тетрафенилсурьмы. В ацетате тетрафенилсурьмы самому короткому расстоянию $\text{Sb}-\text{O}$ соответствуют наименьшее значение длины связи $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ и наибольшее значение экваториального угла CSbC.

Но строгой корреляции между этими величинами нет, так как на величину экваториального угла оказывают влияние и другие факторы, например, объем лиганда X, внутримолекулярные водородные связи и эффекты кристаллической упаковки.

По реакции пентафенилсурьмы с *бис*(бензилокси)- трифенилсурьмой и *бис*(трифенилсилокси)трифенилсурьмой, протекающей при комнатной температуре в растворе ароматического углеводорода, были получены соответствующие алкоксиды тетрафенилсурьмы [102].



Взаимодействием пентаарилсурьмы Ar_5Sb ($\text{Ar}=\text{Ph}$, *p*-Tol) с *n*-нитрозофенолом в бензоле при 20°C синтезировано два сурьмаорганических соединения и доказано, что они существуют в хиноксимной форме [103].



Полученные соединения представляют собой желто-коричневые кристаллические вещества, которые растворяются в ароматических углеводородах, диоксане и плавятся с разложением.

В ИК-спектре соединений есть интенсивная полоса поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1645 см^{-1} — для иминохиноноксимата тетрафенилсурьмы, 1628 см^{-1} — для иминохиноноксимата тетра-*n*-толилсурьмы, которая характерна для хиноноксимных соединений ($1630\text{--}1645\text{ см}^{-1}$). Аналогично нами были получены сурьмаорганические производные нитрозоафтолов с выходом целевого продукта 89-97%. Производное 1-нитрозо-2-нафтола имеет зеленый цвет, $T_{\text{пл}} 158\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2-нитрозо-1-нафтола - оранжевый цвет, $T_{\text{пл}} 178\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4- нитрозо-1- нафтола — зеленый цвет, $T_{\text{пл}} 83\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По данным рентгеноструктурного анализа иминохиноноксимат тетрафенилсурьмы представляет собой кристаллосольват $\text{Ph}_4\text{SbONC}_6\text{H}_4\text{O}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ с остатком фенола хиноидной структуры [103]. Атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальную координацию, характерную для многих соединений пентакоординированной сурьмы.

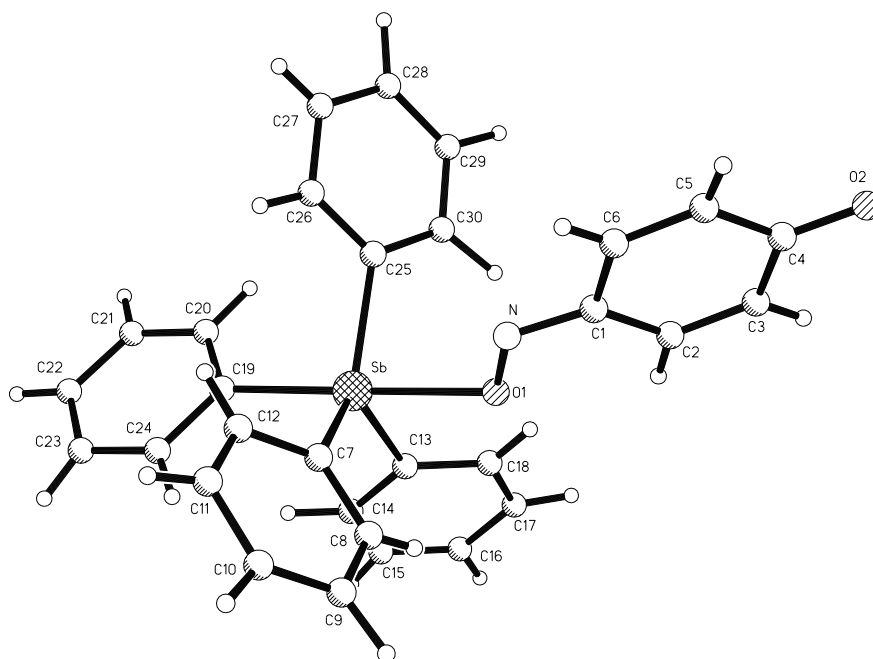


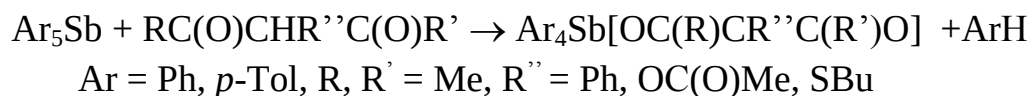
Рис. 27. Строение молекулы иминохиноноксимата тетрафенилсурьмы

Аксиальный угол $C(19)SbO(1)$ составляет $177.09(11)^\circ$, экваториальные углы изменяются в интервале $113.78(13)$ - $124.88(14)^\circ$. Углы, образованные аксиальной связью $O-Sb$ с экваториальными связями $Sb-C_{э\text{кв}}$, острые и изменяются в интервале $82.87(11)$ - $85.75(11)^\circ$.

Длины связей $Sb-C_{э\text{кв}}$ в молекуле имеют значения $2.112(3)$ - $2.134(3)$ Å, а длина связи $Sb-C_{акс}$ равна $2.171(3)$ Å. Указанные характеристики близки к аналогичным связям молекул ароксидов тетрафенилсурьмы. В структуре соединения длина связи $Sb-O$ равна $2.240(2)$ Å, что больше, чем у ароксидов тетрафенилсурьмы. Это можно объяснить участием неподеленной электронной пары кислорода в системе сопряженных связей иминохиноновой группы и оттягиванием электронной плотности с атома сурьмы.

В экваториальной плоскости расположены три фенильных заместителя, в аксиальных положениях располагаются четвертая фенильная группа и иминохиноновый заместитель, в котором длины связей $C(2)-C(3)$ и $C(5)-C(6)$, равные $1.330(6)$ Å [длина изолированной двойной связи $C=C$ составляет $1.335(5)$ Å], отличаются от длин других четырех связей $C-C$, изменяющихся в интервале $1.420(7)$ - $1.460(6)$ Å [длина связи $C-C$ в группе $C=C-C=C$ равна $1.465(5)$ Å]. Расстояние $C(4)-O(2)$ [$1.232(5)$ Å] близко к значению двойной связи $C=O$ в карбонилсодержащих соединениях [$1.15(2)$ Å]. Наименьшее расстояние между атомами кислорода и сурьмы $O(2)\cdots Sb$ соседних молекул в кристалле соединения составляет 5.048 Å, что указывает на отсутствие межмолекулярного взаимодействия между его молекулами в кристалле. Из данных ИК-спектров и РСА следует, что сурьмаорганические производные нитрозофенолов в кристалле существуют в хиноксимной форме, при этом ассоциаты не образуются.

Показано, что пентаарилсурьма реагирует с μ -фенил-, γ -тиобутилацетилацетоном (β -дикетонами) с образованием β -дикетонатов тетраарилсурьмы [104].



Выходы и температуры плавления полученных нами γ -замещенных β -дикетонатов тетраарилсурьмы приведены в таблице 17.

Таблица 17

Выходы и температуры плавления γ -замещенных β -дикетонатов тетраарилсурьмы, полученных из пентафенилсурьмы и β -дикетона

Соединение	Т.пл., (°C)	Выход, (%)
$\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]$	207	75
$\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{C}[\text{OC}(\text{O})\text{Me}]\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]$	172	78
$\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{SBu})\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]$	108	55
$\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{CF}_3)\text{CHC}(\text{CMe}_3)\text{O}]$	187	94
$\text{Ph}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{CF}_3)\text{CHC}(\text{Naft})\text{O}]$	156	92

Отметим, что замещенные β -дикетонаты тетраарилсурьмы обладают лучшей растворимостью в органических растворителях по сравнению с β -дикетонатами тетраарилсурьмы. Аналогично получали β -дикетонаты тетрафенилсурьмы из пентафенилсурьмы и 1,1,1-трифтор-5,5-диметилгександиона-2,4 и 1,1,1-трифтор-4-нафтил-бутандиона-2,4.

β -Дикетонаты тетраарилсурьмы имеют более сложные спектры по сравнению с ИК-спектрами β -дикетонатов переходных металлов, что объясняется наличием арильных заместителей у атома сурьмы.

Так, в области 1600-1500 cm^{-1} вместо двух полос поглощения, как правило, наблюдается три. Одну из них, самую высокочастотную (1590-1585 cm^{-1}), по-видимому, следует отнести к характеристическим колебаниям арильных колец, расположенных при атоме сурьмы. Справедливость такого отнесения подтверждается тем, что положение этой полосы практически не

зависит от природы β -дикетонатного лиганда. Положение других двух полос поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп в ИК-спектрах β -дикетонатов тетраарилсурьмы практически не изменяется по сравнению с аналогичными полосами в ИК-спектрах β -дикетонатов переходных металлов, поэтому можно сделать вывод о бидентатном характере связи β -дикетонатных лигандов с центральным атомом сурьмы, что и подтвердили данные рентгеноструктурного анализа γ -фенилацетилацетоната тетрафенилсурьмы и γ -тиобутилацетилацетоната тетрафенилсурьмы

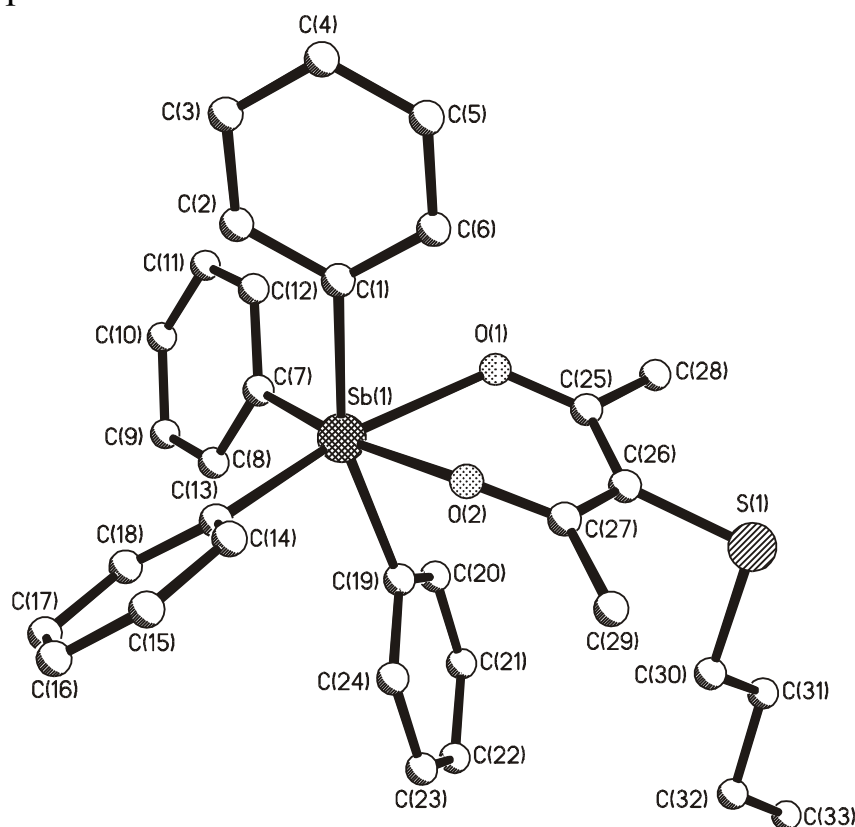
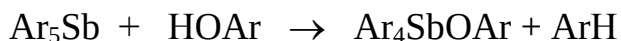


Рис. 28. Строение молекулы γ -тиобутилацетилацетоната тетрафенилсурьмы

В работах [105-108] показан синтез ароксидов тетрафенилсурьмы по реакции пентафенилсурьмы с фенолами, содержащими электроноакцепторные заместители в бензольном

кольце. Фенолы, имеющие электронодонорные заместители, в реакцию с пентафенилсурьмой не вступают.



В ароксидах тетрафенилсурьмы наблюдается тригонально-бипирамидальная координация центрального атома, которая может быть искажена, например, как в 3-окси-4-ацетилфенокситетрафенилсурьме из-за увеличения объёма феноксигруппы в связи с наличием внутримолекулярной водородной связи

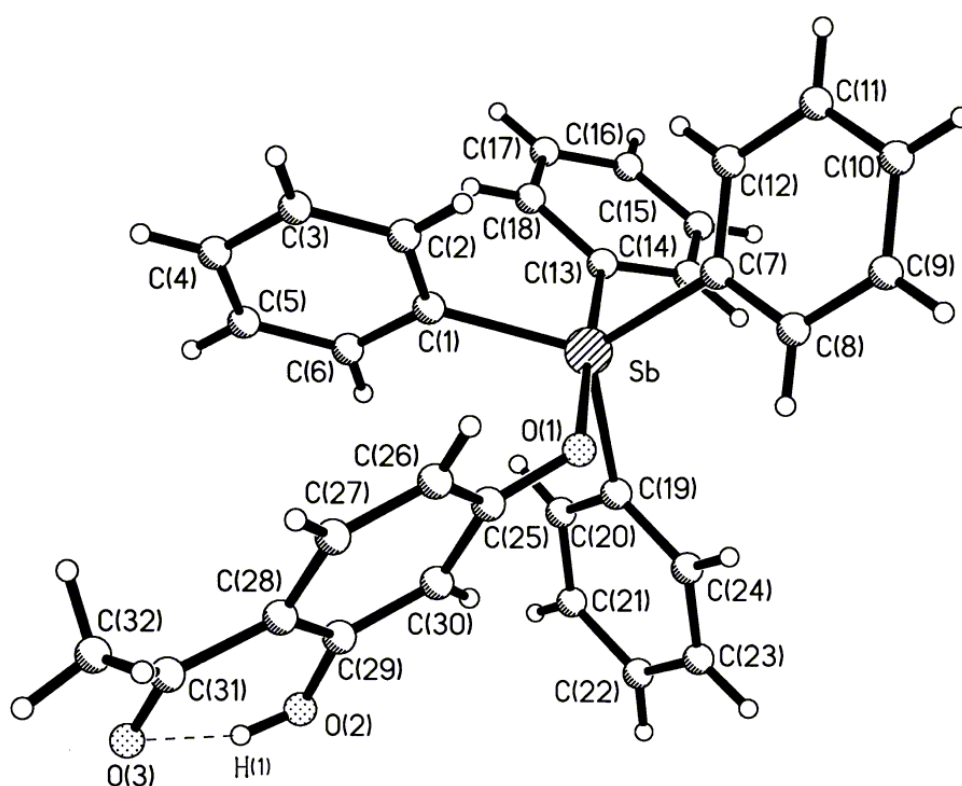
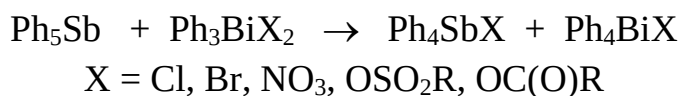


Рис. 29. Строение 3-окси-4-ацетилфенокситетрафенилсурьмы

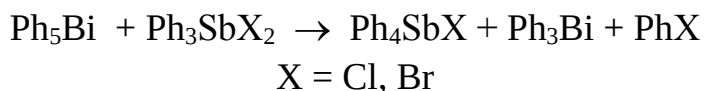
По аналогичной методике были синтезированы ароксиды тетрафенилвисмута [109]. Возможность перехода органического радикала с атома сурьмы на атом висмута и наоборот была исследована в работах [114, 115]. Показано, что пентафенилсурьма реагирует с производными висмута общей формулы Ph_3BiX_2 .



Реакции проводили в растворе бензола или толуола при комнатной температуре в течение 24 часов или на кипящей водяной бане в течение 1 часа. Во всех реакциях выход сурьмаорганического соединения был практически количественным. Галогениды тетрафенилвисмута неустойчивы при комнатной температуре, поэтому из реакционной смеси выделяли лишь продукты их разложения - трифенилвисмут и галогенбензол. Вместо нитрата тетрафенилвисмута в случае нагревания реакционной смеси были выделены продукты его разложения – трифенилвисмут и нитробензол. По той же причине в реакционной смеси были найдены трифенилвисмут и фениловые эфиры карбоновых кислот вместо ацилатов тетрафенилвисмута.

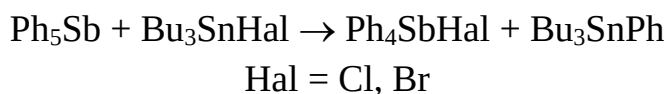
Выход аренсульфонатов тетрафенилвисмута составил 69-85%, при этом также выделяли небольшое количество трифенилвисмута.

Пентафенилвисмут фенилирует производные пентавалентной сурьмы по аналогичной схеме [114, 115].



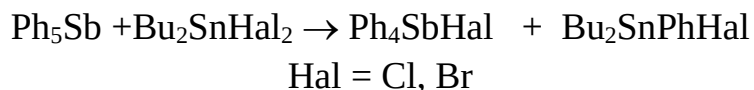
Реакции протекают в растворе ароматического углеводорода при комнатной температуре в течение нескольких минут. При этом образуются галогенид тетрафенилсурьмы, трифенилвисмут и галогидбензол. Выходы продуктов близки к количественным.

Показано, что пентафенилсурьма способна фенилировать галогениды триалкилолова до фенилтриалкильных соединений олова, образующихся с выходом до 94% (схема 33) [115, 116].

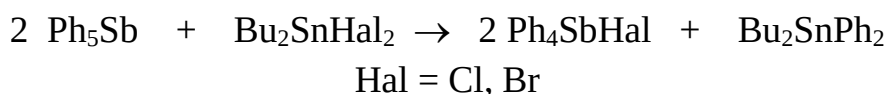


В подобной реакции с дигалогенидами диалкилолова при мольном соотношении исходных реагентов 1:1 имеет место замена одного атома галогена на фенильную группу и образование фенил-

диалкилгалогенида олова с выходом до 82%; в реакционной смеси также присутствует в качестве побочного продукта дифенилдиалкилолово (по данным ПМР-спектров не более 2-3%).



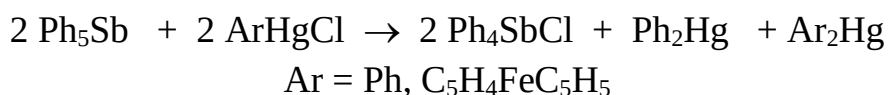
Взаимодействие указанных выше реагентов в соотношении 2:1 приводило к синтезу только дифенилдиалкильных соединений олова с выходом до 87 %.



Реакции протекают в растворе толуола уже при комнатной температуре, при этом наблюдается образование крупных кристаллов галогенида тетрафенилсурьмы. Для завершения реакции требуется непродолжительное нагревание реакционной смеси (0.25 ч, 90 °C). Все полученные алкилфенильные соединения олова представляют собой растворимые в органических растворителях бесцветные маслообразные жидкости или легкоплавкие кристаллы. Показано, что пентафенилсурьма фенилирует хлорид трифенилолово или дихлорид дифенилолово.

Установлено, что фенилирование алкилгалогенидов германия протекает аналогичным образом, но в более жестких условиях (100 °C, 2 ч). Трифенилхлорсилан реагирует с пентафенилсурьмой с образованием тетрафенилсилана (83%) при нагревании (100 °C) в течение 3 часов. Введение электроотрицательных атомов фтора в фенильные кольца при атоме кремния, увеличивающее полярность связи Si–Br, способствует успешному взаимодействию пентафенилсурьмы с *трис*(пентафторфенил)бромсиланом, которое в этом случае протекает в течение 1 часа при 90 °C с образованием тетраарилсилана несимметричного строения (61%) [116].

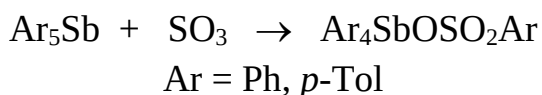
Пентафенилсурьма фенилирует и соединения ртути: фенилмеркурхлорид и ферроценилмеркурхлорид [117].



Образование в последнем случае диферроценилртути и дифенилртути можно объяснить реакциями диспропорционирования образующихся ртутьорганических соединений.

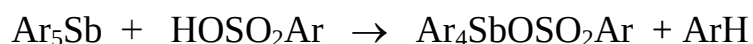
Таким образом, пентафенилсурьма является удобным фенилирующим агентом элементоорганических галогенидов. Применение пентафенилсурьмы для получения фенильных соединений элементов II, IV и V групп как симметричного, так и несимметричного строения представляет большой интерес с препаративной точки зрения. К достоинствам пентафенилсурьмы как фенилирующего агента следует отнести ее устойчивость к кислороду и влаге воздуха, хорошую растворимость в органических растворителях, высокий выход получаемых арилсодержащих элементоорганических соединений.

Предложен способ синтеза аренсульфонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и оксида серы (VI) [118]. После пропускания оксида серы SO_3 через раствор пентаарилсурьмы в бензоле с высоким выходом был выделен аренсульфонат тетраарилсурьмы [37].



Взаимодействие пентафенилсурьмы с оксидом серы протекает уже при комнатной температуре, в то время как для внедрения триоксида серы по связи $\text{Sb}-\text{C}$ в пента-*n*-толилсурьме требуется нагревание до 80°C , что, видимо, обусловлено большей прочностью этой связи в данном соединении.

Отметим, что эффективным способом получения аренсульфонатов является реакция пентафенилсурьмы с аренсульфоновыми и алкансульфоновыми кислотами [119-121]:



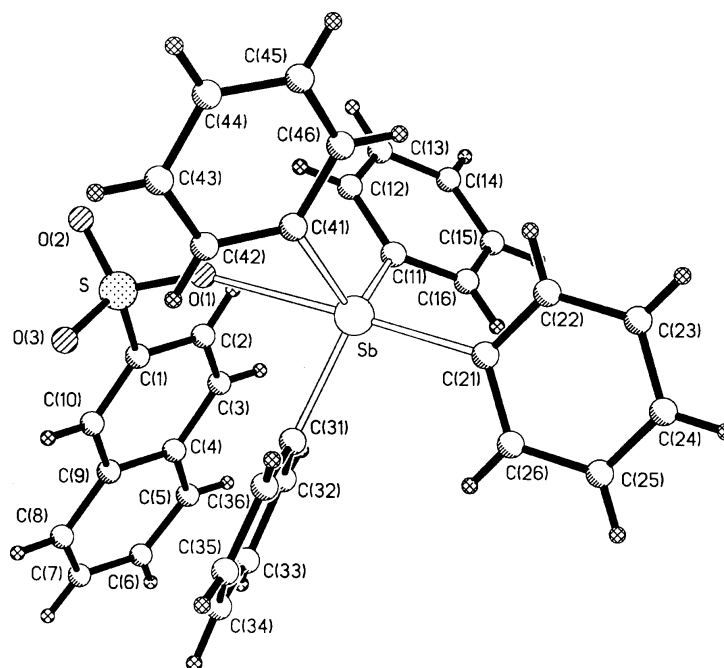


Рис. 30. Структура молекулы 2-нафталинсульфоната тетрафенилсурьмы

Таблица 18

Выход и т.пл. сульфонатов тетраарилсурьмы, полученных из пентаарилсурьмы и арен-, алкансульфоновой кислоты

Соединение	Т.пл., (°C)	Выход, (%)
$\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,4}$	184	83
$\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	196	61
$p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,4}$	214	86
$\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{Naft-2}$	199	80
$\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$	125	95
$p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,5}$	198	93
$p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$	143	70
$p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{CF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	123	98
$p\text{-Tol}_4\text{SbOSO}_2\text{Ph}$	169	90
$\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-2}$	163	83

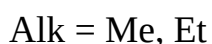
В таблице 18 указаны температуры плавления и выходы алкан- и аренсульфонатов тетраарилсурьмы.

В работе [122] предложен необычный способ синтеза нитрата тетрафенилсурьмы. Показано, что действие оксида N_2O_4 на пентафенилсурьму приводит к расщеплению связи $\text{Sb}-\text{C}$ и образова-

нию нитрата тетрафенилсурьмы (95 %) с нитрозобензолом (60 %). Реакция протекает при комнатной температуре в течение 24 ч в растворе толуола.

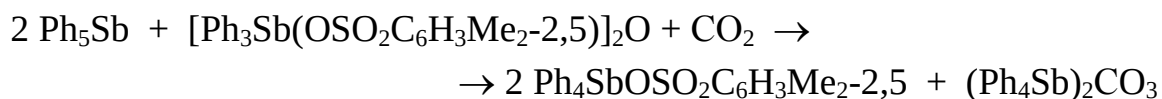


В работе [112] по реакции перераспределения лигандов были получены N,N-диалкилдитиокарбаматы тетрафенилсурьмы.

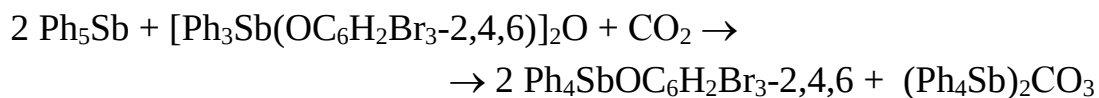


Перераспределение лигандов происходит и при взаимодействии пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(аренсульфонато)трифенилсурьмой], из реакционной смеси были выделены аренсульфонат тетрафенилсурьмы (71%) и карбонат тетрафенилсурьмы.

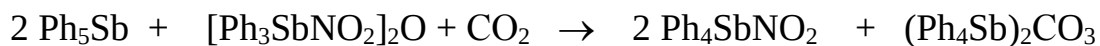
бензол



Взаимодействие пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(2,4,6-трибромфеноксо)трифенилсурьмой] в атмосфере воздуха приводит к образованию ароксидов тетрафенилсурьмы и карбоната тетрафенилсурьмы.

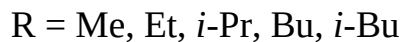
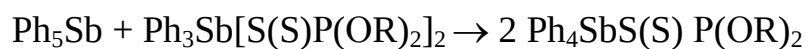


Продуктами реакции пентафенилсурьмы с μ -оксобис[(нитрито)-трифенилсурьмой] являлись нитрит тетрафенилсурьмы и карбонат тетрафенилсурьмы.

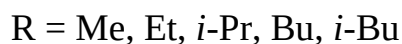
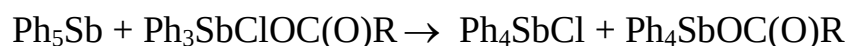


Пентафенилсурьма и бис(О,О-диалкилдитиофосфаты) трифенилсурьмы взаимодействуют при нагревании в растворе ароматического углеводорода с образованием О,О-диалкилдитиофосфатов тетрафенилсурьмы. ИК-спектры, температура плавления полученных О,О-диалкилдитиофосфатов тетрафенилсурьмы совпадали с

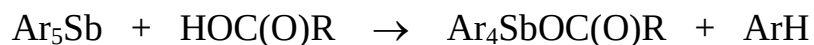
теми же характеристиками веществ, которые были получены по реакции замещения из хлорида тетрафенилсурьмы и соответствующих О,О-диалкилдитиофосфатов калия [123].



Авторами работы [124] было найдено, что пентафенилсурьма взаимодействует с хлоркарбоксилатами трифенилсурьмы с образованием хлорида и ацилата тетрафенилсурьмы.



По реакции пентаарилсурьмы с карбоновыми кислотами в растворе ароматического углеводорода с практически количественным выходом синтезированы ацилаты тетраарилсурьмы [125- 127].



В работе [128] впервые показано, что взаимодействие пентафенилсурьмы с золотохлористоводородной кислотой в бензоле при комнатной температуре приводит к образованию золотистых кристаллов с $T_{\text{пл}}$ 164 °С, которые соответствуют тетрахлороаурату тетрафенилсурьмы.



Следует отметить, что среди немногочисленных золотосодержащих комплексов арильных соединений элементов пятой группы периодической системы известны тетрахлороаурат тетрафенилмышьяка [129] и тетрахлороаурат трихлорфенилфосфора [130].

Состав тетрахлороаурата тетрафенилсурьмы был подтвержден элементным анализом.

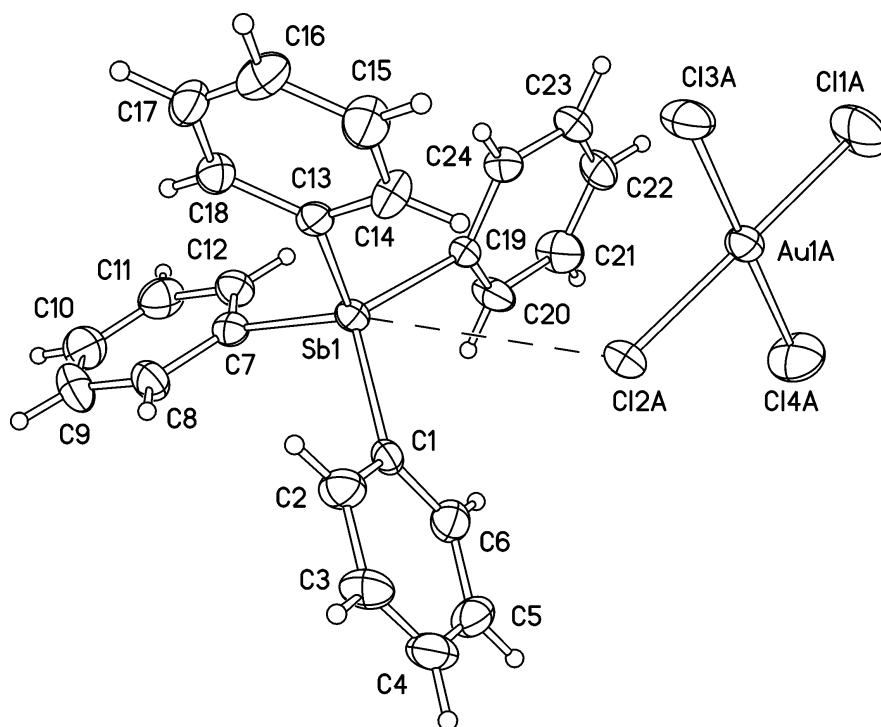


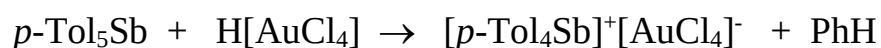
Рис. 31. Строение тетрахлороаурата тетрафенилсурьмы
 $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{AuCl}_4]^-$

Согласно данным рентгеноструктурного анализа тетрахлороаурата тетрафенилсурьмы атом сурьмы в катионе $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ имеет искажённую тетраэдрическую координацию. Расстояния Sb–C изменяются в интервале 2.087(7) – 2.111(7) Å, валентные углы C–Sb–C в интервале 106.2(3) – 114.4(3)°. Плоскоквадратная координация атома золота также искажена. Длины связей Au–Cl изменяются в интервале 2.266(2) – 2.277(2) Å, углы Cl–Au–Cl 89.7(1) – 90.5(1)°, среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости 0.004 Å. Интересной особенностью межионного взаимодействия является сокращённый контакт Sb(1)...Cl(2) 3.925(2) Å при сумме вандерваальсовых радиусов 4.00 Å. Отметим также дополнительную координацию атома Au(1) атомами C(23) и C(11) соседних фенилов с расстояниями 3.643 и 3.586 Å соответственно.

В работе [128] из пента-*para*-толилсурьмы и золотохлористоводородной кислоты в ацетоне при комнатной температуре был синтезирован тетрахлороаурат тетра-*para*-толилсурьмы. Следует отметить, что реакции с золотохлористоводородной кислотой про-

водили при комнатной температуре, так как при нагревании из реакционной смеси выделяется хлорид золота (III). Соединение представляет собой золотистые кристаллы $T_{пл}$ 156 °С. Полученное соединение хорошо растворяется в ароматических углеводородах, гидролизуется в воде.

ацетон, 20 °С, 12 ч



Гексахлороплатинат *бис*(тетрафенилсурьмы) был синтезирован по реакции пентафенилсурьмы с гексахлороплатиноводородной кислотой в бензоле при температуре 18 °С в течение 48 часов. Продукт реакции представляет собой прозрачные оранжевые кристаллы с $T_{пл}$ 117 °С, хорошо растворимые в ацетоне, ДМСО, ароматических углеводородах [123].

бензол, 18 °С, 48 ч



Кристалл гексахлороплатината *бис*(тетрафенилсурьмы) состоит из катионов тетрафенилстибония и анионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Значения углов CSbC в катионе $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ гексахлороплатината *бис*(тетрафенилсурьмы) изменяются в интервале 105.75(8)°-118.47(7)°, что свидетельствует о небольшом искажении тетраэдрической координации атома сурьмы.

Октаэдрическая координация атомов Pt в centrosymmetric анионах $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ близка к идеальной, углы ClPtCl изменяются в интервалах 88.68(2)°-91.32(3)°. Расстояния Pt-Cl в комплексе I (2.325, 2.327, 2.330 Å) близки к сумме ковалентных радиусов Pt и Cl (2.31 Å [155]).

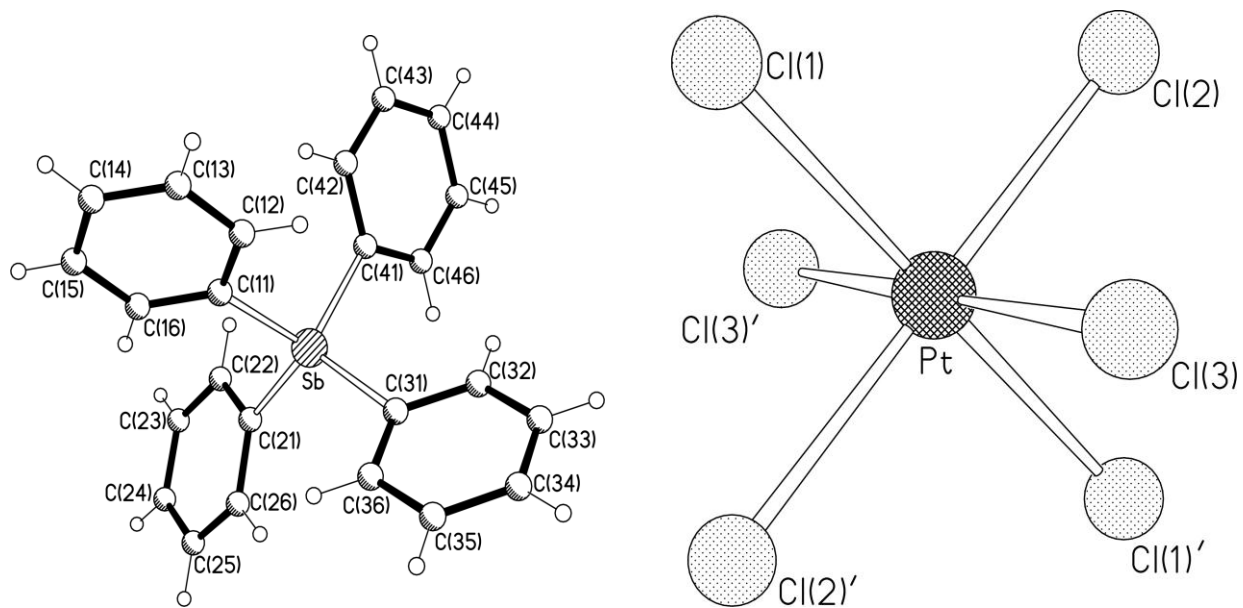
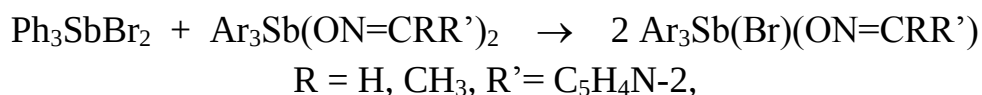


Рис. 32. Строение гексахлороплатината *бис*(тетрафенилсурьмы)
 $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{PtCl}_6]^{2-}$

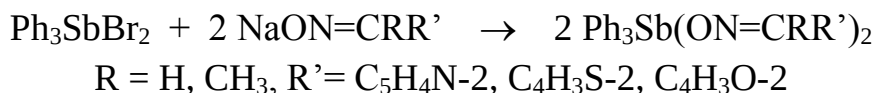
Глава 3

СИНТЕЗ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ Ar_3SbXY , Ar_4SbX , $(\text{Ar}_3\text{Sb})_2\text{O}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДОВ

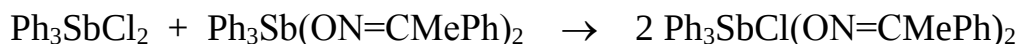
Gupta A. с сотр. [55] синтезировали соединения пятивалентной сурьмы общей формулы Ar_3SbYX из диоксимата трифенилсурьмы и дибромида трифенилсурьмы в растворе бензола с высоким выходом



В этой же работе авторы сообщили о синтезе из дибромида трифенилсурьмы и соответствующего оксимата натрия (мольное соотношение 1:2 соответственно) в растворе ароматического углеводорода бис(2-ацетилпиридилоксимата) трифенилсурьмы. Аналогично были получены диоксиматы трифенилсурьмы, имеющие в радикале другие гетероциклы:

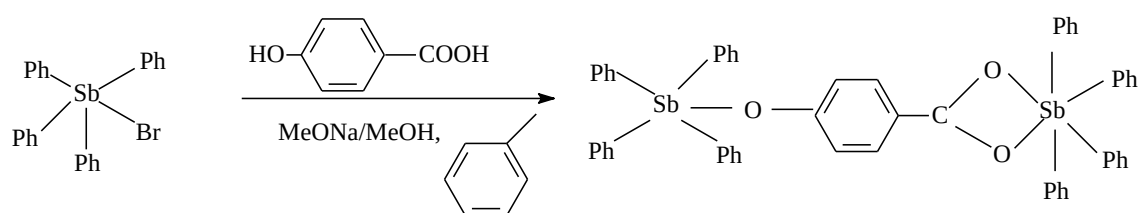


Авторы работы [131] из *бис*(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы и дихлорида трифенилсурьмы в толуоле получили хлороацетофеноноксимат трифенилсурьмы с высоким выходом 92 %.



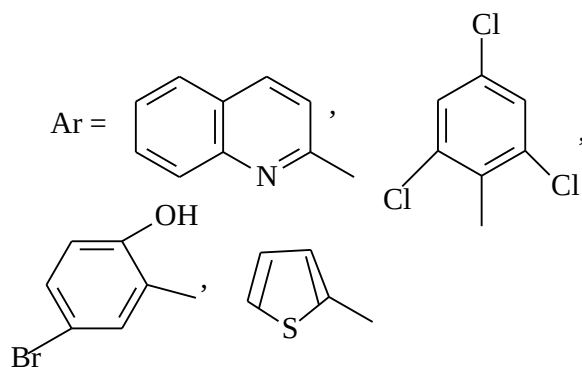
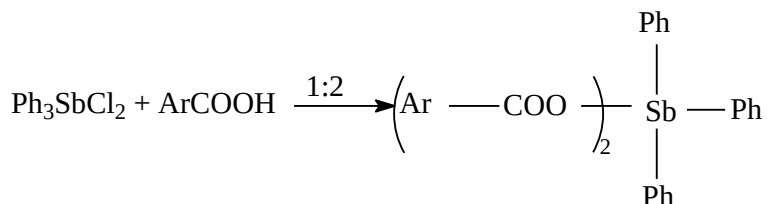
Другой способ получения производных сурьмы (V) основан на реакции замещения атомов галогена в галогенидах тетраорганилсурьмы. Вторым реагентом в этих реакциях может выступать соединение, содержащее активный атом водорода (в этом случае необходимо присутствие акцептора галогенводорода), или производное щелочного металла, либо серебра.

Например, Li Quan. с сотр. [132] получили производное тетрафенилсурьмы из бромида тетрафенилсурьмы и 4-гидроксibenзойной кислоты в смеси раствора метанола с метилатом натрия. При этом замещение атомов водорода на тетрафенилстибониевую группу произошло по гидроксильной группе и по карбоксильной группе. Полученное соединение идентифицировано методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР спектроскопии.

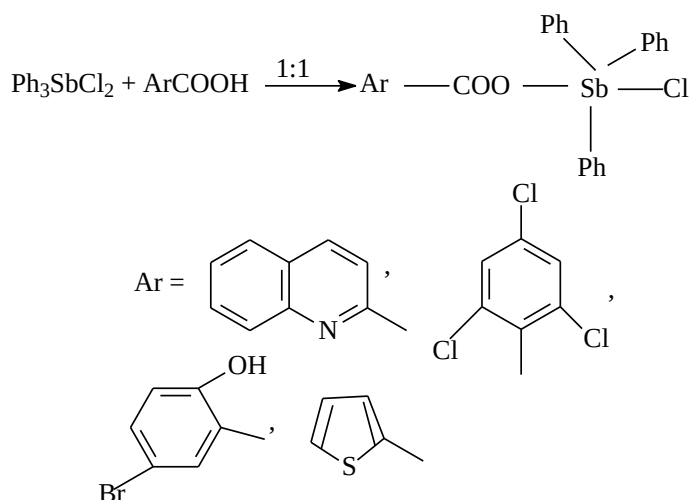


Li Quan. с сотр. [133] осуществили синтезы:

- ацилатов тетрафенилсурьмы по реакции из бромида тетрафенилсурьмы и карбоновых кислот (мольное соотношение 1:1),
- диацилатов трифенилсурьмы из дихлорида трифенилсурьмы и карбоновых кислот (мольное соотношение 1:2),



- хлороацилатов трифенилсурьмы из дихлорида трифенилсурьмы и карбоновых кислот (мольное соотношение 1:1) в присутствии метилата натрия в растворе петролейный эфир-дихлорметан.



В работе [128] авторы провели реакцию хлорида тетрафенилсурьмы с золотохлористоводородной кислоты в ацетоне при температуре 20 °С. В результате из реакционной смеси дробной перекристаллизацией были выделены светло-желтые кристаллы тетрахлороаурата тетрафенилсурьмы с $T_{\text{пл}}$ 164 °С и бесцветные кристаллы дихлорида трифенилсурьмы кристаллы с $T_{\text{пл}}$ 142 °С:

ацетон, 20 °С, 12 ч



Этими же авторами показано, что взаимодействием пентафенилвисмута с золотохлористоводородной кислотой в бензоле не был получен тетрахлороаурат тетрафенилвисмута, очевидно по причине лабильности соединений висмута общей формулы Ph_4BiX . Смесь выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Наблюдали исчезновение сиреневой окраски, характерной для растворов Ph_5Bi . Среди продуктов реакции были обнаружены трифенилвисмут, хлорид золота.

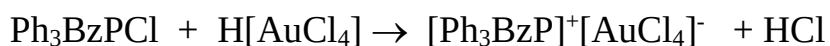


В работе [134] показан синтез золотосодержащих комплексов $[\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^+[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2^+[\text{AuCl}_4]^{2-}$.

В результате комплексообразования хлорида трифенилбензилфосфония с золотохлористоводородной кислотой, проводимого в ацетоне при температуре 20 °С в течение 12 часов,

из реакционной смеси были выделены прозрачные золотисто-желтого цвета кристаллы тетрахлороаурата трифенилбензилфосфония. Полученное соединение имеет т.пл. 171 °С, хорошо растворяется в бензоле, ацетоне, этаноле [134].

ацетон, 20 °С, 12 ч



Кристаллы тетрахлороаурата трифенилбензилфосфония состоят из изолированных катионов $[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+$ и анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ (рис. 33). Атомы фосфора в катионах $[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+$ имеют тетраэдрическую координацию, валентные углы СРС изменяются в интервале 108.40(11)-110.59(11)°. Длины связей С–Р изменяются в интервале 1.789(2)-1.820(2) Å. Плоскоквадратная координация атома Au в анионе немного искажена. Длины связей Au–Cl изменяются в интервале 2.2712(7)-2.2782(8) Å, углы ClAuCl составляют 89.66(3)-0.34(3)°.

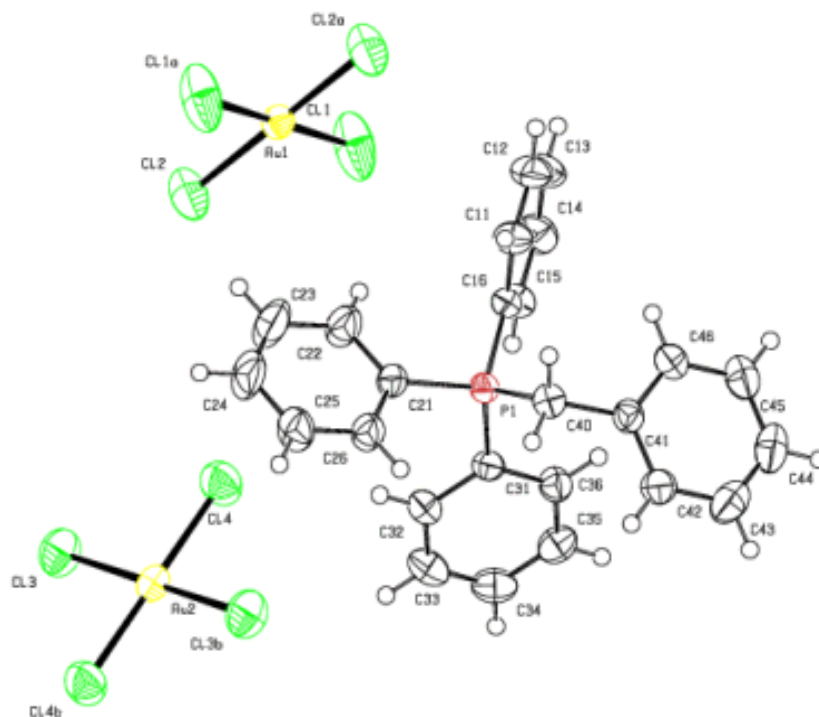
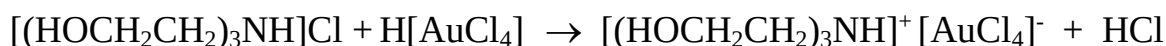


Рис.33. Строение тетрахлороаурата трифенилбензилфосфония $[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+[\text{AuCl}_4]^-$

Тетрахлороаурат триэтаноламмония впервые синтезирован из хлорида триэтаноламмония и золотохлористоводородной кислоты в растворе ацетона. Смесь выдерживали 12 ч при комнатной температуре. Перекристаллизацией из ацетона были получены прозрачные кристаллы желтого цвета с т.пл. 169°C.

ацетон, 12 °С, 12 ч



Кристаллы тетрахлороаурата триэтаноламмония состоят из изолированных катионов $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+$, анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ и молекул воды (рис. 34). Атомы азота в катионах $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+$ имеют тетраэдрическую координацию, валентные углы CNC лежат в интервалах 109.5(4)-112.5(4)°. Длины связей C-N составляют 1.496(7)-1.508(7) Å. Плоскоквадратная координация атома Au в анионе практически не искажена. Длины связей Au-Cl (2.2798(14)-2.2848(15) Å) несколько больше, чем в предыдущем комплексе, *цис*-углы ClAuCl равны 89.58(5)-90.63(5)°.

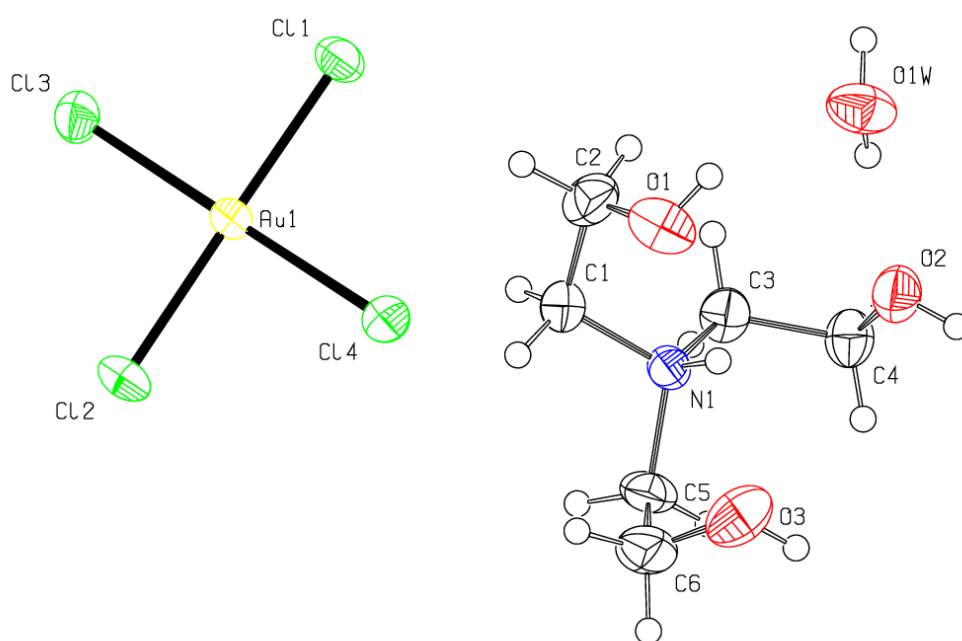


Рис. 34. Структура гидрата тетрахлороаурата триэтаноламмония $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+ [\text{AuCl}_4]$

При проведении реакции бромида трифенилметилфосфония с золотохлористоводородной кислотой в ацетоне цвет раствора в течение 30 секунд изменился вначале до ярко-зеленого, затем, через ~10 секунд – до фиолетового. По завершению реакции окраска раствора изменилась до бордово-коричневой. Смесь выдерживали в течение 12 ч при 12 °С. Продуктом реакции бромида трифенилметилфосфония с золотохлористоводородной кислотой в ацетоне является красно-коричневый комплекс с т.пл. 98 °С, кристалл которого состоит из катионов трифенилметилфосфония и анионов $[\text{AuHal}_4]^-$, $[\text{AuHal}_2]^-$ (Hal = Cl, Br) [134]. Атомы золота в анионах имеют степень окисления +1 и +3.

ацетон, 12 °С, 12 ч

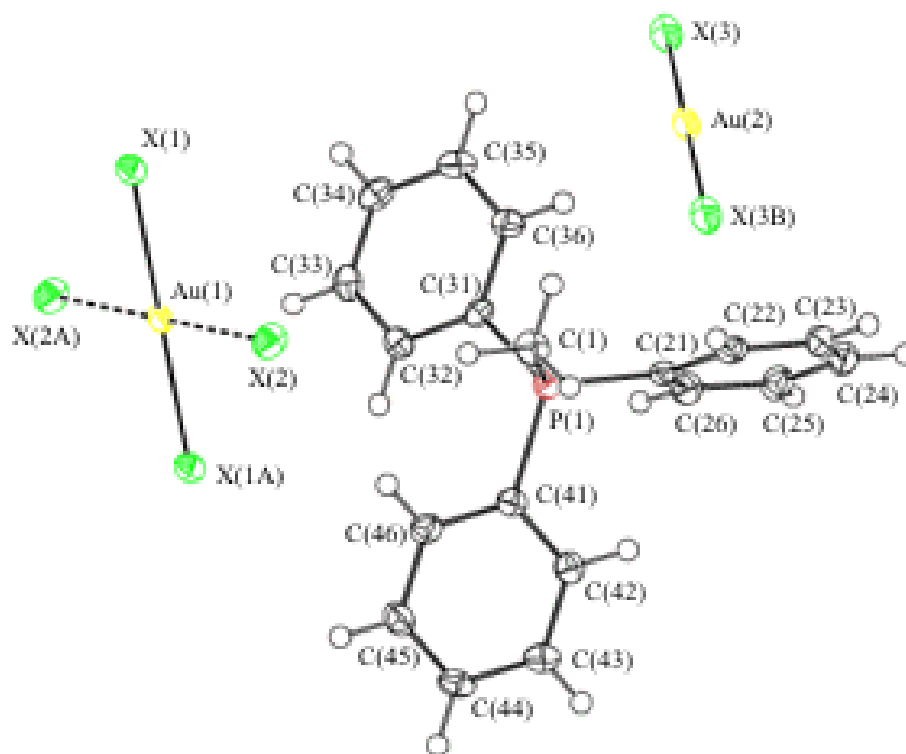
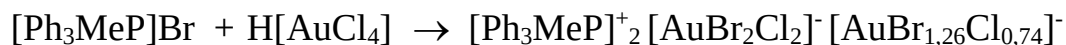
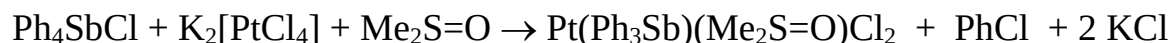


Рис. 35. Строение катиона и комплексных анионов комплекса $[\text{Ph}_3\text{MeP}][\text{AuBr}_{2,00}\text{Cl}_{2,00}][\text{AuBr}_{1,26}\text{Cl}_{0,74}]$

Элиминирование хлорбензола и восстановление $\text{Sb(V)} \rightarrow \text{Sb(III)}$ имеет место в реакции хлорида тетрафенилсурьмы с тетрахлороплатинитом калия в диметилсульфоксиде при комнатной

температуре. При перемешивании реакционной смеси в течение нескольких минут красно-коричневые кристаллы тетрахлороплатината калия растворялись; окраска раствора изменялась на желтую и имело место образование молекулярного комплекса *цис*-[(Ph₃Sb)(Me₂SO)PtCl₂] с T_{пл} 128 °C [135].

DMCO, 18 °C



Полученное соединение является первым примером смешаннолигандного комплекса платины (II), в координационной сфере центрального атома которого, наряду с диметилсульфоксидным лигандом, присутствует третичный стибин. Комплекс Pt(Ph₃Sb)(Me₂S=O)Cl₂ имеет *цис*-строение с типичной для Pt(II) плоско-квадратной координацией. Углы ClPtCl и SbPtS составляют 90.71(6)° и 90.75(4)° соответственно.

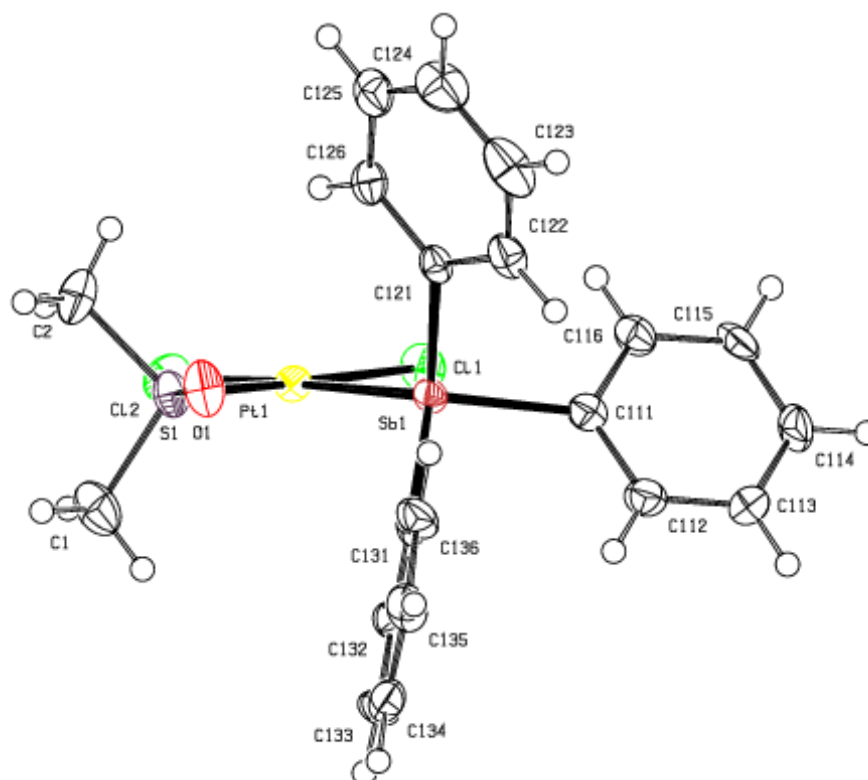


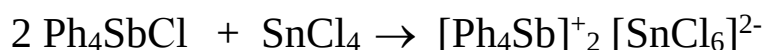
Рис. 36. Строение *цис*-дихлоро(трифенилстибин) (диметилсульфоксидо)платины(II) *цис*-[(Ph₃Sb)(Me₂SO)PtCl₂]

В координационной сфере атома платины, кроме двух хлоро-лигандов, присутствуют координированная по атому серы молекула диметилсульфоксида (Pt–S 2.195 Å) и молекула трифенилсурьмы (Pt–Sb 2.5118(4) Å). Более короткая связь Pt–Cl (2.308(2) Å) наблюдается для хлоро-лиганда, имеющего в качестве *транс*-партнера атом серы. В случае, когда *транс*-партнером является атом Sb, расстояние Pt–Cl (2.350(2) Å) несколько выше, что указывает на наибольшее влияние диметилсульфоксидного лиганда по сравнению с трифенилстибиновым. Подтверждение *правила трансвлияния* отмечается в комплексах Pt(II) общей формулы *цис*-Cl₂L₂Pt, в которых длины связей Pt–Cl несколько меньше для диметилсульфоксидного комплекса платины (2.133, 2.251 Å, L = DMSO [136]) и больше для подобных комплексов платины с триарилстибиновыми лигандами (2.292 Å, L = Ar₃Sb [137]).

Подобное строение имеет *цис*-дихлоро(трифенилфосфин)(диметилсульфоксидо)платины(II), полученный авторами работы [138] при проведении реакции по аналогичной методике из хлорида трифенилбензилфосфония и тетрахлороплатината калия в диметилсульфоксиде.

Авторы работы [128] провели реакцию хлорида тетрафенилсурьмы с хлоридом олова (IV), в результате которой был получен гексахлоростаннат *бис*(тетрафенилсурьмы). Реакция проходит с высоким выходом целевого продукта (90 %). Комплекс представляет собой бесцветные кристаллы с т.пл. 238 °С.

бензол, 18 °С, 48 ч



Таким образом, показано, что хлорид тетрафенилсурьмы не эффективен в реакции фенилирования галогенида олова (IV).

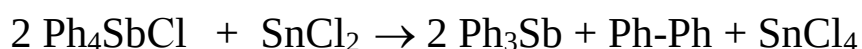
Образование такого же продукта – гексахлоростанната *бис*(тетрафенилсурьмы) – имело место при реакции хлорида тетрафенилсурьмы и хлорида олова (II) при мольном соотношении исходных реагентов 4:1. Среди продуктов окислительно-

восстановительной реакции были также выделены трифенилсурьма и дифенил:

ацетон-вода, 18 °C, 48 ч



Образование продукта реакции можно объяснить следующим образом: вначале может произойти окисление хлорида олова (II) до хлорида олова (IV) и восстановление хлорида тетрафенилсурьмы до трифенилсурьмы.



Затем происходит реакция присоединения хлорида тетрафенилсурьмы и хлорида олова (IV).

Гексахлоростаннат тетрафенилсурьмы представляет собой бесцветные кристаллы с т.пл. 238 °C. Кристалл комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+_2 [\text{SnCl}_6]^{2-}$ состоит из практически катионов тетрафенилстибония и двухзарядных октаэдрических анионов $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

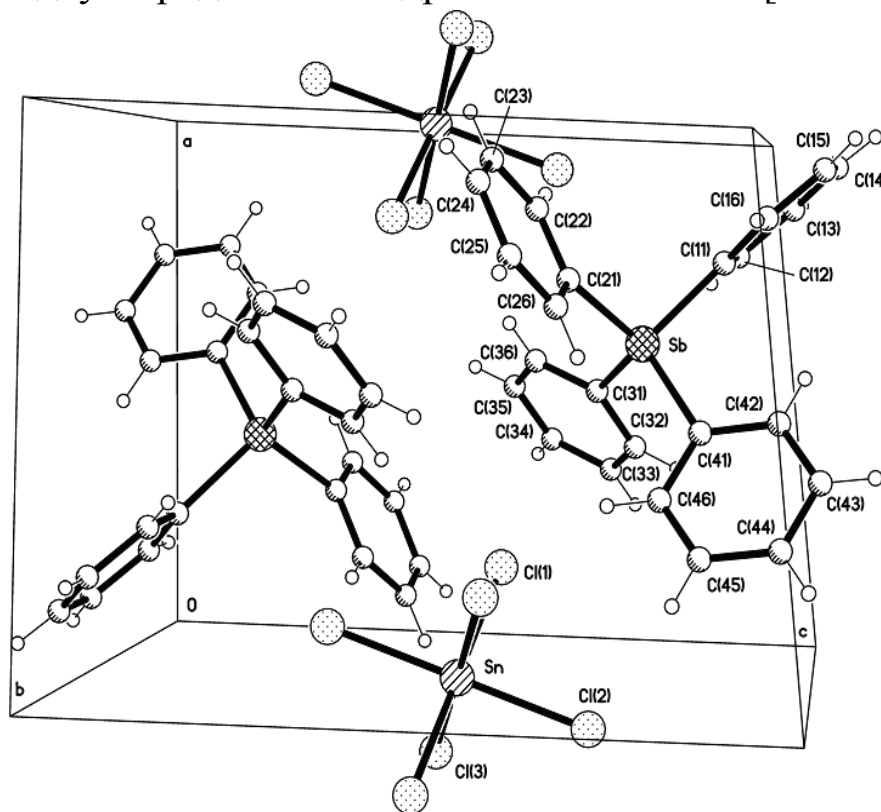


Рис. 37. Строение гексахлоростанната тетрафенилсурьмы $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+_2 [\text{SnCl}_6]^{2-}$

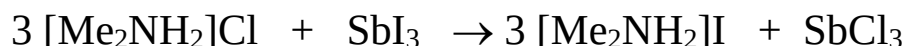
По данным рентгеноструктурного анализа атом сурьмы в катионе $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ комплекса имеет искажённую тетраэдрическую координацию [128]. Значения валентных углов CSbC изменяются в интервалах $106.00(1)$ - $117.12(9)^\circ$, а длины связей $\text{Sb}-\text{C}$ составляют 2.093 - $2.100 \text{ \AA}$. Октаэдрическая координация атома Sn в анионе $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ близка к идеальной, диагональные углы ClSnCl равны 180° , другие углы ClSnCl изменяются в интервалах $88.84(3)$ - $91.16(3)^\circ$ соответственно. Расстояния $\text{Sn}-\text{Cl}$ в комплексе составляют $2.414(7)$, $2.445(7)$, $2.450(7) \text{ \AA}$, что несколько превышает сумму ковалентных радиусов Sn и Cl ($2.35 \text{ \AA}$).

С целью получения смешаннолигандного галогенидного комплекса сурьмы нами проведена реакция трииодида сурьмы с хлоридом диметиламмония в растворе ацетона. Показано, что при мольном соотношении исходных реагентов $4:1$ наблюдалось образование вещества, кристаллизующегося из ацетона в виде желтых призм с высоким выходом целевого продукта (69%) [139].

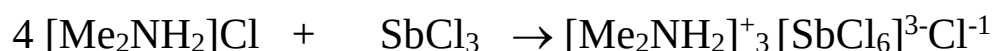
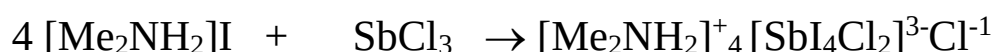
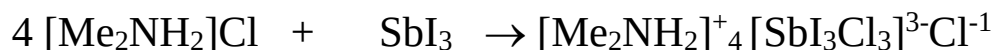
ацетон, 18°C , 24 ч



Авторы полагают, что образование смешаннолигандного галогенидного комплекса сурьмы может происходить в результате протекания реакций. Это может быть реакция обмена галогенами между солями аммония и сурьмы (III).



Могут протекать реакции комплексообразования по следующим схемам:



Структура формируется из тетраэдрических катионов диметиламмония, комплексных анионов $[\text{SbHal}_4\text{Cl}_2]^{3-}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{I}$) и хлор-анионов. В октаэдрических анионах комплекса два аксиальных положения занимают атомы хлора ($\text{Sb}-\text{Cl} 2.6476(5) \text{ \AA}$), остальные по-

зиции атомов галогенов в анионе $[\text{SbHal}_4\text{Cl}_2]^{3-}$ разупорядочены по четырем положениям (Sb-Cl 2.588(3), 2.637(3) Å; Sb-I 3.0759(4), 3.0800(3) Å).

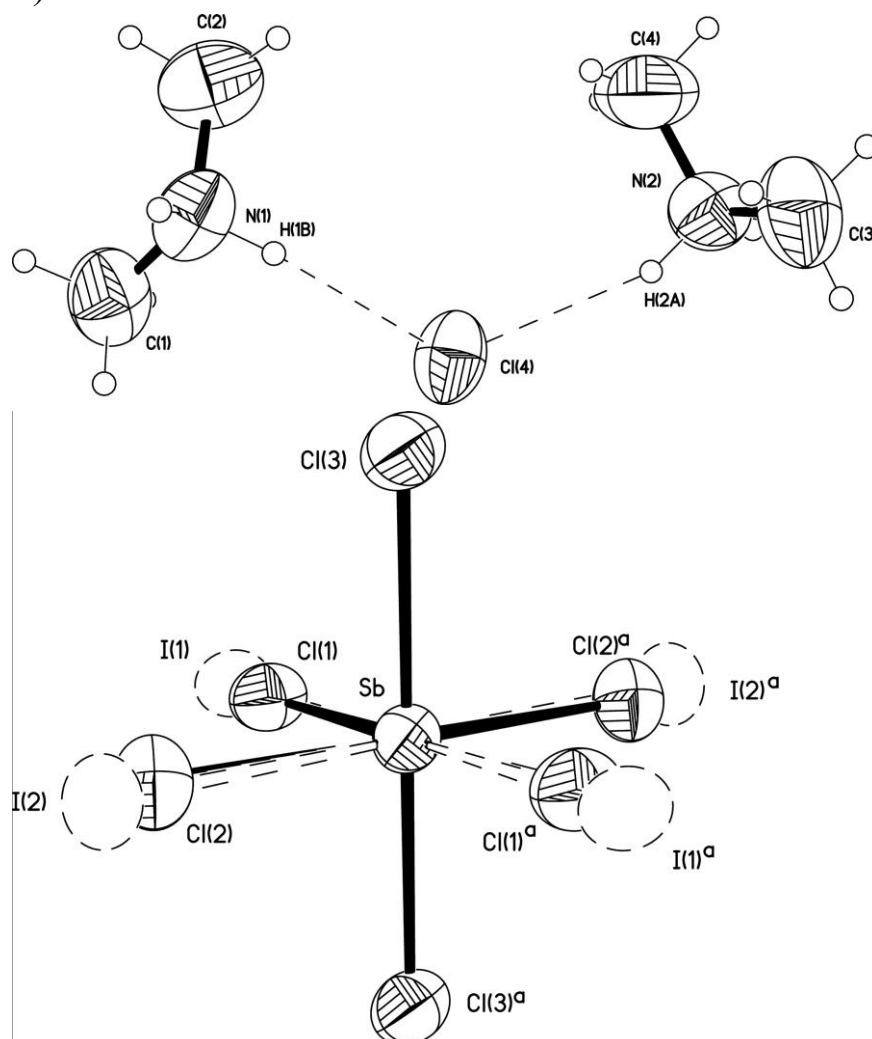


Рис. 38. Строение комплекса $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+_4[\text{SbI}_{3,19}\text{Cl}_{2,81}]^{3-}[\text{Cl}]^{-1}$

Октаэдрическая координация атома сурьмы несколько искажена (*транс*-углы ClSbCl и HalSbHal составляют 180° и $177.04(6)$, $177.15(8)^\circ$). Группы NH_2 катионов диметиламмония принимают участие в разветвленной системе водородных связей. Катионы $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ образуют прочные водородные связи с ионами Cl^- (N–H...Cl 3.126(2), 3.187(2) Å) и менее прочные водородные связи с анионами $[\text{SbHal}_4\text{Cl}_2]^{3-}$ (N–H...Cl 3.264(2) Å). В кристаллической структуре комплекса следует отметить наличие системы структурированных каналов, заселенных сольватными анионами хлора и катионами диметиламмония.

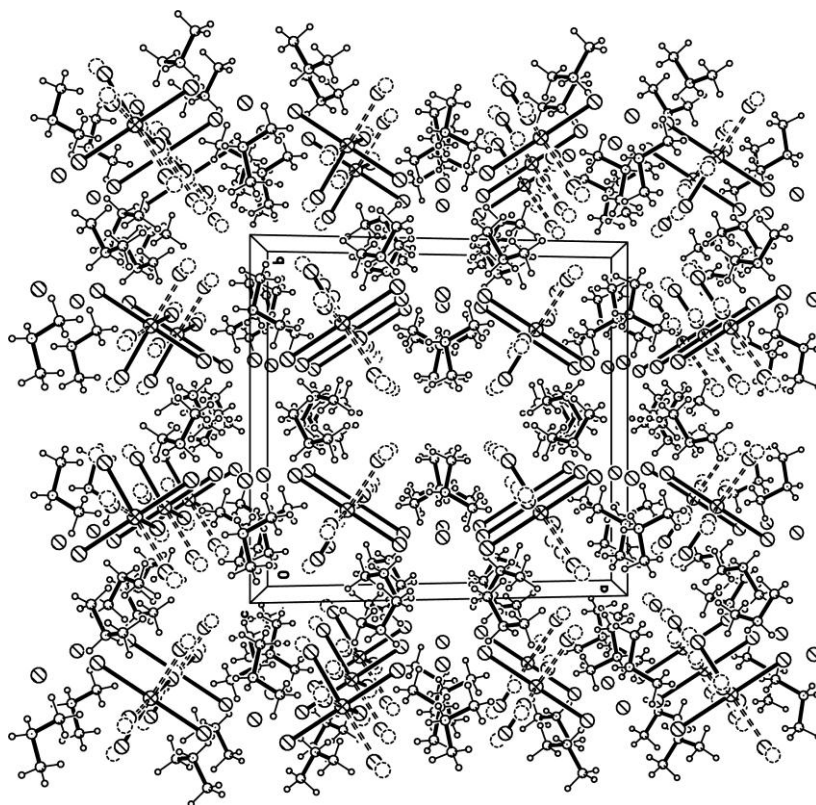
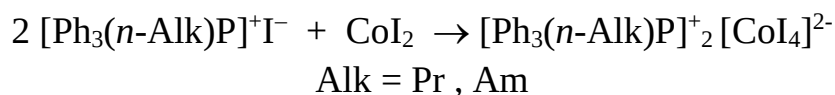


Рис. 39. Система структурированных каналов в кристалле комплекса $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+_4 [\text{SbI}_{3,19}\text{Cl}_{2,81}]^{3-} [\text{Cl}]^{-1}$

Взаимодействием иодида трифенилалкилфосфония с иодидом кобальта(II) при мольном соотношении исходных реагентов 2:1 в ацетоне при комнатной температуре синтезированы комплексы - тетраiodокобальтат *бис*(трифенилпропилфосфония) $[\text{Ph}_3(n\text{-Pr})\text{P}]^+_2 [\text{CoI}_4]^{2-}$ и тетраiodокобальтат *бис*(трифениламинфосфония) $[\text{Ph}_3(n\text{-Am})\text{P}]^+_2 [\text{CoI}_4]^{2-}$. При перемешивании реакционной смеси в течение 1-2 мин. черные кристаллы иодида кобальта растворялись, при этом окраска раствора изменялась на зеленую. Медленное испарение растворителя приводило к образованию зеленых кристаллов указанных комплексов $T_{\text{пл}}$ 130 °C и $T_{\text{пл}}$ 136 °C соответственно [140].

ацетон, 18 °C, 12 ч



(Ди- μ_2 -хлоро)тетрахлородикупрат бис(трифенилэтилфосфония) синтезировали из бромида трифенилэтилфосфония и хлорида меди в ацетоне. При перемешивании реакционной смеси наблюдалось изменение цвета раствора до бордового. Дробной перекристаллизацией из ацетона был получен комплекс, представляющей собой кристаллы бордового цвета с $T_{пл}$ 98 °C [134].

ацетон, 18 °C, 12 ч

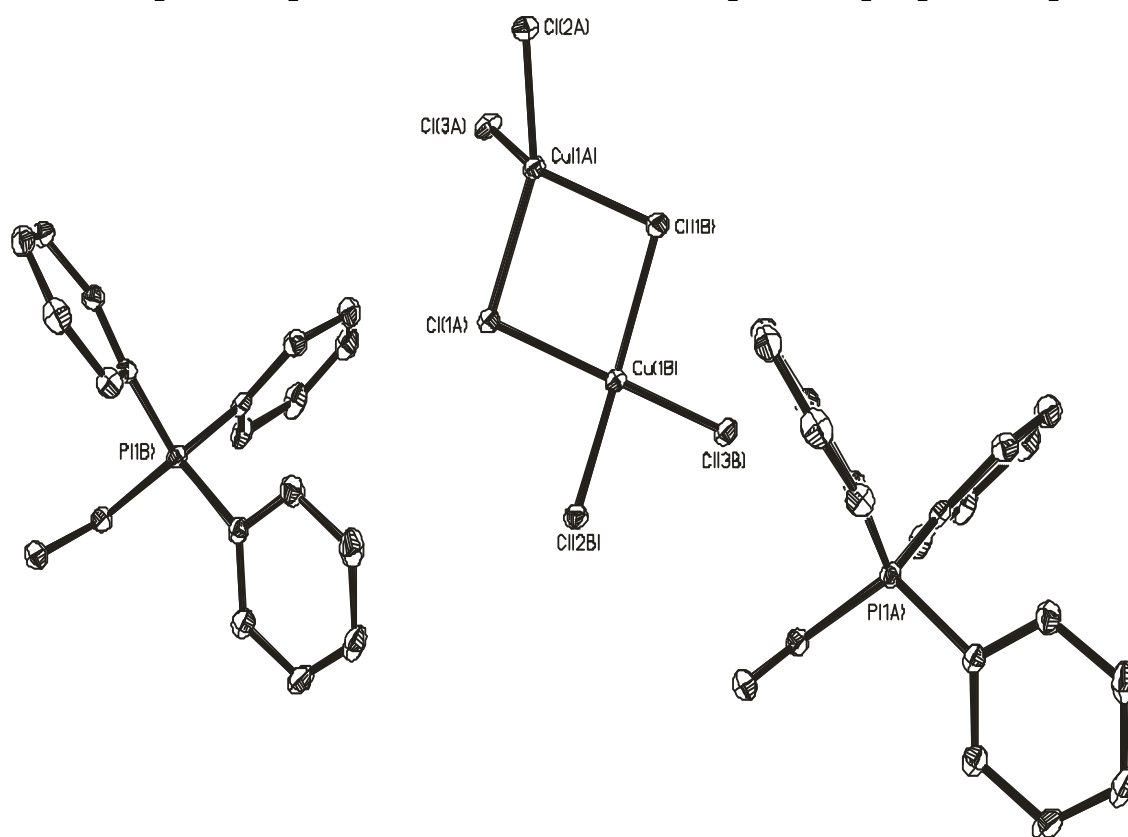
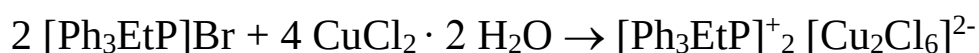
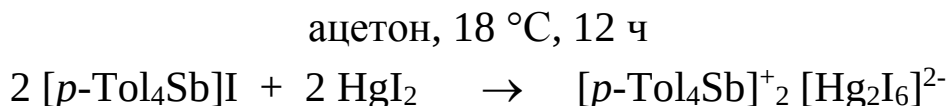


Рис. 40. Строение (ди- μ_2 -хлоро)тетрахлородикупрат бис(трифенилэтилфосфония) $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+_2 [\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

Ртуть относится к семейству d -элементов, строение внешних электронных оболочек атомов ртути $5d^{10}6s^2$. Мы полагаем, что строение сурьмаорганических комплексов с ртутьсодержащими анионами и особенности синтеза будет отличаться.

Известно, что взаимодействие 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы с иодидом ртути (мольное соотношение 2:5 со-

ответственно) в ацетоне приводит к образованию (тетра- μ_2 -иодо)гексаиодотетрамеркурата *бис*(тетрафенилсурьмы) $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$, в то время как продуктом реакции эквимольных количеств иодида тетрафенилстибония с иодидом ртути в аналогичных условиях является (ди- μ_2 -иодо)тетраиододимеркурат *бис*(тетрафенилсурьмы) $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ [141]. В работе [142] показано, что замена иодида тетрафенилстибония в выше приведенной реакции на иодид тетра-*пара*-толилсурьмы не изменяет схемы реакции. При проведении реакции эквимольных количеств иодида тетра-*пара*-толилсурьмы и иодида ртути в ацетоне при комнатной температуре в течение 1 ч красные кристаллы иодида ртути растворялись. Окраска раствора с темно-оранжевой изменялась на желтую. Смесь выдерживали 12 ч при комнатной температуре. После испарения растворителя были выделены желтые кристаллы с $T_{\text{пл}}$ 225 °С. Выход целевого продукта составил – 92 %. Таким образом был получен комплекс (ди- μ_2 -иодо)тетраиододимеркурат *бис*(тетра-*пара*-толилсурьмы):



Из данных РСА следует, что кристалл комплекса состоит из тетра-*пара*-толилстибониевых катионов и centrosymmetric двухядерных анионов $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ (рис. 17). Значения углов CSbC изменяются в интервале 104.30(12)-112.72(14)°, что свидетельствует о небольшом отклонении от тетраэдра полиэдра атома сурьмы в катионе тетра-*пара*-толилстибония.

Искажение тетраэдрической координации атомов ртути в анионе более заметное (93.556(7)-123.295(8)°), что объясняется участием атомов ртути в формировании цикла Hg_2I_2 . Плоскость фрагмента $\text{Hg}(1)\text{I}(1)\text{Hg}(1\text{A})\text{I}(1\text{A})$ в анионе – перпендикулярна плоскости $\text{I}(3)\text{Hg}(1)\text{Hg}(1\text{A})\text{I}(3\text{A})$. Как и следовало ожидать, длины связей $\text{Hg}-\text{I}_{\text{терм}}$ (2.7028(3), 2.7222(3) Å) значительно меньше расстояний $\text{Hg}-\text{I}_{\text{мост}}$ (2.8539(3), 2.9163(3) Å).

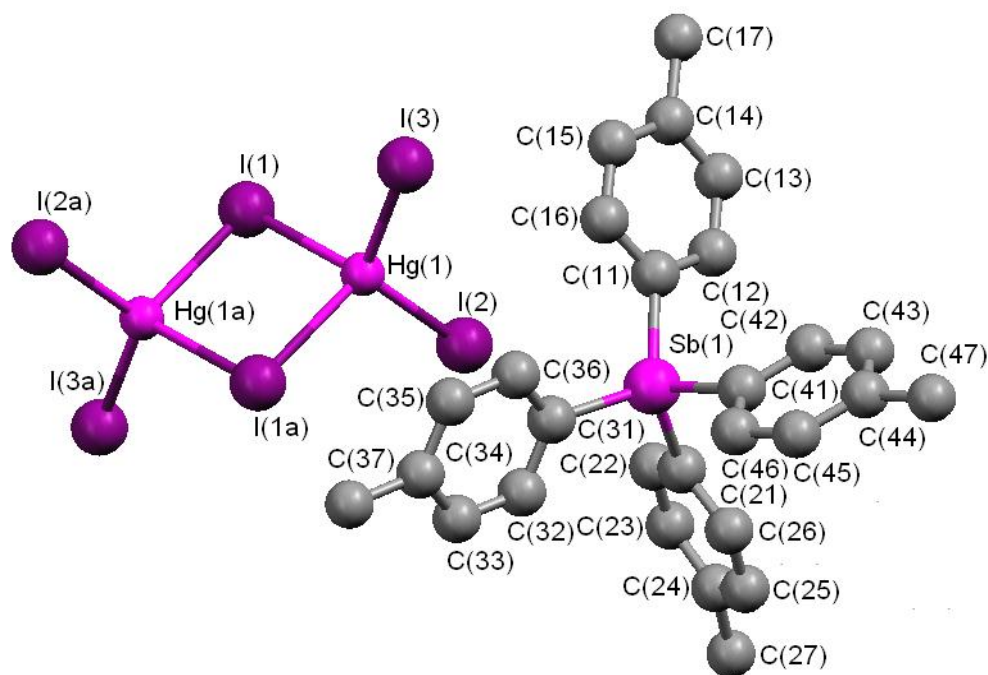
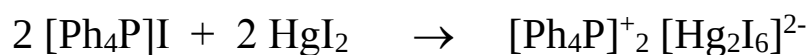


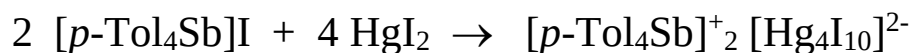
Рис. 41. Строение комплекса
(ди- μ_2 -иодо)тетраиододимеркурат бис(тетра-*пара*-толилсурьмы)
 $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+_2 [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$

Подобным образом протекает реакция между иодидом тетрафенилфосфосфония и иодидом ртути, в результате которой образуются кристаллы лимонно-желтого цвета с $T_{\text{пл}} 214^\circ\text{C}$.



При увеличении концентрации иодида ртути в реакционной смеси (концентрация иодида тетра-*пара*-толилсурьмы с иодидом ртути 1:2) в продукте взаимодействия строение ртутьсодержащего аниона усложняется. Реакция протекает с высоким выходом целевого продукта (91%), представляющего собой прозрачные кристаллы желтого цвета с $T_{\text{пл}} 112^\circ\text{C}$:

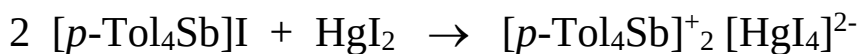
ацетон, 15°C , 12 ч



И наоборот, увеличение концентрации иодида тетра-*пара*-толилсурьмы в реакционной смеси (2:1 моль) приводит к един-

ственному продукту с мооядерным анионом - тетраиодомеркурату бис(тетра-*пара*-толилсурьмы):

ацетон, 15 °С, 12 ч



В состав кристалла комплекса, кроме двух типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов тетра-*пара*-толилстибония, входят тетраиодомеркуратные анионы $[\text{HgI}_4]^{2-}$. В каждом катионе два толильных лиганда разупорядочены по двум положениям. Углы CSbC изменяются в интервале 98.8(11)-117.5(12)°; расстояния Sb–C (2.05(3)-2.25(4) Å) близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и углерода (2.18 Å). В тетраэдрическом анионе $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (IHgI – 105.79(4)-112.47(4)°) два расстояния Hg–I практически равны между собой (2.7719(13) и 2.7741(12) Å), в то время как две другие связи Hg–I значительно длиннее (2.7808(12) и 2.7908(12) Å).

Таким образом, изменение мольного соотношения исходных реагентов в реакции иодида тетраарилсурьмы с иодидом ртути приводит к изменению структуры ртутьсодержащего аниона комплекса присоединения.

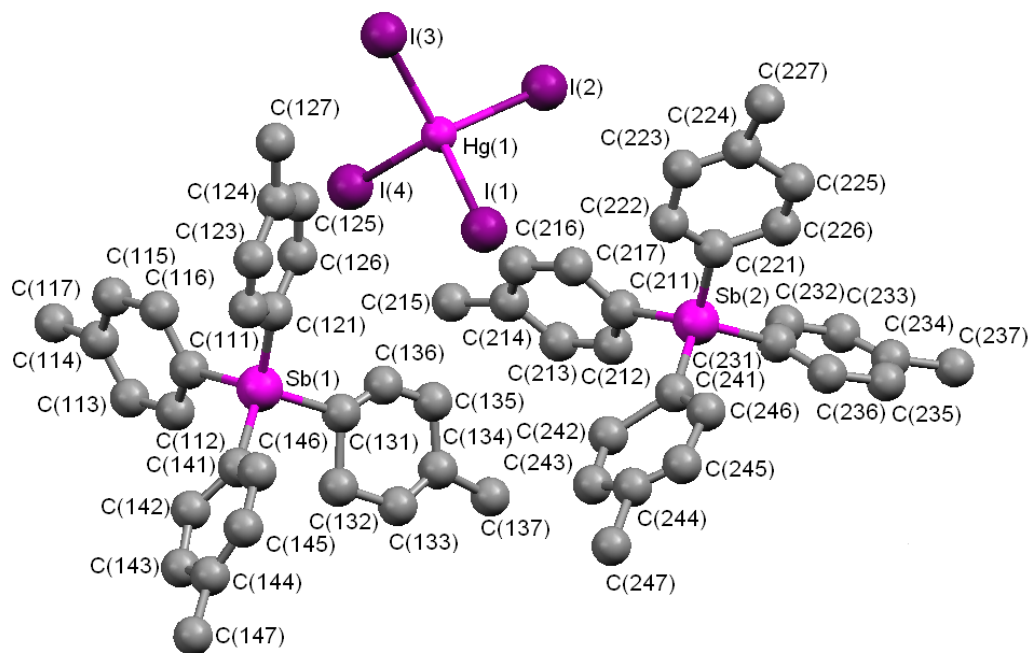
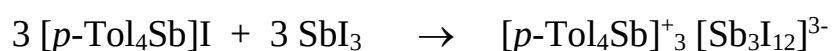


Рис. 42. Строение тетраиодомеркурата бис(тетра-*пара*-толилсурьмы) $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+_2 [\text{HgI}_4]^{2-}$

В работе [142] показано, что комплексообразование иодида тетра-*пара*-толилсурьмы с йодидом сурьмы при мольном соотношении исходных реагентов 1:1 происходит с образованием комплекса с трехъядерным анионом, представляющего собой прозрачные оранжевые кристаллы с $T_{пл}$ 186°C. Полученное соединение является термохромом, т.е. при повышении температуры изменяет цвет:

ацетон, 18 °C, 12 ч



В состав кристалла комплекса кроме трех типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов тетра-*пара*-толилстибония, входят два типа кристаллографически независимых линейных анионов $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$. Значения углов CSbC в каждом из катионов изменяются в интервалах 105.7(4)-113.5(4)° - Sb(5), 105.6(4)-115.8(4)° - Sb(6) и 105.7(4)-112.3(4)° - Sb(7). В centrosymmetric анионах $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ атомы Sb имеют октаэдрическое окружение; каждый концевой фрагмент SbI_3 ($\text{Sb}-\text{I}_{\text{терм}}$ 2.8110(10)-2.8333(10) Å) связан с центральным атомом через три мостиковых атома йода ($\text{Sb}-\text{I}_{\text{мост}}$ 2.9926(6)-3.3200(7) Å).

В указанных выше реакциях ион галогена ониевой соли является синтоном образующегося комплексного аниона, но только при взаимодействии йодида тетраарилсурьмы с йодидом сурьмы(III) незначительное изменение строения арильных заместителей соли тетраарилсурьмы приводит к изменению дизайна аниона образующегося комплекса.

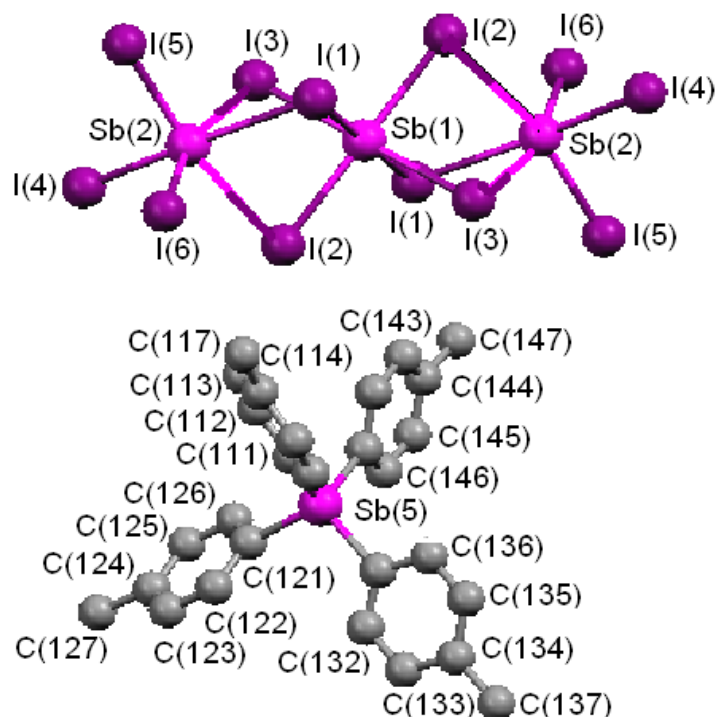


Рис.43. Строение комплекса $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+_3 [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$

Выходы и температуры плавления полученных комплексов приведены в таблице 19.

Таблица 19

Выход и т.пл. комплексных соединений сурьмы, полученных из солей тетрафенилсурьмы и галогенидов металлов

Соединение	Т.пл. (°C)	Выход (%)
1	2	3
$[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3^+ [\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{3-} \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$	199	89
$[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3^+ [\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$	185	86
$[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	187	96
$[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$	223	90
$[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	159	98
$[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	175	45
$[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-} \cdot \text{Ph}_2\text{Hg}$	162	70
$[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{SnCl}_6]^{2-}$	238	90
$[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{SnI}_6]^{2-}$	157	91
$[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+ [\text{SbI}_{3,19}\text{Cl}_{2,81}]^{3-} \cdot \text{Cl}^-$	120	69
$[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{CoI}_4]^{2-}$	172	76

Продолжение табл. 19

1	2	3
$[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^{2+}[\text{CoI}_4]^{2-}$	205	84
$[\text{Ph}_3 \text{ EtP}]^{2+}[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	98	82
$[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^{2+}[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$	225	92
$[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^{2+}[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	112	87
$[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^{2+}[\text{HgI}_4]^{2-}$	180	91
$[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^{3+}[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$	186	89

В работе [143] показано, что комплексообразование бромидов тетраорганилфосфина с иодидом висмута в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов происходит с образованием комплекса с моно- и биядерным анионом,

Перренаты тетрафенил- и тетра-*пара*-толилсурьмы были синтезированы нами из хлорида тетрафенил- или тетра-*пара*-толилсурьмы и перрената натрия. В качестве растворителя использовали воду [144]. Полученное соединение хорошо растворяется в ароматических углеводородах, ДМСО, ацетоне, этаноле:

вода, 18 °C, 12 ч



Ar = *p*-Tol, Ph

Реакции проводили в воде при комнатной температуре: смешивали гомогенные растворы исходных веществ, наблюдали выпадение рыхлого осадка белого цвета, который отфильтровали, высушили и перекристаллизовали из ацетона.

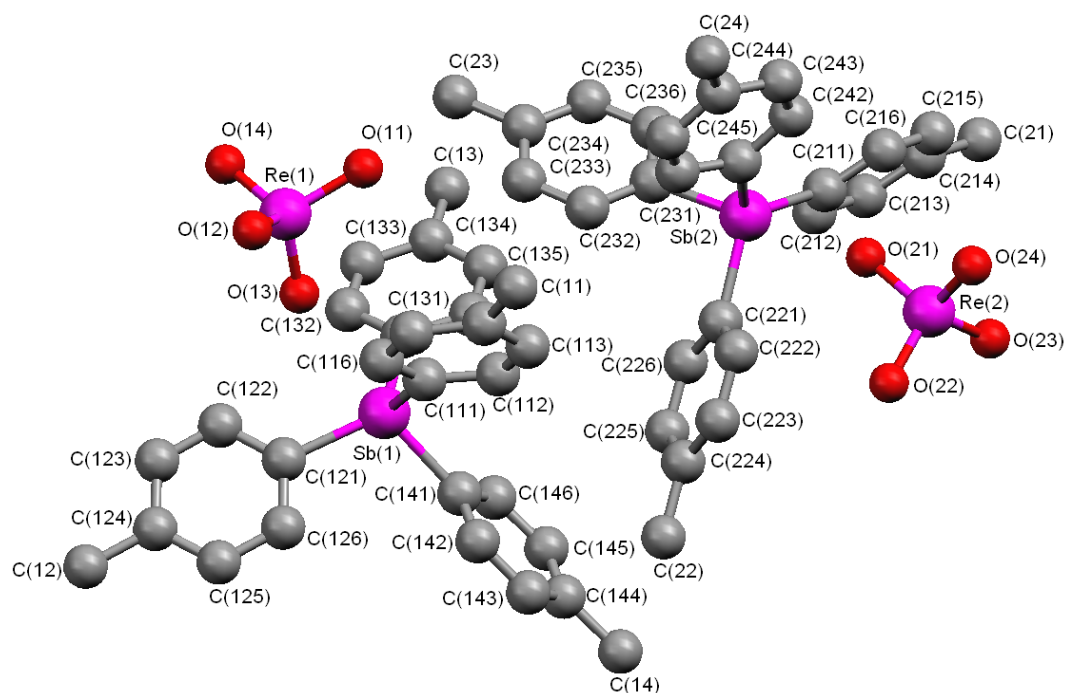
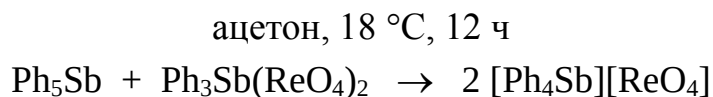


Рис. 44. Структура перрената тетра-*пара*-толилсурьмы
 $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+ [\text{ReO}_4]^-$

По данным РСА кристалл перрената тетра-*пара*-толилсурьмы состоит из двух типов кристаллографически независимых тетра-*пара*-толилстибониевых катионов ($\text{CSbC} = 97.93(14)\text{-}122.41(15)^\circ$ Sb(1) и $101.45(14)\text{-}120.23(14)^\circ$ Sb(2)) и двух типов кристаллографически независимых тетраэдрических перренат-анионов $[\text{ReO}_4]^-$ ($\text{OREO} = 108.92(16)\text{-}110.21(14)^\circ$ Re(1) и $108.79(15)\text{-}109.85(14)^\circ$ Re(2)) (рис. 21).

Перренат тетрафенилсурьмы – соединение, представляющее собой устойчивые на воздухе бесцветные кристаллы в виде игл, растворимое в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях.

Перренат тетрафенилсурьмы был также синтезирован по реакции перераспределения лигандов из пентафенилсурьмы и диперрената трифенилсурьмы:



Для завершения реакции, протекающей в растворе бензола, требовалось нагревание (90 °С, 1 ч). Заметим, что диперренат трифенилсурьмы – соединение, описанное в литературе [145] и получено немецкими авторами по реакции из оксида трифенилсурьмы и оксида рения.



Мы, в свою очередь, синтезировали диперренат трифенилсурьмы из дибромида трифенилсурьмы и перрената натрия.

При взаимодействии бромида трифенилметилфосфония и перрената натрия в растворе вода:ацетон (1:1) при температуре 20 °С образуется перренат трифенилметилфосфония (схема 116), кристалл которого также состоит из перренат-анионов и катионов трифенилметилфосфония.

ацетон-вода, 20 °С, 12 ч

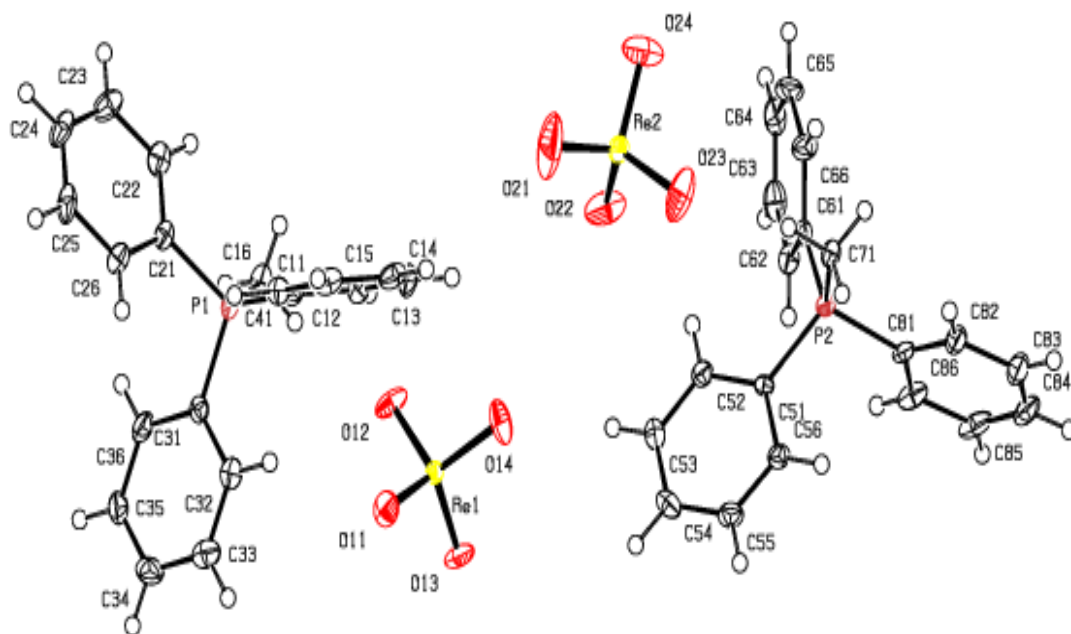
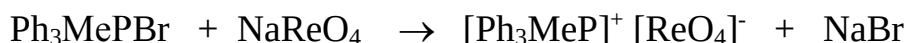


Рис. 45. Строение перренат трифенилметилфосфония
 $[\text{MePh}_3\text{P}]^+ [\text{ReO}_4]^-$

Хлорат тетрафенил- и тетра-*пара*-толилсурьмы был синтезирован из хлорида тетрафенил- и тетра-*пара*-толилсурьмы и хлората

калия в воде при температуре 12 °С с высоким выходом целевого продукта (91 %). [144].

Хлорат тетрафенилсурьмы хорошо растворяется в ДМСО, ацетоне, этаноле, воде, бензоле.

вода, 12 °С, 24 ч



Ar = Ph, *p*-Tol

Атом сурьмы в катионе хлората тетрафенилсурьмы обладает практически неискаженной тетраэдрической координацией (рис. 46) [144]. Величины углов CSbC принимают значения 109.1(1) или 109.6(1)°, а длины связей Sb–C составляют 2.097(2) Å. Известно, что хлорат-анион [ClO₃][–] имеет структуру тригональной пирамиды, где длина связей Cl–O изменяется в интервале 1.452–1.507 Å, а угол OClO равен 106°. Установлено, что анион комплекса хлората тетрафенилсурьмы разупорядочен по четырем положениям. Заселенность позиций атомов кислорода составляет 75% на один атом хлора в частной позиции. Углы OClO равны 96.3(9) и 116.4(5)°, расстояния Cl–O (1.315(6) Å) соответствуют кратным связям хлор-кислород.

Комплексы перхлорат тетрафенилсурьмы и хлорат тетрафенилсурьмы являются изоструктурными. Кристаллическая ячейка объемноцентрированная: катионы расположены в вершинах и в центре тетрагональной ячейки, анионы – на прямоугольных гранях A и B с атомами сурьмы и хлора, занимающими специальные позиции (S₄ – симметрия).

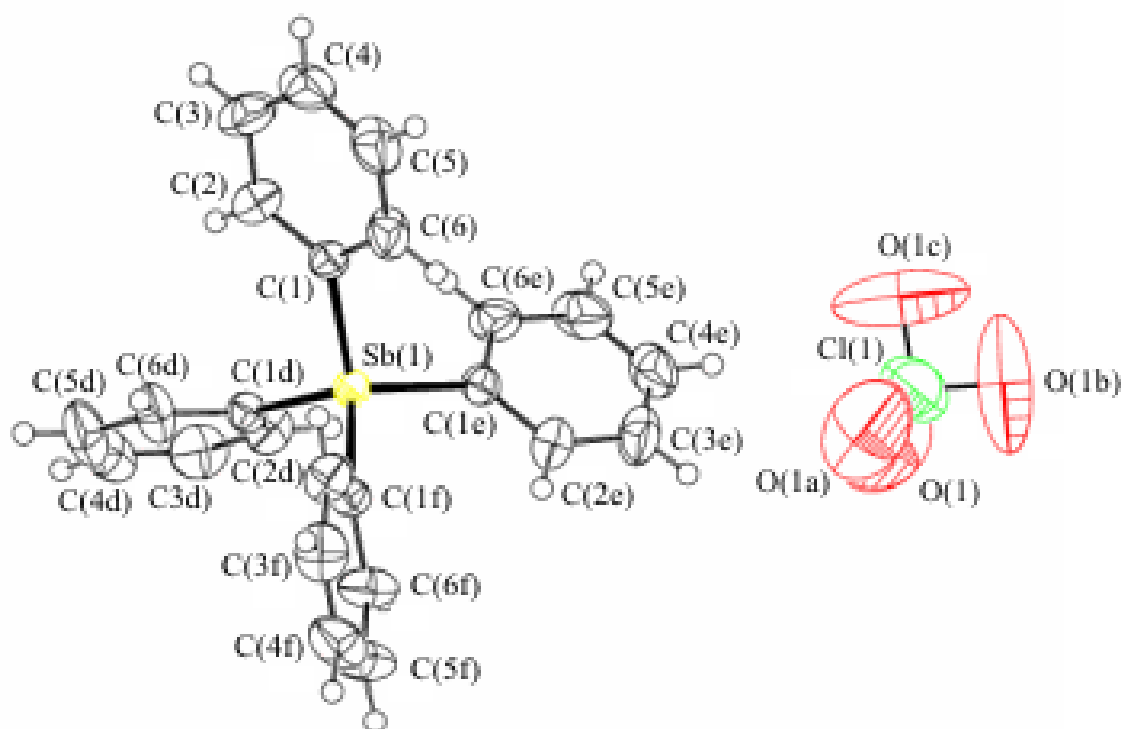


Рис. 46. Строение хлората тетрафенилсурьмы $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{ClO}_3]^-$

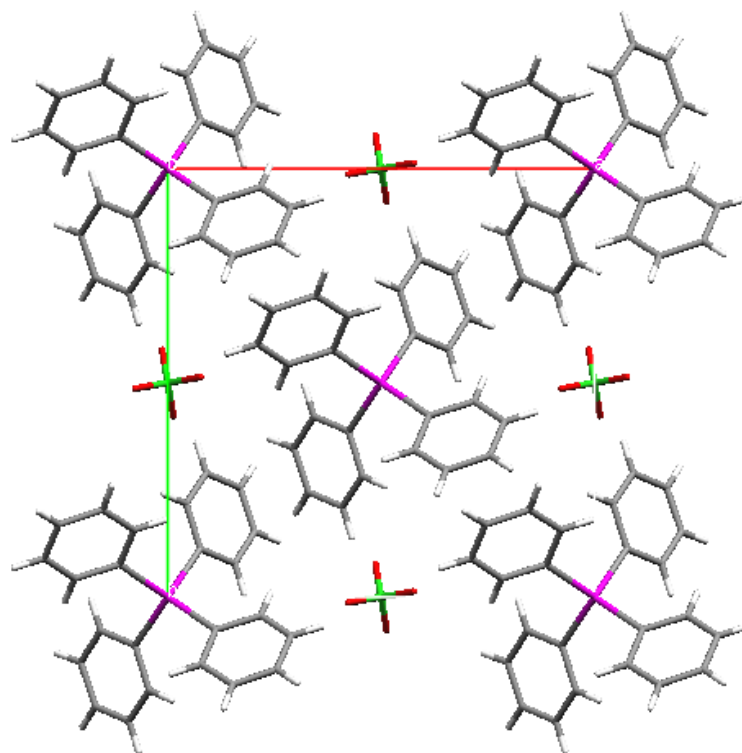
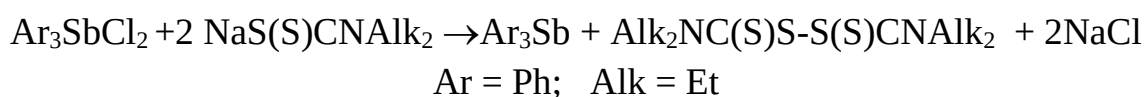


Рис. 47. Упаковка катионов и анионов в кристалле комплекса хлората тетрафенилсурьмы $[\text{Ar}_4\text{Sb}]^+[\text{ClO}_3]^-$ (вид вдоль оси c)

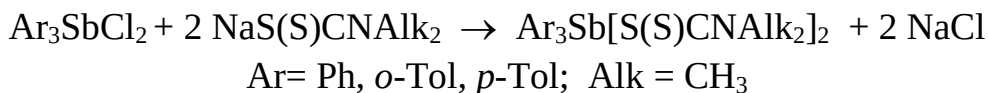
В работе [146] рассмотрены вопросы синтеза и строения галогенидов тетраарилсурьмы.

Бис(N,N-диалкилдитиокарбаматы) триарилсурьмы не были получены при нагревании в растворе толуола при температуре 90 °С смеси дигалогенида трифенилсурьмы и N,N-диалкилдитиокарбамата натрия. В столь жестких условиях шло восстановление соединения сурьмы до трифенилсурьмы и образование тиурамдисульфида. [147]

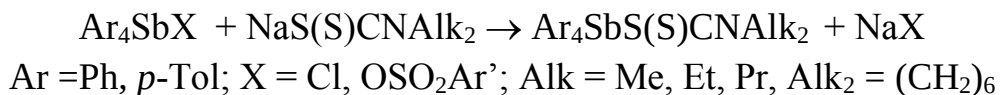
толуол, 90 °С



Поэтому были изменены условия: к раствору дигалогенида триарилсурьмы в ацетоне прибавляли водный раствор N,N-диалкилдитиокарбамата натрия. В результате смешения указанных растворов выпадал творожистый осадок, который отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из смеси ароматического и алифатического углеводородов.



Производные нового класса сурьмаорганических соединений - N,N-диалкилдитиокарбаматы тетраарилсурьмы Ar₄SbS₂CNR₂ – были получены из хлорида или аренсульфоната тетраарилсурьмы и N,N-диалкилдитиокарбамата натрия в воде [149-150].



Для N,N-диалкилдитиокарбаматов тетрафенил и тетра-*n*-толилсурьмы было проведено структурное и MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) спектральное исследование строения, которые отражают индивидуальный характер всех полученных соединений. В спектрах идентифицированы резонансные сигналы =NC(S)S- групп, алкильных заместителей при атоме азота и фенильных лигандов при атоме сурьмы.

Экспериментальные спектры ЯМР ^{13}C поликристаллических комплексов тетрафенилсурьмы с диалкилзамещенными и циклическими производными дитиокарбаминовой кислоты отражают индивидуальный характер всех полученных соединений. В спектрах идентифицированы резонансные сигналы $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп, алкильных заместителей при атоме азота и фенильных лигандов при атоме сурьмы. Значительное уширение, наблюдаемое для резонансных сигналов ^{13}C атомов углерода, непосредственно связанных с металлом ($\delta = 163\text{--}166$ м.д.), обусловлено взаимодействием с «квадрупольными» ядрами ^{121}Sb ($I = 5/2$; 57.25 ат.%) и ^{123}Sb ($I = 7/2$; 42.75 ат.%).

Сопоставление хим. сдвигов ^{13}C групп $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ в соединениях сурьмы (198.9–201.9 м.д.) и соответствующих диалкилдитиокарбаматов натрия (206–209 м.д.) позволяет сделать вывод, что ковалентное связывание дитиокарбаматных лигандов приводит к повышению экранирования ядер углерода.

В экспериментальных спектрах ЯМР ^{13}C наиболее информативной в структурном отношении является область $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп, представленная в большинстве комплексов синглетами резонансных сигналов, а для N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы – дублетом.

Отсюда следует, что большинство дитиокарбаматных комплексов тетраарилсурьмы существуют в единственных молекулярных формах, а последнее соединение представлено двумя изомерными формами. С этой точки зрения присутствие в спектрах ЯМР ^{15}N диэтилдитиокарбаматного и дипропилдитиокарбаматного комплексов сурьмы одного, а для N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы двух равноинтенсивных резонансных сигналов представляется вполне ожидаемым. Для проверки вывода о существовании изомерных форм строение последнего комплекса было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

Элементарная ячейка N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы ($\text{Ph}_4\text{SbHmDtc}$) включает восемь молекул, четыре из

которых структурно неэквивалентны по отношению к четырем другим.

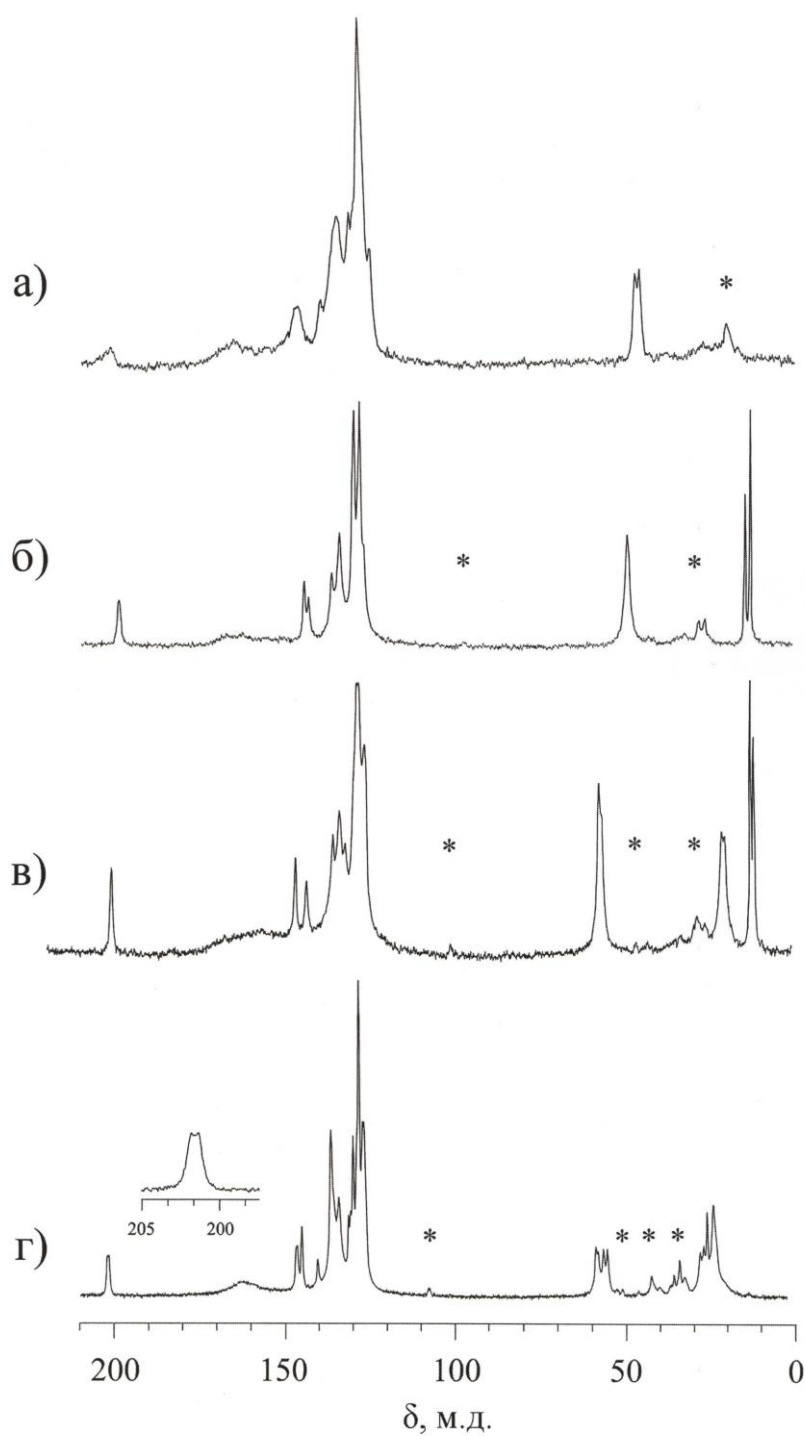


Рис. 48. Спектры ЯМР ^{13}C поликристаллических комплексов состава $\text{Ph}_4\text{SbS}_2\text{CNR}_2$ [R = а) Me, б) Et, в) Pr ; г) $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$]

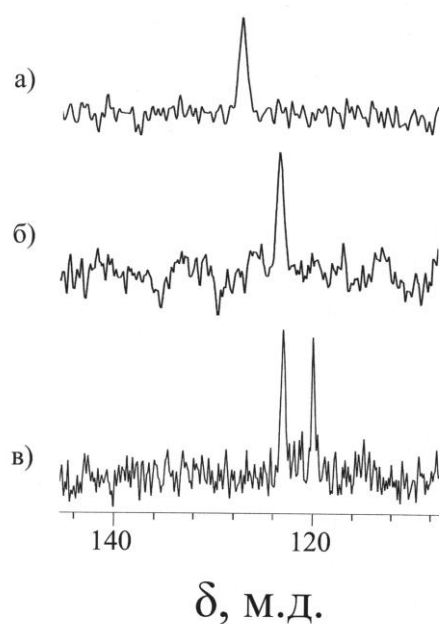


Рис. 49. Спектры ЯМР ^{15}N поликристаллических комплексов состава $\text{Ph}_4\text{SbS}_2\text{CNR}_2$ [R = а) Et, б) Pr ; в) $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$]

Таблица 20

Химические сдвиги, δ (м.д.) сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N комплексов сурьмы относительно TMS и NH_4Cl

Комплекс	^{13}C				^{15}N =N-
	-S ₂ CN=	=N-CH ₂	-CH ₃	Ph	
Ph ₄ SbMeDtc	201.7		46.1, 47.3 (1:1)	146.75 (i) 135.08 (o) 128.81 (m) 125.39 (p)	
Ph ₄ SbEtDtc	198.9	49.3	14.4, 12.8 (1:1)	144.50; 143.20 (i) 136.32; 134.02 (o) 130.19; 128.08 (m) 126.95 (p)	127.3
Ph ₄ SbPrDtc	201.2	57.4, 56.7 (1:1) 20.9, 20.1 (1:1) (CH ₂)	11.3, 12.2 (1:1)	147.03; 143.70 (i) 135.80; 133.89; 132.21 (o) 128.93; 128.29 (m) 126.61 (p)	123.3
Ph ₄ SbHmDtc	201.9 201.4 (1:1)	59.1, 58.5 56.8, 55.7 (1:1:1:1)		144.30; 142.77 (i) 134.18; 131.97 (o) 129.05; 125.96 (m) 124.60 (p)	123.0 120.0

В обоих случаях атом сурьмы находится в искаженно октаэдрическом окружении $[C_4S_2]$. В экваториальной плоскости металл координирует дитиокарбаматный лиганд (посредством двух атомов серы) и два наиболее прочно связанных циклических фрагмента C_6H_5 . Два других фенильных заместителя с меньшей прочностью связывания занимают аксиальные положения. Аксиальный угол $C-Sb-C$ заметно отклоняется от 180° в обеих молекулах: 169.0 и 169.6° . Бидентатная координация дитиокарбаматных лигандов приводит к образованию четырехчленных металлоциклов $[SbS_2C]$.

Хотя обычно металлоциклы данного типа характеризуются плоскостным строением, значения торсионных углов во фрагменте $[SbS_2C]$ свидетельствуют о заметном отклонении от плоскости. Металлоциклы искажены таким образом, что два полуцикла $SbSC$ образуют межплоскостной угол 163.97 ($Sb(1)$) и 168.34° ($Sb(2)$). Таким образом, четырехчленные металлоциклы имеют небольшой перегиб по диагонали $Sb-C$. В дитиокарбаматных лигандах связь $N-C(S)S$ заметно короче связей $N-CH_2$, что свидетельствует о вкладе двоевязанности в формально ординарную связь, однако в обеих группировках $C_2NC(S)S$ один из атомов углерода ($C(7)$ и $C(38)$) отклоняется от плоскости.

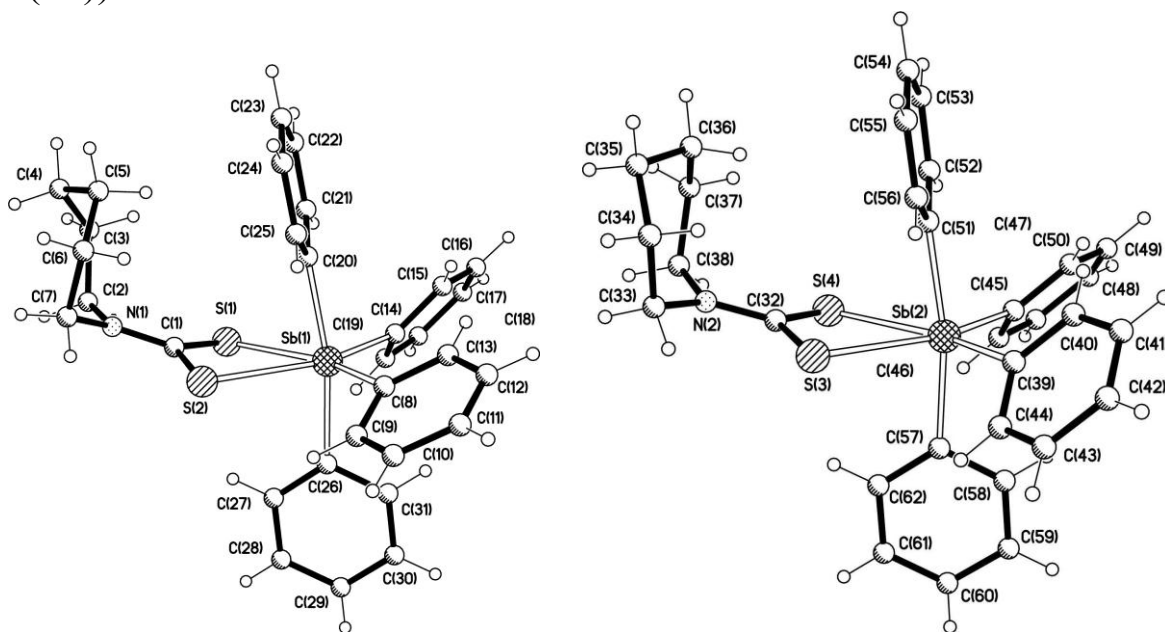


Рис. 50. Строение молекул N,N-гексаметилендитиокарбамата тетрафенилсурьмы

Проведенный сравнительный анализ позволяет выявить значительное структурное подобие молекул А (Sb(1)) и В (Sb(2)) и классифицировать их как конформационные изомеры (когда равновесное состояние многоатомной молекулярной системы достигается в двух или нескольких близких по энергии конфигурациях). Наиболее существенные различия между обсуждаемыми конформерами лежат в области дитиокарбаматных лигандов.

В молекуле А HmDtc лиганд обнаруживает анизобидентатный характер координации, так как одна из связей Sb–S (2.717 Å) заметно прочнее другой (2.741 Å). Напротив, в молекуле В обсуждаемый лиганд практически изобидентатный (2.721 и 2.724 Å), при более высокой общей прочности связывания. Это же справедливо и в отношении связей C–S. Кроме того, общая прочность связывания атомов в циклической группировке N(CH₂)₆ молекулы В также достоверно выше, чем в А. Хотя и искажение семичленного цикла в В также выше за счет большего разброса в длинах связей C–C (1.442–1.553 Å), в сравнении с А (1.501–1.522 Å).

Отнесение резонансных сигналов ¹³C и ¹⁵N к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах основывалось на представлении о различном вкладе двойной связи в группах =N–C(S)S–. Вклад двоевязанности приводит к переносу электронной плотности с атома азота в направлении группы –C(S)S–, в результате чего электронное экранирование ядра атома азота понижается, а углерода повышается. Прочность связи N(1)C–(1) = 1.330 Å в молекуле А несколько выше, чем в молекуле В (N(2)–C(32) = 1.338 Å). Следовательно, в первом случае вклад двоевязанности выше, так же как и смещение электронной плотности =N→C(S)S–. Таким образом резонансный сигнал ¹⁵N с большим значением хим.сдвига (δ=123.0 м.д.) следует отнести к менее экранированному ядру атома N(1), а сигнал с δ=120.0 м.д. – к атому N(2). Аналогичным образом сигналы ЯМР ¹³C с меньшим (201.4 м.д.) и большим (201.9 м.д.) хим. сдвигами отнесены,

соответственно, к более (C(1)) и менее (C(32)) экранированным ядрам углерода.

Из анализа данных можно заметить, что значения δ (^{15}N) диалкилдитиокарбаматных комплексов сурьмы зависят от природы алкильных заместителей при атоме азота. По возрастанию усредненных значений δ (^{15}N) = $(\delta_1 + \delta_2)/2$ комплексы сурьмы образуют следующий ряд: $\text{Ph}_4\text{SbHmDtc}$ (121.51 м.д.) < $\text{Ph}_4\text{SbPrDtc}$ (123.27 м.д.) < $\text{Ph}_4\text{SbEtDtc}$ (127.26 м.д.), что отражает последовательное уменьшение электронного экранирования ядер азота.

По данным проведенного рентгеноструктурного исследования, атом сурьмы в других N,N-диалкилдитиокарбаматах тетраарилсурьмы также имеет искаженную октаэдрическую координацию: хелатный цикл S_2CNR_2 и две группы Ar (Ph, *p*-Tol) находятся в экваториальной плоскости, а две другие группы Ar – в аксиальных положениях.

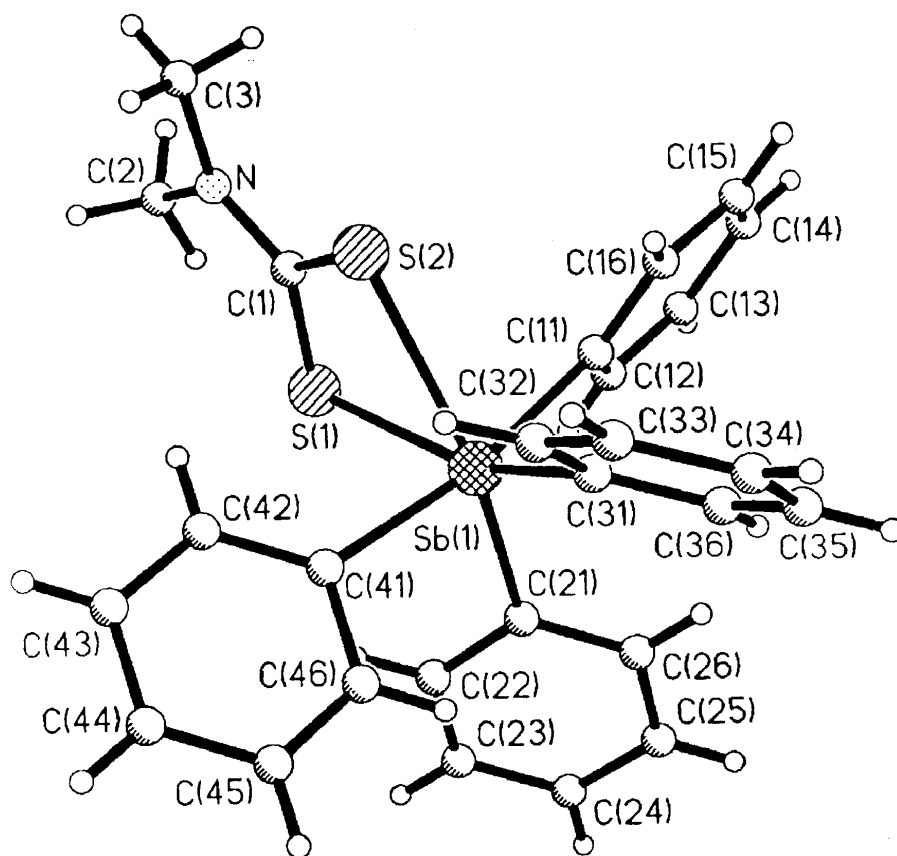


Рис. 51. Строение N,N-диметилдитиокарбамата тетрафенилсурьмы

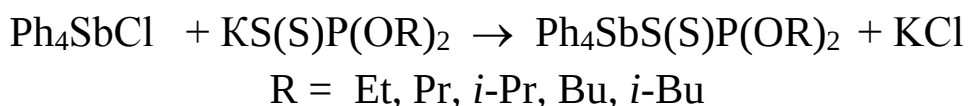
Величины аксиальных углов C(Ar)SbC(Ar) в комплексах 56, 57, 59, 60 и 62 изменяются в интервале 166.2(2)-170.44(6)°, а суммы углов в экваториальных плоскостях равны 360°. Отклонения атомов С и S от экваториальной плоскости в N,N-диалкилдитиокарбаматах тетраарилсурьмы незначительны и изменяются в интервалах 0.0104-0.0886 Å. Пары расстояний Sb-S не равны между собой, то есть хелатные циклы несимметрично присоединяются к атомам сурьмы.

Расстояния S–C в комплексах практически совпадают между собой (1.701(7)-1.717(2) Å). Значения приведенных длин связей меньше длины обычной одинарной связи S–C (1.817 Å) и имеют порядок $1 < p < 2$.

Связи N–C(1) (1.330(8)-1.338(2) Å) также заметно короче одинарной связи (1.47 Å) и меньше расстояний N–C(2) (1.444(8)-1.458(3) Å) и N–C(3) (1.461(3)-1.464(9) Å), что говорит о сопряжении неподеленной электронной пары атома азота с π -системой хелатного цикла (атом азота имеет плоскую тригональную координацию, фрагмент S₂CN – плоский).

Другими наиболее известными серусодержащими лигандами, склонными проявлять структурную неэквивалентность в координационных соединениях, являются O,O-диалкилдитиофосфатные заместители.

В работе [148] были получены из сурьмаорганических галогенидов и соответствующих калиевых солей первые представители нового класса сурьмаорганических соединений - O,O-диалкилдитиофосфаты тетрафенилсурьмы и спектральными методами MAS ЯМР (¹³C, ³¹P) доказан бидентатный характер координации O,O-диалкилдитиофосфатных заместителей с центральным атомом сурьмы.



Показано, что атомы сурьмы в молекулах О,О-диалкилдитиофосфатах тетрафенилсурьмы имеют координацию тригональной бипирамиды с аксиально расположенными О,О-диалкилдитиофосфатными лигандами, причем основные структурные характеристики молекул близки между собой. Аксиальные углы CSbS в комплексах составляют 175.27, 176.38 и 176.23° соответственно. Длины экваториальных связей Sb–C в О,О-диэтилдитиофосфате тетрафенилсурьмы составляют 2.107, 2.113 и 2.121 Å, в то время как в О,О-дипропил- и дибутилдитиофосфатах тетрафенилсурьмы аналогичные величины равны 2.106, 2.115, 2.116 Å и 2.104, 2.114, 2.115 Å. Соответствующие длины аксиальных связей Sb–S и Sb–C составляют 2.950, 2.949, 2.909 и 2.146, 2.147, 2.147 Å.

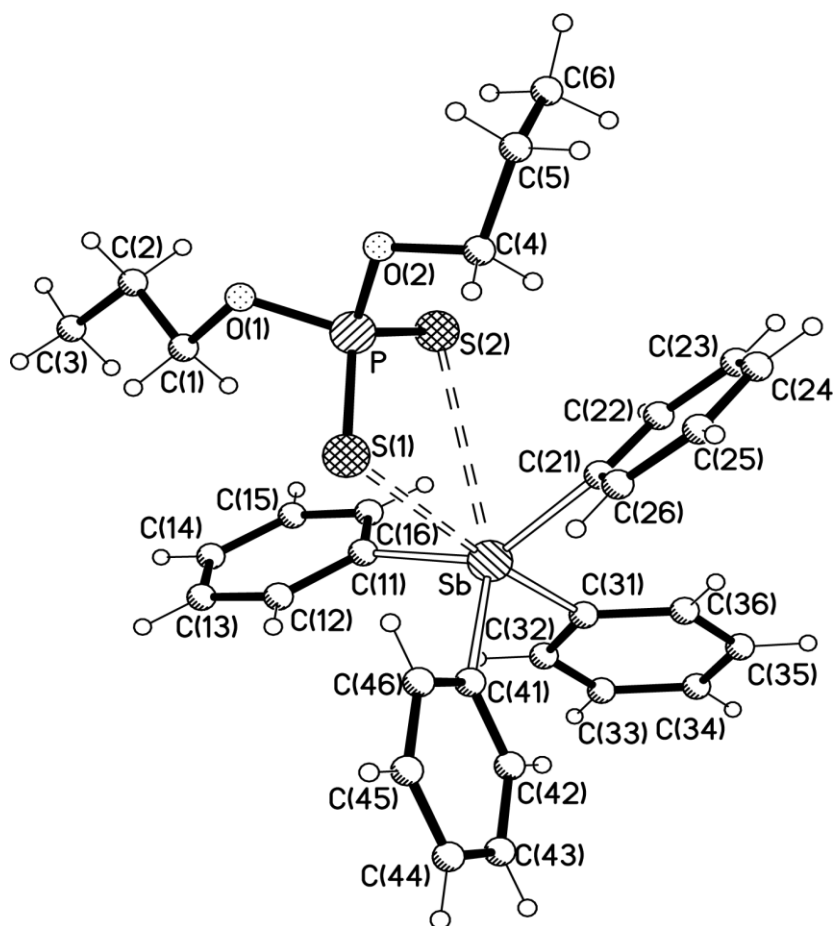


Рис. 52. Строение О,О-дипропилдитиофосфата тетрафенилсурьмы

Экваториальные углы CSbC в молекулах равны 113.08, 118.43, 123.41; 113.34, 115.90, 125.66 и 115.24, 118.00, 121.90°. О,О-Диалкилдитиофосфатные заместители проявляют свойства монодентатных лигандов (расстояния Sb...S составляют 5.766 и 5.557 Å, что значительно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов), очевидно, из-за наличия у атома фосфора О,О-диалкилдитиофосфатного заместителя двух объемных алкоксигрупп, мешающих реализации его бидентатного связывания с центральным атомом сурьмы. Во всех трех перечисленных О,О-диалкилдитиофосфатных комплексах расстояния между центральным атомом и атомом кислорода одного из диалкилдитиофосфатных заместителей, которые составляют 3.741, 3.612 и 3.641 Å соответственно, близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов указанных элементов (3.7 Å). Второй атом кислорода диалкилдитиофосфатного заместителя, вследствие удаленности от центра молекулы, не координирует с атомом сурьмы.

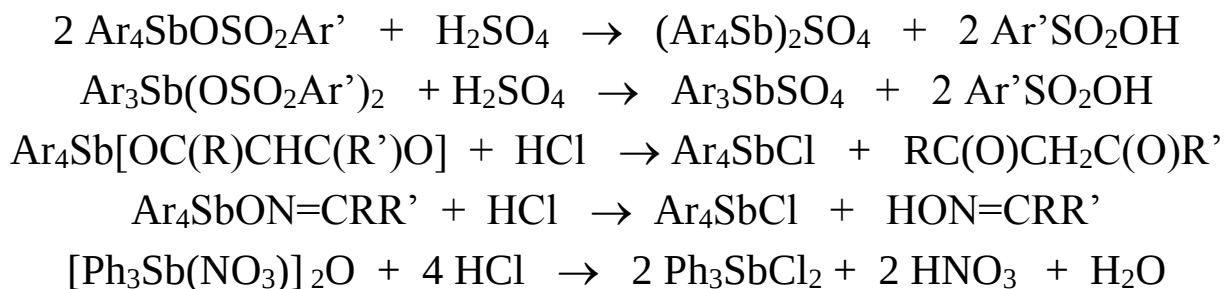
Отметим, что изменение порядка расположения атомов углерода в алкильном заместителе диалкилдитиофосфатного лиганда приводит к изменению способа координации диалкилдитиофосфатного лиганда с центральным атомом сурьмы.

Показано, что в О,О-дипропилдитиофосфате тетрафенилсурьмы атом сурьмы имеет координацию искаженного октаэдра с атомами серы и углерода (C(31), C(41)) в экваториальной плоскости. Аксиальный угол C(21)SbC(11) составляет 141.04°, аксиальные фенильные заместители связаны с центральным атомом более прочными связями (2.123, 2.126 Å), чем экваториальные (2.128, 2.149 Å). В молекулах комплекса дипропилдитиофосфатный лиганд обнаруживает анизобидентатный характер координации, так как одна из связей Sb-S (3.006 Å) заметно короче другой (3.557 Å), поэтому можно сделать вывод, что геометрия координационного полиэдра атома сурьмы в указанных комплексах чувствительна даже к небольшим изменениям в структуре серосодержащих лигандов.

Глава 4

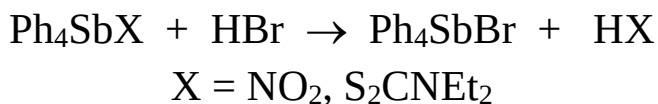
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакционная способность полученных соединений была изучена на примере их взаимодействия с кислотами, солями металлов, металлами и щелочами [147]. Показано, что действие кислот на соединения со связью Sb—O приводит к ее расщеплению и образованию соответствующих производных пентавалентной сурьмы. Реакции, проводимые в спиртово-водном растворе при комнатной температуре, заканчивались в течение нескольких минут.

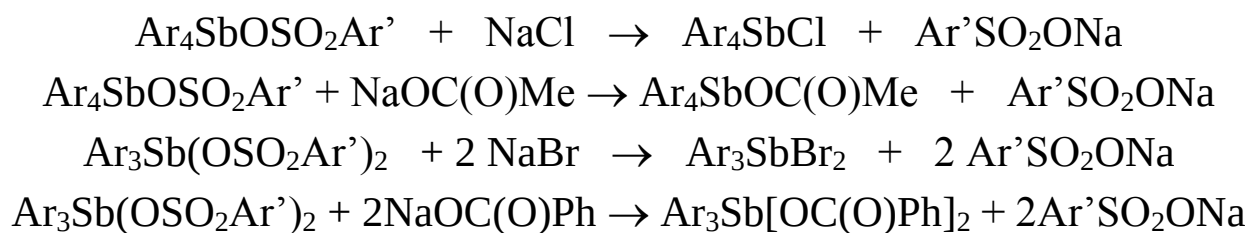


Выходы всех продуктов в реакциях приближались к количественным.

Показано, что бромоводородная кислота расщепляет связь Sb—X в соединениях сурьмы общей формулы Ph_4SbX с количественным образованием бромида тетрафенилсурьмы.

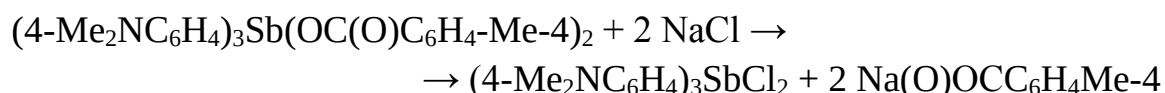
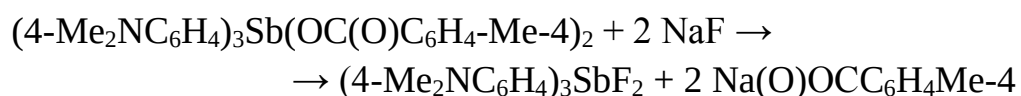


Взаимодействие аренсульфонатов тетра- или триарилсурьмы с солями металлов приводит к обмену лигандов при атоме сурьмы. Так, реакции галогенидов или ацилатов натрия с указанными арильными соединениями сурьмы сопровождаются количественным образованием галогенидов или ацилатов тетра- и триарилсурьмы и натриевых солей аренсульфоновых кислот.



Реакции проводили в водном растворе при температуре 40-50°C. После охлаждения реакционной смеси наблюдали быстрое осаждение плохо растворимых в холодной воде галогенидов тетраарилсурьмы и практически нерастворимых в воде ацилатов тетраарилсурьмы. Взаимодействие дисульфонов триарилсурьмы с указанными реагентами осуществляли в растворе толуола при 90-100 °C в течение 6 ч. Горячий раствор фильтровали, осадок, представляющий собой натриевую соль аренсульфоновых кислот, промывали толуолом. После охлаждения дигалогенид или диацилат триарилсурьмы выделялся из фильтрата в виде крупных кристаллов. Выходы продуктов в перечисленных реакциях приближались к количественным.

Диацилаты *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы взаимодействуют с солями щелочных металлов (NaF, NaCl) в водном растворе ацетона с образованием дифторида *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы и дихлорида *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы [38]:

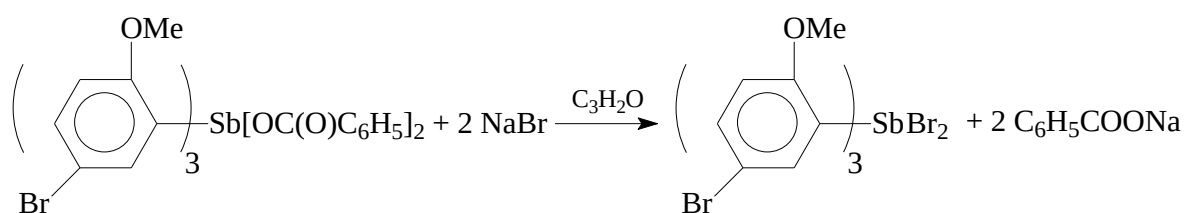


Дифторид и дихлорид *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы по своим физико-химическим характеристикам совпали с дигалогенидами *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы, синтезированными в работе [37]. Проба смешения с заведомо известным

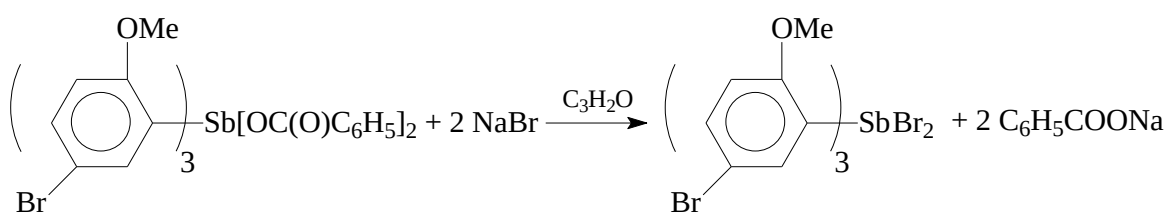
дифторидом *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы при плавлении депрессии не дала.

Реакцию дикарбоксилатов *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы с неорганическими кислотами не проводили, так как, наряду с реакцией обмена ацилатных заместителей на кислотный остаток, возможно протекание реакции кватернизации.

Химические реакции с неорганическими кислотами, солями и щелочами были проведены на примере дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы. Показано, что действие бромоводородной кислоты на дибензоат *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы приводит к расщеплению связи Sb–O и образованию дибромид *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы. Реакция, проводимая в ацетоне при комнатной температуре, заканчивалась в течение нескольких минут [37].

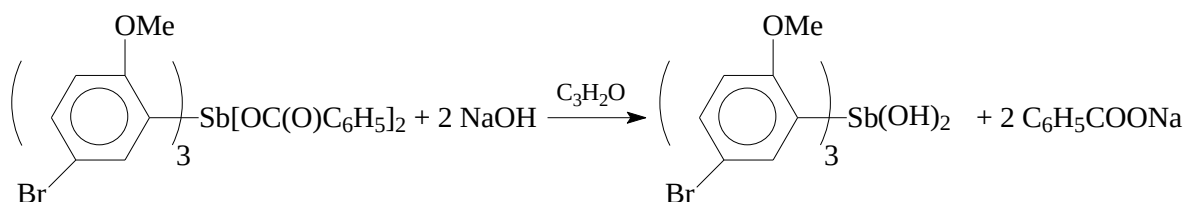


Дибромид *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы был получен так же при взаимодействии дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы с бромидом натрия. Реакцию осуществляли в растворе толуола при 90-100 °С в течение 6 часов. Горячий раствор фильтровали, осадок, представляющий собой бензоат натрия, промывали толуолом. После охлаждения дибромид *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы выделялся из фильтрата в виде крупных кристаллов.

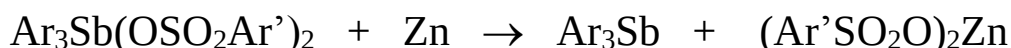
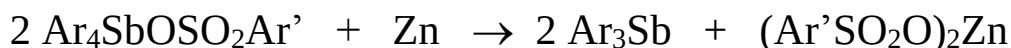


Взаимодействие дибензоата *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы со щелочами в спирте сопровождается расщеп-

лением связей Sb–O и образованием дигидроксида *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы бензоата натрия. Выходы продуктов в перечисленных реакциях приближались к количественным.

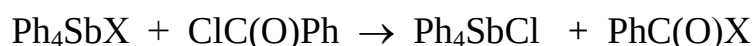


Аренсульфонаты тетра- и триарилсурьмы восстанавливаются цинком в растворе ацетона при комнатной температуре в течение 24 часов до триарилсурьмы; при нагревании реакционной смеси до 90 °С время реакции уменьшается до 1.5 ч.



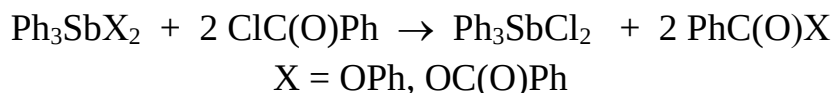
После удаления ацетона твердый остаток многократно промывали теплым петролейным эфиром для извлечения триарилстибина. Затем второй продукт реакции - бис(аренсульфонат) цинка - отделяли от избыточного количества порошкообразного цинка растворением в воде. Бис(аренсульфонаты) цинка были также получены встречным синтезом из цинка и аренсульфоновых кислот. Характеристики полученных таким способом соединений - температура плавления и ИК-спектры - совпадали с соответствующими константами веществ, выделенных из продуктов реакций аренсульфонатов тетра- и триарилсурьмы с цинком.

В работе [147, 152] изучено взаимодействие феноксида, бензоата и N,N-диэтилдитиокарбамата тетрафенилсурьмы с хлорангидридом бензойной кислоты. Установлено, что реакции протекают в растворе толуола при комнатной температуре (1 ч) и приводят к образованию фенолового эфира бензойной кислоты (90 %), ангидрида бензойной кислоты (81 %) и N,N-диэтилдитиокарбамата бензоила (86 %) соответственно.





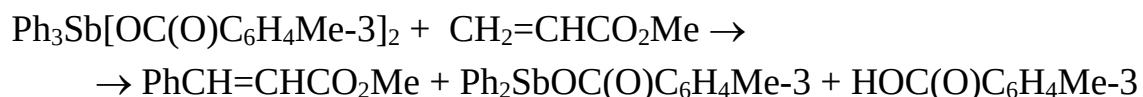
Проведение аналогичной реакции с дифеноксидом трифенилсурьмы и дибензоатом трифенилсурьмы сопровождается образованием дихлорида трифенилсурьмы и фенилбензоата и ангидрида бензойной кислоты с выходами 87 и 92 % соответственно.



Таким образом, несмотря на различную природу исходного сурьмаорганического соединения, их реакции с хлорангидридом бензойной кислоты идут по одинаковой схеме.

Реакции кросс-сочетания арильных органических и металлоорганических соединений в присутствии солей палладия, приводящие к С-фенилированию функциональных производных этилена, известны [153-157]. Показано, что С-фенилирование алкенов протекает через промежуточное образование арильного соединения палладия, с которого затем осуществляется перенос арильной группы на субстрат.

Найдено, что взаимодействие *бис*(3-метилбензоата) трифенилсурьмы с метилакрилатом в присутствии диацетата палладия в мольном соотношении 1:10:0.04 в растворе ацетонитрила при 50°C в течение 1 ч на воздухе приводило к образованию метилциннамата с выходом 79 % в расчете на исходный дикарбоксилат трифенилсурьмы. Другим продуктом реакции являлась 3-метилбензойная кислота (92%) [39].

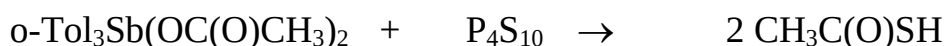
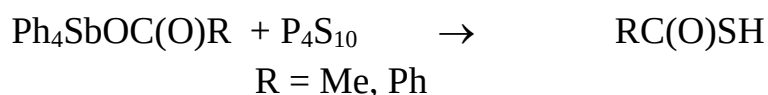


В тоже время активность 3-метилбензоата тетрафенилсурьмы в аналогичной реакции была понижена, о чем можно судить по ко-

личеству образующегося в подобных условиях метилциннамата (18%).

Таким образом, 3-метилбензоат тетрафенилсурьмы и, особенно, *бис*(3-метилбензоат) трифенилсурьмы могут выступать мягкими и селективными агентами C-фенилирования метилакрилата.

Исследованы реакции ацилатов тетрафенилсурьмы и диацилатов три-*о*-толилсурьмы с сульфидом фосфора в растворе ароматического углеводорода, протекающие при комнатной температуре в течение нескольких часов и гораздо быстрее - при нагревании. Показано, что продуктами реакции являются тиокарбоновые кислоты:



Реакция протекает в растворе ароматического углеводорода при комнатной температуре в течение нескольких часов, время реакции заметно сокращается при нагревании реакционной смеси. Выходы тиоуксусной и тиобензойной кислот составили 76 и 81% соответственно.

Выход тиоуксусной кислоты, полученной из диацетата три-*о*-толилсурьмы (71%), не превышал выхода, достигнутого в реакции с ацилатом тетрафенилсурьмы. Однако, в последнем случае образуется в два раза меньше тиокарбоновой кислоты, чем при использовании диацилатов триарилсурьмы, где на один моль исходного реагента получается примерно два моля конечного продукта.

Таким образом, изучая химические реакции сурьмаорганических соединений, можно обнаружить практически значимые, например, для осуществления синтеза сложных эфиров, ангидридов карбоновых кислот, тиокарбоновых кислот, фенилированных алкенов.

Глава 5

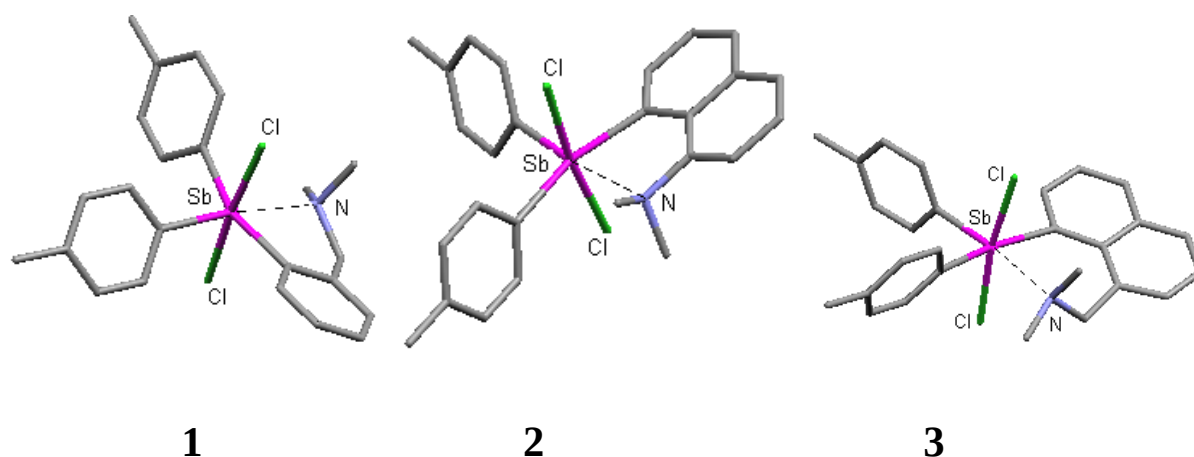
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОЙ СУРЬМЫ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ Ar_3SbX_2 и Ar_3SbL

Арильные производные сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 ($\text{X} = \text{Hlg}, \text{OAlK}, \text{OAr}, \text{ONCRR}', \text{OC(O)R}, \text{OSO}_2\text{Ar}$) структурно охарактеризованы на достаточно большом числе примеров [158]. Стереохимия этих соединений рассмотрена в обзорах [159, 160]. Атом сурьмы в молекулах Ar_3SbX_2 пентакоординирован. Молекулы имеют, за очень редким исключением [161, 162], тригонально-бипирамидальную конфигурацию с электроотрицательными лигандами X в аксиальных положениях. Искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации проявляется, как правило, в неравноценности углов CSbC в экваториальной плоскости и уменьшении аксиального угла XSbX по сравнению с теоретическим значением 180° .

Известно, что атом сурьмы, являясь элементом 15 группы периодической системы Д.И. Менделеева, имеет свободные d -орбитали, что позволяет ему акцептировать электронные пары атомов-доноров с образованием как внутри- так и межмолекулярных связей по донорно-акцепторному механизму (n, d -взаимодействия). В настоящем литературном обзоре рассмотрены особенности молекулярного строения соединений общей формулы Ar_3SbX_2 (в которых присутствуют контакты между центральным атомом металла и гетероатомами, присутствующими в арильных лигандах или в лигандах X), а также соединения Ar_3SbL , где L – полидентатный лиганд.

Особенностью строения дихлоридов [(2- N, N -диметиламинометил)фенил]бис(n -толил)сурьмы (1), [(8- N, N -диметиламино)нафтил]-бис(n -толил)сурьмы (2), [(8- N, N -диметиламинометил)нафтил]бис(n -толил)-сурьмы (3) является сильное искажение тригонально-бипирамидальной геометрии мо-

лекул [163,164]. Аксиальные углы равны 175.27, 172.27 и 171.04° в молекулах **1**, **2** и **3** соответственно. Несмотря на то, что суммы экваториальных углов близки к 360° (359.89, 359.86, 359.63°), их значения значительно отличаются от величины идеального угла 120°: 100.18, 103.16, 156.55° (**1**), 101.07, 103.05, 155.74° (**2**), 92.59, 100.72, 166.32° (**3**). Длины связей Sb–C равны в **1** 2.126–2.143 Å (среднее значение 2.134 Å), в **2** 2.129–2.161 Å (2.142 Å), в **3** 2.157–2.183 Å (2.167 Å). Следует отметить, что в рассматриваемом ряду соединений не наблюдается корреляции между длиной связи Sb–C и природой ароматического заместителя. Так, в молекуле **1** (2-N,N-диметиламинометил)фенильному заместителю соответствует самое короткое расстояние Sb–C (2.126 Å), в **2** 8-N,N-диметиламино)нафтильному лиганду соответствует расстояние 2.141 Å, в **3** (8-N,N-диметиламинометил)нафтильному радикалу соответствует самая длинная экваториальная связь Sb–C (2.183 Å). Средние значения расстояний Sb–Cl (2.488, 2.483, 2.477 Å в **1-3** соответственно) различаются незначительно. В молекулах **1-3** имеют место аномально короткие расстояния между атомами сурьмы и атомами азота –NMe₂- или –CH₂NMe₂-групп, находящихся в *орто*-положениях фенильного или нафтильного заместителя (рис. 2). Расстояния Sb···N (2.583, 2.659 и 2.590 Å соответственно) составляют 69–77 % от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (3.8 Å [165]). Сокращение расстояний между формально не связанными атомами возникает в результате внутримолекулярных взаимодействий, наличие которых доказано физическими методами исследования и полуэмпирическими квантово-механическими расчетами. Косвенным подтверждением таких взаимодействий может служить значительное увеличение экваториального угла со стороны контакта: 156.55, 155.74 и 166.32° в **1**, **2** и **3** соответственно.

Рис. 53. Строение комплексов **1-3**

Рассматриваемые взаимодействия авторы классифицируют, как гипервалентные связывания. С учетом дополнительного взаимодействия $\text{Sb} \cdots \text{N}$ можно считать, что соединения **1-3** имеют *псевдо*-октаэдрические структуры, аксиальные углы в которых принимают значения: в соединении **1** – 156.55° (CSbC), 172.89° (NSbC), 175.27° (ClSbCl); в **2** – 155.74° (CSbC), 174.67° (NSbC), 172.27° (ClSbCl); в **3** – 166.32° (CSbC), 174.77° (NSbC), 171.04° (ClSbCl), а экваториальные изменяются в интервалах 72.99 - 103.16° , 73.92 - 103.05° , 83.17 - 100.72° в **1-3** соответственно.

Необычное строение имеют молекулы дихлорида и дибромида бифенил-2,2'-диил-фенилсурьмы (**4**, **5**). Наличие хелатирующего бифенильного лиганда в экваториальной плоскости молекул обуславливает сильное искажение валентных углов при атоме сурьмы, так что его координационный полиэдр правильнее охарактеризовать как искаженную квадратную пирамиду [161, 162]. В экваториальной плоскости расположены атомы углерода фенильной группы и одного из фрагментов бифенильного лиганда, а также атомы галогена (рис. 3). Аксиальное положение занимает атом углерода другого фенильного фрагмента бифенильного лиганда.

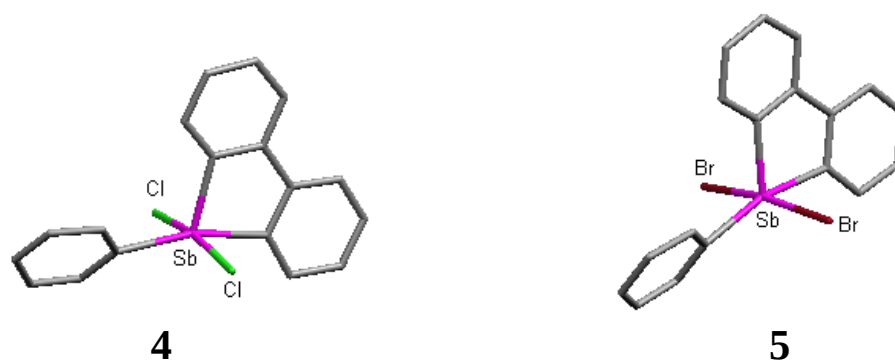
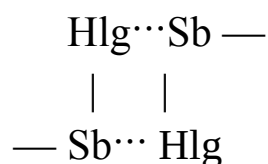


Рис. 54. Строение дихлорида и дибромиди бифенил-2,2'-диил-фенилсурьмы

Углы между аксиальной и экваториальными связями $C_{акс}SbHlg(1,2)$, $C_{акс}SbC_{экв}$ равны 90.6 , 98.9 , 109.6° соответственно в **4** и 89.7 , 97.9 , 110.7° в **5**. Угол $C_{акс}SbC_{экв}$, образованный связями фрагментов бифенильного заместителя, равен 85.0 и 84.3° в **4** и **5** соответственно. Валентные углы в экваториальной плоскости мало отличаются от теоретического значения (89.0 - 90.0° (**4**); 88.9 - 89.9° (**5**)) и в сумме составляют 357.5° . В молекуле **4** длины экваториальных связей $Sb-C$ (2.13 , 2.10 Å) практически совпадают с аксиальной связью (2.12 Å). В молекуле **5** экваториальные связи $Sb-C$ (2.119 , 2.124 Å) больше аксиальной связи (2.106 Å), что характерно для квадратно-пирамидальной конфигурации. Расстояния $Sb-Cl$ (2.444 и 2.544 Å) и $Sb-Br$ (2.5924 и 2.7080 Å) крайне неравноценны. Существенное удлинение одной из связей $Sb-Hlg$ вызвано, очевидно, межмолекулярными взаимодействиями $Sb \cdots Hlg$, благодаря которым молекулы объединены в димеры (схема 32):



Расстояния $Sb \cdots Cl$ и $Sb \cdots Br$ равны 3.191 и 3.346 Å (суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов 4.0 и 4.1 Å соответственно [165]).

Геометрию молекулы *бис(изотиоцианата) бифенил-2,2'*-диилфенилсурьмы (**6**) также правильнее охарактеризовать как искаженную квадратную пирамиду, поскольку по расчетам вклады квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной структур равны 88 и 12 % соответственно [161]. Экваториальную плоскость образуют атомы углерода фенильной группы и одного из фрагментов бифенильного лиганда, а также атомы азота изотиоцианатных групп (рис. 55).

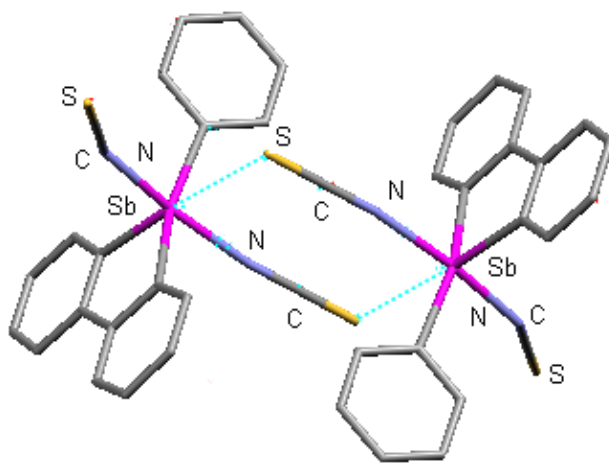


Рис.55. Строение *бис(изотиоцианата) бифенил-2,2'*-диилфенилсурьмы (**6**)

Аксиальное положение занимает атом углерода другого фенильного фрагмента бифенильного лиганда. Углы между аксиальной и экваториальными связями $C_{акс}SbN(1,2)$, $C_{акс}SbC_{экв}$ равны 93.0, 95.5, 110.7° соответственно. Угол $C_{акс}SbC_{экв}$, образованный связями фрагментов бифенильного заместителя, равен 84.9°. Валентные углы в экваториальной плоскости мало отличаются от теоретического значения (87.2-91.1°) и в сумме составляют 357.6°. Длины экваториальных связей $Sb-C$ (2.135, 2.137 Å) значительно превосходят аксиальную связь (2.090 Å). Расстояния $Sb-N(1,2)$ отчетливо различаются между собой: 2.216 и 2.146 Å. Такое различие можно объяснить тем, что изотиоцианатные группы выполняют различные структурные функции. В кристалле молекулы объединены в диме-

ры посредством межмолекулярных взаимодействий $\text{Sb} \cdots \text{S}$. Расстояния $\text{Sb} \cdots \text{S}$ составляют 3.163 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и серы равна 4.06 Å [165]). Таким образом, одна изотиоцианатная группа в молекуле является мостиковой, а другая концевой (терминальной). Наряду с удлинением связи $\text{Sb}-\text{N}$ в мостиковой группе наблюдается и удлинение связи $\text{C}-\text{S}$ (1.639 Å против 1.601 Å в терминальной группе). При этом расстояния $\text{N}-\text{C}$ практически эквивалентны (1.165 и 1.169 Å) и соответствуют описанным в литературе тройным связям $\text{C} \equiv \text{N}$ 1.16 Å (длина двойной связи $\text{C}=\text{N}$ равна 1.33 Å [166]). Важной особенностью молекулы **6** является сильное различие углов при атомах азота. Так, в мостиковой группе угол SbNC равен 173.5° , тогда как в терминальной группе этот угол составляет всего лишь 139.6° .

Структуры **4-6**, примечательны не только потому, что имеют необычную для соединений пентакоординированной сурьмы конфигурацию квадратной пирамиды, но и потому, что димеризуются подобно кислотам Льюиса. Стерические потребности бифенильной группы наряду с присутствием двух электроотрицательных лигандов обуславливают наиболее выгодную в данном случае квадратно-пирамидальную геометрию, а пространственная доступность местоположения напротив апикального атома углерода делает возможным возникновение межмолекулярного взаимодействия центрального атома с лигандом-донором электронной пары. Соединения **4-6** ярко демонстрируют стереохимическую нежесткость пентакоординированных структур, когда небольшие изменения в типах заместителей приводят к значительным структурным перестройкам.

Дополнительные внутримолекулярные взаимодействия наблюдаются в катионе трииодида гидрокси-*трис*-(2-диметиламинометилфенил)сурьмы (**7**) [167]. Атом сурьмы в катионе тетракоординирован (рис. 56), однако, валентные углы при атоме сурьмы существенно отличаются от идеального тетраэдрического: углы CSbC равны $103.35, 111.29, 137.22^\circ$, углы OSbC – $94.34, 99.78, 101.79^\circ$.

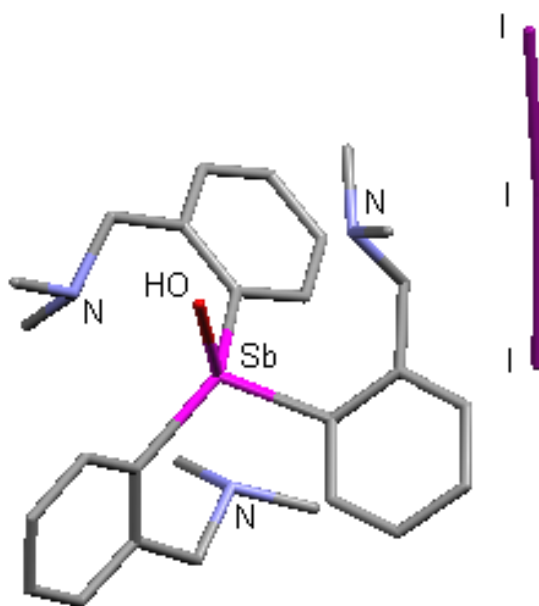


Рис. 56. Строение трииодида
гидрокси-трис-(2-диметиламинометилфенил)сурьмы (7).

Длины связей Sb–C изменяются в интервале 2.106–2.145 Å, длина связи Sb–O равна 1.929 Å. Особенностью строения катиона является внутримолекулярные взаимодействия между атомами азота двух арильных лигандов и атомом сурьмы (расстояния Sb⋯N составляют 2.679 и 2.785 Å при сумме ванн-дер-ваальсовых радиусов 3.8 Å [165], третье расстояние Sb⋯N равно 3.592 Å). Очевидно, что именно внутримолекулярные контакты обуславливают увеличение одного из углов CSbC до 137.22°.

Примером соединений, в которых наблюдаются невалентные внутримолекулярные взаимодействия, являются дикарбоксилаты триарилсурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$. Более чем в трех десятках структурно охарактеризованных соединений преобладают фенильные производные, однако, карбоксилатные заместители при этом имеют радикалы R самого разнообразного строения: алифатические, ароматические, карбоциклические, гетероциклические, металлоорганические. Несмотря на различную природу карбоксилатных лигандов, в молекулах соединений $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, где $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{cyclo-C}_3\text{HMe}_4\text{-2,2,3,3}$ (8) [168], $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2}$ (9) [169], $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-3}$ (10) [31],

CH(Ph)C₅H₉-cyclo (**11**) [170], C₄H₃S-2 (**12**) [171], C₄H₃O-2 (**13**) [31], CH(OMe)Ph (**14**) [170], C(OH)Ph₂ (**15**) [172], Ph (**16**) [173], C₆F₅ (**17**) [100], C₆H₄Me-2 (**18**) [40], C₆H₄Me-3 (**19**) [173], C₆H₄Me-4 (**20**) [40], C₆H₄(OH)-2 (**21**) [172], C₆H₄CF₃-4 (**22**) [175], C₆H₄NH₂-4 (**23**) [176], C₆HF₃OMe-4 (**24**) [176], C₄H₃N-2,Br-4 (**25**) [177], C₆H₂Cl₃-2,4,6 (**26**) [132], C₁₀H₁₅ (**27**) [32], Me (**28**) [178], CF₃ (**29**) [179], CH₂CH₃ (**30**) [180], CH=CHPh (**31**) [98], CH=CHC₅H₄FeC₅H₅ (**32**) [181]; Ar = p-Tol, R = Fc (**33**) [182], C₄H₃O-2 (**34**) [31], CCl₃ (**35**) [40], Me (**36**) [183]; Ar = p-ClC₆H₄, R = CH(Me)CH₂GePh₃ (**37**) [184]; Ar = 4-F₃CC₆H₄, R=Me (**38**) [185]; Ar = 4-FC₆H₄, R = CH=C(Me)C₅H₄FeC₅H₅ (**39**) [185] атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях. Интервал изменения аксиальных углов OSbO составляет 168.82-178.39°. Углы между аксиальными и экваториальными связями, как правило, отличаются от теоретического значения не более чем на 5°. Сумма углов в экваториальной плоскости равна 360° или меньше этой величины на 0.01-0.1°. Значения индивидуальных углов CSbC в арильных производных, как правило, крайне неравноценны и изменяются, например, в соединении **9** от 99.24° до 158.24°, в соединении **27** от 99.26 до 161.47°, однако, в **29** такого разброса в значениях углов не наблюдается (117.52°-124.47°).

Группировка атомов SbC₃ имеет плоское (например, молекулы **8**, **14**, **18**, **29**, **31**, **35**) или почти плоское строение (например, в **16** атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости на 0.011 Å, в **20** – на 0.015 Å, в **34** – на 0.023 Å, в **13** – на 0.043 Å).

Средние значения экваториальных связей Sb–C для большинства арильных дикарбоксилатов сурьмы колеблются в интервале 2.100-2.125 Å. Средние значения длин аксиальных связей Sb–O варьируют от 2.105 Å (**8**) до 2.156 Å (**31**). В большинстве дикарбоксилатов триорганилсурьмы средние значения аксиальных связей Sb–O длиннее средних экваториальных связей Sb–C; исключение составляют лишь молекулы **8** (2.105 и 2.145 Å) и **33** (2.126 и 2.137 Å).

Å); в молекулах **18** (2.115 и 2.120 Å), **30** (2.111 и 2.114 Å), **13** (2.126 и 2.124 Å) указанные средние значения связей равны в пределах ошибки эксперимента. Зависимости среднего значения длины связи Sb–O от природы карбоксилатного остатка в соединениях **8-39** не наблюдается. Достаточно сравнить эти связи в молекулах **28** (2.130 Å) и **29** (2.134 Å), **28** и **35** (2.133 Å), где аксиальные заместители имеют радикалы R с противоположными индуктивными эффектами (CH₃, CF₃, CCl₃), или в молекулах **16** (2.132 Å) и **17** (2.138 Å), в которых арильные радикалы (C₆H₅ и C₆F₅) также сильно отличаются.

Карбоксилатные лиганды проявляют бидентатные свойства, асимметрично координируясь двумя атомами кислорода на атом сурьмы, при этом карбонильные группы имеют относительно аксиальных связей O–Sb–O, как правило, *цис*-ориентацию, что приводит к увеличению экваториального угла CSbC со стороны контактов Sb···O=C. Поэтому искажение тригонально-бипирамидального полиэдра центрального атома проявляется, главным образом, в существенном различии значений валентных углов в экваториальной плоскости.

Средние расстояния Sb···O=C составляют 2.582–3.219 Å. Отношения расстояния Sb···O=C к длине связи Sb–O, определяемые как мера асимметрии бидентатного лиганда, в дикарбоксилатах триорганилсурьмы составляют, как правило, 1.31–1.52. Более симметрична координация лигандов в молекулах **31**, **37** и **38** (указанные отношения равны 1.24, 1.23; 1.29 и 1.24, 1.20 соответственно). Практически для всех арильных соединений наблюдается общая закономерность в координации карбоксилатных лигандов: в молекуле большему значению длины связи Sb–O соответствует меньшее расстояние Sb···O=C. Максимальные расстояния Sb···O=C (уменьшение внутримолекулярного взаимодействия) имеют место в тех дикарбоксилатах триарилсурьмы, где в радикале R присутствуют электроотрицательные заместители (**17**, **29**, **35**).

Следует отметить, что в молекуле **9** только одна карбоксилатная группа проявляет бидентатные свойства (отношение

$d(\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C})/d(\text{Sb}-\text{O})$ составляет 1.27), тогда как другой аксиальный лиганд координирует на атом сурьмы через атом кислорода (длина связи $\text{Sb}-\text{O}$ равна 2.099 Å) и атом азота гетероцикла (расстояние $\text{Sb} \cdots \text{N}$ составляет 2.602 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов 3.8 Å) (рис.57).

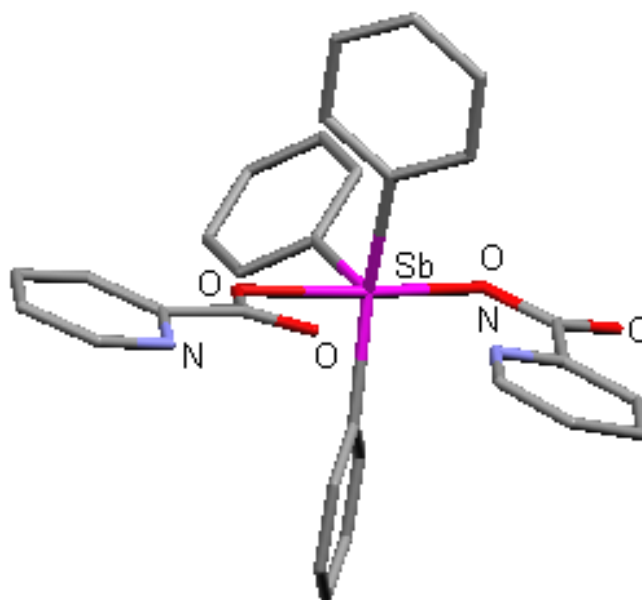


Рис. 57. Строение *бис*(2-пиридинкарбоксилат) трифенилсурьмы (**9**)

Карбоксилатные лиганды в дикарбоксилатах триорганилсурьмы имеют относительно фрагмента SbC_3 , как правило, *цис*-ориентацию, а двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп не превышают 15° . Поэтому в результате внутримолекулярных взаимодействий один из экваториальных углов CSbC со стороны контактов $\text{Sb} \cdots \text{O}=\text{C}$ значительно увеличен по сравнению с двумя другими углами. В молекулах **10**, **21**, **29** двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп имеют необычно большие значения, в результате чего карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов (рис. 58) и углы CSbC изменяются в обычном для соединений общей формулы Ar_3SbX_2 интервале ($120 \pm 10^\circ$).

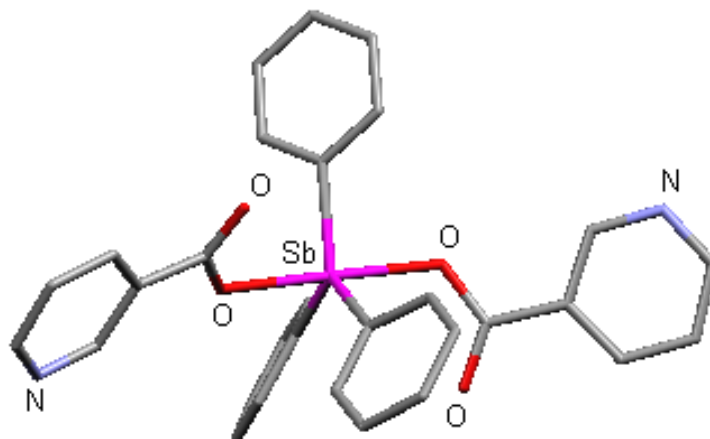


Рис. 58. Строение *бис*(ацетата) трифенилсурьмы (**10**)

В молекулах *бис*[(2,4,5-триизопропил-3,6-диоксациклогекса-1,4-диен-1-ил)окси]трифенилсурьмы (**40**) лиганды также проявляют бидентатные свойства, координируясь на атом сурьмы двумя атомами кислорода (рис. 59) [83].

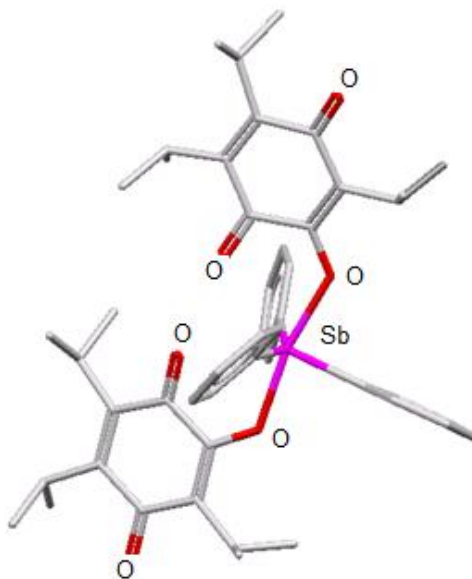


Рис. 59. Строение *бис*[(2,4,5-триизопропил-3,6-диоксациклогекса-1,4-диен-1-ил)окси]трифенилсурьмы (**40**)

В трех кристаллографически независимых молекулах атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (аксиальные углы OSbO изменяются в интервале 166.64–168.11°, углы между аксиально и экваториально расположенными

атомами OSbC – 82.42-92.87°). Углы CSbC в экваториальной плоскости сильно отличаются от теоретического значения: два угла немногим превышают 100° (102.93-105.77°), третий угол более 150° (150.98-151.51°). Связи Sb–C имеют обычные для фенильных соединений сурьмы значения (2.113-2.151 Å). Длины связей Sb–O варьируют от 2.092 до 2.113 Å, внутримолекулярные расстояния между атомом сурьмы и атомами кислорода составляют 2.617-2.692 Å.

Г.А. Абакумов с сотр. синтезировали соединения высококоординированной сурьмы из трифенилсурьмы и замещенных *орто*-хинонов в присутствии окислителя [85]. В молекулах [(2,5-ди-*трет*-бутил-4-метокси-6-оксо-1-оксициклогекса-2,4-диен-1-ил)пероксо]трифенилсурьмы (**41**) (рис. 60), [(2,5-ди-*трет*-бутил-3,4-диметокси-6-оксо-1-оксициклогекса-2,4-диен-1-ил)пероксо]трифенилсурьмы (**42**), [(9-окси-10-оксо-9,10-дигидрофенантролин-9-ил)пероксо]-трифенилсурьмы (**43**) атом сурьмы гексакоординирован.

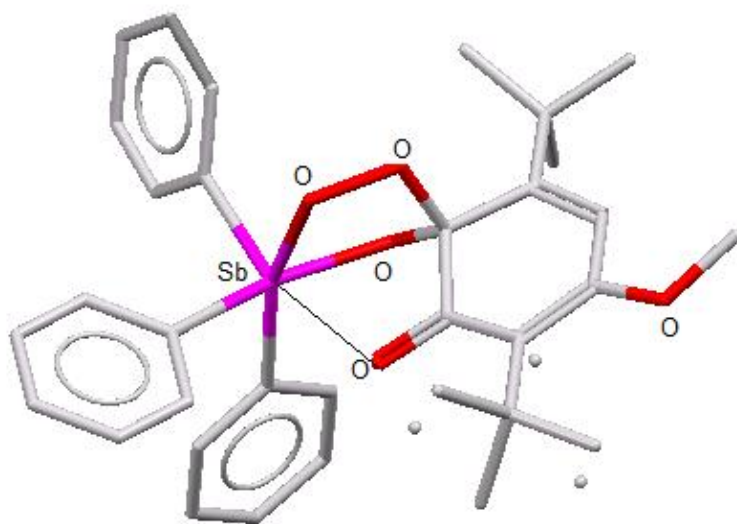


Рис. 60. Строение [(2,5-ди-*трет*-бутил-4-метокси-6-оксо-1-оксициклогекса-2,4-диен-1-ил)пероксо]трифенилсурьмы (**41**)

Транс-углы OSbC искаженного октаэдра принимают значения 158.57-162.99° (**41**), 155.97-163.98° (**42**), 152.20-161.72° (**43**), *цис*-углы CSbC, OSbC, OSbO изменяются в интервалах 74.41-103.42°

(**41**), 69.89-103.87° (**42**), 69.49-103.64° (**43**). Длины связей Sb–C имеют значения 2.130-2.143 Å, 2.123-2.132 Å, 2.112-2.135 Å (в **41-43** соответственно). Связи Sb–O с атомами кислорода оксо- и пероксо-групп (2.034, 2.076; 2.038, 2.067; 2.044, 2.070 Å в **41-43**) сравнимы с суммой ковалентных радиусов атомов (2.07 Å [68]). Координационные связи Sb···O=C в молекулах **41-43** (2.311, 2.407, 2.549 Å соответственно) много короче, чем в дикарбоксилатах триарилсурьмы и соединении **40**.

Искаженную октаэдрическую координацию имеют атомы сурьмы в молекулах [(2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2,6-диметилфенилимино)-1-оксициклогекса-2,4-диен-1-ил)пероксо]трифенилсурьмы (**44**) [84] и [4,6-ди-*трет*-бутил-2-(N-(2,6-диизопропилфенил)имино)-1-(пероксо)-1,2-дигидрофенолато-N,O,O']-трифенилсурьмы (**45**) [87], в которых увеличение координационного числа центрального атома обусловлено внутримолекулярным взаимодействием Sb···N (рис. 61).

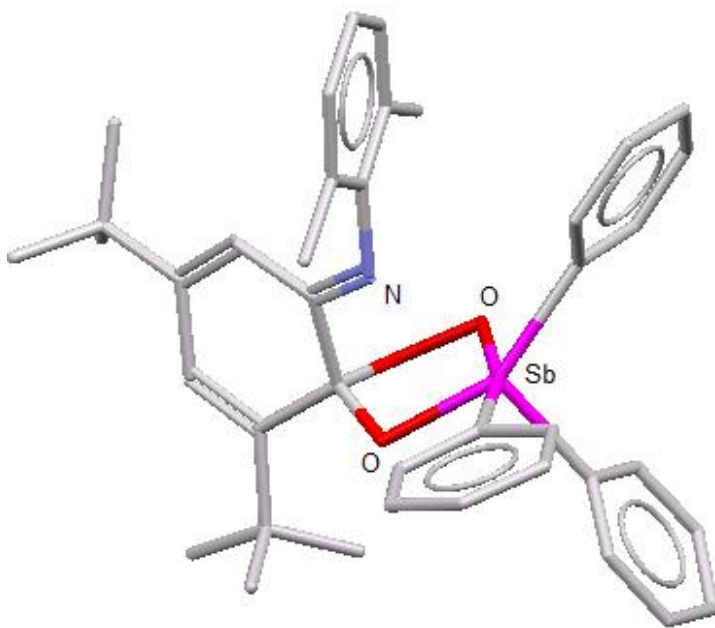


Рис. 61. Строение [4,6-ди-*трет*-бутил-2-(N-(2,6-диизопропилфенил)имино)-1-(пероксо)-1,2-дигидрофенолато-N,O,O']-трифенилсурьмы (**45**)

Атомы углерода фенильных групп находятся в *цис*-положениях: углы CSbC составляют 98.15-105.30° (**44**) и 98.43-

100.84° (**45**). *Транс*-углы CSbO и CSbN меньше 180° (153.13, 165.66 и 163.28°; 158.88, 164.79 и 163.41° в **44** и **45** соответственно). Длины связей Sb–O (2.024, 2.073 Å и 2.032, 2.072 Å в **44** и **45**) близки к аналогичным связям в соединениях **41-43**, расстояния Sb···N (2.480 и 2.425 Å) много меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (3.8 Å [165]), но превышают сумму их ковалентных радиусов (2.11 Å [165]).

Триидентатным является лиганд в [2,2'-имино-*бис*(4,6-ди-*трет*-бутилфенолято)]трифенилсурьме (**46**), где в окружение атома сурьмы входят три атома углерода, два атома кислорода и атом азота (рис. 62) [80]. Октаэдрический полиэдр искажен: *транс*-углы OSbC и CSbN изменяются в интервале 160.07-168.29°, *цис*-углы – 74.02-102.90°. Длины связей Sb–O (2.049, 2.074 Å) несколько отличаются между собой, координационная связь Sb···N (2.323 Å) меньше, чем в молекулах **44** и **45**.

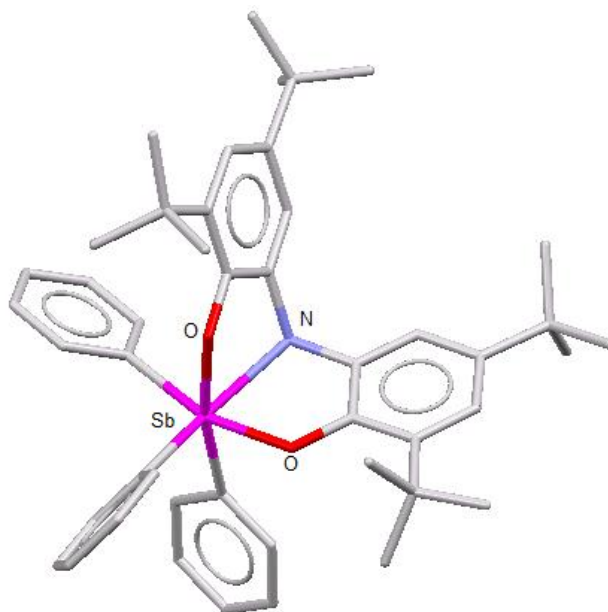


Рис. 62. Строение [2,2'-имино-*бис*(4,6-ди-*трет*-бутилфенолято)]трифенилсурьмы (**46**)

В отличие от молекул **44-46**, в которых атомы углерода расположены в *цис*-положениях по отношению друг к другу, в октаэдрической молекуле [(2-

оксидобензилиденамино)ацетато]трифенилсурьмы (**47**) атомы углерода занимают *транс*-позиции (угол CSbC 168.99°), а также атомы кислорода (угол OSbO 159.36°) и атомы углерода и азота (угол CSbN 174.64°) (рис. 63) [87].

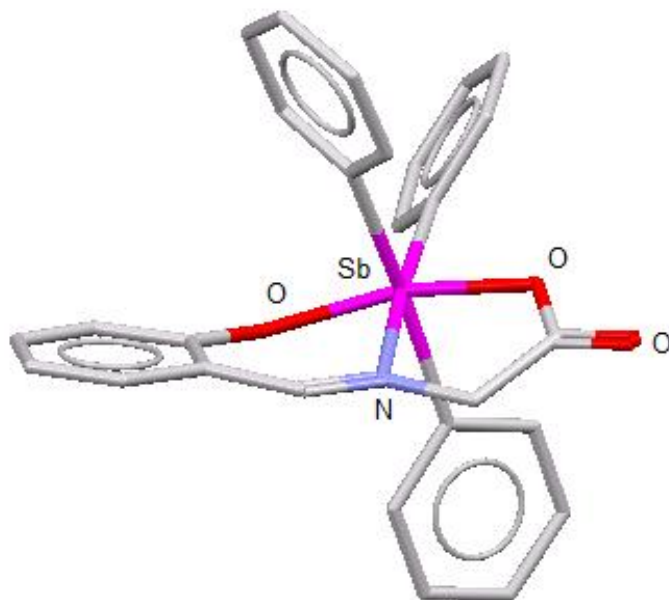


Рис. 63. Строение [(2-оксидобензилиденамино)ацетато]трифенилсурьмы (**47**)

Длины связей Sb–O (2.037, 2.089 Å) близки к аналогичным связям в молекулах **41–46**, расстояние Sb⋯N (2.249 Å) является аномально коротким.

Анализ публикаций, посвященных реакциям окислительного присоединения, позволяет заключить, что они достаточно хорошо изучены для трифенил- и три-*пара*-толилсурьмы. Установлено, что взаимодействие триарилсурьмы с карбоновыми и сульфоновыми кислотами (HX) в присутствии окислителя (пероксид водорода или органический пероксид) при мольном соотношении реагентов 1:2:1 приводит к образованию единственного продукта Ar₃SbX₂ и не зависит от природы кислоты HX, наличия потенциальных координирующих центров в заместителях X, а также функциональных групп; увеличение же объема X сопровождается понижением выхода целевого продукта. При изменении соотношения реагирующих веществ (1:1:1 мольн.) в случае сульфоновых кислот с высоким выхо-

дом синтезируются производные общей формулы $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$. Таким образом, указанные реакции могут служить эффективным методом синтеза дикарбоксилатов, дисульфонов триарилсурьмы и μ -оксобис[(сульфонато)триарилсурьмы].

Если в качестве ОН-кислоты в реакции окислительного присоединения используются фенолы или оксимы, состав продуктов оказывается неоднозначным и зависит от природы органической кислоты и применяемого окислителя.

Среди структурно охарактеризованных соединений высококоординированной сурьмы (V) в подавляющем большинстве координационное число увеличивается за счет полидентатности лигандов. Примеры, когда дополнительные взаимодействия обусловлены присутствием гетероатомов в арильных заместителях, немногочисленны.

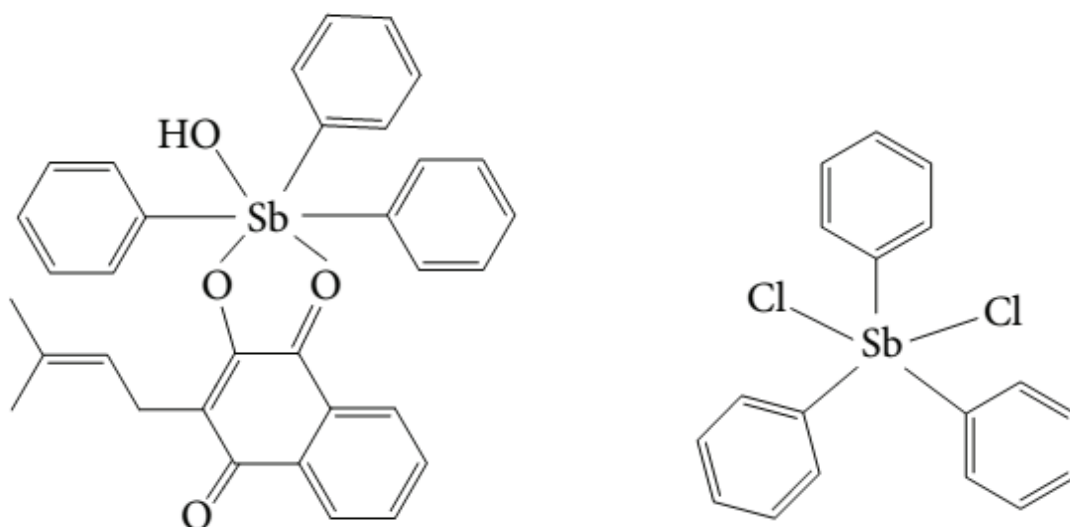
Глава 6

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ФАРМАКОЛОГИИ

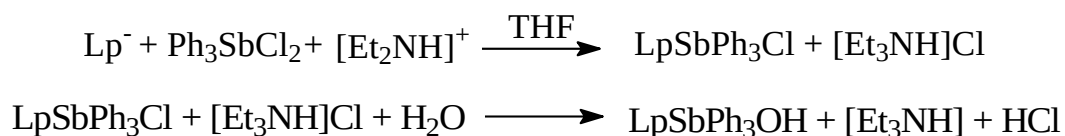
С появлением новых заболеваний с каждым годом все более остро встает проблема подбора адекватных способов лечения. Лейшманиоз, по мнению ВОЗ, является одним из шести важнейших инфекционных заболеваний. В последние годы, отсутствие научных исследований и разработок новых препаратов стало глобальной проблемой в развивающихся странах. Так, появление нового вида возбудителей лейшманиоза – *Leishmania amazonensis*, резистентного ко всем ныне существующим лекарственным препаратам, вызывает гибель людей во многих странах мира [186].

Широко используемые уже более шестидесяти лет препараты пентавалентной сурьмы, такие как Pentostam и Glucantime не всегда эффективны, так как имеют большое количество побочных эффектов и неэффективны для лечения ВИЧ-больных. Поэтому актуальной задачей, стоящей перед всем научным обществом, является синтез и изучение фармакологических свойств новых сурьмаорганических препаратов.

Современным препаратом обладающим активностью в отношении *Helicobacter pylori*, *Leishmania majour*, *Leishmania donoani* является Лапачол (Lapachol) [2-гидрокси-3(3'-метил-2-бутенил)-нафтален-1,4-дион] и его производные. Препараты Лапачола представляют собой сложные комплексы, где и металл, и лиганд обладают фармакологической активностью, что является перспективной стратегией для синтеза более селективных препаратов.



Комплексы были синтезированы по следующей схеме реакции, в качестве растворителя использовали тетрагидрофуран [187]:



Строение синтезированного соединения было исследовано методами РСА. Показано, что центральный атом сурьмы имеет искаженное бипирамидальное окружение лигандов. Атомы кислорода расположены в аксиальной плоскости, в экваториальной – расположены атомы углерода арильных заместителей [188].

Проведенные исследования цитотоксической активности сложных комплексов на основе Лапачола и трифенилсурьмы (V) *in vitro* и *in vivo*. Показано, что препараты Sb(V) оказывают токсический эффект на *L. amazonensis*, а также опухолевых клеток [189].

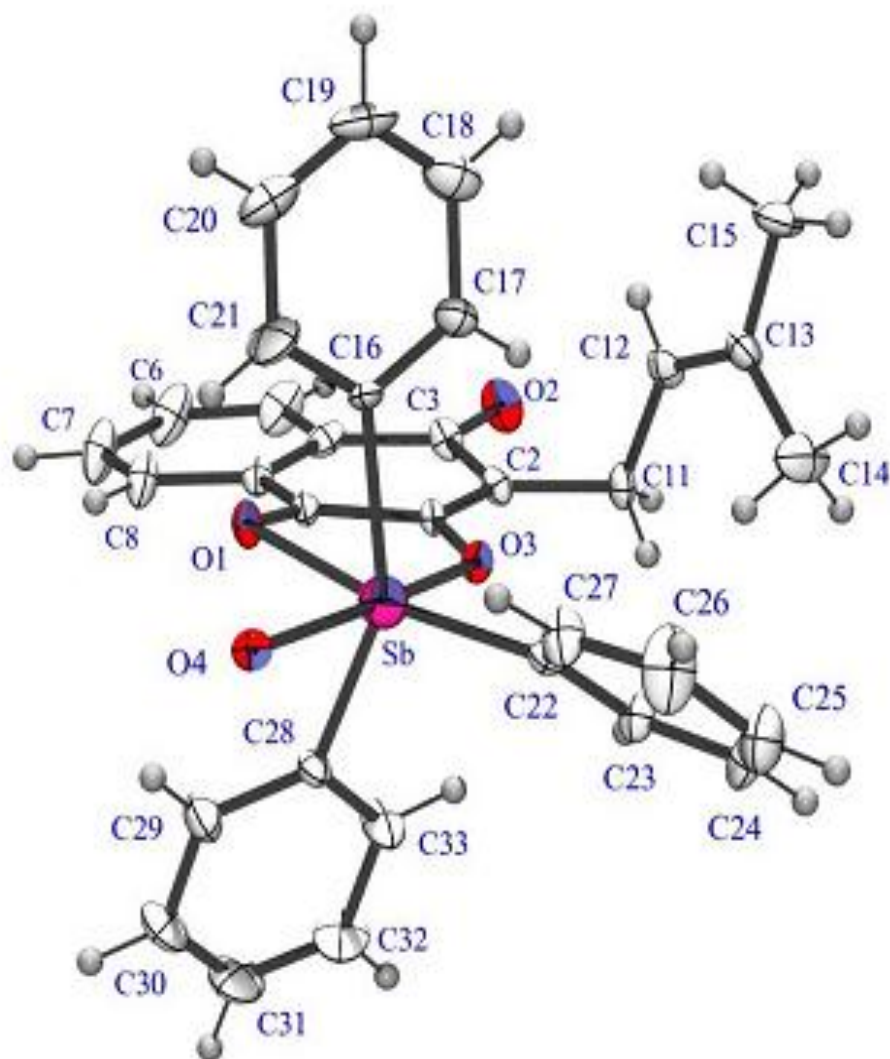


Рис. 64. Строение молекулы $(Lp)(Ph_3Sb)(OH)$

Соединения сурьмы(III) проявляют антибактериальный эффект в отношении анаэробных микроорганизмов, о чем свидетельствуют многочисленные лабораторные испытания [190-194].

В Национальном университете Сингапура были проведены исследования противоопухолевой активности различных сурьмаорганических соединений и их производных. Показано, что соединение $Na[Sb(H_5dtpa)] \cdot 4H_2O$, содержащие связи Sb—O и Sb—N обладают противоопухолевой активностью. Исследования *in vivo* показали, что препараты на основе $Na[Sb(H_5dtpa)] \cdot 4H_2O$ в отношении опухолей типа S180 у инокулированных мышей, вызывали снижение роста опухолей на 74%, по отношению к контрольной группе.

Особый интерес представляют соединения сурьмы (III), в состав которых входит атом серы, так как строение и биологическая активность соединений данного типа практически не исследованы. Такие соединения, как $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{S}_2\text{PPh}_2)$ и $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)$ эффективны в отношении опухолей Эрлиха.

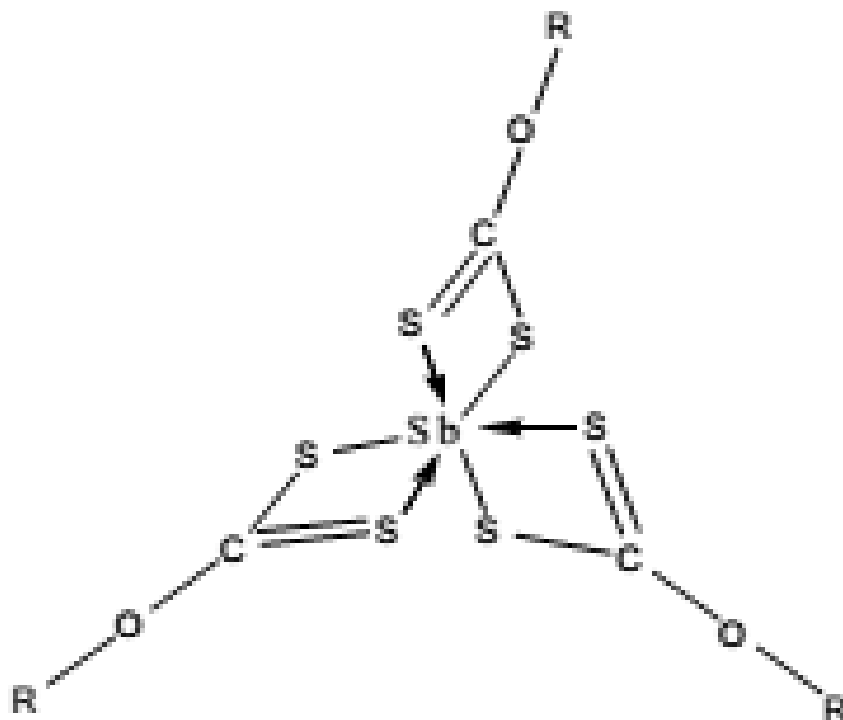


Рис. 65. Структура молекулы ксантогената сурьмы

Также представляют интерес соединения ионного характера, например, $[(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NS}_2)_3\text{Sb}(\text{III})]$, проявляющие антибактериальный эффект в отношении золотистого стафилококка и кишечной палочки.

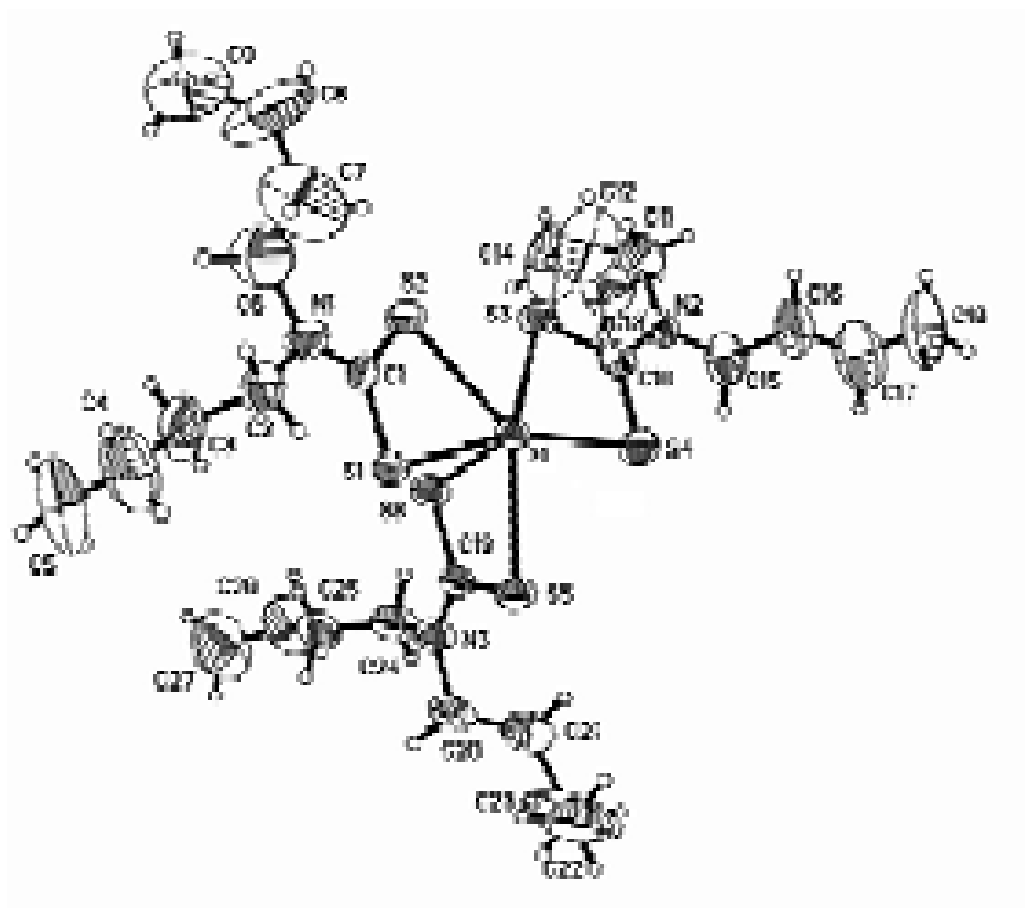


Рис. 66. Молекулярная структура $[(C_9H_{18}NS_2)_3Sb(III)]$

Токсическое действие по отношению к микроорганизмам, вероятно, связано с токсическим действием на субъединицу 50S рибосом, что тормозит синтез бактериальных белков. [195]

Антибактериальной активностью отличаются μ -оксисоединения сурьмы, содержащие связи Sb–O–Sb [196].

Синтезированные соединения исследовали как потенциальные антибактериальные и противогрибковые средства. Показано, что все синтезированные соединения оказывают эффект в отношении важнейших человеческих патогенных организмов – *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Aspergillus Niger*, вызывая их гибель.

Таблица 21

Биологически активные сурьмаорганические соединения

Comp. (No.)	complex	$[(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}]_2\text{O}$	Ligand (g)	Molar ratio/ Solven (mL)	M.P. (°C)	Yield (g) (%)	Colour	Recrystallisation Solvent
1		0.99		1:2 THF (20mL)	90	67	white	n-Hexane
2		0.99		1:2 THF (30mL)	140	56	white	Chloroform/ n-Hexane
3		0.99		1:2 THF (20mL)	120	45	white	n-Hexane
4		0.99		1:2 THF (20mL)	120	67	white	n-Hexane
5		0.99		1:1 THF (20mL)	180	76	white	n-Hexane
6		0.77		1:1 THF (20mL)	168	59	white	n-Hexane
7		0.388		1:2 THF (20mL)	125	68	white	THF/ n-Hexane
8		0.388		1:2 THF (20mL)	134	61	white	n-Hexane

В работе [199] установлено, что бис(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы в дозе 0,08 мг/кг улучшает сохранение ранее выработанных условных рефлексов и предположительно обладает ноотропным эффектом в опытах на экспериментальных животных. Препарат вводили ежедневно внутрь в виде водного раствора в дозе 0,08 мг/кг в течение 18 дней. Контрольные животные получали воду в эквивалентном объеме. Поведенческие эффекты препаратов изучали общепринятыми методами выявления психотропной активности в следующих тестах: тест «открытое поле», выработка пищедобывательного рефлекса в Т-образном лабиринте, выработка условной реакции пассивного избегания. Опыты были выполнены на самцах нелинейных белых крыс массой 150-220 г. Общее количество животных равнялось 120 особям.

Авторы работ [197, 198] полагают, что взаимодействие арильных соединений пятивалентной сурьмы с солями и комплексными кислотами является перспективным путём синтеза практически полезных веществ. Установлено, что хлорат тетрафенилсурьмы в дозе 0,05 мкг/кг не оказывает отрицательного эффекта на нормофлору кишечника у экспериментальных животных (белых крыс) и существенно не влияет на функциональное состояние клеточных элементов крови (эритроцитов). Этот факт необходимо учитывать при дальнейшем исследовании биологических свойств данного соединения как возможного потенциального химиотерапевтического средства.

Триметилсурьма и её производные проявляют биологическую активность в отношении простейших паразитов рода *Leishmania*, *Plasmodium*, микроорганизмов *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae* [200]. Сурьмаорганические соединения весьма эффективны в отношении микроорганизмов *Helicobacter pylori* [201]. Арильные соединения сурьмы обладают цитотоксической активностью [202], могут быть использованы для лечения онкологических заболеваний [203,204], лейкоза [205]. Поэтому актуальным направлением исследований является исследование

свойств синтезированных соединений и определение их оптимальных терапевтических доз.

Авторами работы [206] показано, что *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьма и *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьма проявляют умеренный антибактериальный эффект, вызывая гибель кишечной палочки *Escherihia coli*. Увеличение валентности и координационного числа центрального атома сурьмы в дибензоате *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы и дибензоате *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы значительно снижает антибактериальный эффект.

Проведенные исследования создают предпосылки для дальнейшего эффективного изучения биологической активности сурьмаорганических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Так как основными реакциями, с помощью которых синтезируют органические производные пентавалентной сурьмы, являются реакции замещения, окислительного присоединения, перераспределения лигандов и присоединения, то важной задачей является выявление особенностей указанных реакций.

Продуктами реакций окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, OH- кислоты и перекисного соединения, в зависимости от соотношения и природы исходной кислоты, являются производные сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 , $(Ar_3SbX)_2O$, сурьмаорганические пероксиды, при участии СН- кислот имеет место образование ещё более сложных продуктов.

Показано, что в качестве окислителя в указанных реакциях окислительного присоединения может выступать кислород воздуха, однако эффективность его применения низка.

На примере арильных производных сурьмы (V) показано, что на схему протекания реакции перераспределения лигандов не влияет присутствие потенциальных координирующих центров и функциональных групп в лигандах X, но увеличение их объема приводит к уменьшению выхода целевого продукта.

Другими классическими реакциями, входящими в обязательный для химика-синтетика набор, являются реакции элементоорганических соединений с галогенидами тяжелых металлов, которые приводят к образованию аддуктов, строение многих из которых до сих пор не изучено. Наиболее интересные результаты в этой области химии были получены при исследовании синтеза комплексных соединений сурьмы из галогенидов тетраарилсурьмы и иодидов металлов. Показано, что в реакциях солей тетраарилстибония Ar_4SbX с иодидами олова, кадмия, ртути и сурьмы строение образующихся моно-, ди-, тетра- и пентаядерных анионов в комплексных соединениях сурьмы определяет природа лиганда X. Важными являются реакции пентаорганилсурьмы с комплексными кислотами, в состав которых входят благородные металлы, так как продукты таких реакций могут обладать каталитической активностью. Органические соединения сурьмы находят своё применение в качестве реагентов в органическом и элементоорганическом синтезе. В последние годы появились оригинальные статьи и обзоры по биологическому действию сурьмаорганических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочешков К.А. *Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут.* / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. - М.: Наука.- 1976.- 483 с.
2. Пакузина А.П. *Синтез и некоторые реакции сурьмаорганических соединений.* / А.П. Пакузина, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина. // Благовещенск: изд. ДальГАУ.- 2005.- 141 с.
3. Ray, P. *The preparation of pentafluorophenyl antimony (III) and antimony (V) halides and mixed halides.* / P. Ray, A.K. Aggarwal, A.K. Saxena // Journal of Fluorine Chemistry. – 1989. – V. 42. – N. 2. – P. 163-172.
4. Kasemann, R. *Low temperature liquid phase fluorination of pentafluorophenyl compounds. Preparation and properties of $(C_6F_5)_3AsF_2$, $(C_6F_5)_3SbF_2$, $(C_6F_5)_2SeF_2$, $(C_6F_5)SeO$, $C_6F_5TeF_3$, $Cs[(C_6F_5)_3EF_3]$ ($E = As, Sb$).* / R. Kasemann, D. Naumann // Journal of Fluorine Chemistry. – 1988. – V. 41. – N. 3. – P. 321-334.
5. Никитин, Е.В. *Электрохимическое фторирование третичных соединений сурьмы.* / Е.В. Никитин, А.А. Казакова, О.В. Паракин, Ю.М. Каргин // Журнал общей химии. – 1982. – Т. 52. – Вып. 9. – С. 2027-2029.
6. Tyrra, W. *On pentavalent perfluoroorgano bismuth compounds.* / W. Tyrra, D. Naumann // Can. J. Chem. – 1989. – V. 67. – N. 11. – С. 1949-1951.
7. Ruppert, I. *Diorganylchalcogen (S, Se, Te) – difluoride durch Direktfluorierung der Sulfide, Selenide und Telluride.* / I. Ruppert // Chem. Ber. – 1979. – Bd. 112. – N. 8. – S. 3023-3030.
8. Шарутин, В.В. *Реакции трицимантренилсурьмы и трицимантренилвисмута с CuX_2 ($X = Cl, Br$).* / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, Ю.Н. Сафьянов, Э.А. Кузьмин, Р.П. Захарова // Журнал общей химии. – 1985. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 1652-1653.

9. Шарутин, В.В. *Синтез, строение бис (4-метилбензоата) трис (4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы.* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // ЖОХ.- 2011.- Т. 81.- № 11.- С. 1789-1792.

10. Bhattacharya, S. N. *Oxidative addition reactions of triarylsarsines and triarylstibines with copper (II) and mercury (II) salts.* / S.N. Bhattacharya, M. Singh // Indian J. Chem. –1979. – V. 18 A. – N. 6. – P. 515-516.

11. Sharma, H.K. *Metal derivatives of organoantimony compounds; reactions of anhydrous ferric chloride with arylantimony compounds.* / H.K. Sharma, S. Singh, S.N. Dubey, D.M. Puri // Indian J. Chem. Seet. A. – 1982. – V. 21 A. – P. 619-621.

12. Asthana, A. *Acyl derivatives of main group metals: preparation of benzoyl derivatives of some group V and VI metals and metalloids.* / A. Asthana, R.C. Srivastava // J. Organomet. Chem. – 1989. – V. 366. – N. 3. – P. 281-285.

13. El Sheikh, S.I.A. *Reactions of triaryl derivatives of group 5 with selenium dioxide.* / S.I.A. El Sheikh, M.S. Patel, B.C. Smith, C.B. Waller // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1997. – N. 7. – P. 641-644.

14. Faller, J.W. *Reactions and properties of oxo derivatives of (pentamethylcyclopentadienyl) – molybdenum and tungsten.* / J.W. Faller, Y. Ma // J. Organomet. Chem. – 1989. – V. 368. – N. 1. – P. 45-56.

15. Srinivasan, C. *Mechanism of oxidation of triphenylphosphine, triphenylarsine and triphenylstibine by potassium peroxydisulfate.* / C. Srinivasan, K. Pitchumani // Int. J. Chem. Kinet. – 1982. – V. 14. – N. 12. – P. 1315-1324.

16. Ruther, R. *Triorganoantimon und Triorganobismutdisulfonate Kristal- und Molekul-Strukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ ($M = Sb, Bi$).* / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – Bd. 539. – N. 8. – S. 110-126.

17. Westhoff, T. *Synthesis of tris(2,4,6-trimethylphenyl) hydroxoantimony carboxylates. Crystall structure of tris(2,4,6-trimethylphenyl)hydroxoantimony 1-adamantylcarboxylate.* / T. Westhoff, F. Huber, H. Preut // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1988. – V. 348. – N. 2. – P. 185-191.

18. Hiatt, R. *The reaction of Hydroperoxides with Triphenylarsine and Triphenylstibine.* / R. Hiatt, C. McColeman, G.R. Howe // *Canad. J. Chem.* – 1975. – V. 53. – N. 4. – P. 559-563.

19. Цветков, В.Г. *Термохимия реакции трифенилфосфора, -мышьяка и -сурьмы с гидроперекисью третичного бутила.* / В.Г. Цветков, Ю.А. Александров, В.Н. Глушакова, Н.А. Скородумова, Г.М. Кольякова // *Журнал общей химии.* – 1980. – Т. 50. – Вып. 2. – С. 256-258.

20. Razuvaev, G.A. *Reactions of Organometallic Compounds with Organic Peroxides.* / G.A. Razuvaev, V.A. Shushunov, V.A. Dodonov, T.G. Brillkina // In: *Organic Peroxides.* – N. Y.: J. Willey and Sons. – 1972. – V. 3. – P. 141-270.

21. Покровская, И.Е. *Пероксидные соединения трифенилсурьмы, их синтез и строение.* / И.Е. Покровская, В.А. Додонов, З.А. Старикова, Е.Н. Канунникова, Т.М. Щеголева, Г.П. Лебедев // *Журнал общей химии.* – 1981. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 1247-1253.

22. Breunig, H.J. *Ein μ_4 -Peroxokomplex des Antimons: Synthese und Struktur von $(o\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$.* / H.J. Breunig, T. Kruger, E. Lork // *Angew. Chem.* – 1997. – V. 109. – N. 6. – S. 654-655.

23. Breunig, H.J. *Oxidation of tetraaryldistibanes: syntheses and crystal structures of diarylantimony oxides and peroxides, $(\text{R}_2\text{Sb})_2\text{O}$, $(\text{R}_2\text{Sb})_4\text{O}_6$ and $(\text{R}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $o\text{-Tol}$, $p\text{-Tol}$).* / H.J. Breunig, T. Kruger, E. Lork // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 648. – N. 2. – P. 209-213.

24. Chauhan, A.K.S. *Reactions of triarylantimony with some carboxylic acids.* / A.K.S. Chauhan, R. Sharma, R.C. Srivastava // Indian J. Chem. – 1992. – V. 31A. – P. 475-477.

25. Maccarone, E. *Reactivity of triphenyl derivatives of group VA elements toward nitric acid.* / E. Maccarone, A. Passerini, R. Passerini, G. Tassone // Gazz. Chim. Ital. – 1989. – V. 119. – N. 10. – P. 545-548.

26. Лодочников, В.И. *Изучение реакционной способности соединений $ArPbX_3$. Взаимодействие с $(C_6H_5)_3Sb$.* / В.И. Лодочников, Е.М. Панов, К.А. Кочешков // Журнал общей химии. – 1964. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 946-949.

27. Thepe, T.C. *Improved methods for the synthesis of antimony triacetate, triphenylantimony triacetate, triphenylantimonyldiacetate and pentaphenylantimony.* / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Patel // Ohio J. Sci. – 1977. – V. 77. – N. 3. – P. 134-135.

28. Гушин, А.В. *Получение органических производных сурьмы (V), висмута (V) и применение их в органическом синтезе:* дисс. док. хим. наук: 02.00.03, 02.00.08. Нижегородский государственный университет. – Нижний Новгород. – 1998. – 282 с.

29. Гушин, А.В. *Синтез и строение диакрилата трифенилсурьмы.* / А.В.

Гушин, Л.К. Прыткова, Л.В. Шашкин, В.А. Додонов, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов, А.С. Шавырин, В.И. Рыкалин // Вестник Нижегородского Университета им. Н.И. Лобачевского.- 2010.- № 3(1).- С.95-99.

30. Ladilina, E.Y. *One-step synthesis of pentavalent triphenylantimony derivatives $Ph_3Sb(OSiR_3)_2$, $Ph_3Sb(OCH_2CH_2)_2NH$ and $Ph_3Sb(OCH_2CH_2NMe_2)_2$.* E.Y. Ladilina, V.V. Semenov, G.K. Fukin // J.Organomet.Chem. – 2007.- V. 692.- N. 26.- P. 5701-5708.

31. Шарутин, В.В. *Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ ($Ar = Ph, n-Tol$; $R = 2-C_4H_3O, 3-C_5H_4N$).* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакукина, Т.П. Пла-

тонова, В.В. Жидков, М.А. Пушили, А.В. Герасименко // Координационная химия. – 2003. – Т. 29 – № 10. – С. 750-759.

32. Шарутин, В.В. *Синтез и строение бис(1-адамантанкарбоксилато)-трифенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, О.В. Молокова, Л.А. Невмешкина, В.С. Сенчурин // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 53. – № 8. – С. 1335-1341.

33. Шарутин, В.В. *Синтез бис(фенилкарбораниацетата) трифенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, В.И. Брегадзе, Г.Г. Жигарева // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80 – Вып. 6. – С. 1045.

34. 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. Пакурина, С.А. Смирнова // Журнал общей химии. – Т.79. – № 10. – 2009. – С. 1636-1641.

35. Шарутин, В.В. *Синтез и строение бис(1-адамантанкарбоксилата) три-м-толилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова. // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 7. – С. 1125-1128.

36. Шарутин, В.В. *Молекулярные и кристаллические структуры карбоксилатов три- и тетраарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2011. – № 33. – С. 47-60.

37. Шарутин, В.В. *Синтез и строение дикарбоксилатов и диароксидов трис(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы(V).* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 7. – С. 1129-1135.

38. Чагарова, О.В. *Синтез и строение производных сурьмы, содержащих координирующие центры в арильных заместителях*: дисс. канд. хим. наук: 02.00.08. Иркут. ин-т химии. – Иркутск. – 2012. – 119 с.

39. Пакурина, А.П. *Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы*: дисс. докт. хим. наук: 02.00.08. Иркут. ин-т химии. – Иркутск. – 2006. – 323 с.

40. Шарутин, В.В. *Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R']_2$* . / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, Т.П. Платонова, С.А. Смирнова, М.А. Пушили, А.В. Герасименко // Координационная химия. – 2003. – Т. 29. – № 11. – С. 843-851.

41. Шарутин, В.В. *Синтез и строение дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова, Г.К. Фукин // Координационная химия. – 2004. – Т. 30. – № 6. – С. 421-425.

42. Шарутин, В.В. *Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(Ar_3SbX)_2O$, $X = Hal, NO_2, NO_3, OSO_2R, OC(O)R, OAr$* . / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова, А.В. Герасименко, М.А. Пушили // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – №11. – С. 13-22.

43. Шарутин, В.В. *Синтез и строение бис(2,4,6-трибромфенокси) трифенилсурьмы*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, М.А. Пушили, О.В. Субачева, Б.В. Буквецкий, Д.Ю. Попов // Координационная химия. – 2002. – Т. 28. – № 6. – С. 408-411.

44. Шарутин, В.В. *Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, М.А. Пушили, О.В. Субачева, А.В. Герасименко, Е.А. Герасименко // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73. – В. 4. – с. 573-577.

45. Шарутин, В.В. *Синтез и строение диароксидов трифенилвисмута $Ph_3Bi(OAr)_2$, $Ar = C_6H_3(Br_2-2,4), C_6H_2(Br_2-$*

2,6)(NO₂-4), C₆H₂[(NO₂)₃-2,4,6] В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина, М.А. Пушилин Координационная химия.- 2007.- Т. 33.- № 1. - С. 14-21

46. Шарутин, В.В. *Синтез и строение μ -оксобис(4-иодфеноксо)три-п.-толилсурьмы)* В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина, С.А. Смирнова Бутлеровские сообщения.- Т. 27, № 14.- 2011.- С. 36-40

47. Шарутин, В.В. *Синтез и строение μ -пероксо-бис(4-бромфеноксо)три-п.-толилсурьмы).* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.В. Субачева, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72 – Вып. 10. – 1756 с.

48. Шарутин, В.В. *Синтез и строение μ -пероксобис[(4-бромфеноксо)три-п.-толилсурьмы].* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.В. Субачева, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко // Координационная химия. – 2003. – Т. 29 – № 6. – С. 423-427.

49. Шарутина, О.К. *Пероксиды пентавалентной сурьмы.* / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилин // Порядок, беспорядок и свойства оксидов: Материалы Междун. симп. – 2002. – Сочи. – 2002. – С. 120-123.

50. Шарутин, В.В. *Новые пероксидные соединения пентавалентной сурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, С.А. Смирнова, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, М.А. Пушилин // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 8. – 64 с.

51. Шарутин, В.В. *Пероксиды диарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилин // Пероксиды 2003: Материалы XI Междун. конф. 2003. – Москва. – 2003. – С. 33-34.

52. Шарутин, В.В. *Синтез и строение сурьмаорганических пероксидов.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина, Т.П.

Платонова, М.А. Пушилин, А.В. Герасименко // Координационная химия. – 2004. – Т. 30. – № 5. – с. 336-343.

53. Шарутин, В.В. *Синтез и строение сольватов сурьмаорганического пероксида* $[Sb_4(M_2-O)_4(O_2)_2(5-Br-2-OMeC_6H_3)_8] \cdot [1.5C_4H_8O_2]$ и $[Sb_4(M_2-O)_4(O_2)_2(5-Br-2-OMeC_6H_3)_8]6C_4H_8O_2$. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова, О.В. Молокова // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81. – № 11. – С. 1793-1798.

54. Шарутин, В.В. *Синтез и строение сурьмаорганического пероксида* $[Sb_4(\mu_2-O)_4(\mu_4-O_2)_2(C_6H_3MeO-2,Br-5)_8]$. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, О.В. Чагарова // Тезисы XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – 2011. – Суздаль. – С. 168.

55. Gupta, A. *Syntetic, spectroscopic and structural aspects of Triphenylantimony(V) complexes with internally functionalized oximes: Crustal and molecular structure of $[Ph_3Sb\{ON=C(Me)C_5H_4N-2\}_2]$* . / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra, V.K. Jain, J.E. Drake, M.V. Hursthouse, M.E. Light // Polyhedron. – 2002. – V. 21. – P. 2387-2392.

56. Шарутин, В.В. *Синтез и особенности строения бис(2-нитробензоата) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы*. / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова, Л.Е. Зелевец // Координационная химия. – 2011. – Т. 37. – № 9. – С. 782-785

57. Шарутин, В.В. *Синтез и особенности строения бис(циклопропанкарбоксилата) трис (5-бром-2-метоксифенилсурьмы)*. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, О.В. Чагарова // ЖОХ.- 2012.- Т. 82.- № 10.- С.1646-1649.

58. Шарутин, В.В. *2-Метокси-5-бромфенильные соединения сурьмы. Синтез и строение*. / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81. – № 10. – С. 1649-1652.

59. Шарутин, В.В. *Синтез и строение бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, А.П. Пакурина, А.В. Герасименко, Е.А. Герасименко // Координационная химия. – 2002. – Т. 28 – № 7. – с. 497 - 500.

60. 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 // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71. – Вып. 8. – С. 1317-1321.

61. Шарутин, В.В. *Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина, А.В. Герасименко, М.А. Пушилилин // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74 – Вып. 10. – С. 1600-1607.

62. Молокова, О.В. *Оксиматы тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение:* дисс. канд. хим. наук: 02.00.08. Дальневосточный государственный университет. – Владивосток. – 2001. – 118 с.

63. Додонов, В.А. *Синтез и строение оксиматов трифенилсурьмы.* / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Д.А. Горькаев, Г.К. Фукин, Т.И. Старостина, Л.Н. Захаров, Ю.А. Курский, А.С. Шавырин // Изв. РАН. – Сер. хим. – 2002. – № 6. – С. 965-971.

64. Шарутин, В.В. *Синтез и строение μ -оксобис[трифенил(фурфуральюксимато)сурьмы (V)].* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, А.П. Пакурина, Е.А. Бондарь, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71. – Вып. 9. – С. 1507-1510.

65. Шарутин, В.В. *Реакции окислительного присоединения 3(2-метилфенил)сурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, С.А. Смирнова // Неорганическая химия. – 2012. – Т. 57. – № 9. – С. 1334-1340.

66. Панова, Л.П. *Аренсульфонаты тетра- и триарилсурьмы. Синтез и строение*: дисс. канд. хим.наук: 02.00.08. Иркут. ин-т химии. – Иркутск. – 1998. – 105 с.

67. Шарутин, В.В. *Синтез и строение бис(аренульфонов) триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, Л.П. Панова, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73. – № 3. – С. 380-384.

68. Шарутина, О.К. *Арильные соединения сурьмы (V). Синтез, строение и реакционная способность*: дисс. докт. хим. наук: 02.00.08. Иркут. ин-т химии. – Иркутск. – 2001. – 287 с.

69. Шарутин, В.В. *Синтез и строение дитозилата три-п-толилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, В.К. Бельский // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72. – Вып. 2. – С. 249-251.

70. Шарутин В. В. *Синтез и строение органосульфонов тетра- и*

трифенилсурьмы. / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, Т.П. Платонова, А.В. Герасименко, Б.В. Буквеев, М.А. Пушилин // Координационная химия. – 2004. – Т. 30. – № 1. – С. 15-24.

71. Шарутин, В.В. *Реакции трифенилсурьмы с 3-метил, 4-метилбензойной и 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии кислорода воздуха.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, В.М. Казаков, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения.- Т. 29, № 2.- 2012.- С. 33-34

72. Шарутин, В.В. *Синтез и строение μ -оксобис[три-п-толил(2,5-диметилбензолсульфонато)сурьмы(V)].* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова, И.А. Иващик, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 12. – С. 2346-2349.

73. Гущин А.В. *Синтез (гидрокси)дикетонов трифенилсурьмы окислитель- ным методом.* / А.В. Гущин, В.А. Додонов,

Р.И. Усятинский, Е.Р. Корешкова, Б.Б. Типанов // Изв. АН. Сер. хим.- 1994.- № 7.- С. 1302-1304.

74. Шарутин В.В. *Синтез и строение 6,6,6- трифтор-3- гексанон-5,5 – диолатотрифенилсурьмы.*// В.В. Шарутин, А.П. Паку- сина, О.К. Шарутина, Т.С. Почекутова // Журнал неорганической химии.- 2008.- Т. 53.- № 11.- С. 1857-1860.

75. Pankaj, S. *Triphenylstibine Dihydroxide.* / S.Pankaj, N.Rosas, G.Espinosa-Perez, A.Cabrera // Acta Cryst.- 1996.- V. 52C.- P. 889-891.

76. Alberola, A. *The reaction of p-quinones with triphenylstibine.* / A. Alberola, A.M.Gonzalez, F.J. Pulido // Rev. Roum. Chim.- 1984.- V. 29.- N. 5.-

P. 441-446.

77. Mahran, M.R. *The reaction of 1,2,3-indantrione with triphenylarsine and triphenylstibine.* / M.R. Mahran, W.M. Abdou, N.M. Abd-El-Rahman, M.M. Sidky // Egypt. J. Chem.- 1987.- V. 30.- N. 5.- P. 401-405.

78. Шарутин, В.В. *Взаимодействие бис(аренсульфонатов) трифенилвисмута с трифенилстибином.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.И. Павлушкина, И.В. Егорова, А.П. Паку- сина, Криволапов Д.Б., А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // ЖОХ.- 2001. - Т. 71, вып. 1. - С. 87-90.

79. 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 //J. Organomet.Chem.- 2005.- V.690.- N 5.- P. 204-206.

80. 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//J. Organomet.Chem.- 2008.- V. 693.- N 21-22.- P. 3451-3455.

81. Poddel'sky, A.I. *The binuclear trimethyl/triphenylantimony(V) bis catecholate Derivatives of four-electron*

reduces 4,4-di-(3-methyl-6-tert-butyl-o- benzoquinone)./ A.I. Poddel'sky, N.V. Somov, N.O. Druzhkov//J. Organomet.Chem.- 2011.- V. 696.- N 2.- P. 517-522.

82. Smolyaninov, I.V. *Redical scavenging activity of sterically hindered catecholate and o-amidophenolate complexes of LSb^VPh₃ type* / I.V. Smolyaninov, N.A. Antonova, A.I. Poddel'sky // J. Organomet.Chem.- 2011.- V. 696.- N 13.- P. 2613-2620.

83. Abakumov, G.A. *Binding of Dioxygen by a Non-Transition-Metal Complex.*/ G.A. Abakumov, A.I. Poddel'sky, E.V. Grunova // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005.- V.44. – P. 2767- 2771.

84. Абакумов, Г.А. Циклические эндопероксиды на основе катехолатов трифенилсурьмы (V). Обратимое связывание молекулярного кислорода./ Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, Е.В. Грунова. Докл. АН.- 2005.- Т.405.- № 2.- С. 199-203.

85. Chercasov, V.K. *Triphenylantimony(V) Catecholates and o-Amidophenolate Reversible Binding of Molecular Oxygen*/ V.K. Chercasov, G.A. Abakumov, E.V. Grunova // Chem. Eur. J. – 2006.- V. 12.- N. 14.- P. 3916-3927.

86. Поддельский, А.И. Новые инертные по отношению к молекулярному кислороду катехолатные комплексы трифенилсурьмы (V) на основе о- хинонов с электроноакцепторными группами. / А.И. Поддельский, И.В. Смолянинов, Ю.А. Курский // Изв. АН. Сер. «Химия».- 2009.- № 3.- С. 520-525.

87. Poddel'sky, A.I. *Triphenylantimony(V) complexes with bidentate O,N-,O,O- and tridentate O,N,O – coordinating o-iminoguinonato/o-guinonato ligands: Synthesis, Structure and some Properties.*/ A.I. Poddel'sky, N.N. Vavilina, N.V. Somov //J. Organomet.Chem.- 2009.- V. 694.- N 21.- P. 3462-3469.

88. Poddel'sky, A.I. *New morpholine and piperazoline - functionalised triphenylantimony(V) catecholates: The spectroscopic and*

electrochemical studies. / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, Yu. A. Kurskii // J. Organomet.Chem.- 2010.- V. 695. – N 8. – P. 1215-1224.

89. Смолянинов, И.В. *Электрохимические превращения катехолатных и о-амидофенолятных комплексов трифенилсурьмы (V)* / И.В. Смолянинов, А.И. Поддельский, Н.Т. Берберова // Коорд. химия. – 2010.- Т. 36. - № 9.- С. 650-657.

90. Poddel'sky, A.I. *The triphenylantimony(V) o-amidophenolate with unsymmetrical N-aryl group for a reversible dioxygen binding* / A.I. Poddel'sky, Yu. A. Kurskii, A.V. Piskunov // Appl. Organomet.Chem.- 2011.- N 3.- P. 180-189.

91. Fukin, G.K. *Experimental and Theoretical Investigation of Topological and Energetic Characteristics of Sb Complexes Reversibly Binding Molecular Oxygen* / G.K. Fukin, E.V. Baranov, C. Jelsch // J. Phys. Chem. A. – 2011.- V. 115.- N. 29. – P. 8271-8281.

92. Шарутин, В.В. *Синтез и строение соединений сурьмы $(Ph_3SbBr)_2O \cdot 2PhH$ и $[(2-MeC_6H_4)_3SbBr]_2O \cdot 1/2PhH$* . / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, С.А. Смирнова // Журнал неорганической химии .-2009.- Т.54, №10.- с. 1705-1711.

93. Шарутин, В.В. *Новая кристаллическая модификация μ -оксо-бис-(бромотрифенилсурьмы)*. / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, И.В. Егорова, О.К. Шарутина, М.А. Пушилилин // Координационная химия.-2008.- Т.34, № 3.- с. 181-184.

94. Шарутин, В.В. *Особенности окислительного метода синтеза органических соединений сурьмы (обзор)*/ В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ.- № 13.- 2012.- С.10- 21.

95. Шарутин, В.В. *Пентафенилсурьма и пентафенилвисмут как фенилирующие агенты в реакциях с органическими соединениями элементов (обзор)* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ.- № 24.- 2012.- Серия Химия.- Вып. 9 - С. 18 – 31.

96. Шарутин, В.В. *Способ получения солей тетрафенилстибония общей формулы Ph_4SbX [$X=Cl, Br, OC(O)Ph, SCN$]*. / В.В.

Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина, Л.П. Панова // ЖОХ.- 1996.- Т. 66, вып. 10.- С. 1755-1756.

97. Sharutin, V.V. *Reactions of pentaphenylantimony with dicarboxylic acids.* / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, A.P. Pakusina, V.K. Belsky // J. Organomet. Chem.- 1997.- V. 536.- N. 1.- P. 87-92.

98. Шарутин, В.В. *Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина, В.К. Бельский // ЖОХ.- 1997.- Т. 67, вып. 9.- С. 1536-1541.

99. Шарутин, В.В. *Особенности строения арильных соединений сурьмы Ar_4SbX (X Alk, Ar).* / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко, М.А. Пушилилин // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2003.- № 1.- С. 22-25.

100. Шарутин, В.В. *Синтез фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакусина, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72 – Вып. 3. – С. 419-420.

101. Шарутин, В.В. *Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакусина, Ю.В. Гатилов, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко // Координационная химия. – 2002. – Т. 28. – № 5. – С. 356-363.

102. Шарутин, В.В. *Реакции пентафенилсурьмы с бис(бензилокси) трифенилсурьмой и бис(трифенилсилокси)трифенилсурьмой.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина // Бутлеровские сообщения.- 2012.- Т. 29, № 2.- С. 31-32.

103. Шарутин, В.В. *Сурьмаорганические производные п-нитрозофенола.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, С.В. Смирнова, О.Д. Дорофеева, В.К. Бельский // ЖОХ.- 2000.- Т. 70, вып. 6.- С. 940-942.

104. Шарутин, В.В. *Синтез и строение γ -фенил- и γ -тиобутилацетилацетонатов тетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин,

А.П. Пакурина, И.В. Егорова, О.К. Шарутина, Г.К. Фукин // Координационная химия.- 2008.- Т. 34, № 4.- С. 267-271.

105. Шарутин, В. В. *Синтез и строение 2-третбутилфенокситетра- фенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров // Координационная химия.- 2001.- Т. 27.- № 7.- С. 518-520.

106. Шарутин, В.В. *Реакции пентаарилсурьмы с орто-замещенными фенолами.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, П.Е. Осипов, М.А. Пушили, Д.В. Муслин, Н.Ш. Ляпина, В.В. Жидков, В.К. Бельский. // ЖОХ.- 1997.- Т. 67, вып. 9.- С. 1528-1530.

107. 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 // ЖОХ.- 2000.- Т. 70, вып. 6.- С. 931-936.

108. Шарутин, В.В. *Новый метод синтеза арокситетраарильных соединений сурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, М.А. Пушили, О.В. Субачева, Б.В. Буквецкий, Д.Ю. Попов // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71 – Вып. 6. – С. 1045-1046.

109. Шарутин, В.В. Синтез и строение ароксидов тетрафенилвисмута В.В, Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, М.А. Пушили Координационная химия.- 2008.- Т. 34.- № 2. - С. 89-96.

110. Смирнова, С.А. *Синтез и строение арильных соединений Sb(V), содержащих связи сурьма-гетероатом:* дисс. канд. хим.наук: 02.00.08. Дальневосточный Федеральный Университет – Владивосток. – 2011. – 138 с.

111. Шарутин, В.В. *Синтез и строение нитрата тетрафенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // ЖОХ.- 2002.- Т. 72, вып. 1.- С. 45-48.

112. Шарутин, В.В. *Пентафенилсурьма в реакциях фенилирования органических соединений пятиявалентной сурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 17.- С. 60-63.

113. Шарутина, О.К. *Карбонат тетрафенилсурьмы. Синтез и строение.* / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // Журнал общей химии.- 2001.-Т. 71. Вып. 10. - С. 1637-1640.

114. Шарутин, В.В. *Реакции пентафенилвисмута и -сурьмы сэлементоорганическими соединениями Rh_3EX_2 ($E = Sb, Bi$; $X = F, Cl, Br, NO_3$).* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова, Л.П. Панова // ЖОХ.- 1998.- Т. 68, вып. 2.- С. 345-346.

115. Шарутин, В.В. *Арилирование оловоорганических галогенидов пентаарилсурьмой и пентафенилвисмутом.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, Т.А. Ковалева, В.И. Щербаков, Е.Н. Гладышев // ЖОХ.- 2000.- Т. 70, вып. 1.- С. 69-70.

116. Шарутин, В.В. *Пентафенилсурьма и -фосфор в реакциях фенилирования органических соединений ртути, кремния, олова и висмута.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко, Б.И. Петров // ЖОХ.- 2003.- Т. 73, вып. 2.- С. 222-223.

117. Шарутин, В.В. *Реакции пентафенилсурьмы и пентафенилфосфора с арилмеркурхлоридами.* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Б.И. Петров, О.К. Шарутина // ЖОХ.- 2003.- Т. 73, вып. 8.- С. 1398.

118. Шарутин, В.В. *Внедрение триоксида серы по связи $Sb-S$ в пентаарилсурьме.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, О.Н. Тоичкина // ЖОХ.- 2000.- Т. 70, вып. 11.- С. 1932.

119. Шарутин, В.В. *Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфифенола.* /

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, И.В. Егорова, М.А. Пушилини // Координационная химия.- 2007.- Т. 33.- № 3.- С. 176-183.

120. Шарутин, В. В. *Синтез и строение 4-метилбензолсульфоната тетра-п-толилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко, А.В. Герасименко, А.С. Сергиенко // Координационная химия.- 2003.- Т. 29, № 5.- С. 336-340.

121. 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 // ЖОХ.- 2000. Т. 70, вып. 8.- С. 1311-1314.

122. Шарутин, В.В. *Взаимодействие трифенилстибина и пентафенилсурьмы с оксидом азота - N_2O_4 .* / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков // Металлург. хим.- 1991.- Т. 4.- № 5.- С. 1191-1192.

123. Шарутин, В.В. *О,О-диалкилдитиофосфаты тетра- и трифенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, М.А. Иванов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 19.- С. 51-53.

124. Шарутин, В.В. *Пентафенилсурьма в реакциях фенилирования хлоркарбоксилатов трифенилсурьмы.* / В.В. Шарутин, М.В. Васильева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 17.- С. 70-72.

125. Шарутин, В.В. *Фенилглиоксилат тетрафенилсурьмы. Синтез и строение.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакурина, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов // ЖОХ.- 2002.- Т. 72, вып. 2.- С. 245-248.

126. Шарутин, В. В. *Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-п-толилсурьмы.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакурина, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко, Г.К. Фукин, Л.Н. Захаров // Коорд. химия.- 2001.- Т. 27.- № 6.- С. 423-427.

127. Шарутин, В.В. *Синтез и строение 2-фууроината и бензоата тетрафенилсурьмы.* / В.А. Шарутин, А.П. Пакусина, 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.

128. Шарутин, В. В. *Синтез и кристаллические структуры гексахлороплатината, тетрахлороаурата и гексахлоростанната тетрафенилсурьмы (V) $[Ph_4Sb]^+_2[PtCl_6]^{2-}$, $[Ph_4Sb]^+[AuCl_4]^-$, $[Ph_4Sb]^+_2[SnCl_6]^{2-}$* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина // Коорд. химия.- 2008.- Т. 34 .- № 5. - С. 373-379 .

129. Jones, P.G. *Tetraphenylarsonium tetrachloraurate(III)* / P.G. Jones, J.J. Guy, G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr., Sect.B:Struct. Crystallogr.Cryst.Chem. V.31.- 1975.- P.2687-2688.

130. Jones, P.G. *(Trichloro-phenyl)phosphonium tetrachloraurate(III)* / P.G. Jones, E. Bembenek. // Z.Kristallogr., V.213.- 1998.- P.611.

131. Шарутин, В.В. *Хлороацетофеноноксимат трифенилсурьмы: синтез, молекулярная и кристаллическая структуры, взаимодействие с пентафенилсурьмой.* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 19.- С. 45-50.

132. Quan, Li *Synthesis and crystal structure of dinuclear tetraphenylantimony carboxylate derivatives based on different coordination modes.*/ Li Quan, Handong Yin, Jichun Cui, Min Hong, Liansheng Gui, Minglei Yang, Daqi Wang // J. Organomet. Chem. – 2009.- V. 694.- P. 3683-3687.

133. Quan, Li *Synthesis, characterization and crystal structure of tri- and tetraphenylantimony(V) compounds containing arylcarbonyloxy moiety.*/ Li Quan, Handong Yin, Jichun Cui, Min Hong, Daqi Wang // J. Organomet. Chem. – 2009.- V. 694.- P. 3708-3717.

134. Шарутин, В.В. *Синтез и строение комплексов золота и меди:* $[Ph_3PhCH_2P]^+ [AuCl_4]^-$, $[NH(C_2H_4OH)_3]^+ [AuCl_4]^-$ и $[Ph_3EtP]^+_2[AuCl_4]^{2-}$ / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец, О.К. Шарутина // Журнал неорганической химии, 2010.- Вып. 55, № 9.- С. 1499-1505.

135. Шарутин, В.В. *Синтез и строение цис-дихлоро (трифенилстибин)(диметилсульфоксидо)платины(II)* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец, А.П. Пакурина // Журнал неорганической химии.- 2010.- Вып. 55, № 1.- С. 64-67.

136. Шибаета, Р.И. *Кристаллическая структура комплекса цис-дихлоро-бис-диметилсульфоксида платины (II).* / Р.И. Шибаета // Коорд. химия. - 1985.-Т. 11.- № 1.- С. 129-131.

137. Sharma, P. *New stibines containing acetal formyl group: Platinum complex and unexpected oxastibol derivative.* / Sharma P., Perez D., Rosas N. // J. Organomet. Chem.- 2006. V. 691. P. 579.

138. Шарутин, В.В. *Реакции хлоридов трифенилбензилфосфония и тетрафенилстибония с тетрахлороплатинатом калия в диметилсульфоксиде* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.П. Пакурина, Б.Б. Кункурдонова // Журнал общей химии.- 2010.- Т. 80, вып. 9.- С. 1434-1438.

139. Шарутин, В.В. *Синтез и строение смешаннолигандных комплексных соединений сурьмы $[Et_2NH_2]_4^+ [SbCl_2Hal_4]^{3-} [Cl]^{1-}$ (Hal = I, Br) и золота $[Ph_3PMe]_2^+ [AuCl_2Br_2]^{1-} [AuHal_2]^{1-}$ (Hal = Cl, Br)* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения.- 2007.- Т. 11.- №2.- С.43 – 48

140. Шарутин, В.В. *Синтез и строение комплексов кобальта $[Ph_3(nPr)P]^+_2 [CoI_4]^{2-}$ и $[Ph_3(n-Am)P]^+_2 [CoI_4]^{2-}$* / В.В. Шарутин, А.П. Пакурина, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец, О.К. Шарутина // Журнал неорганической химии, 2010.- Вып. 55, № 9.- С. 1494-1498.

141. Шарутин, В.В. *Синтез и строение комплексных соединений ртути и кадмия.* / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина, М.А. Пушилин // Координационная химия.- 2007.- Т. 33.- № 2. - 101-108.

142. Шарутин, В.В. *Синтез и строение комплексных соединений тетра-пара-толилсурьмы:* $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4]^+_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4]^+[\text{HgI}_4]^-$, $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4]^+_3[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ и $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4]^+[\text{ReO}_4]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина, О.А. Фастовец // Журнал неорганической химии. 2011.- Т. 56, № 4.- С. 599-612.

143. Шарутин, В.В. *Синтез новых комплексов висмута* $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3][\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3][\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина, М.А. Пушилин // Журнал общей химии, 2006.- Т. 76, № 8.- С. 1393-1394.

144. Шарутин, В. В. *Синтез и строение перрената тетрафенилсурьмы и хлората тетрафенилсурьмы* / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина // Журнал неорганической химии.- 2009.- Т.54.- №3.- С. 436-442.

145. Wirringa, U. *Neue Perrenate und Aminorheniumtrioxide mit Elementen der 14, und 15 Gruppe des Periodensystems.* / U. Wirringa, H. Roesky, H. Schmidt, M. Noltemeyer // Chem. Ber.- 1992.- Bd. 125.- S. 2359-2361.

146. Шарутин, В.В. *Строение галогенидов тетраарилсурьмы и изотиоцианата тетрафенилсурьмы.* / В.В.Шарутин, О.К.Шарутина, А.П.Пакузина, С.А.Смирнова, М.А.Пушилин // Ко-орд. химия.- 2005.- Т. 31.- № 2.- С. 117-124.

147. Платонова, Т.П. *Синтез, строение и некоторые реакции арильных соединений сурьмы.* Дисс.канд.хим.наук: 02.00.08. Дальневосточный университет.- Владивосток.- 2002.- 105 с.

148. Ivanov, M.A. *Preparation and structural organization of get-eroleptic tetraphenylantimony (V) complexes comprising unidentately*

and bidentately coordinated O,O – dialkylditiophosphate groups: multinuclear (¹³C, ³¹P)CP/MAS NMR and single –crystal X-ray diffraction studies / M.A. Ivanov, A.V. Ivanov M.A., O.M. Anzutkin, W. Forsling, V.V. Sharutin, A.P. Pakusina, M.A. Pushilin // Inorganica Chimica Acta. – 2007.- Т. 360, № 9.- С. 2897-2904.

149. Иванов, А.В. *Синтез, структурное и MAS ЯМР(¹³C, ¹⁵N) спектральное исследование комплексов тетрафенилсурьмы с N,N-диалкилдитиокарбаматными лигандами: проявление конформационной изомерии.* / А.В. Иванов, А.П. Пакурина, М.А. Иванов, В.В. Шарутин, А.В. Герасименко, О.Н. Анцуткин, Г. Грёбнер, В. Форшлинг // Докл. РАН.- 2005.- Т. 401.- № 5.- С. 643-647.

150. Шарутин, В.В. *Синтез, структурное и MAS ЯМР(¹³C, ¹⁵N) спектральное исследование комплексов тетрафенил- и тетра-толилсурьмы с N,N-диалкилдитиокарбаматными лигандами.* / В.В. Шарутин, М.А. Иванов, А.В. Герасименко, А.В. Иванов, А.П. Пакурина, О.Н. Анцуткин, В. Форшлинг, Г. Грёбнер // Координационная химия- 2006.- Т. 32.- № 6. - С. 403-412.

151. McEwen, W.E. *Attack of alkoxide ions of antimony in tetraarylstibonium salts.* / W.E. McEwen, G.H.Briles, B.E.Giddings // J. Am. Chem. Soc.- 1969.- V. 91.- N. 25.- P. 7079-7084.

152. Шарутин В.В. *Реакции хлорангидрида бензойной кислоты с соединениями сурьмы общей формулы Ph₄SbOR [R=Ph, Ph₂C=NO, PhC(O)].* В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова, А.П. Пакурина, Т.П. Платонова, С.А. Смирнова // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.- 2002.- № 8.- С. 63.

153. Heck, R.F. *The Palladium-Catalyzed Arylation of Enol Esters, Ethers, and Halides. A New Synthesis of 2-Aryl Aldehydes and Ketones.* // J. Am. Chem.- Soc.- 1968.- V. 90.- N. 20.- P. 5535-5538.

154. Moiseev, D.V. *Pd-catalyzed C-arylation of unsaturated compounds with pentavalent triarylantimony dicarboxylates.* / D.V.Moiseev,

V.A. Morugova, A.V. Gushchin, A.S. Shavirin, Y.A. Kursky, V.A. Dodonov // J. Organomet. Chem.- 2004.- N. 3.- P. 731-737.

155. Moiseev, D.V. *Pd-catalyzed C-arylation of unsaturated compounds with pentavalent triarylantimony dicarboxylates.* / D.V. Moiseev, V.A. Morugova, A.V. Gushchin, V.A. Dodonov // Tetrahedron Lett.- 2003.- N. 44.- P. 3155-3157.

156. Моисеев, Д.В. *Каталитическая система для реакции Хека на основе трифенилсурьмы и трет-бутилгидропероксида.* / Д.В. Моисеев, А.В. Гушин, В.А. Моругова, В.А. Додонов // Изв. РАН. Сер. хим.- 2003.- № 9.- С. 1971-1972.

157. Столярова, Т.Е. *Реакции N- и O-арилирования с участием орто-*

фениленоксидов трифенилсурьмы. / Т.Е. Столярова, А.С.Шавырин, Ж.-П. Фине, А.Ю. Федоров // Изв. АН. Сер. хим.- 2003.- № 8.- С. 1647- 1650.

158. Cambridge Crystallographic Data Center, 2011.

159. Бокий, Н.Г. *Структурная химия производных непереходных элементов.* / Н.Г. Бокий, Ю.Т. Стручков, А.Е. Калинин, В.Г. Андрианов, Т.Н. Сальникова // Кристаллохимия. – 1977. – Т. 12. – С. 56-168.

160. Шарутин, В.В. *Строение органических соединений сурьмы(V) R_3SbX_2 (X – электроотрицательный лиганд).* / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 12. – № 6. – С. 34-57.

161. Gibbons, M.N. *New square-pyramidal organoantimony of (biphenyl-2,2''- diylphenylantimony dibromide, dichloride and diisothiocyanate, $Sb(2,2'-C_{12}H_8)PhX_2$ ($X = Br, Cl$ or NCS), and of octahedral $Sb(o-O_2C_6Cl_4)Cl_2OEt_2$.* / M.N. Gibbons, M.J. Begley, J. Blake, D.B. Sowerby // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – P. 2419-2425.

162. Gibbons, M.N. *Biphenyl-2,2'-diylphenylantimony dibromide; a new square pyramidal antimony(V) compound.* / M.N. Gibbons, M.J.

Begley, D.B. Sowerby // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1994. – Vol. 469. – N 2. – P. 25-26.

163. Tokunaga, T. *Confirmation and Characterization of Hypervalent Sb...N Bonding Recognized in Triarylstibanes Bearing an Amino Side Chain by X-Ray, NMR and Theoretical Calculation*. / T. Tokunaga, H. Seki, S. Yasuike, M. Ikoma, J. Kurita, K. Yamaguchi // *Tetrahedron*. – 2000. – V. 56. – N. 45. – P. 8833-8839.

164. Tokunaga, T. *Direct detection on intramolecular Sb...N non-bonded interaction by ^1H - ^{13}C and ^1H - ^{15}N heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy*. / T. Tokunaga, H. Seki, S. Yasuike, M. Ikoma, J. Kurita, K. Yamaguchi // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 1031-1034.

165. Бацанов, С. С. *Атомные радиусы элементов*. / С.С. Бацанов // *Журнал неорганической химии*. – 1991. – Т. 36. – № 12. – С. 3015-3037.

166. Гордон А. *Спутник химика*. / А. Гордон, Р. Форд // М.: Мир, 1976. – 542 с.

167. Opris, L.M. *Solid-state structure and solution behaviour of hypervalent organoantimony halides containing 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄-moieties*. / L.M. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, H.J. Breunig, E. Lork // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2003. – N. 22. – P. 4367-4374.

168. Li, J.S. *Synthesis, characterization and biological activities of some triarylantimony dichrysanthemates and crystal structure of Ph₃Sb(O₂CCHCMe₂CMe₂)₂*. / J.S. Li, G.Q. Huang, Y.T. Wei, C.H. Xiong, D.Q. Zhu, O.L. Xie // *Appl. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 12. – P. 31-38.

169. Domagala, M. *Triorganoantimon und Triorganobismutderivate von 2-Pyridincarbonsäure und 2-Pyridinlessigsäure. Kristall und Molekülstrukturen von Ph₃Sb(O₂C-2-C₅H₄N)₂ und Me₃Sb(O₂CCH₂-2-C₅H₄N)₂*. / M. Domagala, F. Huber, H. Preut // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1990. – Bd. 582. – S. 37-50.

170. Barucki, H. *Upon the Intriguing Stereoselective Formation of*

Organobismuth(V) Complexes. / H. Barucki, S.J. Coles, J.F. Costello, M.B. Hursthouse // Chem.- Eur. J. – 2003. – V. 9. – P. 2877-2879.

171. Domagala, M. *Triorganoantimon- und Triorganobismutderivate von Carbonsauren funfgliedriger Heterocyclen. Kristall- und Molekulstruktur von $(C_6H_5)_3Sb(O_2C-2-C_4H_3S)_2$ und $(CH_3)_3Sb(O_2C-2-C_4H_3S)_2$.* / M. Domagala, F. Huber, H. Preut // Z. anorg. allg. Chem. – 1989. – Bd. 574. – № 7. – S. 130-114.

172. Barucki, H. *Characterising secondary bonding interactions within triaryl organoantimony(V) and organobismuth(V) complexes.* // H. Barucki, S.J. Coles, J.F. Costello // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 2000. – N. 14. – P. 2319-2321.

173. Шарутин, В.В. *Особенности строения дикарбоксилатов триарилсурьмы.* / В.В. Шарутин, А.П. Пакулина, Т.П. Платонова, М.А. Пушили, С.А. Смирнова, А.В. Герасименко // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 1. – С. 31-33.

174. Quan, L. *Triphenylbis[4-(trifluoromethyl)benzoato-κ-O]antimony(V).* / L. Quan, H. Yin, L. Cui, M. Yang, D. Wang // Acta Crystallogr. – 2009. – V. 65E. – P. m656-m657.

175. Wen, L. *Bis(4-aminobenzoato-κ-O)triphenylantimony(V).* / L. Wen, H. Yin, D. Wang, L. Cui, M. Yang // Acta Crystallogr. – 2008. – V. 64E. – P. m1426.

176. Wen, L. *Triphenylbis(2,4,5-trifluoro-3-methoxybenzoato)antimony (V).* / L. Wen, H. Yin, L. Quan, D. Wang // Acta Crystallogr. – 2008. – V. 64E. – P. m1303.

177. Quan, L. *Bis(5-bromopyridine-2-carboxylato-κ-O)triphenyl antimony(V).* / L. Quan, H. Yin, D. Wang // Acta Cryst. – 2008. – V. 64E. – p. m1503.

178. Sowerby, D.B. *The crystal structure of triphenylantimony(V) diacetate.* / Sowerby D.B. // J. Chem. Res., Synop. – 1979. – N. 3. – P. 80-81.

179. Ferguson, G. *High metal coordination numbers in group 15 organometallics: crystal structures of triphenylbismuth-bis(trifluoroacetate) and triphenylantimonybis(trifluoroacetate).* / G. Ferguson, B. Kaither, C. Glidewell, S. Smith // *J. Organometal. Chem.* – 1991. – V. 419. – N. 3. – P. 283-291.

180. Шарутин, В.В. *Синтез и строение дипропионата трифенилсурьмы.* // В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакукина // *Координационная химия.* – 2001. – Т. 27. – № 5. – С. 396-398.

181. 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 // *Inorganica Chimica Acta.* – 2004. – V. 357. – P. 2176-2180.

182. Liu, R.-C. *Synthesis, characterization and in vitro antitumor activity of some arylantimony ferrocenecarboxylates and crystal structure of $C_5H_5FeC_5H_4CO_2SbPh_4$ and $C_5H_5FeC_5H_4CO_2Sb(4-CH_3C_6H_4)_3$.* / R.-C. Liu, Y.-Q. Ma, L. Yu, J.-S. Li, J.-R. Cui, R.-Q. Wang // *Al. Appl. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 17. – P. 662-668.

183. 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. Kakusawa, Y. Sugawara, M. Kawahata, K. Yamaguchi, J. Kurita // *J. Organometal. Chem.* – 2008. – V. 693. – P. 109-116.

184. Ma, Y. *Synthesis, characterization and antitumor activity of some arylantimony triphenylgermanylpropionates and crystal structures of $Ph_3GeCH(Ph)CH_2CO_2SbPh_4$ and $[Ph_3GeCH_2CH(CH_3)CO_2]_2Sb(4-ClC_6H_4)_3$.* // Y. Ma, J. Li, Z. Xuan, R. Liu // *J. Organometal. Chem.* – 2001. – V. 620. – N. 2. – P. 235-242.

185. 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. Q. Ma, R.C. Liu, G.C. Wang, J.S. Li, G.H. Du, J.J. Hu // *Polyhedron.* – 2004. – P. 823-829.

186. Croft, S.L. *Leishmaniasis—current chemotherapy and recent advances in the search for novel drugs.*/ S.L. Croft, G.H. Coombs.// Trends Parasitol. – 2003. – V. 19. – P. 502-508.

187. Rocha, M.N. *Cytotoxicity and in vitro antileishmanial activity of antimony (V), bismuth (V), and tin (IV) complexes of Lapachol* / M.N Rocha, P.M. Nogueira, C. Demicheli, L.G. de Oliveira, M.M. da Silva, F. Frezard, M.N. Melo, R.P. Soares. // Hindawi Publishing Corporation. – Bioinorganic Chemistry and Applications. – V. 2013. – Article ID 961786.

188. de Oliveira, L.G. *Antimony(V) and bismuth(V) complexes of Lapachol: synthesis, crystal structure and cytotoxic activity.* / L.G. de Oliveira, M.M. Silva, F.C.S. de Paula, E.C. Pereira-Maia, C.L. Donnici, C.A. de Simone, F. Frezard, E.N. da Silva Junior, C. Demichel // Molecules. – 2011. – V. 16. – P. 10314-10323.

189. de Andrade-Neto, V.F. *Antimalarial activity of phenazines from lapachol, β -lapachone and its derivatives against Plasmodium falciparum in vitro and Plasmodium berghei in vivo.* / V.F. de Andrade-Neto, M.O.F. Goulart, J.F. da Silva Filho, M.J. da Silva, M.C.F.R. Pinto, A.V. Pinto, M.G. Zalis, L.H. Carvalho, A.U. Krettli. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2004. – V. 14. – P. 1145-1149.

190. Jenkins, R.O. *Formation of methylantimony species by an aerobic prokaryote: Flavobacterium sp.*/ Jenkins R.O., Forster S.N., Craig P.J.// Arch. Microbiol. – 2002. – V. 178. – P. 274-278.

191. Bentley R. *Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth.*/ Bentley R., Chasteen T.G.// Microbiol. Mol. Biol. Rev. – 2002. – V. 66. – P. 250-271.

192. Andrewes, P. *Confirmation of the aerobic production of trimethylstibine by Scopulariopsis brevicaulis.*/ Andrewes P., Cullen W.R., Polishchuk E. // Organomet. Chem. – 1999a. – V. 13. – P. 659-664.

193. Andrewes, P. *Methylantimony compound formation in the medium of Scopulariopsis brevicaulis cultures: $^{13}\text{CD}_3$ -L-methionine as a source of the methyl group.*/ Andrewes P., Cullen W.R., Feldmann J.,

Koch I., Polishchuk E. // *Organomet. Chem.* – 1999b. – V. 13. – P. 681-687.

194. Ferreira, C.S. *Thiol-induced reduction of antimony(V) into antimony(III): a comparative study with trypanothione, cysteinylglycine, cysteine and glutathione.* / Ferreira C.S., Martins P.S., Demicheli C., Brochu C., Ouellette, M., Frezard F. // *Biometals.* – 2003. – V. 16. – P. 441-449.

195. Lee Hng Wee. *Synthesis and characterization of antimony thiolates.* / Lee Hng Wee, Lai Chian Sing, Edward R.T. Tiekink. // <http://staff.science.nus.edu.sg>

196. R.-Z. Sun. *Syntheses, Crystal Structures and Antibacterial Activities of Complexes [(C₉H₁₈NS₂)₃M(III)] (M = Sb and Bi).* / Sun R.-Z., Guo Y.-C., Liu W.-M., Feng Y.-Q. // *Chinese J. Struct. Chem.* – 2012. – V. 31. - № 5. – P. 655-660.

197. Пакурина, А.П. *Использование в фармакологии хлората тетрафенилсурьмы.* / А.П. Пакурина, О.А. Фастовец, В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, С.Ф.Калинина, Т.А. Баталова, М.Л. Пластинин, А.А. Сергеевич // *Дальневосточный аграрный вестник.* - 2008.-Вып. 2.- С. 70-74.

198. Фастовец, О.А. *Влияние хлората тетрафенилсурьмы на функциональное состояние клеточных элементов крови.* / О.А. Фастовец, А.П. Пакурина // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета.* – 2009. – Вып. 5. – С. 47-52.

199. Пластинин, М.Л. *Влияние бис(1-адамантанкарбоксилата) трифенил-сурьмы на нейротропную активность крыс.* / М.Л.Пластинин, Т.А.Баталова, А.А.Сергеевич, С.Ф.Калинина, А.П.Пакурина, С.А.Смирнова, В.В.Шарутин, В.С.Сенчурин // *Дальневосточный аграрный вестник.* - 2009.- Вып. 1.- С. 46-50.

200. Filella, M. *Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions.* / M. Filella, N. Belzile, M.-C. Lett // *Earth-Science Reviews.* -2007.- Vol.80.- P. 195 –217

201. Steinbach, G. *Antibiotic treatment of gastric lymphoma of micoso-associated lymphoid tissue. An uncontrolled trial.*/ G. Steinbach, R. Ford, G. Glober, D. Sample, F.B. Hagemester, P.M. Lynch, P.W. McLaughlin, M.A. Rodriguez, J.E. Romaguera, A.H. Sarris, A. Younes, R. Luthra, J.T. Manning, C.M. Johnson, S. Lahoti, Y. Shen, J.E. Lee, R.J. Winn, R.M. Genta, D.Y. Graham, F.F. Cabanillas // *Ann. Intern. Med.*- 1999.- Vol. 131.- P. 88-95.

202. Fujiwara, Y. *An Organobismuth Compound that Exhibits Selective Cytotoxicity to Vascular Endothelial Cells in Vitro.*/ Y. Fujiwara, M. Mitani, S. Yasuike, J. Kurita, T. Kaji // *J. Health Science.*- 2005.- Vol. 51(3).- P.333-340.

203. Desoize, B. *Metals and metal compounds in cancer treatment.*//*Anticancer Res.*- 2004.- Vol. 24. - P. 1529-1544.

204. Попов, А.М. Цитотоксическая противоопухолевая активность нитрилотриацетатных комплексных соединений сурьмы (III) $M_2SB(NTA)(HNTA) \cdot NH_2O$ (M- NH_4 , NA; N-1, 2). / А.М. Попов, Р.Л. Давидович, И.А. Ли, А.В. Скульбеда, Ч.-Дж. Ху // *Химико-фармацевтический журнал.*- 2005.- Т. 39.- № 3.- С. 9-11.

205. Müller, S. *Trivalent antimonials induce degradation of the PML-RAR α oncoprotein and reorganization of the promyelocytic leukemia nuclear bodies in acute promyelocytic leukemia NB4 cells.* / S. Müller, W.H. Miller, Jr. and A. Dejean // *Blood.*- 1998.- Vol. 92. - P. 4308-4316

206. Тарасенко, О.В. *Цитотоксический эффект сурьмаорганических соединений, содержащих координирующие центры в арильных заместителях.* / О.В. Тарасенко, А.П. Пакурина, В.В. Шарутин// *Перспективы науки.*- 2013.- № 7.- С. 5-8.

ПРИЛОЖЕНИЕ

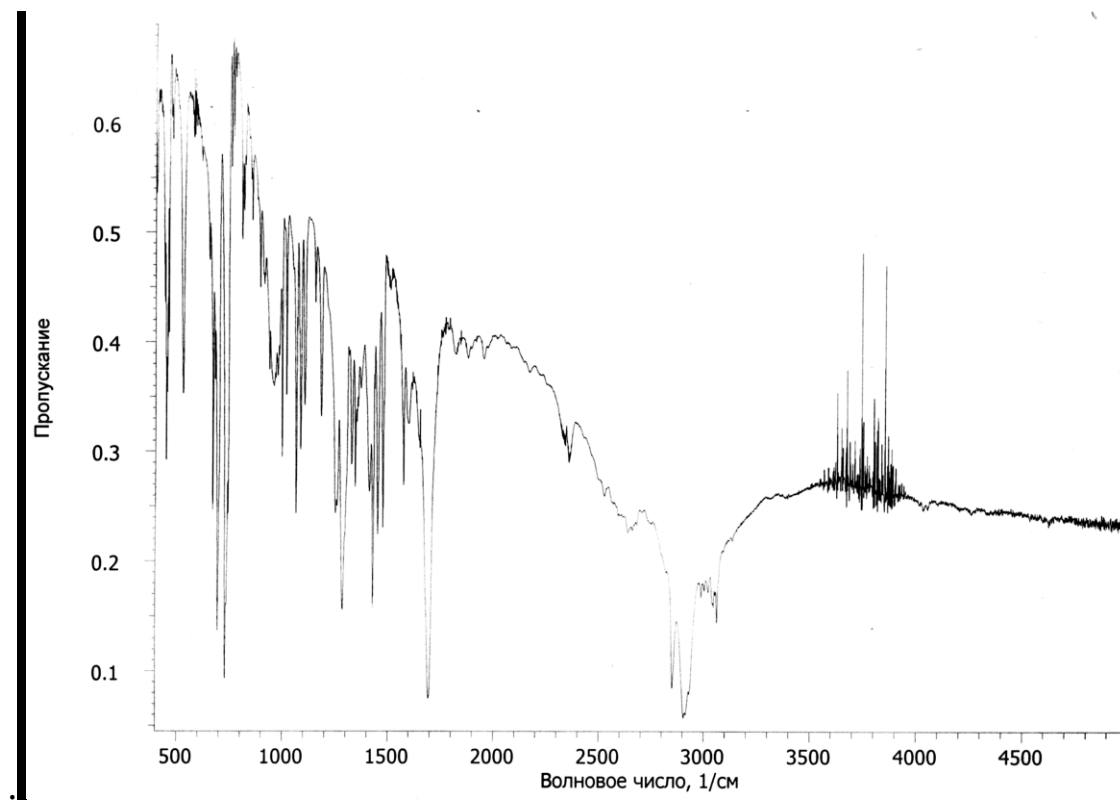
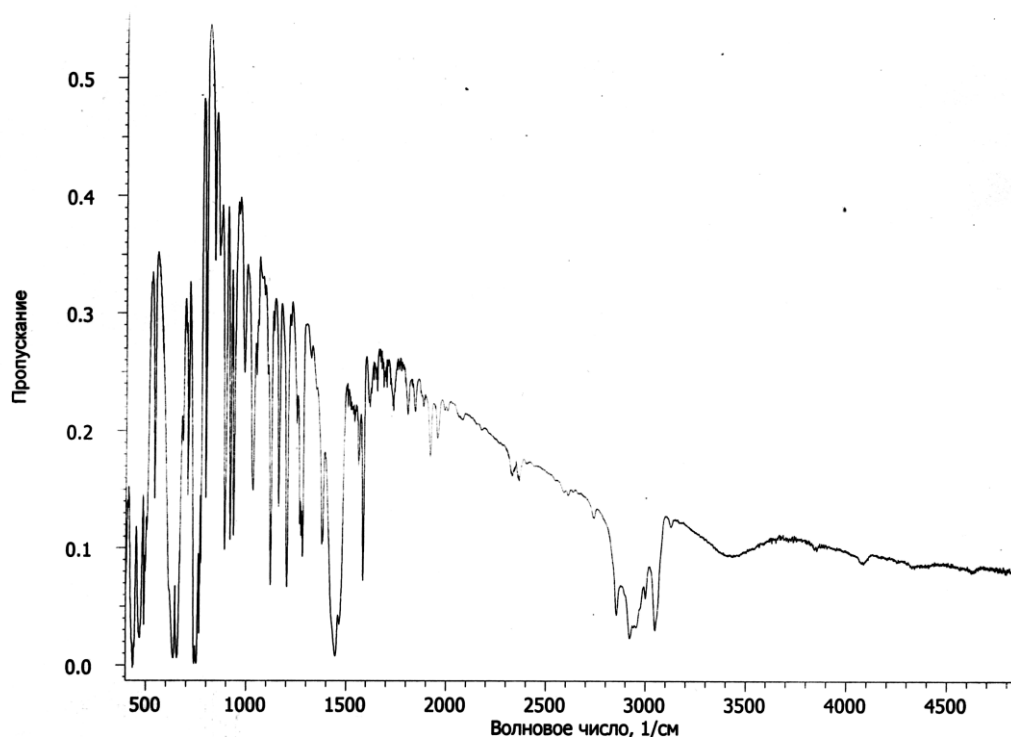


Рис. 1 ИК-спектр бис(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы

Рис. 2. ИК-спектр бис[μ -оксо-три-*o*-толилсурьмы]

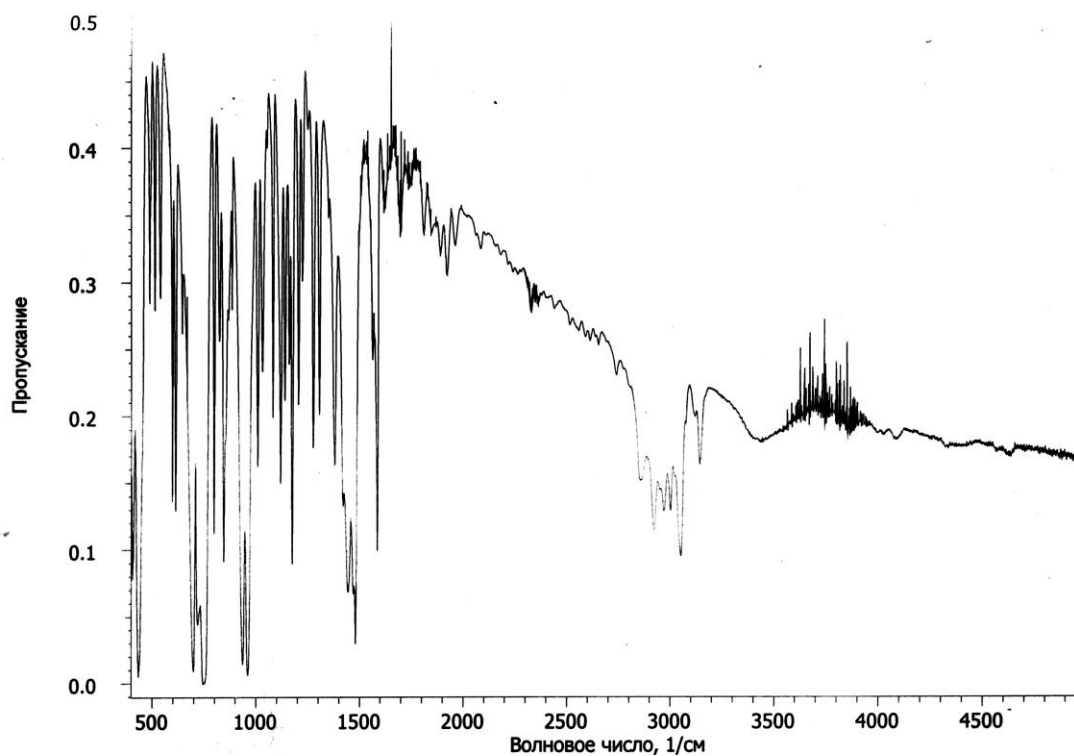


Рис. 3. ИК-спектр μ -оксобис[фурфуральоксиматотри-*o*-толилсурьмы]

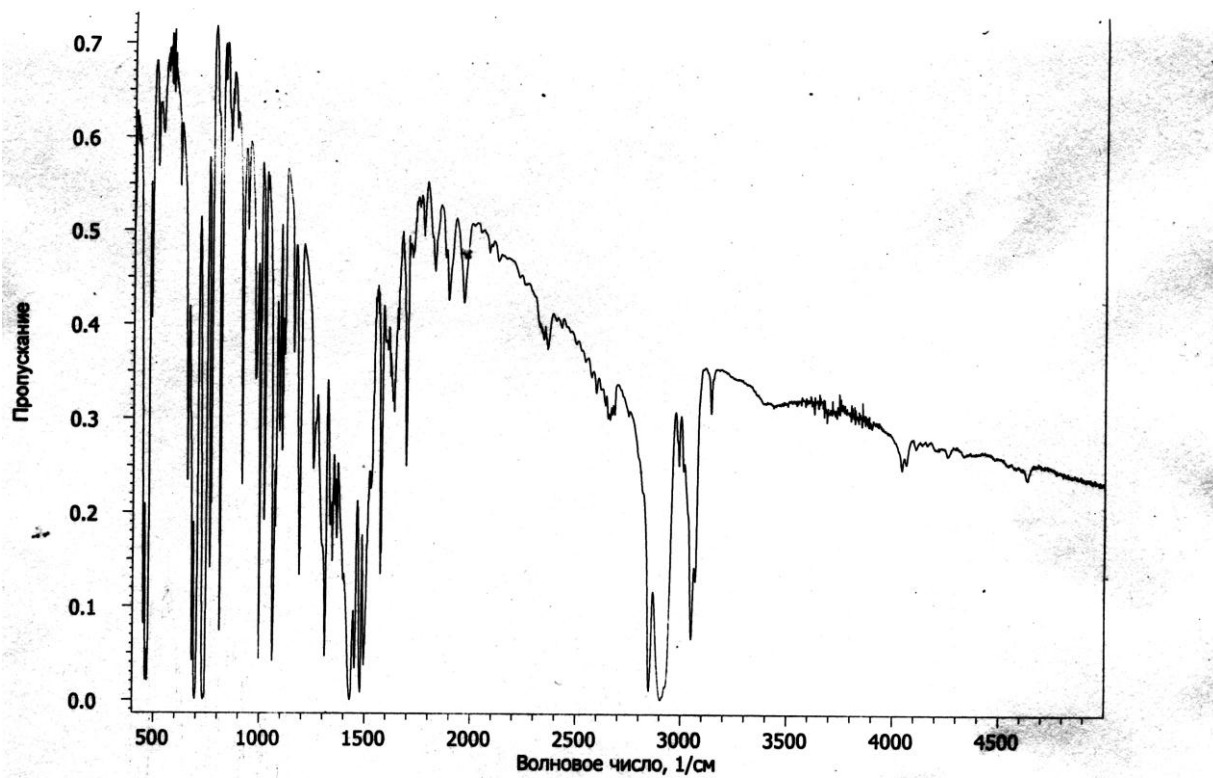


Рис. 4. ИК-спектр 1-адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы

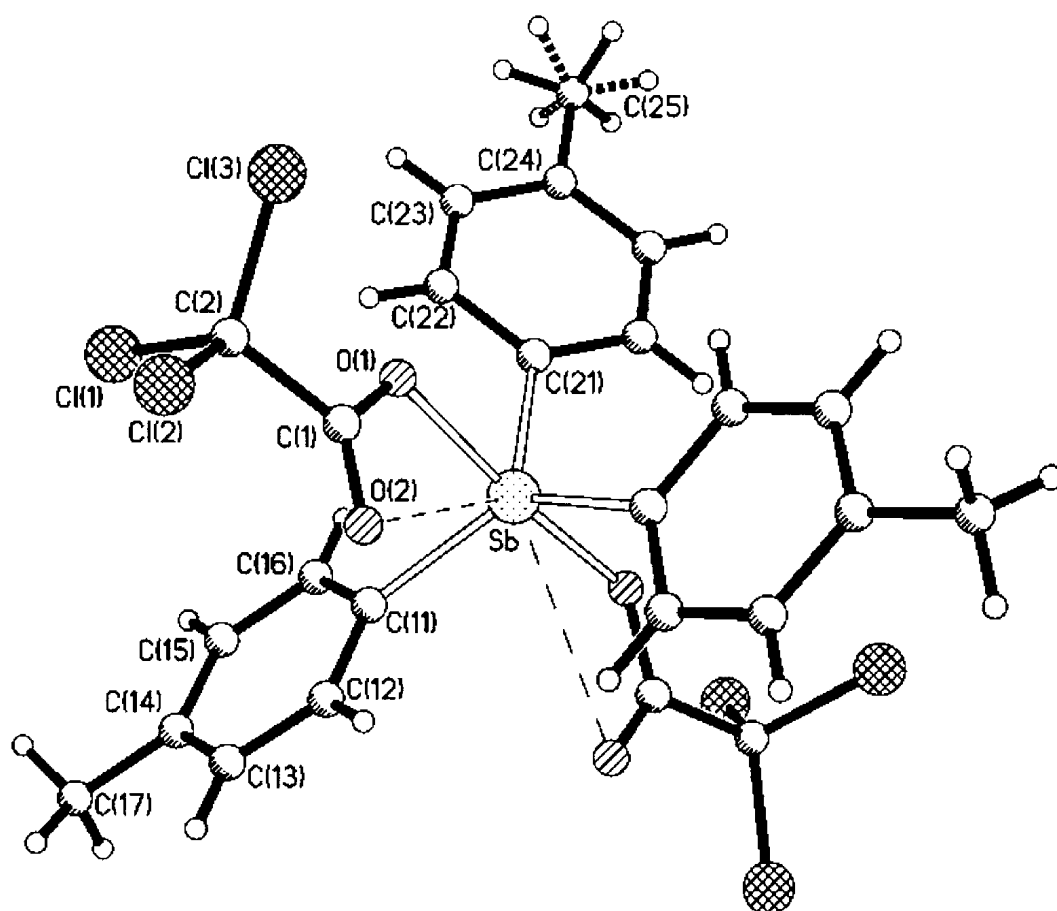


Рис. 5. Строение *бис*(трихлорацетата) три-*n*-толилсурьмы

Таблица 1

*Основные геометрические параметры структуры
бис(трихлорацетата) три-п-толилсурьмы*

Длины связей, Å		Величины углов, (°)	
Sb-C(21)	2.087(3)	C(21)-Sb-C(11)'	113.99(6)
Sb-C(11)	2.097(2)	C(11)'-Sb-C(11)	132.0(1)
Sb-O(1)	2.133(2)	C(21)-Sb-O(1)	86.00(4)
Sb-O(2)	3.119(2)	C(11)-Sb-O(1)	90.21(7)
Cl(1)-C(2)	1.765(2)	C(21)-Sb-O(1)'	86.00(4)
Cl(3)-C(2)	1.754(3)	C(11)-Sb-O(1)'	93.04(8)
O(1)-C(1)	1.289(2)	O(1)-Sb-O(1)'	172.00(7)
O(2)-C(1)	1.200(3)	C(21)-Sb-O(2)	131.43(3)
C(1)-C(2)	1.549(3)	C(11)'-Sb-O(2)	73.89(7)
C(11)-C(12)	1.381(3)	C(11)-Sb-O(2)	74.90(7)
C(11)-C(16)	1.385(3)	O(1)'-Sb-O(2)	142.52(5)
C(12)-C(13)	1.388(3)	C(1)-O(1)-Sb	116.7(1)
C(13)-C(14)	1.375(4)	O(2)-C(1)-O(1)	126.6(2)
C(14)-C(15)	1.365(4)	O(2)-C(1)-C(2)	121.0(2)
C(14)-C(17)	1.512(4)	O(1)-C(1)-C(2)	112.3(2)
C(3)-C(4)	1.388(3)	O(3)SbO(4)	44.99(5)

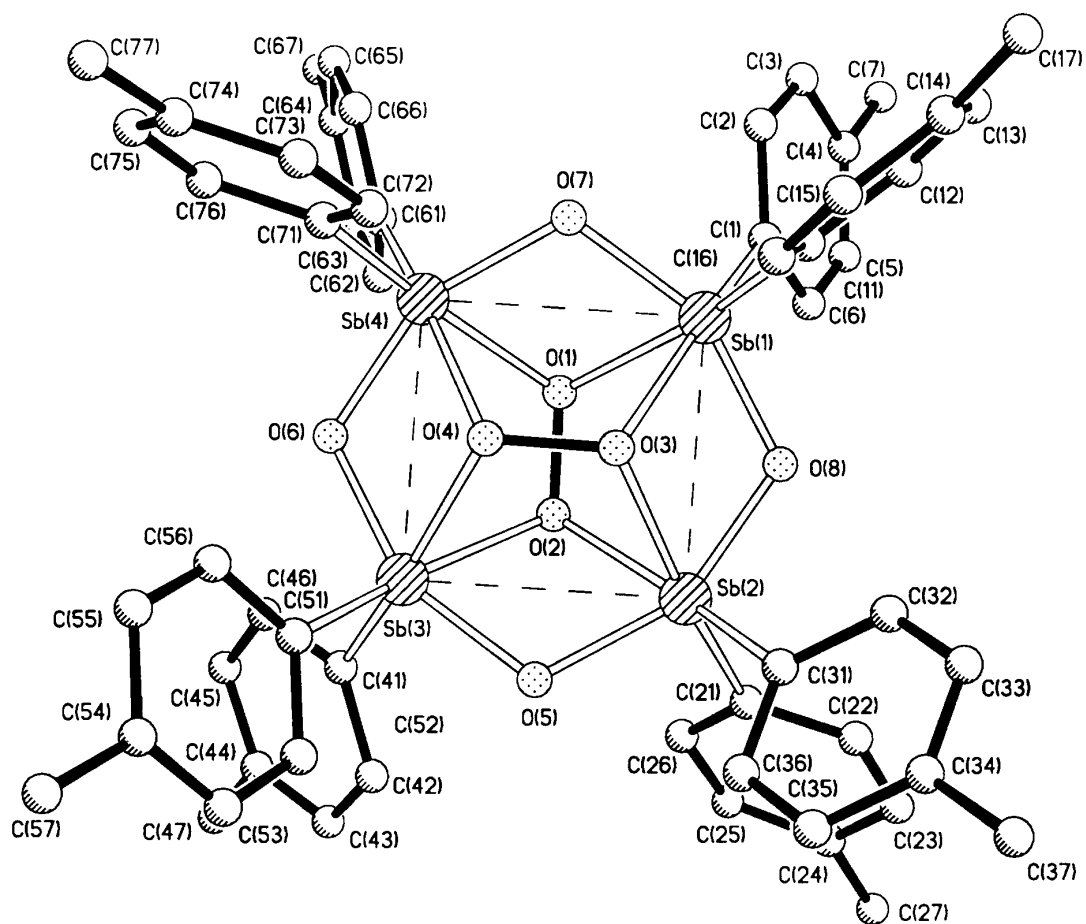


Рис. 6 . Строение μ -пероксо-окта(*n*.-толил)тетрасурьмы

Таблица 2

Основные геометрические параметры структуры)

Длины связей, Å		Величины углов, (°)	
Sb(1)-O(8)	1.942(3)	O(8)-Sb(1)-O(7)	153.99(13)
Sb(1)-O(7)	1.954(3)	O(8)-Sb(1)-C(1)	96.13(15)
Sb(1)-C(1)	2.125(4)	O(7)-Sb(1)-C(1)	99.42(16)
Sb(1)-C(11)	2.134(5)	O(8)-Sb(1)-C(11)	101.97(16)
Sb(1)-O(3)	2.230(3)	O(7)-Sb(1)-C(11)	93.77(16)
Sb(1)-O(1)	2.254(3)	C(1)-Sb(1)-C(11)	105.64(17)
Sb(1)-Sb(2)	3.2524(5)	O(8)-Sb(1)-O(3)	73.74(11)
Sb(1)-Sb(4)	3.2552(5)	O(7)-Sb(1)-O(3)	85.42(12)
Sb(2)-O(8)	1.966(3)	C(1)-Sb(1)-O(3)	161.83(15)
Sb(2)-O(5)	1.983(3)	C(11)-Sb(1)-O(3)	91.40(14)
Sb(2)-C(21)	2.107(5)	O(8)-Sb(1)-O(1)	85.76(12)
Sb(2)-C(31)	2.139(5)	O(7)-Sb(1)-O(1)	73.34(12)
Sb(2)-O(2)	2.221(3)	C(1)-Sb(1)-O(1)	90.87(14)
Sb(2)-O(3)	2.233(3)	C(11)-Sb(1)-O(1)	160.71(14)
Sb(2)-Sb(3)	3.2574(5)	O(3)-Sb(1)-O(1)	73.64(11)
Sb(3)-O(6)	1.940(3)	O(8)-Sb(1)-Sb(2)	33.92(8)
Sb(3)-O(5)	1.943(3)	O(7)-Sb(1)-Sb(2)	120.69(9)
Sb(3)-C(51)	2.086(5)	C(1)-Sb(1)-Sb(2)	121.86(13)
Sb(3)-C(41)	2.115(5)	C(11)-Sb(1)-Sb(2)	111.14(12)
Sb(3)-O(4)	2.238(3)	O(3)-Sb(1)-Sb(2)	43.27(8)
Sb(3)-O(2)	2.246(3)	O(1)-Sb(1)-Sb(2)	66.14(7)
Sb(3)-Sb(4)	3.2527(5)	O(8)-Sb(1)-Sb(4)	120.86(9)
Sb(4)-O(7)	1.960(3)	O(7)-Sb(1)-Sb(4)	33.79(9)
Sb(4)-O(6)	1.963(3)	C(1)-Sb(1)-Sb(4)	108.67(12)
Sb(4)-C(71)	2.094(5)	C(11)-Sb(1)-Sb(4)	120.18(12)

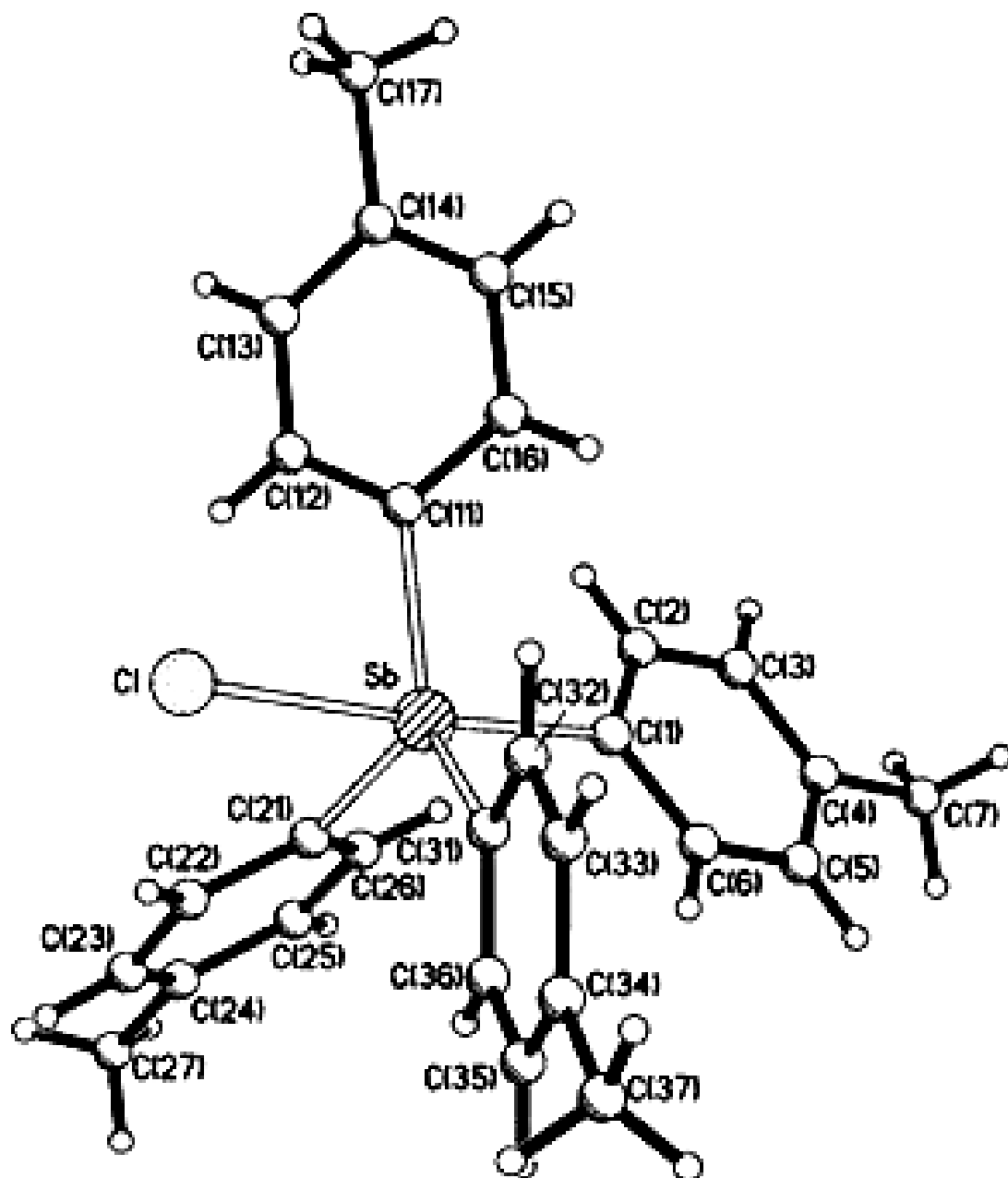


Рис. 7. Строение хлорида тетра-*n*-толилсурьмы

Таблица 3

Основные геометрические параметры структуры хлорида
тетра-*n*-толилсурьмы

Длины связей, Å		Величины углов, (°)	
Sb-C(31)	2.102(2)	C(31)SbC(11)	125.00(8)
Sb-C(11)	2.111(2)	C(31)SbC(21)	114.53(8)
Sb-C(21)	2.120(2)	C(11)SbC(21)	116.20(9)
Sb-C(1)	2.154(2)	C(31)SbC(1)	98.13(9)
Sb-Cl	2.7319(7)	C(11)SbC(1)	96.21(8)
C(1)-C(6)	1.393(4)	C(21)SbC(1)	96.24(9)
C(1)-C(2)	1.399(3)	C(31)SbCl	80.46(7)
C(2)-C(3)	1.375(4)	C(11)SbCl	80.79(6)
C(3)-C(4)	1.393(4)	C(21)SbCl	88.75(7)
C(4)-C(5)	1.391(4)	C(1)SbCl	174.94(6)

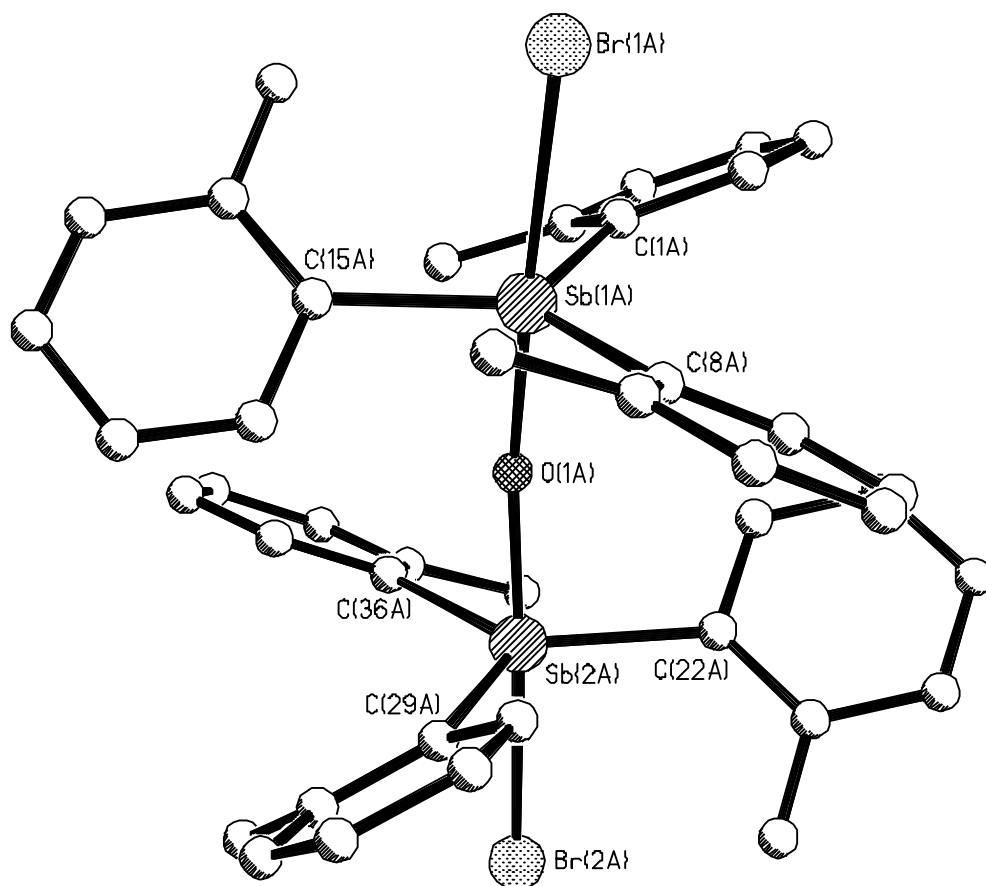


Рис. 8. Строение сольвата μ -оксобис[(бром)три-*n*-толилсурьмы]
 $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}]_2\text{O} \cdot \frac{1}{2} \text{PhH}$ (сольватная молекула бензола не показана)

Таблица 4

*Основные геометрические параметры молекулы
μ-оксобис[(бромо)три-п.-толилсурьмы]*

Длины связей, (Å)		Величины углов, (°)	
Sb(1A)-O(1A)	1.954(4)	C(8A)Sb(1A)C(15A)	120.8(3)
Sb(1A)-C(8A)	2.111(6)	C(8A)Sb(1A)C(1A)	115.5(3)
Sb(1A)-C(15A)	2.122(7)	C(15A)Sb(1A)C(1A)	123.4(3)
Sb(1A)-C(1A)	2.129(7)	O(1A)Sb(1A)Br(1A)	177.87(14)
Sb(1A)-Br(1A)	2.7624(7)	C(29A)Sb(2A)C(22A)	118.6(2)
Sb(2A)-O(1A)	1.955(4)	C(29A)Sb(2A)C(36A)	116.3(2)
Sb(2A)-C(29A)	2.109(6)	C(22A)Sb(2A)C(36A)	125.1(2)
Sb(2A)-C(22A)	2.111(4)	O(1A)Sb(2A)Br(2A)	176.03(13)
Sb(2A)-C(36A)	2.145(3)	Sb(1A)O(1A)Sb(2A)	170.8(3)
Sb(2A)-Br(2A)	2.7452(8)		
Sb(1B)-O(1B)	1.958(4)	C(1B)Sb(1B)C(15B)	115.3(3)
Sb(1B)-C(1B)	2.113(6)	C(1B)Sb(1B)C(8B)	124.3(2)
Sb(1B)-C(15B)	2.123(6)	C(15B)Sb(1B)C(8B)	119.9(2)
Sb(1B)-C(8B)	2.127(3)	O(1B)Sb(1B)Br(1B)	178.94(13)
Sb(1B)-Br(1B)	2.7578(7)	C(22B)Sb(2B)C(29B)	125.8(2)
Sb(2B)-O(1B)	1.957(4)	C(22B)Sb(2B)C(36B)	110.5(3)
Sb(2B)-C(22B)	2.116(6)	C(29B)Sb(2B)C(36B)	123.0(2)
Sb(2B)-C(29B)	2.120(6)	O(1B)Sb(2B)Br(2B)	177.29(13)
Sb(2B)-C(36B)	2.123(6)	Sb(1B)O(1B)Sb(2B)	161.6(2)
Sb(2B)-Br(2B)	2.7355(7)		

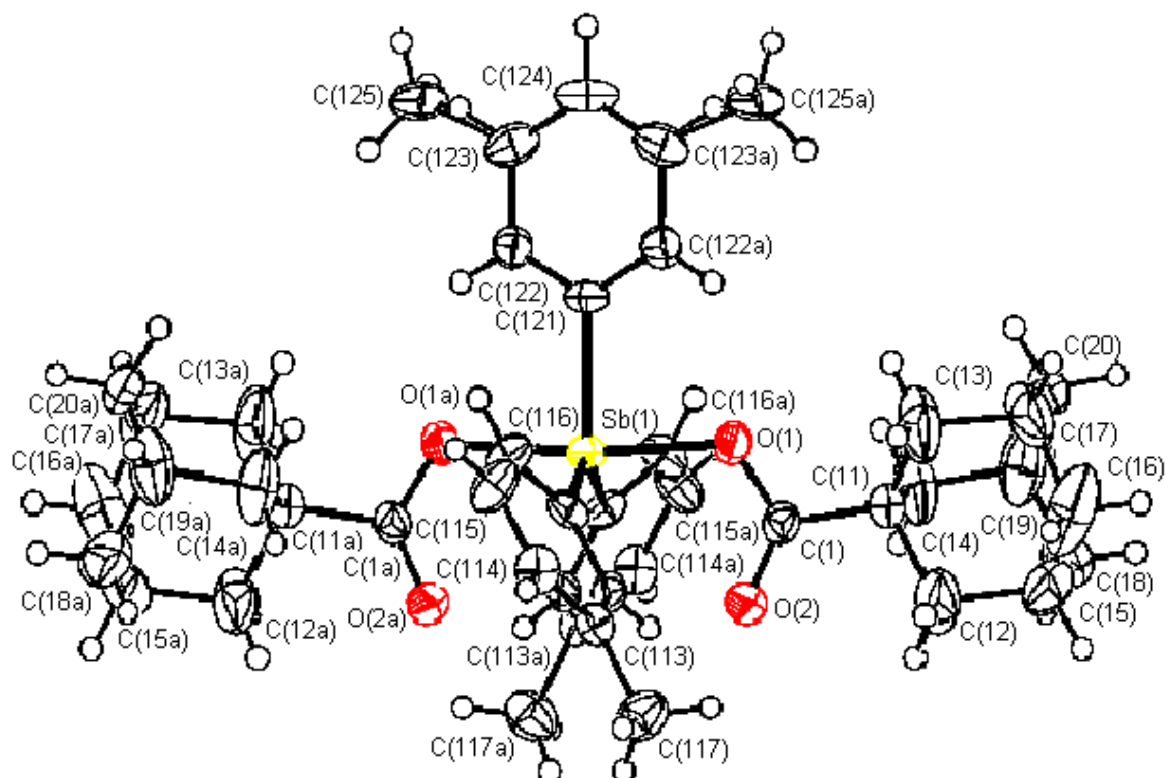


Рис. 9. Строение бис(1- адамантанкарбоксилата) три-м.-толилсурьмы (8)

Таблица 5

Основные геометрические параметры молекулы

бис(1- адамантанкарбоксилата) три-м.-толилсурьмы (8)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
Sb(1)-C(111)#1	2.103(5)	C(111)#1-Sb(1)-C(111)	136.0(3)
Sb(1)-C(111)	2.103(5)	C(111)#1-Sb(1)-O(1)	90.36(16)
Sb(1)-O(1)	2.109(3)	C(111)-Sb(1)-O(1)	92.21(16)
Sb(1)-O(1)#1	2.109(3)	C(111)#1-Sb(1)-O(1)#1	92.21(16)
Sb(1)-C(121)	2.121(7)	C(111)-Sb(1)-O(1)#1	90.36(16)
O(1)-C(1)	1.300(6)	O(1)-Sb(1)-O(1)#1	173.1(2)
O(2)-C(1)	1.215(6)	C(111)#1-Sb(1)-C(121)	112.00(14)
C(1)-C(11)	1.525(7)	C(111)-Sb(1)-C(121)	112.00(14)
C(11)-C(13)	1.489(9)	O(1)-Sb(1)-C(121)	86.57(10)
C(11)-C(14)	1.503(9)	O(1)#1-Sb(1)-C(121)	86.57(10)

Рис. 10. Строение молекулы сольвата тетра- μ -оксо-ди- μ -пероксо-окта(2-метокси-5-бромфенил)тетрасурьмы

Таблица 6

Основные геометрические параметры молекулы сольвата тетра- μ -оксо-ди-
 μ -пероксо-окта(2-метокси-5-бромфенил)тетрасурьмы

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Sb(1)–Sb(2)	3.2439(4)	Sb(2)Sb(1)Sb(2)#1	91.578(15)
Sb(1)–Sb(2)#1	3.2439(4)	O(1)Sb(1)O(1)#2	75.08(17)
Sb(1)–O(1)	2.204(3)	O(2)Sb(1)O(1)	75.29(13)
Sb(1)–O(1)#2	2.204(3)	O(2)#2Sb(1)O(1)	84.69(13)
Sb(1)–O(2)	1.966(3)	O(2)Sb(1)O(1)#2	84.69(13)
Sb(1)–O(2)#2	1.966(3)	O(2)#2Sb(1)O(1)#2	75.29(13)
Sb(1)–C(11)#2	2.112(5)	O(2)Sb(1)O(2)#2	154.76(19)
Sb(1)–C(11)	2.112(5)	O(2)Sb(1)C(11)#2	94.54(18)
Sb(2)–Sb(1)#3	3.2439(4)	O(2)#2Sb(1)C(11)#2	99.75(17)
Sb(2)–O(1)	2.246(3)	O(2)Sb(1)C(11)	99.75(17)
Sb(2)–O(1)#3	2.246(3)	O(2)#2Sb(1)C(11)	94.54(18)
Sb(2)–O(2)	1.957(3)	C(11)#2Sb(1)O(1)	160.54(17)
Sb(2)–O(2)#3	1.957(3)	C(11)Sb(1)O(1)	87.65(17)
Sb(2)–C(21)#3	2.119(5)	C(11)#2Sb(1)O(1)#2	87.65(17)
Sb(2)–C(21)	2.119(5)	C(11)Sb(1)O(1)#2	160.54(17)
O(4)–C(2M)	1.431(7)	O(1)#3Sb(2)Sb(1)	65.44(8)
O(4)–C(16)	1.369(7)	O(1)Sb(2)Sb(1)#3	65.44(8)
Br(1)–C(23)	1.903(6)	O(1)#3Sb(2)Sb(1)#3	42.70(8)

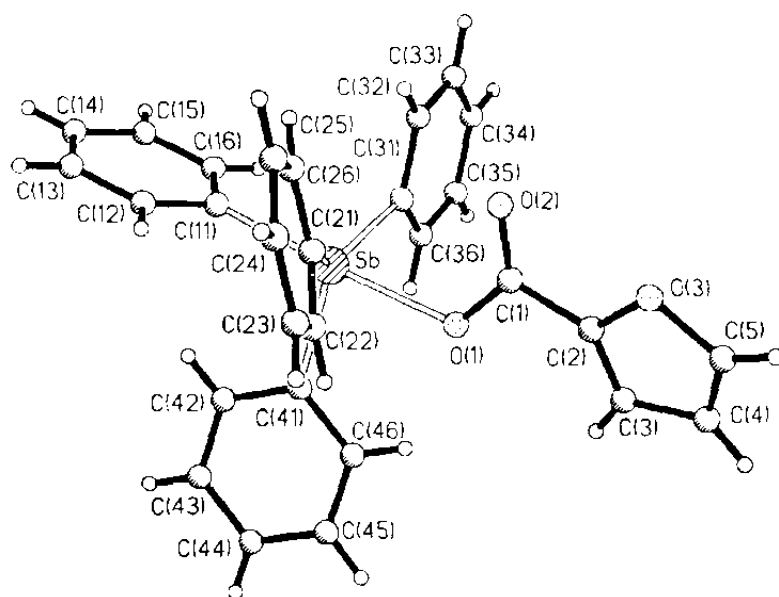


Рис. 11. Строение молекулы 2-фуриноата тетрафенилсурьмы

Основные геометрические параметры молекулы
2-фууроината тетрафенилсурьмы

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
Sb-C(31)	2.119(1)	C(31)-Sb-C(21)	130.75(5)
Sb-C(21)	2.120(1)	C(31)-Sb-C(41)	116.55(5)
Sb-C(41)	2.121(1)	C(21)-Sb-C(41)	109.26(5)
Sb-C(11)	2.161(1)	C(31)-Sb-C(11)	93.96(5)
Sb-O(1)	2.273(1)	C(21)-Sb-C(11)	96.19(5)
Sb-O(2)	3.234(1)	C(41)-Sb-C(11)	98.73(5)
O(1)-C(1)	1.295(2)	C(31)-Sb-O(1)	82.84(4)
O(2)-C(1)	1.215(2)	C(21)-Sb-O(1)	84.84(4)
O(3)-C(2)	1.361(2)	C(41)-Sb-O(1)	84.08(4)
O(3)-C(5)	1.398(2)	C(11)-Sb-O(1)	176.46(4)
C(1)-C(2)	1.482(2)	C(2)-O(3)-C(5)	104.3(2)
C(2)-C(3)	1.332(2)	O(2)-C(1)-O(1)	126.2(1)
C(3)-C(4)	1.407(2)	O(2)-C(1)-C(2)	121.4(1)
C(4)-C(5)	1.309(3)	O(1)-C(1)-C(2)	112.5(1)
C(11)-C(16)	1.390(2)	C(3)-C(2)-O(3)	110.6(1)

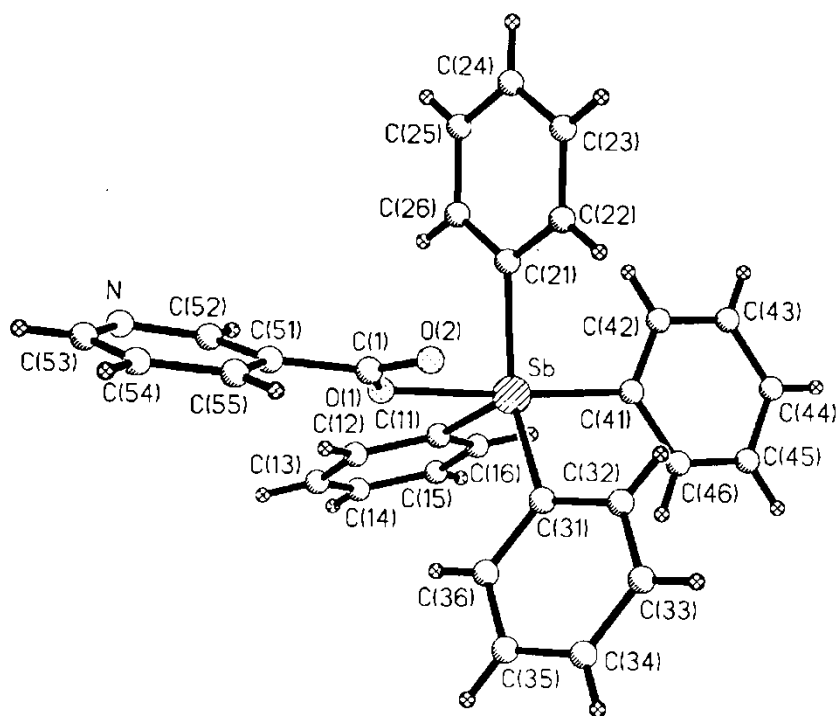


Рис. 12. Строение молекулы 3-ниацината тетрафенилсурьмы

Таблица 8

Основные геометрические параметры молекулы
3-ниацинатетрафенилсурьмы

Связь	d, Å	Угол	ω, град
Sb-C(31)	2.118(1)	C(31)SbC(21)	128.81(5)
Sb-C(21)	2.121(1)	C(31)SbC(11)	111.36(5)
Sb-C(11)	2.130(1)	C(21)SbC(11)	115.68(5)
Sb-C(41)	2.170(1)	C(31)SbC(41)	97.05(5)
Sb-O(1)	2.268(1)	C(21)SbC(41)	95.02(5)
O(1)-C(1)	1.279(2)	C(11)SbC(41)	98.48(5)
O(2)-C(1)	1.228(2)	C(31)SbO(1)	84.87(5)
C(11)-C(16)	1.382(2)	C(21)SbO(1)	81.77(5)
C(11)-C(12)	1.391(2)	C(11)SbO(1)	83.17(5)
C(12)-C(13)	1.376(2)	C(41)SbO(1)	176.78(4)
C(13)-C(14)	1.370(2)	C(1)O(1)Sb	123.0(1)
C(14)-C(15)	1.371(2)	C(42)C(41)Sb	120.8(1)
C(15)-C(16)	1.384(2)	C(46)C(41)Sb	121.1(1)
C(31)-C(36)	1.381(2)	C(43)C(42)C(41)	121.3(1)
C(31)-C(32)	1.382(2)	C(44)C(43)C(42)	120.0(1)
C(32)-C(33)	1.379(2)	C(43)C(44)C(45)	119.7(1)

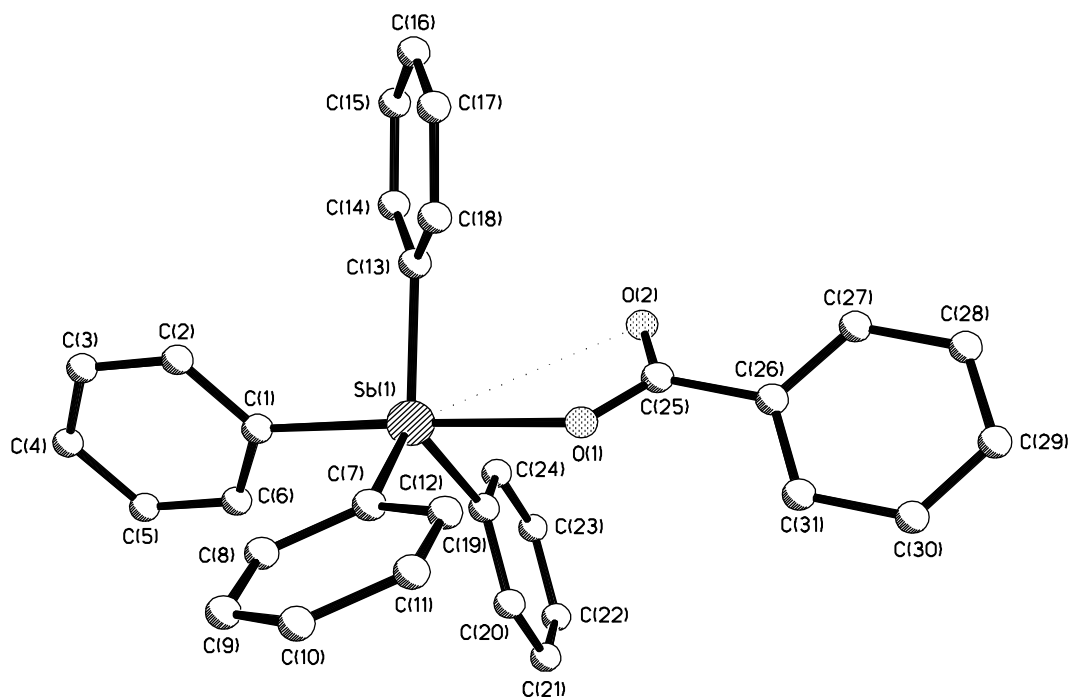


Рисунок 13. Строение молекулы бензоата тетрафенилсурьмы

Таблица 9

*Основные геометрические параметры молекулы
бензоата тетрафенилсурьмы*

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
Sb(1)-C(13)	2.125(4)	C(13)-Sb(1)-C(19)	129.30(13)
Sb(1)-C(19)	2.127(3)	C(13)-Sb(1)-C(7)	111.58(13)
Sb(1)-C(7)	2.129(3)	C(19)-Sb(1)-C(7)	115.28(13)
Sb(1)-C(1)	2.172(3)	C(13)-Sb(1)-C(1)	96.73(14)
Sb(1)-O(1)	2.243(2)	C(19)-Sb(1)-C(1)	94.62(13)
Sb-O(2)	3.300(1)	C(7)-Sb(1)-C(1)	98.44(13)
O(1)-C(25)	1.286(4)	C(13)-Sb(1)-O(1)	85.49(12)
O(2)-C(25)	1.229(5)	C(19)-Sb(1)-O(1)	81.88(11)
C(25)-C(26)	1.500(5)	C(1)-Sb(1)-O(1)	83.21(11)
C(1)-C(2)	1.397(5)	C(1)-Sb(1)-O(1)	176.49(11)
C(2)-C(3)	1.382(6)	C(25)- O(1)-Sb(1)	121.9(2)
C(3)-C(4)	1.382(6)	O(1)-C(25)-O(2)	125.1(3)
C(4)-C(5)	1.378(6)	C(26)-C(25)-O(2)	121.0(3)
C(5)-C(6)	1.377(5)	C(26)-C(25)-O(1)	113.9(3)
C(7)-C(12)	1.385(5)		

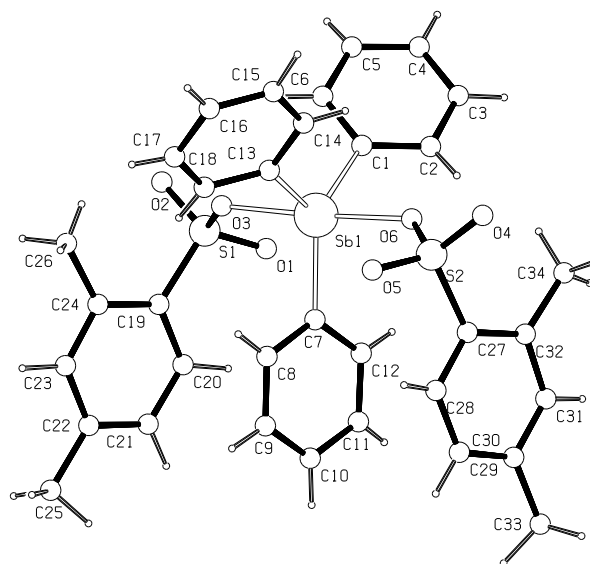


Рисунок 14. Строение молекулы бис(2,4-диметилбензолсульфоната)
трифенилсурьмы

Таблица 10

*Основные геометрические параметры молекулы
бис(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилсурьмы*

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Sb(1)-O(3)	2.105(2)	S(1)-O(3)	1.538(3)
Sb(1)-O(6)	2.133(2)	S(1)-C(19)	1.742(5)
Sb(1)-C(1)	2.101(4)	S(2)-O(4)	1.425(3)
Sb(1)-C(7)	2.078(5)	S(2)-O(5)	1.433(3)
Sb(1)-C(13)	2.094(5)	S(2)-O(6)	1.525(3)
S(1)-O(1)	1.435(4)	S(2)-C(27)	1.772(5)
S(1)-O(2)	1.428(4)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
O(3)Sb(1)O(6)	176.8(1)	O(1)S(1)C(19)	108.3(3)
O(3)Sb(1)C(1)	92.9(1)	O(2)S(1)O(3)	108.2(2)
O(3)Sb(1)C(7)	92.1(1)	O(2)S(1)C(19)	109.0(2)
O(3)Sb(1)C(13)	85.4(1)	O(3)S(1)C(19)	103.7(2)
O(6)Sb(1)C(1)	85.5(1)	O(4)S(2)O(5)	117.3(2)
O(6)Sb(1)C(7)	91.0(1)	O(4)S(2)O(6)	107.7(2)
O(6)Sb(1)C(13)	92.7(1)	O(4)S(2)C(27)	108.7(2)
C(1)Sb(1)C(7)	127.1(2)	O(5)S(2)O(6)	109.8(2)
C(1)Sb(1)C(13)	113.5(2)	O(5)S(2)C(27)	107.7(2)
C(7)Sb(1)C(13)	119.3(2)	O(6)S(2)C(27)	104.8(2)
O(1)S(1)O(2)	118.1(2)	Sb(1)O(3)S(1)	125.4(2)
O(1)S(1)O(3)	108.7(2)	Sb(1)O(6)S(2)	129.3(1)

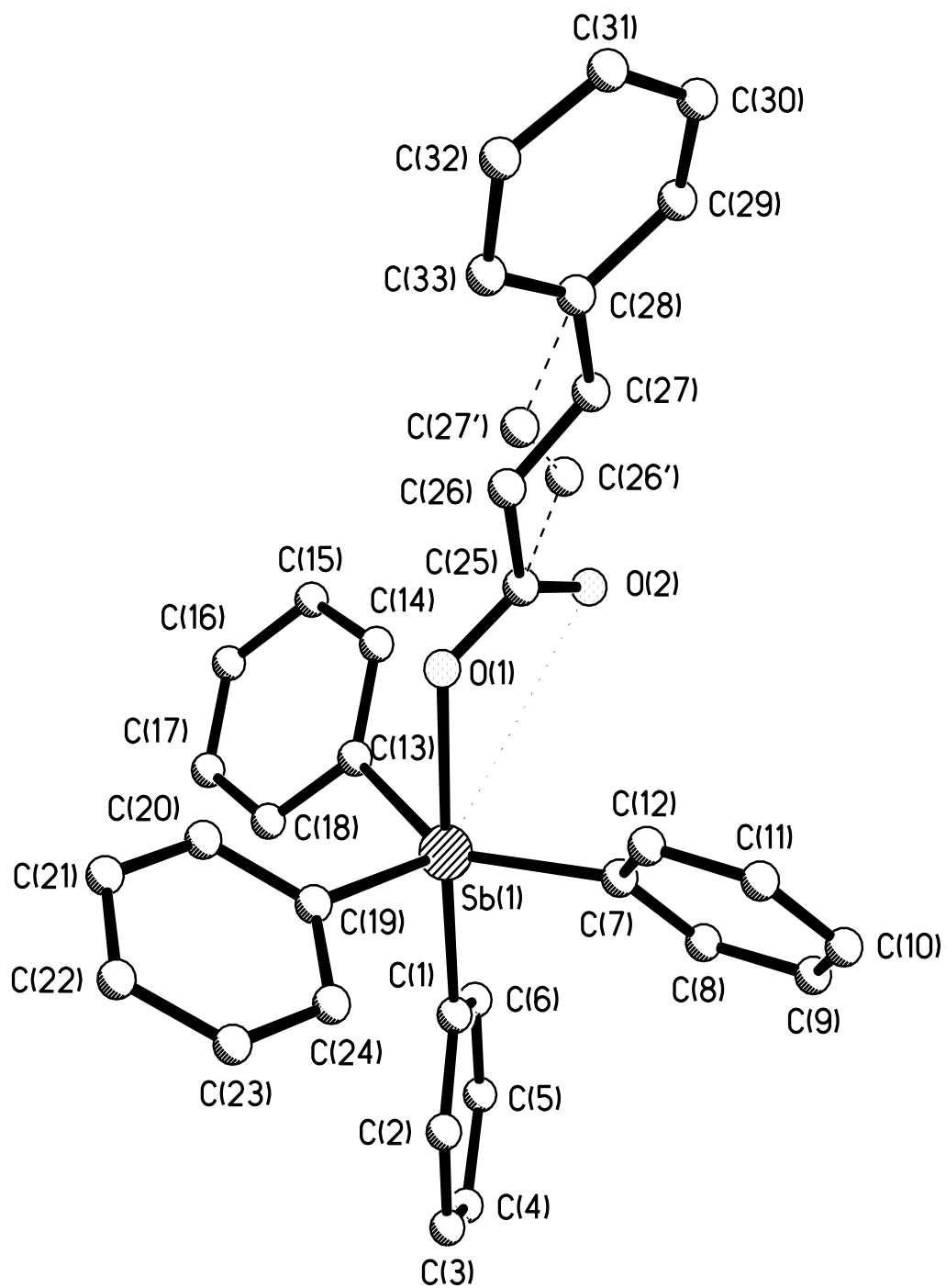


Рис. 15. Структура молекулы циннамата тетрафенилсурьмы

Таблица 11

*Основные геометрические параметры структуры циннамата
тетрафенилсурьмы*

Связь	D	Связь	d
Sb(1)-O(1)	2.246(3)	C(25)-C(26')	1.42(1)
Sb(1)-C(7)	2.132(5)	C(26)-C(26')	0.84(2)
Sb(1)-C(19)	2.103(4)	C(26)-C(27)	1.34(1)
Sb(1)-C(1)	2.167(5)	C(27)-C(28)	1.52(1)
Sb(1)-C(13)	2.140(5)	C(27)-C(27')	0.98(2)
O(1)-C(25)	1.246(7)	C(26')-C(27')	1.25(2)
O(2)-C(25)	1.219(7)	C(27')-C(28)	1.59(2)
C(25)-C(26)	1.61(1)	O(2)···Sb(1)	3.300(0)
Угол	ω	Угол	ω
O(1)Sb(1)C(1)	176.4(2)	C(7)Sb(1)C(19)	108.4(2)
C(1)Sb(1)C(7)	94.3(2)	C(7)Sb(1)C(13)	143.3(2)
C(1)Sb(1)C(13)	92.5(2)	C(13)Sb(1)C(19)	105.5(2)
C(1)Sb(1)C(19)	101.4(2)	O(1)C(25)C(26)	103.6(5)
O(1)Sb(1)C(19)	82.1(1)	Sb(1)O(1)C(25)	122.6(3)
O(1)Sb(1)C(7)	85.4(2)	O(1)C(25)O(2)	124.9(5)
O(1)Sb(1)C(13)	85.8(2)	O(2)C(25)C(26)	131.4(6)

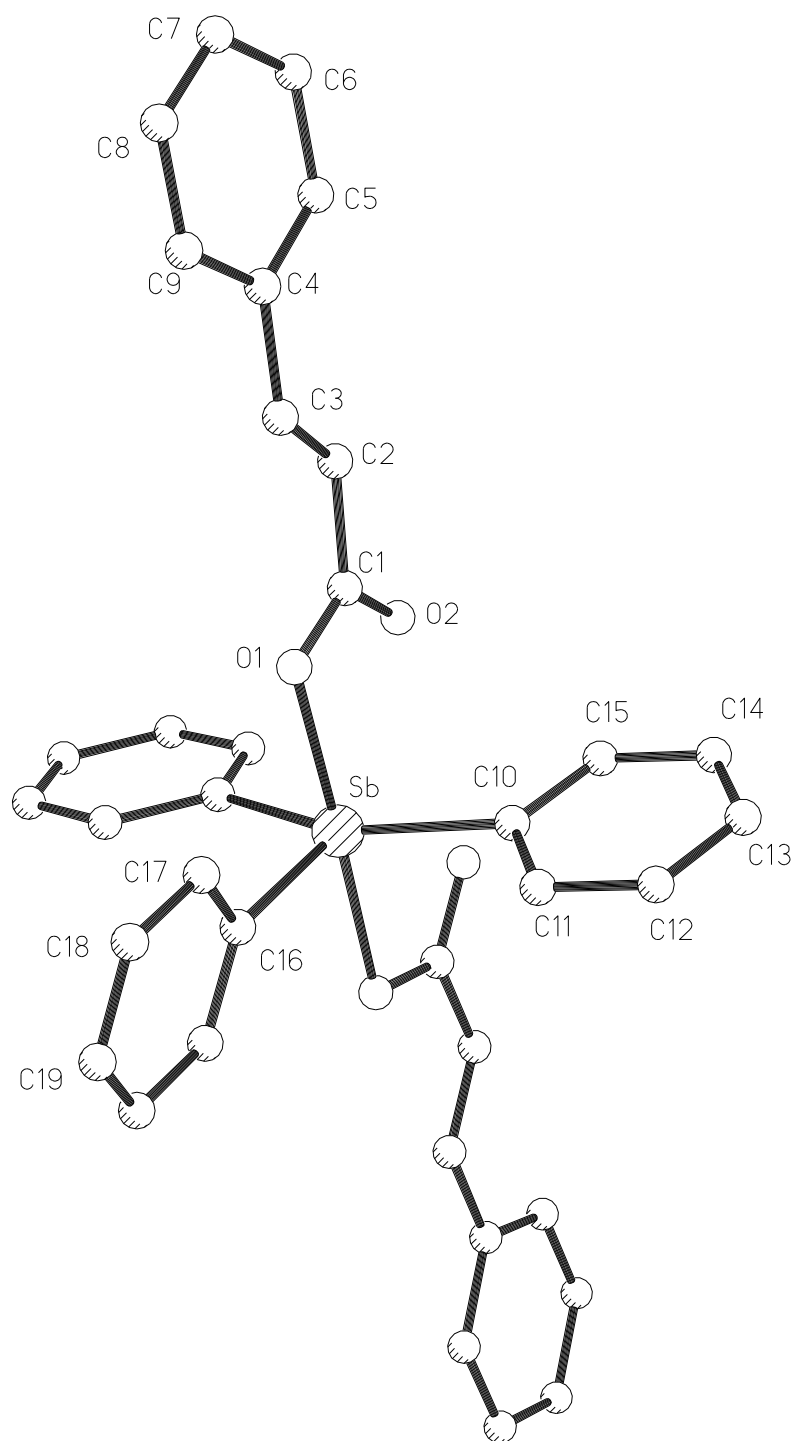


Рис. 16. Строение молекулы дидипенината трифенилсурьмы

Таблица 12

*Основные геометрические параметры структуры дициннамата
трифенилсурьмы*

Связь	d	Угол	ω
Sb(1)-O(1)	2.155(2)	C(16)Sb(1)C(10)	104.15(10)
Sb(1)-O(1')	2.155(2)	C(16)Sb(1)C(10')	104.15(10)
Sb(1)-C(16)	2.120(5)	C(10)Sb(1)C(10')	151.7(2)
Sb(1)-C(10)	2.119(3)	C(16)Sb(1)O(1')	88.80(6)
Sb(1)-C(10')	2.119(3)	C(10)Sb(1)O(1')	91.00(11)
O(1)-C(1)	1.293(4)	C(10')Sb(1)O(1')	89.59(11)
O(2)-C(1)	1.236(4)	C(16)Sb(1)O(1)	88.80(6)
O(2)-Sb(1)	2.664(4)	C(10)Sb(1)O(1)	89.59(11)
O(2')-Sb(1)	2.664(4)	O(1')Sb(1)O(1)	177.60(13)

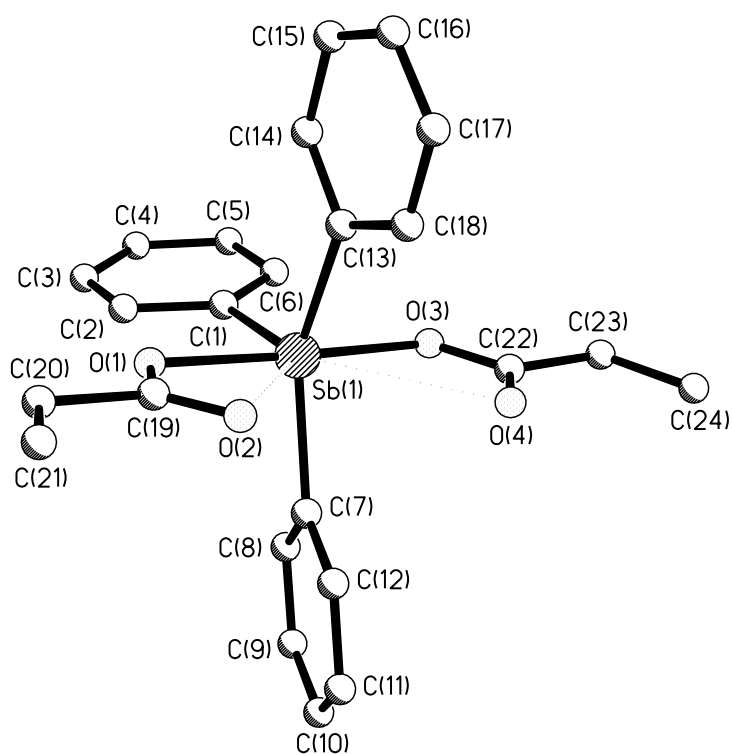


Рис. 17. Строение молекулы дипропионата трифенилсурьмы

Таблица 13

Основные геометрические параметры структуры дипропионата трифенил-сурьмы

Связь	d	Угол	ω
Sb(1)-O(1)	2.113(5)	C(7)Sb(1)C(13)	143.8(3)
Sb(1)-O(3)	2.109(5)	C(7)Sb(1)C(1)	107.5(3)
Sb(1)-C(1)	2.135(6)	C(13)Sb(1)C(1)	108.6(3)
Sb(1)-C(7)	2.099(7)	C(7)Sb(1)O(1)	91.9(2)
Sb(1)-C(13)	2.107(7)	C(13)Sb(1)O(1)	91.2(2)
O(1)-C(19)	1.292(8)	C(1)Sb(1)O(1)	87.5(2)
O(2)-C(19)	1.212(8)	C(13)Sb(1)O(3)	90.1(2)
O(3)-C(22)	1.298(9)	C(7)Sb(1)O(3)	89.9(2)
O(4)-C(22)	1.212(9)	C(1)Sb(1)O(3)	87.5(2)
Sb(1)····O(2)	2.867	O(3)Sb(1)O(1)	175.0(2)
Sb(1)····O(4)	2.906	SbO(1)C(19)	111.4(4)
		SbO(3)C(22)	112.3(4)

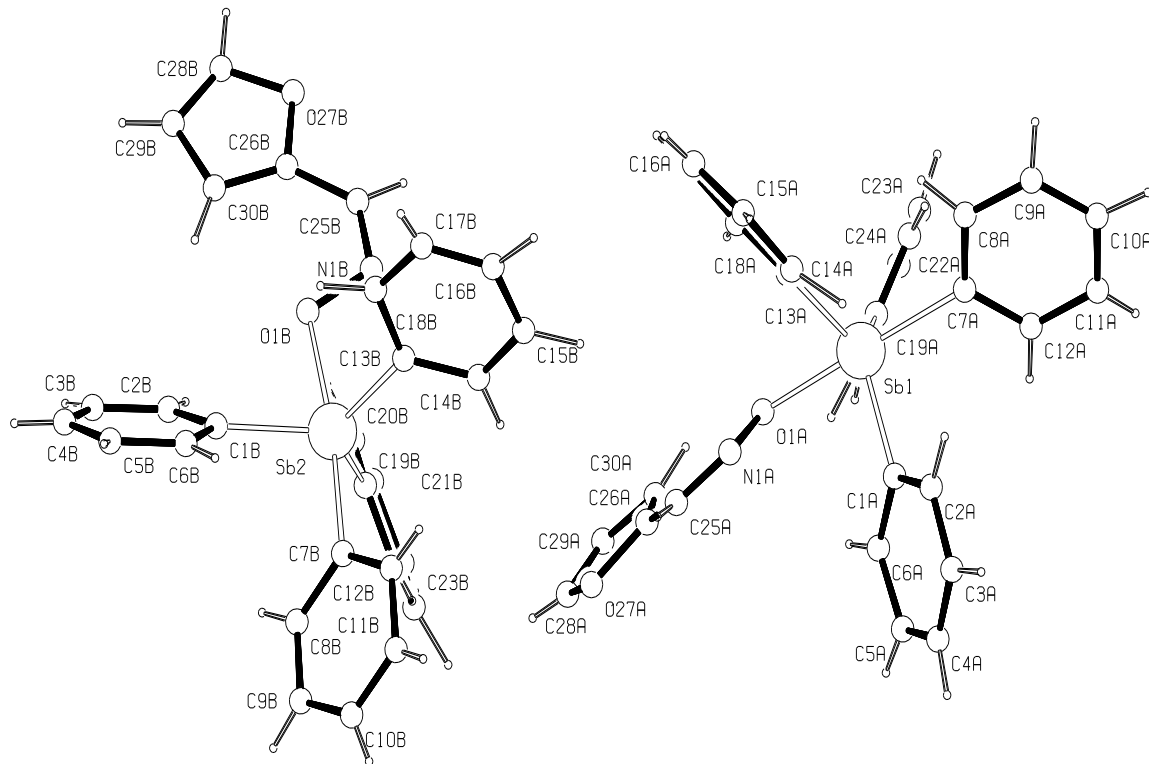


Рис. 18. Строение двух независимых молекул фурфуральоксимата тетрафенилсурьмы (9а,б)

Таблица 14

*Основные геометрические параметры структуры фуруфуральоксимата
тетрафенилсурьмы*

Связь	d	Связь	D
Sb(1)-O(1a)	2.150(3)	Sb(2)-O(1b)	2.146(4)
Sb(1)-C(1a)	2.125(5)	Sb(2)-C(1b)	2.111(5)
Sb(1)-C(7a)	2.207(5)	Sb(2)-C(7b)	2.193(5)
Sb(1)-C(13a)	2.124(5)	Sb(2)-C(13b)	2.120(6)
Sb(1)-C(19a)	2.138(5)	Sb(2)-C(19b)	2.144(6)
O(1a)-N(1a)	1.375(6)	O(1b)-N(1b)	1.371(6)
O(27a)-C(26a)	1.389(8)	O(27b)-C(26b)	1.377(7)
O(27a)-C(28a)	1.36(1)	O(27b)-C(28b)	1.387(9)
N(1a)-C(25a)	1.281(8)	N(1b)-C(25b)	1.282(8)
Угол	ω	Угол	ω
O(1a)Sb(1)C(1a)	86.8(2)	O(1b)Sb(1)C(1b)	79.7(2)
O(1a)Sb(1)C(7a)	177.0(2)	O(1b)Sb(1)C(7b)	172.6(2)
O(1a)Sb(1)C(13a)	86.2(2)	O(1b)Sb(1)C(13b)	86.6(2)
O(1a)Sb(1)C(19a)	82.6(2)	O(1b)Sb(1)C(19b)	89.2(2)
C(1a)Sb(1)C(7a)	93.1(2)	C(1b)Sb(1)C(7b)	93.0(2)
C(1a)Sb(1)C(13a)	121.7(2)	C(1b)Sb(1)C(13b)	120.0(2)
C(1a)Sb(1)C(19a)	119.3(2)	C(1b)Sb(1)C(19b)	114.0(2)
C(7a)Sb(1)C(13a)	96.4(2)	C(7b)Sb(1)C(13b)	96.0(2)
C(7a)Sb(1)C(19a)	94.9(2)	C(7b)Sb(1)C(19b)	95.1(2)
C(13a)Sb(1)C(19a)	116.9(2)	C(13b)Sb(1)C(19b)	124.0(2)
Sb(1)O(1a)N(1a)	105.3(3)	Sb(1)O(1b)N(1b)	111.6(3)
C(26a)O(27a)C(28a)	106.4(6)	C(26b)O(27b)C(28b)	106.3(5)
O(1a)N(1a)C(25a)	113.5(4)	O(1b)N(1b)C(25b)	112.2(5)

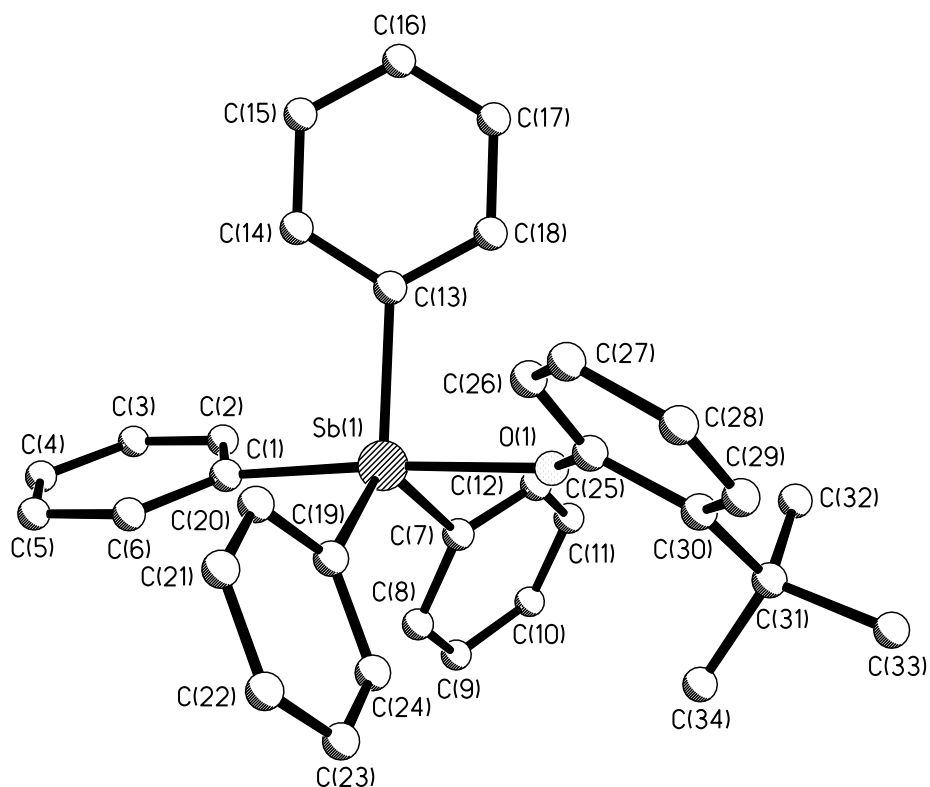
Рис. 19. Строение молекулы 2-*tert*-бутилфенокситетрафенилсурьмы

Таблица 15

Основные геометрические параметры структуры
2-*tert*-бутилфенокситетрафенилсурьмы
(длины связей d , Å, валентные углы ω , град)

Связь	D	Связь	D
Sb(1)-C(7)	2.111(7)	Sb(1)-O(1)	2.143(4)
Sb(1)-C(19)	2.125(7)	Sb(1)-C(1)	2.180(7)
Sb(1)-C(13)	2.138(7)	O(1)-C(25)	1.363(8)
Угол	ω	Угол	ω
C(7)Sb(1)C(19)	125.0(3)	C(7)Sb(1)C(1)	91.7(2)
C(7)Sb(1)C(13)	112.9(3)	C(19)Sb(1)C(1)	95.4(3)
C(19)Sb(1)C(13)	120.6(3)	C(13)Sb(1)C(1)	95.1(3)
C(7)Sb(1)O(1)	82.7(2)	O(25)Sb(1)C(1)	174.1(2)
C(19)Sb(1)O(1)	86.3(2)	C(25)O(1)Sb(1)	126.7(4)
C(13)Sb(1)O(1)	88.8(2)		

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1 ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ	4
Глава 2 РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ	78
Глава 3 СИНТЕЗ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ Ar_3SbXY , Ar_4SbX , $(\text{Ar}_3\text{Sb})_2\text{O}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДОВ	102
Глава 4 РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	135
Глава 5 ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКООРДИНОВАННОЙ СУРЬМЫ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ Ar_3SbX_2 и Ar_3SbL	141
Глава 6 ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ФАРМАКОЛОГИИ	157
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	165
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	166
ПРИЛОЖЕНИЕ	194

*Пакурина Антонина Павловна,
Тарасенко Ольга Викторовна,
Смирнова Светлана Алексеевна*

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ
АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ

Монография

Редактор А.И. Казимова

Лицензия ЛР 020427 от 25.04.1997 г.
Подписано к печати 11.04.2014 г. Формат 60×90/16.
Уч.-изд.л. – 10,0. Усл.-п.л. – 13,6.
Тираж 500 экз. Заказ 108.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии издательства ДальГАУ
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86

